### UNIVERSITÉ PARIS VII

U.E.R. DES SCIENCES PHYSIQUES DE LA TERRE

### THÈSE

présentée à L'UNIVERSITÉ DE PARIS VII pour obtenir le grade de . DOCTEUR ÈS SCIENCES

par

Jean-Pierre MULLER

# ANALYSE PÉTROLOGIQUE D'UNE FORMATION LATÉRITIQUE MEUBLE DU CAMEROUN

ESSAI DE TRAÇAGE D'UNE DIFFÉRENCIATION SUPERGÈNE PAR LES PARAGÉNÈSES MINÉRALES SECONDAIRES

TOME 1

Soutenue publiquement le 27 Novembre 1987 devant la commission d'examen composée de

A. BARONNET M.M. G. BOCQUIER G. CALAS A. HERBILLON G. MICHARD

D. NAHON

Professeur à l'Université Aix-Marseille III Professeur à l'Université Paris VII Professeur à l'Université Paris VII Professeur à l'Université Nancy I Professeur à l'Université Paris VII Professeur à l'Université Aix-Marseille III U. SCHWERTMANN Professeur à l'Université de Munich

# ANALYSE PÉTROLOGIQUE D'UNE FORMATION LATÉRITIQUE MEUBLE DU CAMEROUN

ESSAI DE TRAÇAGE D'UNE DIFFÉRENCIATION SUPERGÈNE PAR LES PARAGÉNÈSES MINÉRALES SECONDAIRES

2 5 NOV. 1988

ORSTOM Fonds Documentaire N° : 25.685 ex 2(T.1)Cote : A



# Editions de l'ORSTOM

INSTITUT FRANÇAIS DE RECHERCHE SCIENTIFIQUE POUR LE DÉVELOPPEMENT EN COOPÉRATION

# Collection : Travaux et documents microédités PARIS 1988

ISBN 2.7099-0939-1



### CORSTOM

La loi du 11 mars 1957 n'autorisant, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'articl
41, d'une part, « que les «copies ou reproductions strictement réservées
« l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective» et, d'autr
« part, que les analystes et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illu:
« tration, «toute représentation ou reproduction intégrale, ou partielle, faite san
« le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause, est illicite
« (alinéa 1er de l'article 40).

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit
 constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivant
 du Code Pénal».

### AVANT-PROPOS

Ce mémoire rend essentiellement compte de recherches menées ces six dernières années sur une formation latéritique du Cameroun. Mais il est aussi l'aboutissemnt d'un long parcours de 17 années dans le monde des altérations et des sols tropicaux d'Afrique Centrale. En cette fin de parcours, il m'est agréable d'exprimer ma gratitude et ma reconnaissance à tous ceux qui m'ont permis d'atteindre ce but.

C'est incontestablement les rencontres successives de Gérard BOCQUIER, Georges CALAS et Micheline BOUDEULLE qui ont été les plus décisives pour entreprendre, orienter et mener ce travail de recherche à son terme.

En 1974, et en 15 jours de terrain sur le tracé du Chemin de Fer Transcamerounais) G. BOCQUIER, alors pédologue de l'ORSTOM, a su me faire profiter de sa longue expérience professionnelle et me faire comprendre l'intérêt de la pétrologie appliquée aux altérations supergènes. J'ai découvert avec lui l'art de poser les problèmes les plus fondamentaux, les rigueurs de l'analyse, et appris à mesurer le poids d'une bonne argumentation scientifique. Les bases de mes recherches étaient alors jetées: Il s'agissait de découvrir les mécanismes mis en jeu lors de la différenciation de couvertures latéritiques. Cette perspective guidera tous mes choix ultérieurs. Et c'est tout naturellement que G. BOCQUIER, devenu Professeur à l'Université Paris VII, m'accueillera dans son laboratoire en 1981, afin que je poursuive l'analyse débutée dans la forêt camerounaise. Il a bien entendu mis à ma disposition les outils (Microscope optique, MEB, microsonde) nécessaires à cette analyse ; mais il m'a aussi, dans ce "nouveau monde" de l'enseignement supérieur, enseigné les exigences d'une recherche fondamentale. Sur le plan de la démarche et de l'esprit, G. BOCQUIER a, en 4 années, fini de transformer l'ingénieur agronome du départ en chercheur "géologue de la surface". Après une brève parenthèse, j'ai retrouvé G.BOCQUIER en fin de parcours. La pétrographie s'était enrichie de nouvelles données. Après s'être laissé convaincre que ces données servaient l'objectif initialement défini, G. BOCQUIER m'a aidé à améliorer l'expression et la présentation de ce mémoire et m'a accompagné jusqu'au terme du parcours, puisqu'il est un membre éminent de mon jury. Je lui exprime donc ma trés vive reconnaissance pour tout ce qu'il m'a apporté sur les plans professionnel et humain, et tout particulièrement pour la confiance qu'il n'a cessé de m'accorder. Je lui sais gré de m'avoir laissé libre d'effectuer mes choix scientifiques et de ne m'avoir imposé qu'une contrainte, celle de la rigueur, et qu'un devoir, celui de convaincre.

C'est après avoir acquis la conviction que la seule pétrographie ne me permettrait pas d'atteindre les objectifs (ambitieux!) que je m'étais fixé que j'ai décidé d'"interroger" les minéraux. J'ai eu alors la chance de rencontrer Georges CALAS qui a marqué un vif intérêt pour mon travail puisqu'il m'a accueilli dans son équipe, m'offrant ainsi un environnement privilègié pour poursuivre mes recherches. Georges CALAS m'a aidé à m'introduire dans un monde qui m'était peu familier, m'a fait bénéficié de ses compétences en cristallochimie, tout particulièrement en ce qui concerne les méthodes spectroscopiques appliquées à l'analyse des minéraux, et m'a donné les moyens d'aborder et de résoudre certains problèmes soulevés lors de l'analyse pétrographique. C'est dans cet environnement scientifique que j'ai pu montrer que les minéraux d'altération météorique pouvaient conserver une "mémoire" des conditions physicochimiques qui ont présidé à leur formation. Mais je sais gré également à Georges CALAS de m'avoir trés utilement conseillé en donnant quelques orientations justes à ce travail et de m'avoir "aiguillonné" afin que ce dernier soit mené à son terme. Que Georges CALAS, qui fait également partie de mon jury, trouve ici toute l'expression de la profonde et amicale reconnaissance que je lui dois.

L'analyse entreprise souffrait cependant d'un manque d'informations d'ordre structural sur les individus cristallins et leurs interrelations. C'est grâce à Micheline BOUDEULLE que ce domaine situé à l'interface de la pétrographie classique et de la cristallochimie a pu être exploré. Physicienne du solide et microscopiste, Micheline BOUDEULLE a bien voulu consacrer une partie de son temps précieux à l'analyse de matériaux et de minéraux qui lui étaient jusqu'alors peu familiers. Je la remercie chaleureusement pour sa disponibilité, sa patience et son efficacité, qui ont permis que cette collaboration scientifique soit très fructueuse. Micheline BOUDEULLE a également manifesté une grande ouverture d'esprit et beaucoup d'intérêt pour l'ensemble de mon travail. Il en est résulté de longues et enrichissantes confrontations qui ont fait apparaitre de nombreuses convergences entre les processus mis en jeu dans le modèle analysé et dans d'autres modèles naturels. Cela a engendré d'heureuses métamorphoses dans la discussion finale de mon mémoire. Enfin Micheline BOUDEULLE a su me prodiguer de chaleureux encouragements dans quelques moments critiques. Je la remercie de tout coeur pour cette aide précieuse apportée à différents niveaux de l'analyse et à différentes étapes de sa mise en forme.

Pour ces recherches à caractère largement interdisciplinaire j'ai fait appel à d'autres compétences. Plusieurs spécialistes, pétrologues, physico-chimistes, cristallographes ... m'ont réservé un accueil chaleureux, m'ont fait bénéficié de leurs expérience et connaissances, m'ont prodigué de précieux et amicaux conseils et suggèré quelques perspectives de recherche. Mes plus vifs remerciements vont ainsi à Alain BARONNET, Adrien HERBILLON, Daniel NAHON et Udo SCHWERTMANN qui ont manifesté un intérêt réel pour mes recherches et m'ont fait l'honneur d'accepter de juger mon travail.

Gil MICHARD n'a pas été directement impliqué dans mes recherches. En acceptant de faire partie du jury il témoigne cependant de l'intérêt que le géochimiste peut porter à une analyse pétrologique et minéralogique d'un modèle naturel lorsqu'elle celle-ci s'inscrit dans une perspective géochimique. Je lui suis infiniment reconnaissant d'accepter de faire sous cete angle une analyse critique de ce travail.

Ce travail est aussi le fruit d'une longue expérience de terrain sous les tropiques. J'associe donc à mes remerciements tous ceux au contact de qui j'ai appris, au cours de diverses tournées de terrain: J. BARBERY, R. BOULET, P. BRABANT, Y. CHATELIN, A. CHAUVEL, J. COLLINET, M. GAVAUD, F.X. HUMBEL, C. MARIUS, D. MARTIN, G. MILLOT, H. MOUKOURI-KUOH, J.C. LEPRUN, D. NAHON, H. PAQUET, J.M. RIEFFEL, G. SARAZIN. Je n'oublierai pas, dans cette liste, quelques complices à qui je dois bien des soutiens scientifiques et techniques, et particulièrement B. BOULANGE et C. GENSE.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à tous ceux qui n'ont accordé des facilités techniques, aidé à réaliser certains travaux ou n'ont pas ménagé leurs soins dans les analyses que je leur ai demandé de bien vouloir réaliser ou superviser: Ph. ILDEFONSE pour les microscopies et microanalyses ; A. MEUNIER et son équipe, M.C. SICHERE, M. THIRY et P. VERDONI pour la diffractométrie des RX ; M. et Mme GAUTHEYROU, K. GOVINDARAJU, E. JEANROY, P. PELLOUX, G. RYANDET, H. VACHEY et L. VIELVOYE pour les analyses et traitements chimiques ; B. MORIN pour la RPE ; M. KOUKOUI et R. PROST pour la spectroscopie IR. La collecte d'une grande partie des données analytiques, et notamment des données les plus performantes, a nécessité la mise en oeuvre de techniques analytiques sophistiquées et/ou onéreuses. Ce travail de recherche n'aurait ainsi pu être accompli, d'une part, et comme cela a été mentionné ci-dessus, si certains appareillages des laboratoires de Pédologie de l'Université Paris VII et de Minéralogie-Cristallographie des Universités Paris VI et VII n'avaient pas été mis gracieusement à ma disposition, et d'autre part sans les supports financiers successifs de l'ATP CNRS-ORSTOM "Latérites" et de la Direction de l'Approvisionnement en Matières Nucléaires du Commissariat à l'Energie Atomique. J'exprime ma profonde gratitude aux directions de ces laboratoires, commission et organisme pour ces témoignages de confiance.

L'abondante moisson bibliographique réalisée au cours de ce travail n'aurait pas été possible sans l'aide efficace et la serviabilité des personnels de la Bibliothèque Recherche des Sciences de la Terre des Universités Paris VI et VII et de la Bibliothèque de l'ORSTOM à Bondy, et les aides ponctuelles et précieuses de S. MASCRET et B. CRESSENS. J'exprime à tous mes vifs remerciements.

Ma reconnaissance va aussi à tous ceux qui ont participé à la mise en forme du manuscrit et particulièrement à : J. DYON pour les innombrables représentations graphiques ; A. JEANNE-MICHAUD et B. CHAPPET pour les nombreuses reproductions photographiques ; S. MASCRET et D. SANSOUCY pour les "coups de main" en dactylographie ; M. QUINET et son équipe pour l'édition.

Je suis reconnaissant à MM. G. CAMUS et A. RUELLAN, directeurs généraux de l'ORSTOM, et EKEBIL, Directeur de l'IRA au Cameroun, J.M. WACKERMANN et F. JARRIGE, chefs de Départements à l'ORSTOM, N. LENEUF et JJ. TRESCASES, présidents de Commissions Scientifiques à l'ORSTOM, de m'avoir accordé toutes les facilités administratives pour entreprendre ce travail. Je prie J.F. PETROFF, Directeur du Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie des Universités Paris VI et VII, d'accepter ma reconnaissance pour m'avoir offert l'hospitalité dans son laboratoire.

Je ne saurais oublier, ni l'aide apportée par ma mère, qui a consciensieusement relu le manuscrit, ni les sacrifices consentis par Veerle, qui m'a supporté avec patience durant ces deux dernières années et plus particulièrement durant ces derniers mois de rédaction.

Enfin, que tous ceux qui m'ont aidé et que j'aurais oublié de nommer trouvent ici aussi l'expression de ma reconnaissance;

. . • . . v

PLAN	PAGE
RESUME	17
1ère partie INTRODUCTION GENERALE CADRE ET METHODES D'ETUDE	
I - INTRODUCTION	27
A - Les objectifs de cette étude	
B - La structure du mémoire	
I - CADRE ET METHODES D'ETUDE	31
A - La cadre naturel et l'objet de l'étude 1 - Le cadre naturel. 2 - Choix de l'objet de l'étude	
<ul> <li>B - Les méthodes et les techniques d'étude</li> <li>1 - La caractérisation macroscopique des profils d'altération</li> <li>2 - Les caractérisations micro et ultramicroscopiques directes d'échantillons non perturbés</li> <li>3 - Les déterminations minéralogiques sur poudres</li> <li>4 - Les déterminations chimiques globales</li> </ul>	
C - L'échantillonnage	
D - Conclusion: Les objectifs, les voies et les moyens de cette étude	
2ème partie LA DIFFERENCIATION DES PROFILS D'ALTERATIO ET LES PARAGENESES MINERALES SECONDAIRES I-PRESENTATION GENERALE DE LA FORMATION LATERITIQUE ETUDIEE	)N
A - Introduction	
<ul> <li>B - Caractérisation structurale et texturale de la formation latéritique étudiée : les ensembles et les matériaux <ol> <li>Les caractères macroscopiques majeurs des trois ensembles</li> <li>a - la saprolite (I)</li> <li>b - l'ensemble nodulaire (II)</li> <li>c - l'ensemble argileux meuble (III)</li> </ol> </li> <li>2 - La transition structurale entre la saprolite et l'ensemble nodulaire : <ol> <li>L'horizon II'</li> </ol> </li> </ul>	

3 - Les deux grands types de profils

7

- a Les profils du type A
- b Les profils du type B
- 4 Les variations latérales des profils du type B
- 5 Les trois types de nodules ferrugineux argilomorphes

### C - Caractérisation minéralogique et chimique de la formation latéritique étudiée : Les principales paragénèses minérales secondaires

- udiee : Les principales parageneses minerales seco
- 1 Les minéraux parentaux reliques 2 - Les minéraux majeurs de l'altération
- 2 Les mineraux majeurs de l'altération
- 3 Les minéraux mineurs de l'altération
- **D** Conclusion

<b>II-LES VARIATIONS T</b>	EXTURALES LIEES	AUX PHASES ALUMINO-	
SILICATEES ET	FERRUGINEUSES		55

A - Caractérisation des textures des différents matériau	IX
--	----

- 1 la saprolite
- 2 les nodules lithorelictuels
- 3 les matériaux à texture de sol

### B - Les variations texturales à différentes échelles

- 1 A l'échelle des profils
- 2 A l'échelle des ensembles
- 3 A l'échelle des matériaux
  - a Aux limites des matériaux
    - b Au sein des matériaux
- C Conclusions : Comparaison des variations texturales et structurales

### 

**A** - Introduction

### B - La pseudomorphose des feldspaths par différents assemblages minéraux

- 1 Les assemblages de cristallites de kaolinite
- 2 Les assemblages kaolinite-halloysite
- 3 Les assemblages kaolinite-gels
- 4 Les assemblages kaolinite-halloysite-gibbsite
- C Conclusions: Les séquences de transformations in-situ des kaolinites

### 

### A - Introduction: les caractéristiques structurales étudiées

1 - Les paramètres mesurés

2 - Les relations générales entre ces paramètres

- B Les variations relatives des caractéristiques structurales de la kaolinite le long des profils d'altération
  - 1 les variations relatives de l'indice de désordre (DI)IR
  - 2 les variations relatives du rapport I(001)/I(002)
- C Les variations associées de la morphologie des particules
- D Conclusions : Comparaison des variations relatives des caractéristiques structurales des kaolinites et des caractéristiques structurales et texturales des profils d'altération

### 

- A Introduction : Les substitutions étudiées
- **B** Evaluation des degrés de substitution
  - 1 Les substitutions en fer trivalent
  - 2 Les substitutions en manganèse divalent

### C - Les variations relatives des concentrations en fer substitué, et leurs relations avec les variations texturales et celles de l'ordre cristallin des kaolinites

- 1 Les variations relatives des paramètres S(I) et S(II) le long des profils d'altération
- 2 Les variations relatives des paramètres S(I) et S(II) en fonction de la texture des matériaux
- 3 La différenciation des matériaux par le paramètre S(Q)
- 4 Les relations entre les variations relatives des paramètres S(I) et S(II) et celles de l'indice de désordre cristallin des kaolinites
- D Les variations relatives des concentrations en manganèse substitué
- E Conclusions : Comparaison des variations relatives des concentrations en éléments substitués et des variations structurales et texturales

### 

A - Introduction : Evaluation des concentrations en centres à défaut

B - Les variations relatives des concentrations en centres à défaut, et leurs relations avec les autres paramètres différenciant les matériaux

- 1 les variations relatives du paramètre S(A) le long des profils d'altération
- 2 Les variations relatives du paramètre S(A) en fonction de la texture des matériaux
- 3 Les relations entre les variations relatives du paramètre S(A) et celles des autres paramètres différenciant les matériaux

- C L'origine possible des centres à défaut et les implications pétrologiques
- D Conclusions : Comparaison des variations relatives des concentrations en centres à défaut et des variations structurales et texturales

### 

### A - Les caractéristiques cristallochimiques des goethites et des hématites

- 1 Evaluation des degrés de substitution en aluminium des goethites et des hématites
  - a Les goethites
    - b Les hématites
  - 2 Evaluation de l'ordre cristallin des hématites
- B Les variations des concentrations en goethites et hématites le long des profils d'altération
- C Les variations des modes d'accumulation des oxy-hydoxydes de fer suivant le type de matériau
  - 1 Les oxy-hydroxydes de fer de la saprolite
  - 2 Les oxy-hydroxydes de fer des nodules
  - 3 Les oxy-hydroxydes de fer des matériaux non indurés

# D - Les variations de la distribution et des habitus des goethites et des hématites de l'échelle des ensembles à celle des assemblages minéraux

- 1 A l'échelle des ensembles
- 2 A l'échelle des matériaux
  - a les cortex goethitiques
  - b Les liserés périnodulaires déferruginisés
  - c Les domaines orientés
- 3 A l'échelle des assemblages minéraux
  - a La goethite
  - b L'hématite
  - c Les relations entre l'hématite et la goethite
- E Conclusions: Interprétations concernant les accumulations successives d'oxy-hydroxydes de fer
  - 1 L'accumulation relative résultant de l'altération de la roche
  - 2 L'accumulation absolue d'hématite
  - 3 L'accumulation relative de goethite résultant de la déstabilisation de l'hématite

### 

### A - Introduction

- B Les variations relatives des caractéristiques des phases kaoliniques et ferrugineuses le long des profils d'altération
  - 1 A l'échelle des profils
  - 2 A l'échelle des ensembles

- 3 A l'échelle des matériaux
- 4 Conclusions: Couplage, indépendance et découplage des paragénèses à oxy-hydroxydes de fer et à kaolinite

## C - Les relations entre les phases kaoliniques et ferrugineuses à l'échelle des assemblages minéraux

- 1 Les analyses au MEB
  - a La saprolite
  - b Les nodules lithorelictuels
- 2 Les analyses au MET
  - a La relation kaolinite-goethite
  - b La relation kaolinite-hématite
- 3 Conclusions: Stabilité et relations structurales de la kaolinite avec les oxy-hydroxydes de fer
- D Conclusions: Les relations générales entre les paragénèses à kaolinite et à oxy-hydroxydes de fer

### 

### A. la distribution de la gibbsite

### B. Les divers types de cristallisations et leurs variations

- 1. Les cristallisations de gibbsite au sein des matrices
- 2. Les cristallisations de gibbsite associées à des vides
- 3. Les variations ordonnées de l'habitus des cristaux de gibbsite
  - au sein des matrices
    - a. La transition matrice claire-cortex ferrugineux
    - b. Les cristallisations de gibbsite au coeur des matrices claires
    - c. Les cristallisations de gibbsite situées à proximité des cortex
- 4. Les habitus anomaux

### C. Les relations entre les paragénèses à gibbsite et les autres paragénèses secondaires

- 1. La relation structurale entre des cristaux de gibbsite et des cristaux de kaolinite
- 2. Les relations de distribution entre la gibbsite et les oxyhydroxydes de fer

### D. Les autres caractéristiques des matrices à gibbsite

- 1. Les revêtements argilo-ferrugineux associés à des vides
- 2. Les transitions entre les matrices non indurées à gibbsite et les autres matrices meubles

### **E.** Conclusions

1. Les mécanismes de cristallisation de la gibbsite

- a. La nucléation
- b. La formation de gibbsite par dissolution incongruente de kaolinite
- c. La croissance cristalline de la gibbsite

<ol> <li>Les transferts de matière au sein des matrices         <ul> <li>a. Les mobilisations d'aluminium</li> <li>b. Les mobilisations de fer et de silicium</li> </ul> </li> <li>La stabilité de la gibbsite</li> </ol>
3ème partie DISCUSSION ET CONCLUSIONS GENERALES
I - INTRODUCTION 149
II-LES RELATIONS GENETIQUES ENTRE PHASES MINERALES SECONDAIRES
A - Les relations entre les diverses générations de kaolinite
B - Les relations entre les diverses générations d'oxy-hydroxydes de fer
C - Les relations entre les oxy-hydroxydes de fer et les kaolinites
D - Les relations entre la gibbsite et les kaolinites
III - LES TRANSFERTS DE MATIERE 159
A - Introduction
<b>B - Les transferts de fer</b> 1 - Les matériaux meubles 2 - Les nodules ferrugineux 3 - La saprolite
C - Les transferts de silicium
<ul> <li>D - Les transferts d'aluminium</li> <li>1 - Les transferts d'aluminium lors de l'altération des minéraux parentaux</li> <li>2 - Les transferts d'aluminium lors de l'altération des kaolinites</li> </ul>
E - Les transferts de particules de kaolinite (et des oxy-hydroxydes de fer assiociés)
IV - ESSAI DE RECONSTITUTION HISTORIQUE DE LA DIFFERENCIATION DE LA FORMATION LATERITIQUE ETUDIEE
A - Les relations entre les trois ensembles superposés dans les profils d'altération 1 - Les transformations minérales en place

,

2 - Les transferts de matière

٠

B - Les grandes étapes successives de la différenciation initiale	
des profils d'altération	
1 - La différenciation de l'ensemble meuble	

- 2 La différenciation de l'ensemble nodulaire
  - a L'accumulation relative de kaolinite et de goethite

    - par altération du matériau parental b L'accumulation absolue d'hématite
  - c L'accumulation relative de gibbsite
- 3 La différenciation de la saprolite

### C - Les transformations postérieures

- D Les implications concernant les conditions de la différenciation des profils : le rôle possible des variations climatiques
- E Conclusion : Les deux grandes caractéristiques de la différenciation de la formation latéritique meuble étudiée

	<b>V</b> - CONCLUSION	GENERALE : BILAN	ЕТ	PERSPECTIVES	177
-	BIBLIOGRAPH	IE			181

# RESUME

. . . \*

ı

### I. INTRODUCTION

L'analyse pétrologique d'une *formation latéritique meuble* du Cameroun, différenciée sur gneiss, et *typique des paysages latéritiques des régions tropicales humides et forestières*, a été entreprise de l'échelle de profils d'altération à celle des sites cristallins des minéraux secondaires.

Les objectifs de cette analyse sont: (1) de caractériser finement les principales paragénèses minérales secondaires, à kaolinites, goethites, hématites et gibbsite, (2) de rechercher dans ces phases minérales, ou dans leurs assemblages, des traces de leur histoire et des indications concernant leur stabilité relative ; (3) de définir leurs relations, voire leurs filiations, et donc l'ordre de leur accumulation ; (4) à partir de ces informations, de tenter de reconstituer les grandes étapes de la différenciation de cette formation latéritique, tout particulièrement en déterminant les relations génétiques et chronologiques entre les grands ensembles structuraux superposés qui la caractérisent.

Après une brève description du cadre et des méthodes d'étude, et une présentation générale de la formation latéritique étudiée, les variations des différents paramètres caractérisant les phases minérales, et leurs assemblages, sont analysées à différents niveaux d'organisation.

### ILLES CARACTERES STRUCTURAUX, TEXTURAUX, ET MINÉRALOGIQUES PRÉSENTÉS PAR LES PROFILS D'ALTÉRATION

#### 1. Les grands ensembles structuraux superposés

Trois grands ensembles structuraux, constitués de plusieurs matériaux différenciés par leur texture et leur composition minéralogique, sont distingués:

(1) Un ensemble saprolitique inférieur, conservant la structure et la texture du gneiss, où la kaolinite est associée à de l'hématite et de la goethite ( $\approx 10\%$  de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

(2) Un ensemble nodulaire intermédiaire, marqué par une accumulation discontinue d'hématite (= 15 à 50% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), sous forme de nodules indurés. Deux types de nodules sont distingués: des nodules lithorelictuels, conservant la foliation du gneiss, et des nodules argilomorphes, présentant une texture de sol. Ces nodules sont emballés dans des matériaux non indurés (= 10% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), à texture de sol, essentiellement kaoliniques, rouges (hématite>goethite), dominants, ;à jaunes (goethite>>hématite). Certains de ces matériaux rouges contiennent de la gibbsite.

(3) un ensemble argileux meuble supérieur, constitué uniquement de matériaux non indurés essentiellement kaoliniques, rouges dominants (Hé $\approx$ Go) à la base, à jaune (Go>>Hé) au sommet.

### 2. Comparaison des variations structurales et texturales

Deux grands enseignements, relatifs aux structures et aux textures, sont tirés de l'analyse pétrographique, menée de l'échelle des profils d'altération à celle des assemblages minéraux (MEB): (1) Les <u>variations structurales</u> (a) sont liées à des modifications concernant la nature et l'abondance des *oxy-hydroxydes de fer* (nodules), et (b) introduisent plusieurs *discontinuités* (limites d'ensembles ou de matériaux).

(2) Au contraire, les <u>variations texturales</u> (a) sont surtout liées à des modifications de la taille et de l'arrangement des cristallites de *kaolinite*, et (b) sont *progressives*, de bas en haut des profils, et, à chaque niveau de ces profils, des matériaux lithorelictuels (et/ou les plus rouges) aux matériaux argileux les plus jaunes.

### II. LES PARAGÉNÈSES A KAOLINITES

Les variations de plusieurs paramètres cristallo-chimiques, caractérisant les phases kaoliniques des différents matériaux ordonnés le long des profils d'altération, ont été examinées. Il s'agit: (1) de l'<u>ordre cristallin</u>, évalué selon plusieurs procédures: une estimation de l'épaisseur des domaines cohérents, un *indice de désordre défini par DRX*, un *indice de désordre défini en spectrométrie infra-rouge*, et le *rapport des intensités des réflexions (001) et (002)* [I(001)/I(002)]; (2) des <u>substitutions en ions Fe<sup>3+</sup></u>, situés dans deux sites cristallins (I et II), et des <u>substitutions en ions Mn<sup>2+</sup></u>, toutes deux analysées par spectrométrie RPE, en bandes X et Q; (3) de <u>centres à défaut</u> (centres à trou), stables, également analysés par RPE.

Les différents paramètres mesurés se regroupent suivant deux séries :

(1) Les paramètres dont les variations sont progressives, ordonnées, et parallèles aux variations texturales, d'un matériau à l'autre au sein d'un même ensemble, et d'un ensemble à l'autre le long des profils d'altération. Il s'agit (a) des trois premiers paramètres, corrèlés, caractérisant l'ordre cristallin, et (b) des concentrations en fer substitué en site I du réseau des kaolinites.

(2) Les paramètres dont les variations suivent davantage les variations structurales, d'un ensemble à l'autre le long des profils d'altération. Il s'agit: (a) du rapport I(001)/I(002), qui peut être considèré comme une caractéristique structurale originelle et intrinsèque des particules de kaolinite, (b) des concentrations en fer en site II, ainsi que les concentrations en manganèse substitué, paramètres porteurs d'informations sur les conditions physico-chimiques de cristallisation des kaolinites, (c) des concentrations en centres à défaut (dûs à des irradiations), qui sont étroitement liées aux concentrations en oxy-hydroxydes de fer associés aux kaolinites.

### IV. LES PARAGÉNÈSES A OXY-HYDROXYDES DE FER

Les variations, le long des profils d'altération, de plusieurs caractéristiques des oxy-hydroxydes de fer ont été analysées. Il s'agit: (1) de la <u>nature</u> de ces oxy-hydroxydes de fer, (2) des teneurs en fer total et des <u>concentrations</u> en goethite et hématite, (3) des <u>taux de substitution</u> en aluminium des goethites et des hématites, (4) de l'<u>ordre cristallin</u> des hématites, (5) des <u>modes d'accumulation</u> (accumulation "relative" par altération, et/ou "absolue" après transfert), et de la <u>distribution relative</u> de ces oxy-hydroxydes de fer suivant le type de matériau, (6) des <u>habitus</u> des goethites et des hématites, et (7) des <u>relations</u> paragénètiques de ces oxy-hydroxydes de fer, à l'échelle des assemblages minéraux.

L'analyse de ces divers paramètres, à l'échelle des profils, complètée par celle des données de la littérature, permet de distinguer trois grands modes successifs d'accumulation, auxquels correspondent trois générations d'oxy-hydroxydes de fer.

(1) Une accumulation relative, peu importante, résultant de l'altération de la roche. Les variations, le long des profils d'altération, de la nature et du mode de distribution de ces oxy-hydroxydes de fer, ainsi que celles des habitus de la goethite, suggèrent une variation des conditions physico-chimiques d'altération au fur et à mesure de l'enfoncement du front d'altération.

(2) Une accumulation absolue d'hématite, qui ne s'est effectuée qu'au cours d'un épisode intermédiaire du développement des profils, et qui est à l'origine de la différenciation des nodules. Ce processus d'accumulation est unique.

(3) Une accumulation relative de goethite résultant de la déstabilisation de l'hématite, qui apparait comme l'oxy-hydroxyde de fer le moins stable. Il s'agit d'une accumulation *in-situ* de goethites peu alumineuses, à l'origine de la différenciation de cortex intra et périnodulaires, de liserés déferruginisés périnodulaires et de domaines orientés dans les matériaux non indurés argileux.

### V. LES RELATIONS ENTRE LES PARAGÉNÈSES A KAOLINITE ET LES PARAGÉNÈSES À OXY-HYDROXYDES DE FER

Une analyse comparative des <u>variations relatives</u> des caractéristiques des phases kaoliniques et ferrugineuses, de l'échelle des profils à celle des matériaux, nous amènent à constater: (1) un *couplage* des paragénèses à kaolinite et à oxy-hydroxydes de fer à la partie supérieure des profils (ensemble argileux meuble), (2) une *relative indépendance* de ces paragénèses dans la partie médiane des profils, et (3) un *découplage* de ces paragénèses lors de déferruginisations et/ou des "transformations" hématite-->goethite.

Les analyses conjointes, effectuées au MEB et au MET à l'échelle des assemblages minéraux, des <u>relations</u> entre les phases kaoliniques et ferrugineuses, et des <u>habitus</u> des cristallites de kaolinite, permettent d'établir: (1) que les cristallites de kaolinite de petite taille sont localisés préférentiellement dans des microsites où s'accumulent des oxy-hydroxydes de fer, (2) que seule la goethite peut fréquemment présenter une relation structurale définie (*relation d'épitaxie*) avec la kaolinite, (3) que l'*accumulation d'oxy-hydroxydes de fer en général, et d'hématite en particulier*, à proximité ou au contact de la kaolinite, et postérieurement à la cristallisation de cette phase, *ne s'accompagne pas d'une dissolution de la kaolinite*, et donc d'un remplacement de ce minéral par l'hématite ("épigénie"), (4) par contre, qu'*une dissolution partielle de la kaolinite peut apparaitre dans des micromilieux trés peu ferrugineux*.

### VI. LES PARAGÉNÈSES A GIBBSITE ET LEURS RELATIONS AVEC LES AUTRES PARAGENÈSES

Les analyses (a) de la <u>distribution</u> de la gibbsite, de l'échelle de la couverture à celle des assemblages minéraux, (b) des divers <u>types de cristallisations</u>, au sein des matrices kaoliniques ou dans différents vides, (c) des variations de l'<u>habitus</u> des cristaux de gibbsite, et (d) des <u>relations</u> entre les paragénèses à gibbsite et les paragénèses à kaolinites et à oxy-hydroxydes de fer, apportent plusieurs enseignements. Ils concernent

(a) les mécanismes de cristallisation de la gibbsite, (b) les transferts de matière au sein des matrices, et (c) la stabilité de la gibbsite :

(1) La mise en évidence, au MEB et au MET, d'une relation directe et chronologique entre la destruction de la kaolinite et la cristallisation de la gibbsite permet d'envisager que *la gibbsite résulte de la seule dissolution incongruente de la kaolinite*. La croissance cristalline de la gibbsite est contrôlée par des gradients de sursaturation, de concentration en impuretés et de turbulence, lesquels augmentent du coeur des matrices vers les vides, à l'échelle des micromilieux.

(2) Si une partie de la gibbsite résulte d'une accumulation absolue d'aluminium, les *transferts* ne se font *qu'au sein même des matrices sources d'aluminium*. Par ailleurs, la déferruginisation et la désilicification, qui sont à l'origine de la cristallisation de la gibbsite, ou la favorisent, sont deux mécanismes couplés.

(3) Les habitus présentés par la gibbsite sont caractéristiques de cristaux en équilibre ou en croissance. Aucun argument ne nous permet d'envisager que les kaolinites des matériaux rouges à gibbsite, celles des matériaux meubles avoisinants ou celles de l'ensemble argileux meuble sus-jacent, sont issues, ne serait-ce que partiellement, d'une "silicification" de la gibbsite. La gibbsite peut donc être considèrée comme un minéral stable.

### VII. DISCUSSION ET CONCLUSIONS GÉNÉRALES

L'analyse des paragénèses à kaolinites, goethites, hématites et gibbsite, a permis (1) de discuter des relations génétiques entre ces différentes phases minérales, (2) d'évaluer l'importance relative des transferts de matière, (3) de tenter une reconstitution historique du développement de la formation latéritique étudiée.

### 1. Les relations génétiques entre phases minérales secondaires

Les relations génétiques entre phases minérales se réduisent: (1) à une dissolution partielle et incongruente de kaolinites, qui peut être suivie (a) par la cristallisation d'une nouvelle génération de kaolinites, ordonnées et peu ferrifères, dans quelques microsystèmes non ou peu ferrugineux, ou (b) par la cristallisation de gibbsite, dans les mêmes microsystèmes, mais surtout dans certains matériaux non indurés rouges ; (2) à une dissolution partielle et incongruente de l'hématite suivie d'une précipitation in-situ ("transformation reconstructive") de goethites peu alumineuses.

### 2. Les transferts de matière

Deux grands types de transferts de matière sont distingués: (1) des transferts massifs de fer, à l'origine d'une importante accumulation d'hématite dans la partie médiane des profils, et de la différenciation des nodules ; (2) des redistributions localisées de matière (en solution ou sous forme particulaire), à l'échelle des matériaux, pouvant notamment résulter de la déstabilisation partielle de phases minérales secondaires.

## 3. Essai de reconstitution historique du développement de la formation latéritique étudiée

La confrontation des résultats concernant les analyses des variations structurales et texturales le long des profils d'altération, les relations génétiques entre phases minérales secondaires, et les transferts de matière, permettent d'envisager: (1) que chaque ensemble ne s'est pas développé (et ne se développe pas), par transformation in-situ, aux dépens de l'ensemble sous-jacent, (2) que les trois ensembles ne sont pas non plus génétiquement liés par des transferts importants de matière. Ainsi, aucune marque évidente de filiation directe entre les trois ensembles superposés dans les profils d'altération n'a été reconnue.

L'ensemble des données précédentes permet alors de préciser deux grandes caractéristiques de la différenciation de la formation latéritique meuble étudiée:

(1) La formation latéritique meuble étudiée, ou plus précisément sa partie supérieure, résulte de la surimposition de trois grands héritages :

- l'un, est constitué d'une succession, du haut vers le bas des profils, d'accumulations relatives par altération différentielle de la roche, les conditions d'altération ayant progressivement changé au fur et à mesure de l'enfoncement du front d'altération. Il s'agit des accumulations de kaolinites et d'une partie de la phase ferrugineuse, essentiellement sous forme de goethites. Ces accumulations par altération de la roche constituent l'essentiel des ensembles meuble (accumulations relatives les plus anciennes) et saprolitique (accumulations relatives les plus récentes); mais elles ne constituent qu'une partie de l'ensemble nodulaire.

- les deux autres sont constitués (a) par une accumulation absolue d'hématite, et (b) par une accumulation relative de gibbsite, par altération de la phase kaolinique. Ces accumulations, probablement uniques, se sont produites pendant un épisode intermédiaire du développement des profils par altération de la roche, et ont profondément marqué la différenciation de l'ensemble nodulaire.

(2) Ces héritages n'ont été ultérieurement affectés (ou ne subissent actuellement) que des transformations peu importantes et localisées (dissolution de kaolinites, "transformation" hématite --> goethite, transferts limités).

Il est ainsi démontré que certaines caractéristiques texturales, morphologiques et cristallochimiques, présentées par les minéraux d'altération et/ou leurs assemblages, peuvent être utilisées comme traceurs de la différenciation d'une formation supergène.

**x** .

# 1ère partie

-

,

1 ère partie

# INTRODUCTION GÉNÉRALE CADRE ET MÉTHODES D'ÉTUDE

•

.

### I - INTRODUCTION

### A - LES OBJECTIFS DE CETTE ÉTUDE

Présentes dans les régions tropicales humides, sur environ 20 % de la surface des continents, les latérites sont des *formations superficielles qui résultent de l'altération météorique de roches* variées, sédimentaires, métamorphiques ou ignées.

La latéritisation s'est exercée durant de longues périodes géologiques, parfois depuis des dizaines de millions d'années, sur des surfaces continentales parmi les plus stables du globe. Ainsi, ces formations originales se distinguent par leur épaisseur, atteignant souvent plusieurs dizaines de mètres, et par l'accumulation de produits résiduels d'altération et de pédogénèse. Ces produits résiduels, meubles ou indurés, sont principalement constitués d'oxy-hydroxydes métalliques (essentiellement de fer et d'aluminium) et de kaolinite, associés à de rares reliques des minéraux parentaux, tel le quartz...

Depuis les travaux de Buchanan (1807) et Bauer (1898, dans Lacroix, 1914), la formation du manteau latéritique a fait l'objet de très nombreuses recherches, menées à différentes échelles, avec des approches géographique, pétrographique, minéralogique et cristallochimique. Plusieurs modèles de différenciation des formations latéritiques ont ainsi été proposés (cf. bibliographie dans Bocquier *et al.*, 1984).

Les recherches les plus récentes se sont orientées vers une analyse systématique, à plusieurs échelles, et notamment à celles des microsites, des *relations d'ordre génétique et chronologique entre les différentes textures et structures* qui apparaissent dans ces formations, *en regard des différentes paragénèses minérales*. Cette *approche pétrologique* a répondu à deux préoccupations essentielles et complémentaires:

(1) l'une, à caractère fondamental, qui est de définir les mécanismes mis en jeu lors de la différenciation des latérites.

(2) l'autre, à caractère plus appliqué, qui est de déterminer les caractères chimiques, minéralogiques ou texturaux des matériaux parentaux se conservant dans les latérites qui en dérivent. Cet aspect intéresse directement la *prospection géochimique*.

Ces travaux, qui utilisent les méthodes de la pétrologie cristalline et sédimentaire, ont ainsi, et notamment, permis :

- de reconnaître et de définir différents *microsystèmes géochimiques* (c'est-à-dire différenciés à l'échelle des microstructures), au sein desquels se réalisent *conjointement* des évolutions minérales et structurales et/ou texturales (Muller et Bocquier, 1986).

- de distinguer, aux mêmes échelles, des phases résultant de *transformations en* place de celles qui sont liées à des *transferts de matière*, et de tenter d'établir leur chronologie relative (cf. exemples didactiques dans Bocquier et al., 1983; Nahon et Bocquier, 1983).

Pour les auteurs qui ont appliqué cette approche pétrologique, la différenciation des ensembles superposés dans les profils latéritiques est ainsi apparue comme résultant d'évolutions continues des produits de l'altération des roches sous-jacentes (différenciation

autochtone et lithodépendante ; Bocquier et al., 1984) : les successions ordonnées de faciès, mises en évidence dans ces ensembles, résulteraient ainsi de l'enchaînement de diverses transformations en place, aussi bien minérales que structurales. Elles constituent ainsi des suites évolutives minérales et structurales à différenciation croissante vers le sommet des profils (ou vers l'aval des toposéquences) (Nahon, 1976; Muller et al., 1981; Cantinolle et al., 1984; Colin, 1984; Fritsch, 1984; Ambrosi, 1984; Boulangé, 1984), pour ne citer que des travaux récents et parmi les plus significatifs). Chaque minéral ou chaque structure dériverait ainsi de minéraux ou de structures situés plus bas dans les profils, ou plus en amont dans les paysages.

Des progrès ont été réalisés ces dernières années concernant la caractérisation minéralogique et cristallochimique des principales paragénèses (à kaolinite et à oxyhydroxydes de fer et d'aluminium) des latérites. Mais de nombreuses interrogations subsistent encore concernant la *stabilité relative de ces minéraux* et leurs *exactes relations ou filiations*, et donc, *l'ordre de leur accumulation à différentes échelles*. Dans cette perspective d'une *recherche de filiations*, il apparaît donc nécessaire:

- de définir plus précisément encore les *microsystèmes géochimiques* en présence, et d'analyser leurs *distributions spatiales* et leurs *relations génétiques*,

- de rechercher dans les minéraux eux-mêmes, ou dans leurs assemblages, des traces de leur histoire et des indications concernant leur stabilité (cristallogénèse).

A partir de ces informations, concernant les minéraux et leurs assemblages, on peut alors tenter d'établir une chronologie dans la différenciation des principaux matériaux latéritiques constitués par l'accumulation de ces minéraux, et donc, essayer de reconstituer l'histoire de la différenciation d'une formation latéritique. C'est dans cette perspective qu'a été entreprise l'étude d'une couverture latéritique du Cameroun.

Jusqu'alors les caractérisations minéralogiques et cristallochimiques les plus fines, effectuées à l'échelle des assemblages minéraux, ont essentiellement concerné des formations latéritiques indurées, c'est-à-dire à cuirasses (ferrugineuses ou aluminoferrugineuses) affleurantes (Didier, 1983 ; Cantinolle et al., 1984 ; Ambrosi, 1984). Pour cette étude, nous avons choisi un autre grand type de formation latéritique : il s'agit d'une formation latéritique "meuble" typique de vastes régions tropicales humides et forestières. Contrairement aux formations précédentes, cette formation est caractérisée par des accumulations d'oxy-hydroxydes métalliques essentiellement ferrugineuses, discontinues (nodules ; Brewer, 1964), et situées dans une partie médiane de profils d'altération, meubles par ailleurs.

Comme les études les plus récentes de pétrologie des latérites (ci-dessus référenciées), notre étude a d'abord procédé d'une analyse pétrographique à différentes échelles (macroscopie, microscopie optique, MEB; cf. ci-après). Cette analyse complétée d'une analyse en DRX a permis une caractérisation des principales paragénèses minérales (à *kaolinite, hématite, goethite, gibbsite*) et de leurs structures de localisation jusqu'aux échelles micrométriques (Muller et Bocquier 1986, 1987). Nous avons ensuite analysé la distribution et les relations géochimiques et structurales des différentes phases minérales, aux échelles d'ordre inférieur, qui sont notamment celles des *systèmes réactionnels*. Ceci a impliqué des investigations à deux niveaux d'organisation : à l'échelle du minéral (informations d'ordre structural sur les individus cristallins et leurs interrelations) et à l'échelle du site cristallin (informations d'ordre cristallochimique).

### **EN RÉSUME :**

(1) L'étude pétrologique d'une formation latéritique meuble entreprise ici vise à la compréhension des mécanismes mis en jeu lors de sa différenciation, à reconstituer les étapes de cette différenciation et donc à rechercher un modèle dynamique transposable à d'autres sites, voire à d'autres formations latéritiques.

(2) La spécificité de cette étude réside: (a) dans le choix de l'objet d'étude, une formation latéritique meuble, (b) dans la démarche, l'accent étant mis sur le "traçage" de la différenciation de cette formation grâce à certaines caractéristiques présentées par les minéraux secondaires et par leurs assemblages.

### **B-LA STRUCTURE DU MÉMOIRE**

Une analyse détaillée des *paragénèses à kaolinite, à oxy-hydroxydes de fer, à gibbsite, et de leurs relations*, ainsi que de la *littérature* y afférant, fait l'objet de 11 annexes. Il s'agit d'articles parus, de manuscrits soumis ou en préparation et de textes donnant matière à de futures publications.

Cette partie du mémoire ne rassemble que les données majeures permettant d'atteindre les objectifs précédemment fixés, c'est-à-dire, et essentiellement: (1) de définir les relations génétiques et chronologiques entre phases minérales secondaires, et (2) de tenter de reconstituer les grandes étapes de l'histoire du développement de cette formation latéritique meuble.

Le lecteur désirant plus de détails pourra donc se reporter aux annexes correspondantes, qui, lorsque cela sera nécessaire, seront indiquées sous la forme "An" (An 3 = Annexe 3). De même, et concernant l'importante bibliographie, nous ne ferons état, à quelques exceptions près, que des principaux enseignements tirés de la littérature. Là encore le lecteur pourra trouver dans les annexes des listes détaillées de références.

Avant d'analyser les différenciations structurales et texturales de cette formation, ainsi que les paragénèses minérales qui la caractérisent, précisons le cadre, l'objet et les méthodes de l'étude.

## **II. CADRE ET MÉTHODES D'ÉTUDE**

### A - LE CADRE NATUREL ET L'OBJET DE L'ÉTUDE

### **1 - Le cadre naturel**

La zone d'étude se situe au Centre-Est du *Cameroun* (Figure 1A) dans la région de Goyoum (Figure 1B). Cette zone appartient au "plateau du Sud Cameroun" (Morin, 1979 ; Figure 1B), qui se prolonge au Nord du Gabon (Muller, 1982), et qui fait partie de la vaste *"surface d'érosion africaine"* (King, 1962 ; Cahen, 1954 ; Pugh, 1954). Cette surface est développée sur le *socle ancien*. Les matériaux parentaux des formations latéritiques sont des formations appartenant au *complexe de base précambrien* où dominent des *granites* traversés de *gneiss* (Gazel et Gérard, 1954 ; Lasserre et Soba, 1979).

A plus grande échelle, cette "surface africaine" apparaît elle-même subdivisée en surfaces plus réduites raccordées par des zones intermédiaires dites de "rajeunissement" (Martin, 1967, 1970; Segalen, 1967). Ces surfaces et zones se différencient par les formes du relief et les grands traits de leur manteau d'altération. Une étude de coupes effectuées sur un axe Nord-Sud de 300 km, le long du tracé du chemin de fer Transcamerounais, a permis de reconnaître trois de ces surfaces et deux zones de raccordement (Figure 1C; Bocquier et Muller, 1973; Muller 1974 a et 1978) et d'identifier, au niveau de deux de ces surfaces, les deux grands types de formations latéritiques évoqués en introduction: les formations meubles et les formations indurées.

(1) Les formations latéritiques meubles dominent sur la surface de Goyoum-Deng-Deng, située entre 600 et 700 m d'altitude. Cette surface, couverte de forêts, présente un modelé d'ensemble dit en "demi-orange", typique des régions à climat tropical humide ou équatorial. Ces formations latéritiques, souvent épaisses de plusieurs dizaines de mètres à l'amont des paysages, sont constituées: (a) d'une saprolite massive, (b) d'un ensemble nodulaire intermédiaire dans lequel les nodules ferrugineux sont emballés dans des matériaux argileux non indurés, et (c) d'un ensemble supérieur, argileux et meuble, considéré comme constituant le "sol" par de nombreux auteurs. Ce type de formation latéritique est typique de la majorité des régions forestières d'Afrique Centrale dans un environnement humide et drainant (Stoops, 1967; Ojanuga et Lee, 1973; Muller et al., 1980-81; Bocquier et al., 1984).

(2) Les formations latéritiques indurées dominent sur la surface de Bagodo, située à 900 m d'altitude. Couverte de savanes, cette surface présente un modelé à interfluves larges et à sommets tabulaires. Les formations latéritiques y sont également épaisses et constituées d'une saprolite massive, surmontée d'une zone d'argile tachetée et d'une cuirasse ferrugineuse affleurante. Trés largement étudiées dans la littérature, les formations de ce type sont les plus fréquentes dans les régions de climat tropical à saisons contrastées, couvertes de savanes (Goudie, 1973; Grandin et Thiry, 1983).

### 2 - Choix de l'objet de l'étude

Nous avons fait le choix d'analyser les formations meubles à ensemble nodulaire intermédiaire qui couvrent la surface de Goyoum-Deng Deng. De telles formations



constituent d'ailleurs l'essentiel des couvertures latéritiques du Centre et du Sud Cameroun (Martin, 1966 ; Vallérie, 1973 ; Muller, 1979).

Après une étude des coupes échelonnées sur 300km le long du chemin de fer Transcamerounais (Bocquier et Muller, 1973) et de *plusieurs toposéquences de profils d'altération différenciés sur gneiss*, greffées le long de la piste de Goyoum-Deng Deng, sur un interfluve de 7 km perpendiculaire au Transcamerounais (Figure 1c; Muller, 1974 b, 1977 a et b, 1981; Muller et Humbel, 1977), nous avons sélectionné l'une de ces toposéquences pour une analyse détaillée (GOY 3; Muller, 1974 b). Cette toposéquence a permis en effet d'analyser en un site unique les principaux types d'organisation (métriques à millimétriques) inventoriés d'une part sur les coupes du Transcamerounais, d'autre part au niveau des puits des différentes toposéquences.

Une centaine de puits, échelonnés le long d'une pente nivelée (1180 m de longueur, 80 m de dénivelée), ont permis une analyse en continu des variations verticales et latérales de ces organisations et de distinguer deux grands domaines le long de l'interfluve (Figure 2).

(1) le <u>domaine amont</u> est constitué par les formations latéritiques meubles évoquées plus haut.

(2) le <u>domaine aval</u> présente, au dessus du gneiss non ou peu altéré, 4 ensembles superposés: (a) un ensemble saprolitique jaune où sont reconnus des minéraux peu altérés du gneiss (feldspaths, biotites), (b) un ensemble saprolitique rouge présentant des accumulations ferrugineuses discontinues de plus en plus abondantes et indurées vers le haut des profils, (c) une cuirasse ferrugineuse à faciès alvéolaire, et, (d) un ensemble argileux supérieur compact.

Cette distribution latérale est classiquement observée dans les paysages latéritiques des zones tropicales humides couvertes de forêts, le terme aval étant plus ou moins développé suivant la convexité de l'interfluve.

L'organisation générale du domaine aval, et particulièrement la succession verticale des différents ensembles, étant proche de celle de "systèmes cuirassés" étudiés par ailleurs (cf. introduction), *nous nous sommes intéressés au domaine amont*. L'objectif de cette étude étant essentiellement l'analyse des paragénèses minérales et de leurs relations le long des profils d'altération, *seules, des successions verticales, structurales, texturales et minérales seront examinées*. Une observation macroscopique fine de 42 profils et un examen de lames minces provenant d'une trentaine de ces profils ont permis une *sélection de 7 profils* (A à G, Figure 2) jugés représentatifs de l'ensemble des organisations du domaine amont de la toposéquence.



FIGURE 2 : Représentation schématique de l'organisation générale de la couverture analysée et localisation des 7 profils de référence (A à G) du domaine amont.

### **B-LES MÉTHODES ET LES TECHNIQUES D'ÉTUDE**

Diverses méthodes d'analyse ont été utilisées pour caractériser les paragenèses minérales et les diverses textures et structures qui leur sont associées.

### 1 - La caractérisation macroscopique des profils d'altération

Elle a permis de définir et délimiter les différentes structures et textures au sein des profils d'altération, c'est-à-dire, et principalement, les divers matériaux constituant les trois grands ensembles superposés dans ces profils.

### 2 - Les caractérisations micro et ultramicroscopiques directes d'échantillons non perturbés

Trois types de données ont été obtenus par analyses directes d'échantillons non perturbés.

(1) des <u>données pétrographiques</u> : identification des assemblages minéraux (matrices) et analyse de leurs relations de distribution réalisées en *microscopie optique* (lumière polarisée, analysée ou non, et lumière réfléchie (Brewer, 1964), et en *microscopie électronique à balayage* (MEB) (Nixon, 1969 ; Jeanrot et Remont, 1978 ; Goldstein *et al.*, 1981).

(2) des <u>données minéralogiques</u> : identification des minéraux sur des critères optiques (microscopie), par leur habitus (MEB), ou en *microscopie électronique en transmission* (MET, image et clichés de microdiffraction électronique sur suspensions et coupes ultra minces) (Eberhart, 1978 ; Eberhart *et al.*, 1978 ; Eberhart et Triki, 1978 ; Ladd et Palmer, 1980 ; Smart et Tovey, 1981 ; Ehret *et al.*, 1986).

(3) des <u>données chimiques</u> : *microanalyses* quantitatives ponctuelles réalisées sur lames minces, analyses ponctuelles qualitatives et semi-quantitatives sur agrégats réalisées à la *microsonde* (Camebax équipée d'un analyseur EDS) (Castaing *et al.*, 1966; Bocquier et Nalovic, 1972; Reed, 1975; Maurice *et al.*, 1978; Bisdom, 1981; Velde, 1984), analyses ponctuelles à l'échelle des minéraux (MET équipé d'un analyseur EDS).

### 3 - Les déterminations minéralogiques sur poudres

L'identification minéralogique sur échantillons bruts microprélevés a été effectuée par *diffractométrie de rayons X* (DRX) (Brown, 1961; Klug et Alexander, 1974; Robert, 1975-76; Thiry, 1979).

L'analyse structurale des kaolinites (ordre-désordre) a été effectuée sur échantillons déferrifiés (procédure de Endredy, 1963) en DRX et en *spectroscopie infra-rouge* (IR) (Van der Marel et Beutelspacher, 1976; White, 1977; Farmer, 1974; Fripiat, 1982).

Le caractère alumineux des oxy-hydroxydes de fer et les taux de substitution en alumine des réseaux ont été déterminés par DRX.
L'analyse des substitutions de l'aluminium par le fer ou le manganèse dans le réseau de la kaolinite et par le fer dans celui de la gibbsite, ainsi que l'analyse des centres de défauts paramagnétiques de ces minéraux ont été réalisées par *résonance paramagnétique électronique* (RPE, en bande X et en bande Q)(Che *et al.*, 1974; Hall, 1980; Pinnavaia, 1981; Hervé, 1986).

Des phases à organisation cristalline à courte distance ont été mises en évidence par analyse thermo-différentielle (ATD) (Mackensie, 1970).

#### 4 - Les déterminations chimiques globales

Les teneurs en fer total des différents matériaux ont été déterminées après attaque triacide. Des extractions différentielles (à l'oxalate d'ammonium en milieu acide : procédure Schwertmann, 1964) et séquentielles du fer, de l'aluminium et de la silice par l'oxalate d'ammonium à l'obscurité puis sous rayonnement UV (procédure Vielvoye-Herbillon, inédit) ont été réalisées afin de mettre en évidence des phases à organisation à courte distance et de suivre la cinétique de dissolution des oxy-hydroxydes de fer cristallisés, ainsi que de l'aluminium qui leur est associé.

# C - L'ÉCHANTILLONNAGE

La présente étude repose sur :

(1) l'observation macroscopique de 42 profils échelonnés du sommet de la toposéquence au profil D (Figure 2).

(2) un examen de lames minces (et des transects d'analyses quantitatives) provenant d'une trentaine de ces profils.

(3) une analyse détaillée au MEB (et microanalyses qualitatives et semiquantitatives) de nombreux agrégats provenant de ces mêmes profils.

(4) une analyse au MET de 1 à 3 échantillons de chacun des grands types de matériaux échelonnés le long des profils (cf. Annexe 6, Figure 2).

(5) une analyse systématique en DRX, IR et RPE et en conditions standard des matériaux ordonnés le long des profils A à G considérés comme profils de référence (20 à 25 spectres/profil/méthode).

(6) Des analyses particulières en DRX (substitution en Al des oxy-hydroxydes de fer, cristallinité des kaolinites ...) et en RPE (bande Q) sur les matériaux prétraités des profils A et B et sur des microprélèvements de certaines matrices (altérations de feldspaths et grenats, cortex goethitiques de nodules,...).

(7) 27 ATD (3 à 4 analyses par grand type de matériaux).

(8) une attaque triacide des échantillons des profils A à G (20 à 25 échant./profils).

(9) une vingtaine d'extractions différentielles et séquentielles.

## D - CONCLUSION : LES OBJECTIFS, LES VOIES ET LES MOYENS DE CETTE ÉTUDE

Nous nous proposons donc d'étudier des formations latéritiques meubles, typiques des régions tropicales humides et forestières, afin de tenter d'en déterminer l'histoire. Cette étude pétrologique sera menée à différents niveaux d'organisation: les profils d'altération, les ensembles, les matériaux, les matrices, les assemblages minéraux, les réseaux cristallins, les sites cristallins.

Pour mener cette étude, nous utiliserons les méthodes et les techniques de la pétrographie (microscopie optique, MEB, microsonde), de la minéralogie-cristallographie (DRX, spectroscopies IR et RPE, MET), et de la chimie (analyses totales, extractions différentielles.

Nous débuterons cette étude par une *présentation générale* des profils d'altération. Cela nous amènera à définir les principales *composantes structurales et texturales* de la *différenciation* de la formation étudiée et à inventorier les principaux *minéraux d'altération*.

Il s'agira ensuite d'étudier: (1) les variations des caractéristiques minéralogiques (ordre cristallin et cristallochimie), présentées par les minéraux d'altération et/ou leurs assemblages, en regard des variations structurales et texturales observées à différentes échelles, et (2) les relations entre les paragénèses minérales.

C)



2 ème partie

,

# LA DIFFÉRENCIATION DES

# **PROFILS D'ALTÉRATION**

# **ET LES**

# PARAGÉNÈSES MINÉRALES SECONDAIRES



111

-

.

•

# I. PRÉSENTATION GÉNÉRALE DE LA FORMATION LATÉRITIQUE ÉTUDIÉE

## **A - INTRODUCTION**

La formation latéritique étudiée s'est donc différenciée aux dépens d'un gneiss. La roche saine n'a pas été atteinte dans les fosses situées à l'amont de la toposéquence (Figure 2). Les échantillons de roche utilisés comme matériaux de référence ont été prélevés à l'aval de la toposéquence. Il est donc supposé que toute la couverture analysée s'est différenciée aux dépens d'un même matériau parental.

Ce matériau est un ortho-gneiss à grain fin et à foliation oblique par rapport à la surface topographique. Les veines sombres riches en biotite traversent un corps granitique leucocrate. Les principaux minéraux déterminés sur des sections polies sont le quartz, la biotite et la muscovite, des plagioclases et des feldspaths alcalins. Les minéraux mineurs sont des grenats et des minéraux accessoires (rutile, zircon, monazite ...).

L'altération météorique de ce gneiss "parental" est à l'origine de *nouvelles* structures et textures, et de *nouveaux minéraux*, ces derniers étant qualifiés de "secondaires" par rapport à ceux du gneiss. Ces structures, textures et les paragénèses minérales seront caractérisées le long de *profils d'altération* verticaux.

## **B - CARACTERISATION STRUCTURALE ET TEXTURALE DE LA FORMATION LATÉRITIQUE ÉTUDIÉE : LES ENSEMBLES ET LES MATÉRIAUX**

Comme cela a été dit précédemment, les profils latéritiques étudiés sont constitués de *trois ensembles structuraux superposés* (Figure 3) : une *saprolite* inférieure (ensemble I), un *ensemble nodulaire* intermédiaire (II), et un *ensemble argileux meuble* supérieur (III).

#### 1 - Les caractères macroscopiques majeurs des trois ensembles

#### a - La saprolite (I)

La saprolite conserve relativement bien la structure et la texture du gneiss originel. Elle est meuble et très poreuse. Des taches millimétriques rouges, jaunes ou blanches et des passées de 1 à 15 cm de large plus ou moins argileuses ou ferrugineuses reflètent la foliation du gneiss et l'assemblage initial des minéraux parentaux.

A sa partie supérieure, la saprolite est pénétrée et divisée par des matériaux argileux rougeâtres (2,5 YR; Munsell Colour Chart, 1954) formant des poches ou "langues" anastamosées. A l'exception de quelques veines obliques de quartz très divisées, ces matériaux ont une texture de sol.





#### b - L'ensemble nodulaire (II)

Cet ensemble est constitué de *nodules ferrugineux indurés* emballés dans des *matériaux non indurés argileux*. Les nodules, rouge sombre (7,5 R - 5 R) présentent deux principaux faciès :

(1) les plus grossiers (20-80 mm) ont plus ou moins conservé la foliation et certains caractères texturaux du gneiss (zones à quartz et muscovites alignés). Pour cette raison nous conviendrons de les dénommer par la suite nodules lithorelictuels ou lithoreliques. Ces caractères texturaux du gneiss sont les mieux préservés à la moitié inférieure de l'ensemble nodulaire, où ces nodules sont les plus grossiers, irréguliers ou allongés dans le sens de la foliation, et présentent des limites relativement graduelles avec les matériaux emballants. Ces caractères texturaux hérités s'estompent progressivement vers la limite supérieure de l'ensemble nodulaire, alors que l'induration croît, les nodules s'arrondissent et les limites avec les matrices emballantes deviennent plus franches.

(2) les plus petits (moins de 20 mm de diamètre) ont une *texture de sol*, c'est-àdire similaire à celle des matériaux argileux emballants. Pour cette raison nous conviendrons de les dénommer, après Nahon (1976), *nodules argilomorphes*. Ces nodules sont subarrondis, fortement indurés et présentent des limites tranchées avec les matériaux emballants qui adhèrent peu à leur surface. Ils sont les plus abondants à la partie supérieure de l'ensemble nodulaire et/ou dans les matériaux non indurés jaunes (cf. ci-après).

Certains nodules présentent des faciès intergrades entre ces deux types ou offrent les deux types de texture. Dans ce cas, et le plus généralement, le coeur présente un caractère lithorelictuel alors que la périphérie a un faciès argilomorphe.

Tous ces nodules sont emballés dans des *matériaux non-indurés argileux*. Il s'agit surtout de matériaux non indurés *rouges*, plus rouges (7,5 R - 10R) et plus *compacts* que les matériaux pénétrant la saprolite, particulièrement au coeur de l'ensemble nodulaire et à la périphérie des nodules lithorelictuels. Ces matériaux rouges présentent une limite généralement graduelle avec des matériaux *jaune-rougeâtre* (5 YR - 2,5 YR) à *jaunes*, *meubles*, dont l'abondance croît du bas vers le haut de l'ensemble nodulaire. Ces derniers matériaux se présentent sous la forme d'un réseau de fissures et glosses interconnectées (de quelques millimètres à plusieurs décimètres), à orientation d'ensemble subverticale.

#### c. L'ensemble argileux meuble (III)

Cet ensemble est constitué de *matériaux non indurés argileux*. Sa limite inférieure est graduelle avec les matériaux non indurés de l'ensemble nodulaire, très nette du point de vue de la concentration en nodules ferrugineux. Du bas vers le haut de cet ensemble, les matériaux compacts rougeâtres (10 R - 2,5 YR) deviennent progressivement jaune rougeâtre (5 YR). Ils tendent à former des *nodules non indurés* subarrondis, à limites plus ou moins nettes, et disparaissent à une profondeur de 1m environ. Parallèlement les matériaux jaunâtres (5 YR à 7,5 YR) deviennent prédominants et à leur tour plus compacts, excepté à proximité de la surface topographique où s'accumule de la matière organique (sur 20 cm environ).

### 2 - La transition structurale entre la saprolite et l'ensemble nodulaire : l'horizon II'

Dans la plupart des profils examinés, la saprolite et l'ensemble nodulaire sont séparés par un horizon plus ou moins différencié de 10 à 50 cm d'épaisseur, essentiellement constitués de matériaux argileux non indurés, rouge jaunâtre (10 R - 2,5 YR), et plus meubles que ceux de l'ensemble nodulaire. Des volumes de saprolite de moins de 2 cm de diamètre sont épars et finement divisés par les matériaux argileux. Les nodules ferrugineux sont peu abondants, petits ( $\leq 10$  mm de diamètre), et leur texture est souvent indistincte. Cet horizon présentant des caractères structuraux et texturaux plus proches de ceux de l'ensemble nodulaire que de ceux de la saprolite, et offrant ainsi une limite supérieure généralement progressive (tant du point de vue des matériaux non indurés que des nodules), sera appelé par la suite horizon II'.

#### **3** - Les deux grands types de profils

Les principales différences relevées entre les divers profils sont l'épaisseur des ensembles nodulaires et argileux meubles ainsi que l'abondance relative des différents matériaux qui les constituent, et non la distribution relative de ces matériaux au sein de chaque ensemble. On peut ainsi distinguer deux grands types de profils qui correspondent à deux grandes unités topographiques et qui seront par la suite considérés comme profils de référence.

#### a - Les profils du type A

Sur le sommet de la toposéquence, grossièrement tabulaire, l'ensemble nodulaire subaffleure et la saprolite est atteinte à 4-5 m de profondeur. La plupart des nodules ferrugineux sont des nodules lithorelictuels qui présentent des limites diffuses avec des matériaux emballants essentiellement rouge sombre (7,5 R) et très denses. Les matériaux argileux de l'ensemble meuble supérieur sont jaune rougeâtre (5 YR). Cet ensemble, trés réduit, contient en son sein des nodules ferrugineux épars. Les transitions entre les matériaux saprolitiques et les matériaux argileux sont souvent graduelles. L'horizon II' est peu différencié. Le profil A constitue l'orthotype de ces distributions.

#### b - Les profils du type B

Immédiatement en aval du profil A, et le long de la pente, la différenciation des 3 ensembles croît. L'ensemble meuble est plus épais, plus jaune (7,5 YR dans sa moitié supérieure) et plus compact. Sa limite inférieure est généralement très nette. Dans l'ensemble nodulaire le contraste croît et les limites deviennent tranchées entre une majorité de nodules argilomorphes, fortement indurés et de petite taille, et les matériaux non indurés qui les emballent. Ces derniers sont globalement plus jaunes (10 R à 7,5 YR) et plus meubles que dans l'orthotype A. Le contraste entre les matériaux saprolitiques et les matériaux argileux est également trés net et leur contact est brutal (quelques millimètres). Le profil B constitue l'orthotype de ces distributions. C'est dans ce type de profils que l'horizon II' est le plus développé.

## 4 - Les variations latérales des profils du type B

Si tous les profils échelonnés le long de la pente, à l'aval du profil A, présentent les caractères généraux du profil B, certains s'en distinguent cependant par des caractères

particuliers. Nous retiendrons 2 exemples intéressants du point de vue des incidences sur les paragénèses minérales.

Le profil C (Figure 3) se distingue par une forte proportion de matériaux non indurés jaunes (7,5 YR) présents sous forme de *glosses* subverticales décimétriques, en relation avec l'ensemble argileux meuble également jaune. En outre, et à la partie supérieure de cet ensemble nodulaire, la limite entre les matériaux non indurés rouges (10 R) et jaunes (7,5 YR) est soulignée par un *cortex ferrugineux* induré rouge sombre de 1 à 5 mm d'épaisseur.

Dans le profil D les matériaux emballant les nodules sont entièrement rouges (10 R) et très denses. Il en résulte une limite tranchée entre l'ensemble nodulaire et l'ensemble argileux meuble. En outre, deux zones supplémentaires d'accumulation ferrugineuse sont observées : (1) des cortex ferrugineux à limites diffuses et à texture de sol sont différenciés à la périphérie des volumes de saprolite, à la partie supérieure de l'ensemble saprolitique, et (2) un alignement de nodules argilomorphes subarrondis est distingué au coeur de l'ensemble argileux meuble. Enfin, la saprolite meuble est jaune (7,5 - 10 YR).

#### **5** - Les trois types de nodules ferrugineux argilomorphes

Trois types de nodules (au sens de Brewer, 1964) à faciès argilomorphe, peuvent être distingués sur la base de leurs caractéristiques intrinsèques et de leur distribution:

(1) le premier type est constitué par une majorité de nodules *subarrondis*, de 5 à 20 mm de diamètre, situés au coeur de l'ensemble nodulaire et entourés de matériaux argileux rouges qui adhèrent fortement à leur surface.

(2) le second type est constitué de nodules généralement plus petits (< 10 mm), *sphériques*, situés aux limites supérieures et inférieures de l'ensemble nodulaire et/ou au sein des matériaux non indurés jaunes. Ils présentent les limites les plus nettes, fréquemment soulignées par un vide périnodulaire. Certains de ces nodules peuvent présenter un cortex périnodulaire ferrugineux jaune.

(3) le troisième type regroupe les *cortex ferrugineux* observés dans les profils C et D. De tels cortex ferrugineux bordent également certains nodules non indurés situés au coeur de l'ensemble nodulaire (profil E notamment), ou la limite entre les matériaux non indurés, rouges et jaunes de l'ensemble nodulaire du profil A. Dans ce dernier cas ils sont peu épais et peu contrastés par rapport aux matériaux rouges et denses.

# C - CARACTÉRISATION MINÉRALOGIQUE ET CHIMIQUE DE LA FORMATION LATÉRITIQUE ÉTUDIÉE: LES PRINCIPALES PARAGÉNÈSES MINÉRALES SECONDAIRES (Figure 4)

#### **1** - Les minéraux parentaux reliques

Le quartz et la muscovite sont les principaux minéraux reliques. Ils forment des veines d'épaisseur millimétriques parallèles à la foliation dans la saprolite et les nodules lithorelictuels, et sont dispersés dans les autres matériaux.

Le quartz, présent dans tous les matériaux, est le plus abondant dans la saprolite et à proximité de la surface topographique (Figure 4). Au contraire, le nombre des paillettes de muscovite et leur taille décroissent régulièrement de la base des profils à la limite supérieure de l'ensemble nodulaire, ces paillettes devenant rares dans l'ensemble argileux meuble.

#### 2 - Les minéraux majeurs de l'altération

Les analyses systématiques effectuées en DRX indiquent que la *kaolinite*, l'*hématite*, la *goethite*, et la *gibbsite*, sont les minéraux secondaires majeurs résultant de l'altération.

La kaolinite et les oxy-hydroxydes de fer sont des minéraux ubiquistes. Ils peuvent apparaître séparément dans la saprolite (microtaches blanches et rouge sombre juxtaposées) ; dans les autres matériaux ces phases minérales forment un mélange indifférencié.

La kaolinite est, exception faite des nodules ferrugineux, le minéral le plus abondant. Les quantités de kaolinite diminuent au niveau de l'ensemble nodulaire (Figure 4). Il a été vérifié par des traitements à l'hydrazine et au glycol ainsi que par chauffage (350 et 500° C) (Figure 5 ; Robert, 1975-76), que seuls des phyllosilicates 1/1 sont présents dans la saprolite.

Les teneurs en fer total varient de 9 à 14 % (poids de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) dans les matériaux non indurés (saprolite et matériaux argileux), de 15 à 30 % dans les nodules lithorelictuels, et de 30 à 50 % dans les nodules argilomorphes (Figure 6). En comparaison, les teneurs en fer total du gneiss avoisinent 7 %. L'hématite et la goethite sont quasiment toujours associées. L'hématite est plus abondante que la goethite dans les nodules ferrugineux (exception faite des cortex jaunes goethitiques), dans les matériaux non indurés et argileux les plus rouges (7,5 R) du coeur de l'ensemble nodulaire, et vers la base des profils (Figure 7). Dans tous les autres matériaux, y compris les matériaux rouge à rouge jaunâtre (10 R - 2,5 YR), la goethite est plus abondante que l'hématite (Figure 4).

La gibbsite est observée au coeur de l'ensemble nodulaire et localement à la partie inférieure de l'ensemble argileux meuble. Elle est surtout concentrée dans les matériaux non indurés rouges, mais peut être observée au sein des nodules ferrugineux. Son abondance décroît globalement de l'amont vers l'aval de la toposéquence.

Des produits contenant du silicium, de l'aluminium et du fer facilement extractibles par le réactif de Tamm n'ont été mis en évidence qu'à la partie supérieure de la saprolite d'un profil du type A.

#### 3 - Les minéraux mineurs de l'altération

De l'*anatase* secondaire est mise en évidence en DRX et au MET. Dans la saprolite les cristaux d'anatase sont alignés en bordure des lamelles de micas altérés (MEB).

De la *lithiophorite* est décelée localement à l'aval de la séquence de profils étudiée, au coeur de microvolumes kaoliniques blancs situés au sein de la saprolite (DRX sur microprélèvements, microanalyses quantitatives ponctuelles).



**FIGURE 4** : Distribution des principales phases minérales en fonction de la profondeur dans un profil du type B. I = saprolite ; II = ensembleodulaire ; III = ensemble argileux meuble. K = kaolinite ; He =hématite ; Go =goethite ; Gi = gibbsite ; Q = quartz ; M = muscovite.



FIGURE 5 : Diffractogrammes de RX d'un échantillon de saprolite du profil A. a = échantillon non traité ; b = échantillon traité à l'hydrazine ; c = échantillon traité au glycol ; d = échantillon chauffé à 350 C° ; e = échantillon chauffé à 500°C.



**FIGURE 6**: Variations des teneurs en fer total (% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) en fonction de la profondeur et de la nature des matériaux, dans les profils A et B. a = profil A, b = profil B. I = saprolite, II = ensemble nodulaire, III = ensemble argileux meuble.  $\Box$  = saprolite;  $\blacksquare$  = nodules lithorelictuels;  $\bullet$  = nodules argilomorphes;  $\Diamond$  = matériaux non indurés rouges (7.5 R, 10 R);  $\triangle$  = matériaux non indurés rouge-jaunâtre (2.5 YR);  $\updownarrow$  = matériaux non indurés jaunes (5 YR-7.5 YR).



FIGURE 7 : Représentation schématique du profil B (cf. légende Figure 3) et représentation simplifiée des diagrammes de RX des oxy-hydroxydes de fer (dans les domaines angulaires 20-25 et 32-37° 20 CuK $\alpha$ ). 1 à 7 = localisation des matériaux analysés et diagrammes de RX correspondants.

#### **D. CONCLUSION**

Plusieurs enseignements peuvent être tirés de cette présentation générale des profils:

(1) Les matériaux se regroupent, d'une part suivant *trois types structuraux*, la saprolite, les nodules ferrugineux indurés, et les matériaux argileux non indurés, d'autre part suivant *deux types texturaux*, les matériaux à caractères texturaux hérités de la roche (saprolite, nodules lithorelictuels), et les matériaux à texture de sol.

(2) Ces matériaux sont constitués desaccumulations résiduelles, d'une part de reliques parentales (quartz et muscovite), d'autre part de minéraux secondaires, aluminosilicatés (kaolinite), ferrugineux (goethite et hématite), et alumineux (gibbsite).Il est à remarquer que la kaolinite est abondante dans tous les matériaux. A l'inverse, l'hématite est surtout concentrée dans les nodules, et, dans une moindre mesure, dans les matériaux non indurés rouges. Quant à la gibbsite, elle n'est présente, et ce, en quantité relativement faible, qu'au sein de ces derniers matériaux.

(3) Ces matériaux présentent des *distributions ordonnées* au sein des ensembles comme le long des profils d'altération.

En définitive, *cinq grands types de matériaux* peuvent être distingués: la *saprolite*, les *nodules lithorelictuels*, les *nodules argilomorphes*, les *matériaux non indurés rouges*, et les *matériaux non indurés jaunes*. A quelques variantes près, telle la distinction de matériaux de transition, les analyses qui suivent sont principalement fondées sur cette distinction. Tout particulièrement, nous suivrons les variations de différents paramètres caractérisant les phases minérales secondaires et leurs assemblages, de l'un à l'autre de ces cinq grands types de matériaux, à différents niveaux des profils d'altération.

. ....

Nous débuterons ces analyses par celle des variations texturales.

-----

. . . .

---

,

# II. LES VARIATIONS TEXTURALES LIÉES AUX PHASES ALUMINO-SILICATÉES ET FERRUGINEUSES

## A - CARACTERISATION DES TEXTURES DES DIFFERENTS MATERIAUX (Annexe 1)

La texture (définie en microscopie optique et au MEB) des différents matériaux constituant les profils d'altération, résulte essentiellement de la *taille*, de la *forme* et de l'*arrangement relatif* des *cristallites de kaolinite* et des *grains polycristallins d'oxy-hydroxydes de fer*. Les variations texturales seront examinées du bas vers le haut des profils, au niveau de chaque ensemble, et par grands types de matériaux (cf. Tableau 1).

#### 1 - La saprolite

La texture du matériau originel, et notamment la taille, la forme et l'arrangement des minéraux parentaux, ainsi que la foliation du gneiss, est conservée dans la saprolite (Figures 8A et 8B). En effet, l'altération se manifeste principalement par des *altérations pseudomorphiques*, complètes, pour les biotites et des feldspaths, et partielles, pour les muscovites, en kaolinite.

La taille, la forme et l'arrangement des cristallites de <u>kaolinite</u> dépendent de la nature du minéral primaire altéré in-situ : pseudomorphose des biotites par de grands cristallites de kaolinite agencés parallèlement à la foliation (Figure 8C), pseudomorphose des feldspaths par de petits cristallites vermiformes en assemblage lâche et sans orientation particulière (Figure 8D), ou pseudomorphose partielle des muscovites sous forme de grands cristallites de kaolinite en éventail (Figure 8E). Mais en dépit de ces variations et d'hétérogénéités locales aux échelles micrométriques (An.1), *la phase kaolinique est généralement constituée de grands cristallites* (plusieurs dizaines de microns) *orientés parallèlement à la foliation*.

Les <u>oxy-hydroxydes de fer</u> de la saprolite résultent de l'altération pseudomorphique de la biotite et des grenats. Ces oxy-hydroxydes de fer, qui se présentent fréquemment sous forme d'assemblages polycristallins (< 1  $\mu$ m), ont en grande partie cristallisé dans les limites des grains des minéraux parentaux : l'hématite s'accumule surtout à la périphérie des kaolinites issues de l'altération des biotites (Figures 9A et 8C) ; une goethite alumineuse réalise une pseudomorphose des grenats par cloisonnement (Figure 9B). Une faible partie du fer a précipité, après transfert, dans diverses porosités intercristallines résultant de l'altération de minéraux parentaux non ou peu ferrifères (An. 6, Figs. 11 et 12).

Sur la Figure 9C, il apparaît clairement que les phases ferrugineuses et kaoliniques sont séparées par un vide, que les espaces interlamellaires de la kaolinite ne sont pas emplis d'oxy-hydroxydes de fer, et que les lamelles de kaolinite présentent des bords relativement francs (non échancrés). Cet exemple est caractéristique du mode de distribution relative des oxy-hydroxydes de fer et des kaolinites dans la saprolite : *les phases alumino-silicatées et ferrugineuses sont juxtaposées et ne présentent pas de relations apparentes*. En l'occurence,



**TABLEAU 1** : Tableau récapitulatif des matériaux et de leur texture dans les trois ensembles des profils latéritiques analysés.



**FIGURE 8**: Saprolite. [A] microscopie optique (MO), lumière polarisée analysée (LPA). Préservation de la texture du gneiss par les muscovites (m) et les produits d'altération des biotites (b) ; q = quartz. [B] MO, LPA. Préservation de la texture du gneiss par des feldspaths kaolinisés (kf) et des alignements de quartz (q). [C] MO, LPA. Cristallites de kaolinite (k) issus de l'altération pseudomorphique de biotite ; O = accumulation d'oxyhydroxydes de fer, v = vides. [D] MEB. Cristallites de kaolinite issus de l'altération pseudomorphique d'un feldspath. [E] MO, LPA. Cristallites de kaolinite (k) en éventail, issus de l'altération pseudomorphique d'une muscovite.



**FIGURE 9**: Saprolite. [A] MO, lumière polarisée non analysée (LPNA). Distribution relative des oxy-hydroxydes de fer (en sombre). b = assemblage de kaolinite et d'oxy-hydroxydes de fer issus de l'altération pseudomorphique de biotite; f = feldspath kaolinisé, q = quartz, v = vide. [B] MEB. Cloisonnement de goethite alumineuse issue de l'altération pseudomorphique d'un grenat. [C] MEB. "Coque" continue d'oxy-hydroxydes de fer (o), couverte de rosettes d'hématite, autour d'un cristallite de kaolinite (k).

les oxy-hydroxydes de fer forment le plus généralement une coque autour des particules de kaolinite.

**En résumé** : (1) la texture de la saprolite est en grande partie héritée du gneiss, (2) l' anisotropie de la saprolite résulte d'une altération pseudomorphique de la majeure partie des minéraux parentaux en kaolinite et/ou en oxy-hydroxydes de fer, (3) les particules de kaolinite et les assemblages polycristallins d'oxy-hydroxydes de fer y sont juxtaposés.

#### 2 - Les nodules lithorelictuels

Dans les nodules ferrugineux lithorelictuels, la taille, la forme et l'arrangement des minéraux parentaux relictuels (quartz, muscovites), des cristallites de kaolinite issus de l'altération pseudomorphique des micas et des feldspaths, ou des grains ferrugineux résultant de l'altération des grenats, sont très voisins de ceux observés dans la saprolite. Par contre, les vides intercristallins (Figure 10C), les vides interlamellaires présentés par les phyllosilicates (Figure 10D), ou, et d'une manière générale, les vides ménagés par la dissolution (congruente ou incongruente) des minéraux parentaux (Figure 10E ; An.6, Figs. 15 à 18), sont partiellement ou totalement envahis par des oxy-hydroxydes de fer. Il s'agit essentiellement d'hématite, parfois de goethite, ces deux minéraux pouvant se présenter, comme dans la saprolite, sous forme de grains polycristallins micrométriques (Figure 10C).

Il résulte de cet envahissement des porosités par les oxy-hydroxydes de fer, (1) que **h** foliation est l'unique caractère textural strictement hérité du gneiss (Figure 10A), et (2) que, dans ces nodules lithorelictuels, l'anisotropie n'est que locale, et qu'elle est surtout associée aux assemblages de grains de quartz et de muscovites, et/ou de grands cristallites de kaolinite (Figure 10B).

#### 3 - Les matériaux à texture de sol

Les <u>nodules indurés argilomorphes</u> de l'ensemble nodulaire et les <u>matériaux non</u> <u>indurés, rouges à jaunes</u> (Figure 11A), présents dans les trois ensembles, sont caractérisés par une texture de sol : les *phases kaoliniques et ferrugineuses y sont étroitement associées* ; les particules de kaolinite ont en majorité des dimensions inférieures au  $\mu$ m, et sont distribuées de manière quelconque ; l'hématite, qui leur est associée dans les nodules argilomorphes et dans les matériaux non indurés les plus rouges, peut se présenter sous forme de grains polycristallins (< 0,2  $\mu$ m) ; mais, en règle générale, les oxy-hydroxydes de fer apparaissent comme des phases continues.

Il en résulte que ces matériaux à texture de sol sont *très fréquemment isotropes en microscopie optique* (Figure 11B), tout particulièrement les nodules argilomorphes opacifiés par l'importante accumulation d'hématite. Au MEB ces matériaux présentent une *texture granuleuse dense* qui ne permet pas de différencier les cristallites de kaolinite des assemblages polycristallins d'oxy-hydroxydes de fer. Au sein des nodules argilomorphes, l'assemblage kaolinite-hématite constitue des grains plus ou moins subarrondis de 0,2 à 0,5  $\mu$ m (Figure 11C). Dans les matériaux non indurés, les grains sont plus petits (< 0,2  $\mu$ m) (Figure 11D), et, fréquemment, leur forme est le reflet de celle des microparticules de kaolinite (grains allongés et aplatis).

Une anisotropie locale peut cependant apparaître au sein des matériaux à texture de sol sous deux formes principales :



**FIGURE 10**: Nodules lithorelictuels. [A] MO, LPNA. Vue d'ensemble, nodules lithorelictuels séparés par un réseau de vides fissuraux (v); m = muscovite, q = quartz. [B] MO, LPA. Vue de détail. Conservation de la foliation du gneiss et envahissement des porosités intercristallines par des oxy-hydroxydes de fer (o); m = muscovite, k = kaolinite, q = quartz. [C] MEB. Assemblage de larges cristallites de kaolinite (k) et de muscovite (m); vides interstitiels occupés par des oxy-hydroxydes de fer (o). [D] MEB. Accumulation d'hématite (he) entre les lamelles d'une muscovite (bas, gauche) et d'un cristallite de kaolinite en éventail (k) résultant de son altération. [E] MO, LPA. Altération pseudomorphique d'un grenat par cloisonnement goethitique (go) et remplissage des vides alvéolaires par de l'hématite (he).

(1) des cristallites de kaolinite et de muscovite résiduelle, de grande taille, isolés ou jointifs, et constituant alors des assemblages à texture voisine de celle de la saprolite (Fig. 11E). La taille et le nombre de ces cristallites (ou de leurs assemblages) diminuent progressivement : (a) verticalement, des poches de matériaux argileux situées à la partie supérieure de la saprolite vers la limite supérieure de l'ensemble nodulaire, pour disparaître quasiment dans l'ensemble meuble ; (b) à un même niveau, des matériaux les plus rouges, indurés (nodules argilomorphes) ou non, aux matériaux les plus jaunes.

(2) des *domaines orientés* apparaissant dans la masse des matériaux non indurés à texture de sol, en bordure de certains vides ou à la périphérie de microvolumes ("micronodules" ; Chauvel *et al.*, 1977) de 100-150  $\mu$ m de diamètre environ. Ces domaines orientés, jaunâtres, situés au sein des matériaux rouges, sont essentiellement localisés, soit à la moitié supérieure de l'ensemble nodulaire, soit à la base de l'ensemble meuble. Ils sont d'autant plus abondants et différenciés (plus jaunes et biréfringents) que ces matériaux rouges sont proches de la surface topographique (profil de l'orthotype A). Ils sont alors trés nettement perçus en microscopie optique (Figure 11F ; An.6, Figs. 30 à 34). Ils peuvent également apparaître dans les nodules sphériques ou dans les cortex ferrugineux localisés à la partie supérieure de l'ensemble nodulaire (An.1, Fig. 10 ; An. 6, Fig. 23). L'orientation de ces domaines résulte de l'arrangement face contre face des microparticules de kaolinite enrobées d'oxy-hydroxydes de fer (Figure 11G).

# **B - LES VARIATIONS TEXTURALES A DIFFÉRENTES ÉCHELLES**

Après avoir identifié les matériaux par leur texture, il s'agit maintenant d'examiner les *transitions de l'une à l'autre de ces textures*, et tout particulièrement *les transitions des matériaux à caractères texturaux hérités du gneiss* (texture du gneiss pour la saprolite, foliation du gneiss pour les nodules lithorelictuels), *aux matériaux à texture de sol* (isotropes et/ou présentant des domaines orientés).

#### **1** - A l'échelle des profils

La variation verticale des textures, du bas vers le haut des profils d'altération, correspond à une tendance générale vers une isotropie "vraie" des matériaux (par opposition à l'isotropie liée à l'accumulation des oxy-hydroxydes de fer dans les nodules = opacification). La complète anisotropie de la saprolite basale est héritée du matériau parental. L'anisotropie partielle de l'ensemble nodulaire intermédiaire est pour une part héritée du gneiss (nodules lithorelictuels), et correspond pour une autre part à de nouvelles textures spécifiques des "matériaux-sol" (domaines orientés). A ce gradient vertical d'isotropie correspondent une diminution de la taille des cristallites de kaolinite et des grains polycristallins d'oxy-hydroxydes de fer et un mélange de plus en plus intime des phases kaoliniques et ferrugineuses.

#### 2 - A l'échelle des ensembles

<u>L'horizon II'</u> correspond à une discontinuité structurale entre la saprolite et l'ensemble nodulaire. Si, d'un point de vue textural, les volumes de dimensions centimétriques ayant conservé des caractères texturaux du gneiss (volumes isolés de saprolite meuble ou nodules lithorelictuels) sont rares, des filonets obliques de quartz non déformés et à orientation FIGURE 11 : Matériaux à texture de sol.

[A] MO, LPNA. Nodules argilomorphes (fn) au sein de matériaux non indurés rouges (rm) et jaunes (ym); f = fissures périnodulaires.

[B] MO, LPA. Limite graduelle entre un nodule (fn) et le matériau rouge (rm) emballant ; noter l'isotropie de ces deux matériaux.

[C] MEB. Texture granuleuse d'un nodule argilomorphe.

[D] MEB. Texture granuleuse d'un matériau non induré.

[E] MO, LPA. Anisotropie locale d'un matériau non induré de l'horizon II'; k = larges cristallites de kaolinite, m = muscovite résiduelle.

[F] MO, LPA. Anisotropie locale des matériaux non indurés au sein de l'ensemble nodulaire; rm = matériau rouge, ym = matériau jaune, d = domaines orientés.

[G] MEB. Domaine orienté en bordure d'un vide.



G

conforme à la schistosité du gneiss recoupent cet horizon. En outre, c'est à ce niveau qu'est assurée la transition progressive entre la saprolite meuble et les matériaux non indurés de l'ensemble nodulaire en ce qui concerne le nombre et la taille des cristallites de phyllosilicates responsables de l'anisotropie à grande échelle. Ainsi, *les caractères texturaux qui différencient cet horizon de la saprolite et de l'ensemble nodulaire (s.s.) paraissent-ils moins contrastés que les caractères structuraux précédemment décrits*.

Nous avons vu précédemment que la <u>limite supérieure de l'ensemble nodulaire</u> constituait une autre discontinuité structurale, davantage marquée que la précédente (limite très nette en ce qui concerne la concentration en nodules ferrugineux). Du point de vue textural : (1) les nodules lithorelictuels diminuent en nombre et en dimension du coeur vers la limite supérieure de l'ensemble nodulaire, au niveau de laquelle ils ont totalement disparu, (2) la texture des nodules argilomorphes est intergrade entre celle des nodules lithorelictuels et celle des matériaux non indurés, en ce sens qu'ils présentent la plus forte anisotropie locale parmi les matériaux à texture de sol (cf. précédemment), et (3) le passage des caractères texturaux des matériaux non indurés rouges de l'ensemble nodulaire (anisotropie locale) à ceux des matériaux non indurés jaunes de l'ensemble meuble est très progressif. En d'autres termes, *aucune discontinuité texturale apparente ne correspond à cette nette discontinuité structurale*.

#### **3 - A l'échelle des matériaux**

Les variations texturales peuvent être analysées aux limites des matériaux, comme en leur sein.

#### a - Aux limites des matériaux

Les principales variations texturales sont observées aux limites entre les matériaux ayant conservé les (ou des) caractères texturaux du gneiss (saprolite, nodules lithorelictuels) et les matériaux non indurés à texture de sol. A l'échelle de nos observations (microscopie optique, MEB), ces variations concernent essentiellement la phase kaolinique. La plus générale et la plus marquée de ces variations est une diminution progressive de la taille des cristallites de kaolinite en même temps que leur orientation par rapport à la foliation du gneiss devient quelconque (Figures 12A et 12B). Il faut noter qu'à la transition saprolite-matériau argileux aucune modification importante, tant quantitative que qualitative, de la phase ferrugineuse n'est notée. Au contraire, la transition nodule lithorelictuel-matériau non induré emballant correspond à une nette diminution des teneurs en fer et un changement parfois drastique de la nature des oxy-hydroxydes de fer (hématite dans les nodules, goethite dans les matériaux emballants (cf. §I et An. 6).

#### b - Au sein des matériaux

Des analyses à l'échelle des assemblages cristallins (MEB), effectuées au sein même des matériaux, confirment et précisent les précédentes observations concernant la phase kaolinique. Des transitions progressives sont observées entre (1) des cristallites de kaolinite et/ou des muscovites résiduelles de grande taille, (2) des cristallites de kaolinite de petite taille à orientation parallèle aux lamelles des précédents cristallites, et (3) des cristallites de kaolinite de petite taille à orientation quelconque (Figures 12C et 12D). Une telle distribution ordonnée de cristallites de kaolinite peut être observée aussi bien dans des micromilieux non ferrugineux



FIGURE 12 : [A] MO, LPA. Transition entre la saprolite (gauche) et un matériau argileux rouge (rm) ; m = muscovite. [B] MO, LPA. Transition entre un nodule lithorelictuel (a) et les matériaux non indurés rouge (b) puis jaune (c). [C] MEB. Relations de distribution entre un mica (a), un large cristallite de kaolinite exfolié (b), de petits cristallites de kaolinite orientés parallèlement (c) et de petits cristallites de kaolinite à distribution quelconque (d). [D] MEB. Transition entre un nodule lithorelictuel et un matériau rouge à hématite. [E] MEB. Continuité entre un large cristallite de kaolinite et un domaine orienté, au sein d'un nodule argilomorphe. [F] MEB. Domaine orienté (d) au sein d'un matériau non induré.



FIGURE 13 : Représentation schématique d'une micro-séquence texturale et des suites paragénétiques correspondantes au sein d'un nodule argilomorphe.

ð

(Figure 12C)<sup>(\*)</sup>, que dans des milieux fortement ferrugineux (Figure 12D, nodule hématitique). Dans d'autres microsites il a été montré, qu'à des distributions ordonnées semblables de cristallites de kaolinite, correspondaient des gradients de concentration d'hématite (Figure 13; Muller et Bocquier, 1986; An.8). En d'autres termes, et comme lorsqu'il s'est agi des limites entre matériaux, à une même variation de texture associée à la phase kaolinique peuvent correspondre divers cas concernant les variations des quantités d' oxy-hydroxydes de fer (voire de leur nature) aux mêmes échelles.

Par ailleurs, les analyses des domaines orientés effectuées en microscopie optique, comme au MEB (An.6), montrent que la grande majorité de ces domaines présentent des limites progressives avec les matrices voisines, non orientées et à texture de sol (Figure 12F), voire (et directement) avec de grands cristallites de kaolinite (Figure 12E). Là encore, ces orientations mutuelles des cristallites de kaolinite peuvent être observées au sein de matériaux non indurés peu ferrugineux (Figure 12E) comme au sein de nodules ferrugineux indurés (Figure 12F).

# C - CONCLUSIONS : COMPARAISON DES VARIATIONS TEXTURALES ET STRUCTURALES

Plusieurs conclusions sur les variations des caractères texturaux peuvent être tirées de cette analyse menée à différentes échelles. Elles peuvent être formulées par référence aux variations des caractères structuraux mis en évidence lors de la précédente analyse macroscopique.

(1) Les variations texturales sont surtout liées à des modifications de la taille et de l'arrangement des cristallites de kaolinite : les grands cristallites (plusieurs dizaines de microns), orientés parallèlement à la foliation du gneiss parental, prédominent dans la saprolite et les nodules lithorelictuels ; la phase kaolinique des nodules argilomorphes et des matériaux non indurés argileux est essentiellement constituée de petits ( $< 2 \mu m$ ) cristallites à orientation quelconque. Au contraire, le principal changement structural est lié à des modifications concernant la nature et l'abondance des oxy-hydroxydes de fer : il s'agit de l'accumulation discontinue d'hématite sous forme de nodules indurés dans la partie médiane des profils.

(2) Les variations texturales présentent une relative progressivité, à l'échelle des profils et des ensembles : l'isotropie des matériaux croît graduellement, de bas en haut des profils et à chaque niveau de ceux-ci ; elle croît aussi, des matériaux à caractères texturaux hérités du gneiss, ou des matériaux les plus rouges (indurés ou non), aux matériaux non indurés les plus jaunes. Au contraire, et à ces mêmes échelles, plusieurs discontinuités structurales sont observées : l'horizon II' entre la saprolite et l'ensemble nodulaire, la limite supérieure de cet ensemble, et les limites des nodules argilomorphes.

(3) Une même variation texturale, à l'échelle des assemblages minéraux, associe les grands cristallites de kaolinite, spécifique de l'altération in-situ, aux petits cristallites de kaolinite, caractéristiques des matériaux sol. Cette variation texturale peut être observée dans des micromilieux non ferrugineux ou au contraire très ferrugineux. En outre, à cette variation

<sup>(\*)</sup> Photo d'un microsite au sein d'un nodule, publiée par Muller et Bocquier (1987 ; An. 9, Fig. 3B). Des analyses qualitatives ponctuelles, effectuées postérieurement à la publication, ont confirmé que ce microsite, comme un microsite voisin (Fig. 3A), était pratiquement dépourvu d'oxy-hydroxydes de fer.

peuvent correspondre ou non des gradients variables de concentration d'oxy-hydroxydes de fer, et/ou des changements de nature de ces oxy-hydroxydes de fer.

Aucune relation entre les suites paragénétiques à kaolinite et à oxy-hydroxydes de fer, examinées à différentes échelles, n'est donc mise en évidence par ces premières analyses structurale et texturale. Il faut tout particulièrement retenir de celles-ci que des structures discontinues et très contrastées liées à des accumulations ferrugineuses (nodules indurés) apparaissent dans la partie médiane des profils (ensemble nodulaire intermédiaire), alors que les textures, essentiellement dépendantes de la phase kaolinique, évoluent de manière relativement progressive de bas en haut des profils.

# III - LES ASSEMBLAGES MINÉRAUX DES MICROMILIEUX NON FERRUGINEUX

### **A - INTRODUCTION**

Plusieurs variations texturales, à l'échelle des assemblages minéraux, associant de grands cristallites de kaolinite, qui préservent la foliation du gneiss, à de petits cristallites de kaolinite dont l'orientation est quelconque, ont donc été mises en évidence au sein et à la limite des différents matériaux. L'observation de telles "suites paragénétiques" dans des nodules argilomorphes (Figure 13) a conduit Muller et Bocquier (1986; An.8) à envisager des transformations successives de la phase kaolinique (cycles de dissolution-cristallisation *in situ*) pouvant aboutir à sa disparition et à une accumulation relative d'hématite. Cette interprétation repose donc essentiellement sur une analyse de distribution de particules de différentes tailles.

Afin de pouvoir mettre en évidence d'éventuelles *figures de dissolution* de la kaolinite, il s'agit maintenant d'examiner des assemblages cristallins constitués essentiellement de cristallites de kaolinite non enrobés d'oxy-hydroxydes de fer, ces derniers empêchant en effet des observations de surface. L'*altération pseudomorphique des feldspaths* offre cette opportunité, particulièrement au niveau des profils du type A. Dans ceux-ci, des micromilieux d'altération non ferrugineux peuvent en effet être observés de la base des profils (saprolite) jusque dans l'ensemble nodulaire subaffleurant (au sein des nodules lithorelictuels).

# **B-LA PSEUDOMORPHOSE DES FELDSPATHS PAR DIFFÉRENTS** ASSEMBLAGES MINÉRAUX (Annexe 5)

Des variations ordonnées des habitus et/ou de la nature des produits d'altération pseudomorphosant les feldspaths sont observés du bas vers le haut des profils. *Quatre types d'assemblages minéraux* ont ainsi été mis en évidence.

#### 1 - Les assemblages de cristallites de kaolinite

A la <u>base des profils</u>, les feldspaths sont pseudomorphosés par un *assemblage lâche de cristallites de kaolinite*, de 2 à 5  $\mu$ m de diamètre, distribués de manière quelconque (Figure 14 A). Ces cristallites sont constitués d'un empilement de plaquettes plus ou moins hexagonales, aux bords francs et anguleux. Cette kaolinite est très ordonnée [(DI)IR = 0.85; cf. ci-après, §IV] et apparaît légèrement ferrifère en RPE (§V).

Au <u>coeur de la saprolite</u>, l'habitus des cristallites de kaolinite est superficiellement modifié. Certaines lamelles présentent des *contours lobés* et leurs *bords sont découpés par un réseau de microfissures* (Figure 14 B). Mais surtout, de nombreux cristallites présentent une *surface granuleuse* (granules de 0.2 à 0.8  $\mu$ m; Figure 14 C).



#### FIGURE 14 :

[A] MEB. Kaolinites pseudomorphosant un feldspath à la base du profil E.

[B] MEB. Bords lobés et microfissurés des lamelles d'un cristallite de kaolinite.

[C] MEB. Surface granuleuse d'un cristallite de kaolinite et bords échancrés des lamelles (flèche).

[D] MEB. Assemblage de cristallites de kaolinite aux surfaces très granuleuses et de cristaux d'halloysite.

[E] MEB. Cristallites de kaolinite, automorphes et courbes, dans un microvide situé au sein de l'assemblage précédent.

[F] MEB. Gel continu (ge) entre des cristallites de kaolinite à surface floconneuse.

[G] MEB. Protubérances (P) à la surface des cristallites précédents (K).

[H] MEB. Filonet de gibbsite (Gi) dans une microfissure traversant un feldspath kaolinisé (K) et bordée d'oxy-hydroxydes de fer (O).

900

л; Ц,
A la <u>limite supérieure de la saprolite</u> ou au <u>sein des nodules lithorelictuels</u>, des changements plus importants se manifestent, *les cristallites de kaolinite pouvant être associés à d'autres phases minérales*.

### 2 - Les assemblages kaolinite-halloysite

Vers la <u>partie supérieure de la saprolite</u>, le nombre et la dimension des granules précédents augmentent, masquant ainsi la texture lamellaire des cristallites de kaolinite (Figure 14 D). Simultanément, des cristaux micrométriques allongés, identifiés comme étant des cristaux d'*halloysite*, hérissent les granules et occupent les vides intercristallins.

Par ailleurs, et au niveau de <u>nodules lithorelictuels</u>, de *petits cristallites de kaolinite, automorphes, courbes* et à texture lamellaire nette, ont cristallisé dans quelques microvides situés au sein des assemblages précédents (Figure 14 E), ou les recoupant. La morphologie de ces cristallites est typique de kaolinites bien ordonnées et peu ferrifères, comme le confirment des analyses effectuées en DRX et en spectroscopies IR et RPE, sur des échantillons semblables mais de différentes origines (inédit).

Des analyses qualitatives ponctuelles confirment que toutes ces phases ont une composition de kaolinite.

### 3 - Les assemblages kaolinite-gels

Dans deux échantillons, situés respectivement à la partie supérieure de la saprolite du profil G et au sein d'un nodule lithorelictuel de la base de l'ensemble nodulaire du profil A, des *gels continus* remplissent totalement les espaces entre des cristallites de kaolinite dont la surface a alors un *aspect floconneux* (Figure 14 F) et/ou présente des *protubérances* en grappes (Figure 14 G).

Tous ces produits ont également une *composition de kaolinite* comme l'indiquent les analyses qualitatives effectuées in situ.

### 4 - Les assemblages kaolinite-halloysite-gibbsite

Des cristallisations de gibbsite sont observées, localement, au sein de quelques feldspaths altérés inclus dans des <u>nodules lithorelictuels</u> du profil A. L'assemblage à composition de kaolinite est du type de celui observé à la figure 14 D. La gibbsite ne s'accumule que *dans un réseau de vides fissuraux transverses* bordés d'oxy-hydroxydes de fer (Figure 14 H).



53.

FIGURE 15 : Représentation schématique du profil A (cf. légende Fig.3) et de la distribution verticale des paragénèses. (a) cristallites de kaolinite constitués d'un empilement régulier de plaquettes hexagonales ; (b) cristallites de kaolinite aux faces granuleuses ; (c) Assemblage kaolinite-halloysite ; (d) Assemblage kaolinite-gels ; (e) Assemblage kaolinite-gibbsite.

# C:-CONCLUSIONS: LES SÉQUENCES DE TRANSFORMATIONS IN-SITU DES KAOLINITES

Les conclusions suivantes peuvent être tirées de cette analyse.

(1) L'habitus des cristallites de kaolinite et la nature des assemblages minéraux qui pseudomorphosent les feldspaths varie de bas en haut des profils (représentation synthétique et schématique à la Figure 15).

(2) Les différentes phases minérales constituant ces divers assemblages minéraux ont toujours une distribution ordonnée. Cette distribution et la nature de ces phases nous permettent d'envisager :

- une dissolution partielle (superficielle), croissant de bas en haut des profils, des kaolinites issues de l'altération pseudomorphique des feldspaths (bords lobés et fissuration ; granules, protubérances et produits floconneux de surface),

- trois séquences de transformations in-situ des kaolinites aboutissant, soit à la précipitation de nouvelles kaolinites, soit à la formation de gels, soit à la cristallisation de gibbsite.

(3) En ce qui concerne la première séquence de transformation (kaolinites postérieures à celles issues de l'altération pseudomorphique des feldspaths) :

- l'halloysite tubulaire pourrait constituer une phase intermédiaire entre les deux générations de kaolinite,

- l'habitus des kaolinites de deuxième génération est semblable à celui de kaolinites ordonnées et peu ferrifères d'autres milieux.

Cette séquence de transformation diffère donc fondamentalement de celle (présumée) rappelée en introduction : (a) la première, pour laquelle des figures de dissolution ont été observées à la surface des cristallites de kaolinite, conduit à des kaolinites de plus en plus ordonnées et de moins en moins ferrifères ; (b) au contraire, la seconde, pour laquelle aucune figure de dissolution n'a été mise en évidence, conduirait à des kaolinites de plus en plus désordonnées et ferrifères. En outre, ces séquences de transformation diffèrent par les habitus cristallins des phases associées.

Ces variations structurales et texturales étant définies, à différents niveaux d'organisation, notre objectif est maintenant d'examiner plusieurs paramètres cristallochimiques caractérisant les paragénèses à kaolinite et à oxy-hydroxydes de fer. Il s'agira, tout particulièrement, d'analyser les variations relatives de ces paramètres le long des profils d'altération et de les comparer aux variations structurales et texturales.

Nous débuterons cette analyse par des investigations à l'échelle du réseau cristallin des kaolinites.

# IV - LES VARIATIONS RELATIVES DES CARACTÉRISTIQUES STRUCTURALES DES KAOLINITES

# A - INTRODUCTION : LES CARACTÉRISTIQUES STRUCTURALES ÉTUDIÉES

### 1 - Les paramètres mesurés (cf. Annnexe 2)

L'ordre cristallin des kaolinites provenant des différents matériaux ordonnés le long des profils d'altération A et B a été évalué selon 3 procédures (Boudeulle et Muller, 1987; An.2) :

(1) une estimation de l'épaisseur des domaines cohérents par une mesure de la largeur à mi-hauteur (WWH) de la réflexion (001) des diagrammes de RX

(2) un *indice de désordre défini en DRX* [(DI)  $\chi_R$ ] et égal au rapport des surfaces des réflexions correspondant à d  $\approx 4.45$  Å (110-020) et d  $\approx 7.1$  Å (001). Cet indice décrit d'abord la taille des domaines cristallins cohérents dans deux directions morphologiques caractéristiques. En outre, il permet d'intégrer les principaux types de défauts reconnus dans les kaolinites suivant les deux principales directions du réseau cristallin (An.2). Il représente l'état cristallin des particules de kaolinite (paramètres hérités de la nucléation, des conditions de croissance cristalline et d'évolutions postérieures) et croît lorsque la taille diminue et le désordre cristallin augmente. Il s'agit d'un indice qui ne présente de signification que dans le cas de comparaisons de matériaux et non dans l'absolu.

(3) Un indice de désordre défini en spectrométrie infra-rouge  $[(DI)_{IR}]$  et égal au rapport des intensités des bandes de vibrations des OH à 3649 et 3669 cm<sup>-1</sup>. Cet indice croît avec la cohésion interlamellaire, et donc, lorsque le désordre cristallin augmente.

Par ailleurs, et pour ces mêmes matériaux, le *rapport des intensités des réflexions* (001) et (002) a été mesuré. L'intensité de la réflexion (001) est fonction d'un facteur de structure qui dépend de la position des atomes dans la maille et de leur nature (An.2). Le rapport I(001)/I(002) est donc directement lié à toute modification de l'arrangement des atomes, et, particulièrement, aux lacunes et aux substitutions (essentiellement Al/Fe). Ce rapport peut ainsi être considéré comme une caractéristique structurale originelle et intrinsèque des particules de kaolinite.

### 2 - Les relations générales entre ces paramètres

Les corrélations binaires et linéaires entre les 3 premiers paramètres ont été étudiées pour 45 échantillons (24 échantillons du profil A et 21 échantillons du profil B). Les coefficients de corrélation sont les suivants :



FIGURE 16 : Variations de l'indice de désordre  $(DI)_{IR}$  en fonction de la profondeur et de la nature des matériaux dans les profils A (a) et B (b). Cf. identification des symboles à la Figure 6.



FIGURE 17 : Variations du rapport I(001)/I(002) en fonction de la profondeur et de la nature des matériaux dans les profils A (a) et B (b). Cf. identification des symboles à la Figure 6.

76

	Profil A	Profil B
(DI) <sub>IR</sub> /(DI) <sub>XR</sub>	0.82	0.95
(DI) <sub>IR</sub> /WHH	0.68	0.86
(DI) <sub>XR</sub> /WHH	0.84	0.87

Il peut être considéré, compte tenu du fait qu'il s'agit (1) de résultats moyens obtenus sur des populations et (2) de certaines imprécisions liées à la fois à la nature des matériaux analysés et aux techniques utilisées, que *ces paramètres cristallins sont corrélés*. Le degré de désordre cristallin des kaolinites appartenant à diverses populations sera donc par la suite uniquement appréhendé par l'indice de désordre défini en spectrométrie IR [(DI)IR], qui peut être déterminé le plus aisément et avec de très faibles quantités de poudres (microprélèvements).

Par contre les trois paramètres WWH,  $(DI)_{XR}$  et  $(DI)_{IR}$  ne sont pas corrélés au paramètre I(001)/I(002).

# **B-LES VARIATIONS RELATIVES DES CARACTÉRISTIQUES STRUCTURALES DE LA KAOLINITE LE LONG DES PROFILS D'ALTÉRATION**

### 1 - Les variations relatives de l'indice de désordre (DI)IR

La Figure 16 présente les variations de (DI)<sub>IR</sub> en fonction de la nature des matériaux et de la profondeur dans les profils A et B. Deux grandes tendances sont observées : (1) à l'échelle du profil, *le désordre cristallin croît de la base des profils* (saprolite) à *leur sommet* (ensemble argileux meuble), exception faite de la zone affectée par l'accumulation de matières organiques ; (2) à chaque niveau des profils *le désordre cristallin croît des matériaux à caractères texturaux hérités de la roche* (saprolite, nodules lithorelictuels) *aux matériaux* (indurés ou non), *rouges* (hématite) *et à texture de sol, puis aux matériaux non indurés* (meubles) *jaunes* (à goethite).

Des tendances similaires ont été observées pour les paramètres WHH et  $(DI)_{XR}$ , (An.2, Fig. 3 et 4). En ce qui concerne  $(DI)_{IR}$ , ces tendances générales ont été confirmées dans chacun des 7 profils analysés (profils A à G).

### 2 - Les variations relatives du rapport I(001) / I(002)

Les variations du rapport I(001)/I(002), en fonction de la nature des matériaux et de la profondeur dans les profils A et B, sont présentées à la Figure 17. Cette figure se distingue de la précédente par 2 particularités : (1) Les kaolinites des différents matériaux d'un même niveau apparaissent nettement moins différenciées, et (2) les kaolinites semblent se regrouper par grands ensembles correspondant plus ou moins aux grands ensembles structuraux (I, II, III).

77



**FIGURE 18** : MET. [A] Cristallites de kaolinite de la saprolite. [B] Assemblage de cristallites de kaolinite et oxy-hydroxydes de fer dans un matériau non induré ; Go = goethite, He = hématite.

# C - LES VARIATIONS ASSOCIÉES DE LA MORPHOLOGIE DES PARTICULES

Une analyse systématique de la taille et de la forme des particules de kaolinite provenant des divers matériaux analysés en DRX a été effectuée au MET. Cette analyse a mis en évidence une évolution des caractères morphologiques parallèle à celle du désordre cristallin : les particules les plus grossières (plusieurs  $\mu$ m), parfaitement hexagonales (bords droits, angles saillants) (Figure 18A) prédominent à la base des profils et/ou dans les matériaux à caractères texturaux hérités du gneiss (saprolite, nodules lithorelictuels) ; les particules les plus petites (quelques centaines d'Å) aux contours plus arrondis (Figure 18B), prédominent à la partie supérieure des profils et/ou dans les matériaux argileux non indurés les plus jaunes.

# D - CONCLUSIONS : COMPARAISON DES VARIATIONS RELATIVES DES CARACTÉRISTIQUES STRUCTURALES DES KAOLINITES ET DES CARACTÉRISTIQUES STRUCTURALES ET TEXTURALES DES PROFILS D'ALTÉRATION

Les mesures des différents paramètres permettant d'apprécier les variations relatives des caractéristiques structurales des kaolinites le long des profils d'altération nous fournissent deux nouvelles informations, apparemment contradictoires. Il convient de les situer par rapport aux enseignements précédents relatifs aux structures et aux textures.

(1) Les variations des indices de désordre cristallin des kaolinites sont progressives et parallèles aux changements graduels de texture : le désordre croît en même temps qu'augmente l'isotropie des matériaux du bas vers le haut des profils, des matériaux à caractères texturaux hérités de la roche, et/ou les plus rouges, aux matériaux jaunes, non indurés et argileux. L'analyse au MET des variations de la taille et de la morphologie des particules de kaolinite renforce l'idée d'un couplage entre les caractères texturaux des matériaux et l'ordre cristallin des kaolinites.

(2) Par contre, les variations du rapport I(001)/I(002) paraissent révéler l'existence de grands ensembles (différenciés) de kaolinites, dont les limites coincident avec celles des grands ensembles structuraux.

Les variations relatives de ces *paramètres structuraux* des kaolinites étant définies, nous aborderons maintenant, et à un niveau d'organisation inférieur, le problème des *substitutions isomorphiques* dans le réseau de la kaolinite, et nous étudierons leurs variations relatives aux échelles des ensembles et des profils d'altération.

а



.

, ,

# V-LES VARIATIONS RELATIVES DES CONCENTRATIONS EN ÉLÉMENTS SUBSTITUÉS DANS LE RÉSEAU DES KAOLINITES

# A - INTRODUCTION : LES SUBSTITUTIONS ÉTUDIÉES

Comme dans toutes les kaolinites naturelles, plusieurs cations peuvent se substituer à l'aluminium dans la couche octaédrique des feuillets des kaolinite étudiées. Nous avons analysé les substitutions en fer trivalent et en manganèse divalent.

<u>L'ion Fe<sup>3+,</sup></u> paramagnétique, est aisément détecté en résonance paramagnétique électronique (RPE). Il donne lieu à des résonances, caractérisées par un facteur "g" lié aux paramètres expérimentaux (An.3, méthodes). La forme et la position des signaux correspondants du spectre RPE sont fonction de la symétrie du site de substitution et de la fréquence utilisée (Bande X = 9,27 GHz : bande Q = 35,98 GHz).

<u>L'ion Mn<sup>2+</sup></u> est, comme l'ion Fe<sup>3+</sup>, paramagnétique en RPE. Mais son spectre est rarement résolu en bande X. Il l'est par contre en bande Q : 6 raies hyperfines apparaissent entre 11100 et 12700 G (spectre centré à g = 2.003; An. 4, § III-2).

# B - ÉVALUATION DES DEGRÉS DE SUBSTITUTION (Annexes 3 et 4)

### 1 - Les substitutions en fer trivalent

La surface des signaux RPE, estimée suivant la procédure Mesdagh et al. (1980; An.3; Fig. 5), est proportionnelle à la concentration en ions paramagnétiques. Trois paramètres caractérisant les kaolinites des différents matériaux des profils A à G du point de vue de leur substitution en fer ont ainsi été mesurés (An.3, § IV).

(1) S(I) est la surface (en unités arbitraires: u.a.) du signal isotrope, centré à g = 4.2 en bande X, et correspondant à du *fer trivalent localisé dans un site distordu* (centre I).

(2) S(II) est la surface (u.a.) du signal anisotrope dont les valeurs de g sont  $g_z = 4.9$ ,

 $g_y = 3.7$ ,  $g_x = 3.8$ , également obtenu en bande X, et correspondant à du *fer trivalent localisé dans un site moins distordu* (centre II).

(3) S(Q) est la surface (u.a.) du signal principal situé entre 5850 et 6100 G sur les spectres obtenus en bande Q. Cette région correspond à la région 1000-2000 G de la bande X, où sont enregistrées les résonances dues aux centres I et II.

### 2 - Les substitutions en manganèse divalent

Une appréciation des substitutions en ion  $Mn^{2+}$  peut être fondée sur une mesure de l'*intensité* (I, en unités arbitraires: u.a.) *de la raie la mieux résolue du spectre de cet ion* (à 1175G, g=2.038).

Mais les résonances liées au manganèse divalent peuvent être dues à des ions  $Mn^{2+}$ en substitution dans le réseau de muscovites présentes comme impuretés. Aussi, 28 échantillons provenant de saprolites, nodules lithorelictuels et nodules argilomorphes ont été étudiés plus en détail : le rapport des teneurs en kaolinite et muscovite a été évalué par le rapport des intensités de pics (001) en DRX [K/M = intensité du pic (001) de la kaolinite/intensité du pic (001) de la muscovite]. Une comparaison des variations de I en fonction du rapport K/M permet alors d'estimer la répartition de l'ion  $Mn^{2+}$  entre les 2 phyllosilicates ainsi que de suivre les variations des concentrations de cet ion dans les kaolinites des différents matériaux.

# C-LES VARIATIONS RELATIVES DES CONCENTRATIONS EN FER SUBSTITUÉ, ET LEURS RELATIONS AVEC LES VARIATIONS TEXTURALES ET CELLES DE L'ORDRE CRISTALLIN DES KAOLINITES

# 1 - Les variations relatives des paramètres S(I) et S(II) le long des profils d'altération

La Figure 19A présente les <u>variations de S(I)</u> en fonction de la nature des matériaux et de la profondeur dans les profils A et B. Deux grandes tendances sont observées : (1) à l'échelle du profil, S(I) croît de la base des profils (saprolite) à leur sommet (ensemble meuble supérieur), exception faite de la zone affectée par l'accumulation de matières organiques, et (2) à chaque niveau des profils, S(I) croît des matériaux à caractères texturaux hérités de la roche (saprolite ou nodules lithorelictuels) aux matériaux (indurés ou non), rouges (à hématite) et à texture de sol, puis aux matériaux meubles et jaunes (à goethite).

La Figure 19 B présente parallèlement les <u>variations de S(II)</u> pour les mêmes matériaux des profils A et B. Ces diagrammes diffèrent notablement des précédents. En effet, dans les deux profils examinés *les valeurs de S(II) décroissent significativement de la base de la saprolite à son sommet, puis restent proches les unes des autres dans les ensembles nodulaire et argileux meuble.* Si les valeurs de S(II) sont toutes proches de 500 (u.a.) dans ces derniers ensembles, on note cependant (1) que *ces valeurs sont toujours les plus faibles pour les kaolinites des nodules lithorelictuels*, et (2) qu'à chaque niveau des profils, leur accroissement, bien que faible, est plus ou moins parallèle à celui de S(I).

Ces tendances générales concernant les paramètres S(I) et S(II) sont confirmées dans chacun des 7 profils analysés (profils A à H ; An.3, Fig. 11).



FIGURE 19 : Variations des paramètres S(I) [A] et S(II) [B] en fonction de la profondeur et de la nature des matériaux dans les profils A (a) et B (b). Cf. identification des symboles à la Figure 6.

# 2 - Les variations relatives des paramètres S(I) et S(II) en fonction de la texture des matériaux

Une centaine d'échantillons environ ont été sélectionnés afin de comparer les variations relatives de S(I) et S(II), donc les concentrations relatives en Fe<sup>3+</sup> dans les sites I et II du réseau des kaolinites, dans les 4 principaux types structuraux et texturaux de matériaux : (1) saprolite (prélevée à différentes profondeurs), (2) nodules ferrugineux lithorelictuels, (3) nodules ferrugineux argilomorphes, et (4) matériaux non indurés argileux jaunes.

Sur la Figure 20, *trois tendances* peuvent être constatées aux transitions d'un ensemble à l'autre ou d'un matériau à l'autre.

(1) La transition de la saprolite aux nodules lithorelictuels correspond uniquement à une diminution continue des valeurs de S(II), les valeurs de S(I) restant très faibles, alors que les textures des matériaux prélevés ne présentent pas de modifications fondamentales. En outre, et tous matériaux confondus, les valeurs de S(II) les plus élevées correspondent toujours à des échantillons prélevés à la base des profils, et les valeurs les plus faibles aux nodules lithorelictuels.

(2) Au sein de l'ensemble nodulaire, le passage des nodules lithorelictuels aux nodules argilomorphes (comme celui des nodules lithorelictuels aux matériaux non indurés rouges), correspond à un accroissement simultané des valeurs de S(I) et S(II).

(3) Au passage des matériaux à texture de sol (nodules argilomorphes mais aussi matériaux non indurés argileux) de l'ensemble nodulaire à ceux de l'ensemble argileux meuble, correspond uniquement un accroissement des valeurs de S(I).

### **3** - La différenciation des matériaux par le paramètre S(Q)

La Figure 21 représente les variations relatives du paramètre S(Q) (surface du signal situé entre 5700 et 6100 G en bande Q ; An.3, Fig. 4) et les paramètres S(I) et S(II) pour les différents types de matériaux analysés (provenant essentiellement des profils A et B).

Une assez bonne relation apparaît entre S(Q) et S(II) (Figure 21B) particulièrement pour les matériaux à caractères texturaux hérités de la roche (saprolite, nodules lithorelictuels). En outre ce diagramme corrobore la différenciation en 3 groupes de matériaux précédemment observée pour S(II) (Figure 20) : les valeurs de S(Q) sont les plus faibles pour les nodules lithorelictuels, sont intermédiaires pour tous les matériaux à texture de sol (nodules argilomorphes, matériaux non indurés argileux), et sont les plus fortes et croissent en fonction de la profondeur pour les échantillons provenant de la saprolite.

Au contraire, une relation est difficilement établie entre S(Q) et S(I) sur la Figure 21A.



**FIGURE 20**: Variations relatives de S(I) et S(II) dans la saprolite  $(\Box)$ , des nodules lithorelictuels ( $\blacksquare$ ), des nodules argilomorphes ( $\bullet$ ) et des matériaux non indurés, argileux et jaunes ( $\preccurlyeq$ ).



FIGURE 21 : Variations relatives [A] de S(Q) et S(I) et [B] de S(Q) et S(II). Cf. identification des symboles à la Fig. 6.

85

# 4 - Les relations entre les variations relatives des paramètres S(I) et S(II) et celles de l'indice de désordre cristallin des kaolinites

Une comparaison des diagrammes de la Figure 19A avec ceux de la Figure 16 montre que les distributions relatives des valeurs de S(I) en fonction de la nature des matériaux et de la profondeur sont similaires à celles observées pour (DI)<sub>IR</sub>. Une assez bonne corrélation ( $r^2 = 0.87$ ) a d'ailleurs été trouvée entre les valeurs de S(I) et (DI)<sub>IR</sub>, déterminées pour 120 échantillons provenant des 7 profils examinés (Figure 20). La Figure 22 met en outre bien en évidence que ces deux paramètres augmentent simultanément de la saprolite basale aux matériaux de l'ensemble argileux meuble supérieur.

Par contre, et bien qu'à différents niveaux des profils, et particulièrement dans l'ensemble nodulaire, les valeurs de S(II) varient dans le même sens que celles de S(I), le paramètre S(II) n'est que très faiblement corrélé à l'indice de désordre  $(DI)_{IR}$ .

# **D-LES VARIATIONS RELATIVES DES CONCENTRATIONS EN MANGANÉSE SUBSTITUÉ**

Le spectre, en bande Q, de l'ion  $Mn^{2+}$  a été examiné pour 60 échantillons de kaolinite représentatifs des différents matériaux analysés. Les résonances liées à l'ion  $Mn^{2+}$  sont toujours apparues les plus intenses pour les kaolinites des nodules ferrugineux (Figure 23A), et particulièrement ceux situés dans la moitié inférieure de l'ensemble nodulaire.

Par ailleurs, la Figure 23B, représente les variations relatives de l'intensité (I, u.a.), de la raie la mieux résolue du spectre de l'ion  $Mn^{2+}$ , en fonction du rapport K/M. Cette Figure montre : (1) que le rapport K/M est inférieur à 1 et que les valeurs de I se situent entre O.1 et 0.4 dans la saprolite, tandis que (2) les valeurs du rapport K/M sont comprises entre 1 et 5, et celles de I entre 0.2 et 2 dans les nodules ferrugineux. Il peut être déduit de cette analyse : (1) qu'une partie des ions  $Mn^{2+}$  est située dans le réseau des kaolinites, et (2) que les kaolinites des nodules ferrugineux sont les plus substituées en manganèse divalent.

# E - CONCLUSIONS : COMPARAISON DES VARIATIONS RELATIVES DES CONCENTRATIONS EN ÉLÉMENTS SUBSTITUÉS ET DES VARIATIONS STRUCTURALES ET TEXTURALES

Les variations ordonnées des paramètres S(I), S(II), S(Q), et I( $Mn^{2+}$ ), mesurés le long des profils d'altération, traduisent des variations également ordonnées des concentrations et de la localisation du Fe<sup>3+</sup> dans deux sites distincts du réseau de la kaolinite. Ces variations peuvent être considérées, comme celles concernant l'ordre cristallin des mêmes kaolinites, relativement aux variations structurales et texturales qui caractérisent les profils d'altération. Trois importantes conclusions apparaissent alors :



FIGURE 22 : Corrélation entre S(I) et (DI)<sub>IR</sub> ( $r^2 = 0.87$ ). Cf. identification des symboles à la Figure 6.



FIGURE 23 : [A] Spectres en bande Q dans la région 5100-13500 G. a = saprolite ; b = nodule lithorelictuel ; c = nodule argilomorphe ; d = matériau non induré, argileux et jaune. [B] Relation entre K/M [= I(001) kaolinite/I(001) muscovite] et I (intensité de la raie à 11175 G du spectre de Mn<sup>2+</sup> en bande Q, u.a.).

(1) les variations du paramètre S(I) sont progressives et parallèles aux variations également progressives des textures et de l'indice de désordre des kaolinites : les concentrations en Fe<sup>3+</sup> en site I du réseau des kaolinites croissent en même temps qu'augmentent l'isotropie des matériaux et le désordre cristallin des kaolinites, du bas vers le haut des profils, et des matériaux à caractères texturaux hérités de la roche, et/ou les plus rouges, aux matériaux jaunes, non indurés et argileux.

(2) Les variations des paramètres S(II) et S(Q) sont également progressives, de bas en haut des profils et relativement ordonnées (bien que faibles) d'un matériau à l'autre, à une même profondeur. Cependant les valeurs extrêmes de ces paramètres et leurs variations les plus importantes sont notées entre la saprolite et les nodules lithorelictuels c'est-à-dire pour des matériaux présentant des textures très voisines et dont les kaolinites sont caractérisées par ailleurs par un ordre cristallin et des substitutions en fer en site I équivalents. Par contre, ces paramètres ont des valeurs moyennes et relativement peu fluctuantes pour tous les matériaux à texture de sol. A l'échelle des profils, les valeurs de S(II) et S(Q) appparaissent ainsi les plus fortes dans la saprolite, les plus faibles dans l'ensemble nodulaire et moyennes dans l'ensemble meuble. Les variations des valeurs de S(II) et S(Q) semblent donc, comme celles du rapport I(001)/I(002), être en relation avec les grands changements structuraux.

(3) Les variations de  $I(Mn^{2+})$  sont également liées à des changements structuraux importants (liés à la nodulation ferrugineuse).

#### En résumé:

(1) les substitutions en fer en site I du réseau des kaolinites, varient progressivement et d'une manière ordonnée, du bas vers le haut des profils, comme les textures et l'ordre cristallin de ces kaolinites;

(2) au contraire, les substitutions en fer en site II du réseau des kaolinites, ainsi que les substitutions en manganèse divalent, différencient nettement l'ensemble nodulaire des deux ensembles non ferrugineux, sous et sus-jacents.

L'ion Mn<sup>2+</sup> peut faciliter la création de *défauts électroniques* dans les kaolinites. Ces "centres à défaut" sont également paramagnétiques. Nous étudierons donc maintenant, et par la même méthode (RPE), les variations relatives des concentrations en centres à défaut dans le réseau des kaolinites. .

.

. .

# VI-LES VARIATIONS RELATIVES DES CONCENTRATIONS EN CENTRES A DÉFAUT DANS LE RÉSEAU DES KAOLINITES

# A - INTRODUCTION : EVALUATION DES CONCENTRATIONS EN CENTRES A DEFAUT (Annexe 4)

Comme toutes les kaolinites naturelles, les kaolinites des matériaux latéritiques analysés présentent des *centres à défaut stables* (centres à trou), qui, à l'instar des ions Fe<sup>3+</sup> et Mn<sup>2+</sup>, sont *paramagnétiques*. En RPE ces centres donnent lieu, à champ magnétique élevé (3200-3400 G en bande X, région g = 2.) et à température ambiante, à un *signal anisotrope principal* (Figure 24). Ce signal est caractéristique d'un centre à symétrie axiale pour lequel correspondent 2 valeurs de g : g<sub>II</sub> = 2.049 et g<sub>L</sub> = 2.007.

L'intensité des 2 composantes  $g_{II}$  et  $g_{I}$  variant toujours dans le même sens (Figure 24) et la composante  $g_{II}$  des kaolinites des matériaux non indurés étant généralement mal résolue, il sera considéré en première approximation que la surface de la composante  $g_{II}[S(A)]$  pour centre A ; cf. An.4] est proportionnelle à l'aire du signal total. Le paramètre S(A) a été calculé (en unités arbitraires: u.a.) selon la procédure utilisée pour le calcul de S(I) et S(II) (cf. précédemment).

# B - LES VARIATIONS RELATIVES DES CONCENTRATIONS EN CENTRES A DÉFAUT, ET LEURS RELATIONS AVEC LES AUTRES PARAMÈTRES DIFFÉRENCIANT LES MATÉRIAUX

### **1** - Les variations relatives du paramètre S(A) le long des profils d'altération

La Figure 25 présente parallèlement les variations de S(A) et celles des teneurs en fer total (exprimées en % de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) en fonction de la nature des matériaux et de la profondeur dans le profil A. *Deux grands groupes de matériaux apparaissent clairement différenciés* : (1) les <u>matériaux non indurés</u> (saprolite, matériaux non indurés argileux) caractérisés à la fois par de faibles teneurs en fer total (7-14 % de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et de faibles valeurs de S(A) (5 à 15 u.a.), et (2) les <u>matériaux indurés</u> (nodules ferrugineux lithorelictuels et argilomorphes) caractérisés par des teneurs élevées en fer total (30 à 50 % de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et des valeurs élevées de S(A) (20 à 30 u.a.).

Cette séparation des matériaux en deux groupes en fonction des teneurs en fer total (et donc du degré d'induration) est confirmée pour la très grande majorité des matériaux de chacun des 7 profils examinés (profils A à G; An.4, Fig. 10 à 12). Quelques exceptions concernent deux variétés de nodules argilomorphes, les nodules sphériques de petite taille



FIGURE 24 : Spectres en bande X dans la région 3200-3400 G (g = 2) ; a = kaolinite d'un matériau non induré, argileux et jaune ; b = kaolinite d'un nodule argilomorphe.

١

.

situés aux limites de l'ensemble nodulaire et les cortex ferrugineux (cf. 1ère partie, § 3-B-5) pour lesquels les valeurs de S(A) sont identiques à celles des matériaux non indurés limitrophes (An.4, Fig.11).

# 2 - Les variations relatives du paramètre S(A) en fonction de la texture des matériaux

Il a été vu précédemment (§II) que les principales variations texturales sont observées aux limites entre les matériaux ayant conservé les (ou des) caractères texturaux du gneiss (saprolite, nodules lithorelictuels) et les matériaux à texture de sol (nodules argilomorphes, matériaux non indurés argileux). Les variatons de S(A), à la transition entre ces 2 grands types de matériaux sont été examinées à différents niveaux des profils. Sur la Figure 25 trois couples de matériaux sont ainsi considérés : (1) un nodule lithorelictuel (A) et le matériau argileux non induré emballant (B), (2) le coeur lithorelictuel d'un nodule complexe (C) et sa périphérie à texture de sol (D), et (3) un volume isolé de saprolite (E) et le matériau argileux non induré périphérique (F). Alors que les variations texturales sont de même nature de A, C et E respectivement à B, D et F (cf. photos de la Figure 25), les valeurs de S(A) décroissent de A à B, mais augmentent significativement de C à D, et très faiblement de E à F. Ces tendances sont confirmées dans la plupart des couples identiques de matériaux examinés à différents niveaux de plusieurs profils. Alors que les variations des valeurs de S(A) suivent plus ou moins celles des teneurs en fer total des matériaux (cf. variations relatives de ces teneurs sur la même figure), ces variations ne sont pas liées aux changements de texture.

# **3** - Les relations entre les variations relatives du paramètre S(A) et celles des autres paramètres différenciant les matériaux

La Figure 26 présente les variations relatives du paramètre S(A) en fonction des teneurs en fer total de 225 échantillons bruts. Deux observations principales peuvent être faites : (1) pour la grande majorité des échantillons, le paramètre S(A) augmente progressivement avec les teneurs en fer total (cf. analyse des exceptions dans An.4), et (2) cette relation ne dépend pas de la nature des oxy-hydroxydes de fer associés aux kaolinites (hématite ou goethite).

Inversement, aucune relation n'a été trouvée entre S(A) et les indices de désordre des kaolinites  $[(DI)_{IR}, (DI)_{XR}]$  ou les concentrations en fer substitué dans leur réseau [S(I), S(II)].

# C - L'ORIGINE POSSIBLE DES CENTRES A DÉFAUT ET LES IMPLICATIONS PÉTROLOGIQUES (Annexe 4)

Ces centres à défaut ("trous piègés") peuvent être reproduits expérimentalement en soumettant les kaolinites à des irradiations X. Dans le milieu naturel, ces centres sont très probablement des dégâts d'irradiation provoqués par des radio-éléments adsorbés à la surface des précurseurs mal organisés de l'hématite ou de la goethite (Muller et Calas, An. 4, §IV-3 et 4). Ces radionucléides, et notamment l'uranium et ses produits de désintégration, seraient adsorbés dès leur libération par l'altération des minéraux parentaux, puis désorbés lors de la



FIGURE 25 : Variations de S(A) et des teneurs en fer total (% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) en fonction de la profondeur et de la nature des matériaux. Cf. identification des symboles à Figure 6 et légende des photos dans le texte.



FIGURE 26 : Variations de S(A) en fonction des teneurs en fer total de 225 échantillons bruts. Cf. identification des symboles à l'Annexe 4, Figure 13.

cristallisation des oxy-hydroxydes de fer ; mais les centres à défaut, stables, subsisteraient comme marqueurs de ces irradiations passées.

Une précipitation de fer, au sein d'une matrice argilo-ferrugineuse, et résultant d'une dissolution d'oxy-hydroxydes de fer puis d'un transfert de fer, ne s'accompagnerait pas d'une formation de centres à défaut au sein des kaolinites. En effet, les radionucléides, lixiviés dès les premières cristallisations d'oxy-hydroxydes, sont absents des milieux de départ et d'accumulation de ce fer. Cela pourrait expliquer les faibles concentrations en centres à défaut au sein des kaolinites de certains nodules issus d'une redistribution de fer.

## D - CONCLUSIONS : COMPARAISON DES VARIATIONS RELATIVES DES CONCENTRATIONS EN CENTRES A DÉFAUT ET DES VARIATIONS STRUCTURALES ET TEXTURALES

Les variations du paramètre S(A), donc celles des concentrations en centres à défauts dans les kaolinites, peuvent être considérées, comme celles des paramètres précédemment analysés, relativement aux variations structurales et texturales qui caractérisent les profils d'altération. Deux importantes conclusions apparaissent alors:

(1) Les variations du paramètre S(A) sont indépendantes des variations texturales, et de celles, parallèles, des autres caractéristiques intrinsèques des kaolinites (ordre cristallin, substitutions en fer en site I, §IV et V).

(2) Par contre, il existe une nette relation entre les variations du paramètre S(A) et les teneurs en fer des matériaux. Les teneurs en fer substitué dans le réseau des kaolinites n'excédant pas 3 % (Mestdagh et al., 1980), il peut être considéré que les concentrations en centres à défauts au sein des kaolinites sont, dans la majorité des cas, étroitement liées aux quantités d'oxy-hydroxydes de fer associées à ces kaolinites. Ces concentrations sont ainsi les plus fortes dans les kaolinites des nodules ferrugineux. Les variations des valeurs de S(A) semblent donc, comme celles du rapport I(001)/I(002) et des paramètres S(II), S(Q), et I, être en relation avec les grandes variations structurales : Les concentrations en centres à défaut dans le réseau des kaolinites différencient nettement l'ensemble nodulaire des deux ensembles non ferrugineux, sous et sus-jacents.

Rappelons que les kaolinites des nodules sont les plus substituées en ion  $Mn^{2+}$  (§V-D). Cet ion ("précentre"; Cuttler, 1980), qui *pourrait faciliter la création de ces centres à défaut* (défauts électroniques positifs), *pourrait également garantir leur stabilité* (compensation de charges).

# VII - LES PARAGÉNÈSES A OXY-HYDROXYDES DE FER

Les variations des *teneurs en fer total* et de la *nature des oxy-hydroxydes de fer* (goethite et hématite), en fonction de la texture des matériaux et de la profondeur, ont été analysées précédemment (Figures 6 et 7). Nous aborderons donc cette étude par celle des caractéristiques cristallochimiques des goethites et des hématites.

# A - LES CARACTÉRISTIQUES CRISTALLOCHIMIQUES DES GOETHITES ET DES HÉMATITES (Annexe 6)

Deux caractéristiques cristallochimiques des oxy-hydroxydes de fer ont été analysées: d'une part les *substitutions en aluminium des goethites et des hématites*, d'autre part *l'ordre cristallin des hématites*.

# **1** - Evaluation des degrés de substitution en aluminium des goethites et des hématites

#### a - Les goethites

La Figure 27 présente les variations des taux de substitution en aluminium des goethites (exprimées en moles % d'AlOOH) en fonction de la nature des matériaux et de la profondeur dans les profils A et B (cf. An. 6, § II, pour le mode de détermination de ces taux). Deux enseignements principaux peuvent être tirés de cette figure :

- 1

(1) A l'échelle du profil les variations des taux de substitution suivent une courbe en double "S" : les substitutions en aluminium des goethites augmentent de la base des profils (10-15% de moles d'AlOOH) à la partie supérieure de la saprolite, ou à la base de l'ensemble nodulaire (20-25%, horizon II', Figure 3) ; elles diminuent vers le coeur de l'ensemble nodulaire (15-20%) et augmentent à nouveau vers la partie supérieure de cet ensemble (20-33%) ; elles diminuent enfin vers la partie supérieure des profils (15-20%). Ces variations sont les plus marquées pour les profils du type B (Figure 27B), où les différents ensembles sont à la fois bien développés et les plus contrastés.

(2) Ces variations verticales affectent tous les matériaux.

#### **b** - Les hématites

L'analyse des taux de substitution en aluminium des hématites (cf. méthodes An. 6, § II et résultats An. 6, Tableau 3) montre :

(1) que les taux de substitution de l'hématite sont relativement faibles (en majorité < 5% de mole d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, moyenne 4%),



FIGURE 27 : Variations des taux de substitution en aluminium (moles % d'AlOOH) de la goethite en fonction de la profondeur et de la nature des matériaux. a = profil A; b = profil B. Cf. identification des symboles à la Figure 6.

(2) que ces taux ne présentent pas de variations ordonnées, ni en fonction de la profondeur pour un même matériau, ni en fonction du matériau à un même niveau des profils.

### 2 - Evaluation de l'ordre cristallin des hématites

Si l'hématite des différents matériaux ne se distingue pas par ses degrés de substitution, l'hématite des nodules indurés se différencie par contre *structuralement* de celle des matériaux non indurés rouges qui les emballent. On constate en effet:

(1) que dans les <u>nodules</u>, l'intensité de la raie (110) de l'hématite est environ égale aux 2/3 de celle de la raie (104) et que les largeurs à mi-hauteur de ces deux raies sont sensiblement égales.

(2) que dans les <u>matériaux non indurés rouges</u>, la raie (104) devient inférieure à la raie (110), et s'élargit (Figure 7 et Muller et Bocquier, 1987, An. 9, Fig. 5).

Selon Périnet et Lafont (1972) l'hématite des nodules peut être considérée comme "normale" (c'est-à-dire proche d'une hématite de référence ordonnée) alors que l'hématite des matériaux non indurés rouges est une hématite "désordonnée".

## B-LES VARIATIONS DES CONCENTRATIONS EN GOETHITES ET HÉMATITES LE LONG DES PROFILS D'ALTÉRATION

Une analyse comparative des résultats relatifs aux *teneurs*, à la *nature* et aux *substitutions en aluminium* des oxy-hydroxydes conduit à identifier *cinq grands niveaux de concentration d'oxy-hydroxydes de fer* superposés dans les profils d'altération (Figure 28). Du bas vers le haut des profils dominent successivement (et schématiquement):

(1) une faible concentration d'*hématite peu alumineuse*, associée à une goethite peu alumineuse (saprolite de la base des profils),

(2) une faible concentration de goethite très alumineuse, associée à une hématite peu alumineuse (horizon II'),

(3) une forte concentration d'*hématite peu alumineuse*, associée à une goethite peu alumineuse (ensemble nodulaire),

(4) une faible concentration de *goethite très alumineuse*, associée à une hématite peu alumineuse (partie inférieure de l'ensemble meuble),

(5) une faible concentration de *goethite moyennement alumineuse* (partie supérieure de l'ensemble meuble).

## C - LES VARIATIONS DES MODES D'ACCUMULATION DES OXY-HYDROXYDES DE FER SUIVANT LE TYPE DE MATÉRIAU

L'analyse pétrologique effectuée à l'échelle des assemblages minéraux, et particulièrement l'analyse de la distribution des oxy-hydroxydes de fer par rapport à la



FIGURE 28 : Représentation synthétique et schématique des variations de la nature, des quantités relatives et des taux de substitution en aluminium des oxy-hydroxydes de fer le long des profils d'altération.

kaolinite et aux minéraux parentaux reliques, permet, dans un certain nombre de cas, de définir le mode d'accumulation de ces oxy-hydroxydes.

### 1 - Les oxy-hydroxydes de fer de la saprolite

Nous avons vu que les oxy-hydroxydes de fer de la saprolite avaient précipité approximativement dans les limites des minéraux parentaux ferrifères : une goethite alumineuse réalise une pseudomorphose des grenats par cloisonnement (Figure 9B), et l'hématite issue de l'altération pseudomorphique des biotites s'accumule essentiellement à la périphérie des kaolinites immédiatement voisines (Figure 9A). Les transferts intercristallins apparaissent corrélativement limités. La distribution des oxy-hydroxydes de fer reflète ainsi fidèlement celle de minéraux parentaux ferrifères : l'accumulation des oxy-hydroxydes de fer dans la saprolite est essentiellement une accumulation "relative" (D'Hoore, 1954).

### 2 - Les oxy-hydroxydes de fer des nodules

Plusieurs types de nodules ont été identifiés : Des nodules lithorelictuels et des nodules argilomorphes, ces derniers pouvant se présenter sous forme de nodules subarrondis, nodules sphériques et de cortex ferrugineux (cf. §I-B-1 et 5). L'analyse pétrologique de ces nodules fournit, à l'échelle des matrices, plusieurs preuves de redistribution du fer. Il s'agit :

(1) Pour les <u>nodules lithorelictuels</u>, de l'invasion partielle de toutes les porosités intercristallines par de l'hématite (§ II-A-2 et Figure 10),

(2) Pour les <u>nodules argilomorphes sphériques</u>, de la persistance de domaines orientés (Figure 29A). Ces domaines n'ont pu se différencier qu'au sein de matériaux argileux meubles, et donc déformables, *avant l'induration ferrugineuse* qui en assure la pérennité (An. 1, Fig. 10A et 10B; An. 6, Fig. 23),

(3) Pour les <u>cortex ferrugineux</u> situés aux limites entre les matériaux non indurés rouges et jaunes (Figure 29B), de la persistance de ces mêmes domaines orientés et de structures micronodulaires héritées de matériaux meubles (An. 6, §VII-3 et Fig. 30), et/ou de la relation entre ces cortex et des zones déferruginisées, témoignant de redistributions localisées et centrifuges de fer (An. 11, §IV-1 et IX-3-b, Fig. 1 et 17).

Ainsi des transferts de fer, mis en évidence à l'échelle des matrices, ont donc participé à la différenciation des nodules ferrugineux. Il en est résulté une *accumulation "absolue" de fer, essentiellement sous forme d'hématite*. Cette nodulation s'est effectuée aussi bien aux dépens de volumes à caractères texturaux hérités de la roche, que de volumes à texture de sol. Les transferts de fer se sont effectués dans un sens centripète en ce qui concerne les nodules lithorelictuels et argilomorphes sphériques, dans un sens centrifuge en ce qui concerne les cortex à la limite de matériaux non indurés.

### 3 - Les oxy-hydroxydes des matériaux non indurés

Alors que dans la saprolite les oxy-hydroxydes de fer sont hétérogènement distribués à l'échelle des assemblages minéraux, les matériaux non indurés, dont les teneurs en fer sont voisines (Figure 6), sont caractérisés par un *mélange intime et relativement homogène des* 



**FIGURE 29 :** [A] MEB. Domaine orienté (d) au sein d'un nodule argilomorphe. [B] MO, LPNA. Cortex ferrugineux (fc) à la limite entre une matrice non indurée rouge (rm) et une matrice non indurée jaune (ym) ; q = quartz, v = vide.



FIGURE 30 : Schéma de synthèse. Distribution relative des cortex, liserés et domaines orientés à goethite, par rapport aux matériaux à dominante hématitique.

kaolinites et des oxy-hydroxydes de fer, ce qui détermine leur isotropie. La genèse de ces matériaux implique donc nécessairement des *redistributions de fer lors de l'altération de la* roche, ne serait-ce que sur de courtes distances.

Cependant, et à quelques exceptions près qui concernent essentiellement les matériaux non indurés de l'ensemble nodulaire, cette redistribution s'est effectuée sans concentration. En particulier, aucune "imprégnation" ferrugineuse diffuse, accompagnée d'une induration, n'a été observée dans l'horizon II'. Cet horizon, qui constitue une discontinuité structurale entre la saprolite et l'ensemble nodulaire (§II-B-2), ne peut donc être considèré comme un horizon de nodulation ferrugineuse.

# D-LES VARIATIONS DE LA DISTRIBUTION ET DES HABITUS DES GOETHITES ET DES HÉMATITES, DE L'ÉCHELLE DES ENSEMBLES A CELLE DES ASSEMBLAGES MINÉRAUX

### 1 - A l'échelle des ensembles

Deux tendances inverses sont observées concernant les variations des taux de substitution en aluminium des goethites d'un matériau à l'autre situés à une même profondeur (Figure 27).

A la <u>partie supérieure des profils</u> (du coeur de l'ensemble nodulaire vers la surface topographique), et dans la grande majorité des cas, *les taux de substitution des goethites augmentent des matériaux proportionnellement les plus riches en hématite* (nodules et matériaux non indurés rouges) vers les matériaux proportionnellement les plus riches en goethite (matériaux non indurés jaunes). Cette tendance est confirmée par des analyses ponctuelles effectuées sur lames minces (cf. aussi An. 6, § VII-1-a) (cf. aussi Muller et Bocquier, 1987).

A la <u>partie inférieure des profils</u>, *cette tendance s'inverse*, les goethites les plus alumineuses se trouvant au sein des matériaux les plus rouges (les plus riches en hématite) (cf. aussi An. 6, § VII-1-b).

### 2 - A l'échelle des matériaux

Les analyses globales des matériaux constituant les profils d'altération nous ont enseigné que l'hématite et la goethite étaient presque toujours associées, mais que leurs proportions relatives, ainsi que leurs taux de substitution en aluminium, variaient d'un matériau à l'autre.

Une analyse pétrographique fine, couplée à des analyses chimiques ponctuelles et des analyses en DRX effectuées sur microprélèvements, permet de préciser, dans quelques cas, les *relations de distribution entre les hématites et les goethites*. Il s'agit surtout de matrices situées dans l'ensemble nodulaire.

### a - Les cortex goethitiques

Deux types de cortex goethitiques, fortement anisotropes, sont mis en évidence (Figure 30):

(1) Des <u>cortex goethitiques intranodulaires</u>, *différenciés à la périphérie de vides* et développés aussi bien dans les nodules lithorelictuels que dans les nodules argilomorphes. Dans les premiers ils sont le plus fréquemment constitués d'un assemblage de faisceaux de cristaux aciculaires, orientés plus ou moins orthogonalement aux parois des vides et toujours reliés par leur base à la matrice hématitique (Figure 31A). Dans les seconds la goethite forme des rubannements superposés, parfois disjoints, à texture fibreuse compacte (Figure 31B). Cette goethite est toujours faiblement substituée en aluminium (2 à 10% de moles d'AlOOH).

(2) Des <u>cortex goethitiques périnodulaires</u>, qui n'apparaissent qu'à la périphérie de nodules argilomorphes sphériques situés à la partie supérieure de l'ensemble nodulaire, particulièrement dans des secteurs où cet ensemble est profondément pénétré par des glosses subverticales de matériau non induré jaune (profil C, Figure 3). Ces cortex très denses ne présentent qu'une zonation discrète (Figure 31C). La goethite de ces cortex est moyennement substituée en aluminium (16-18% de moles d'AlOOH).

#### b - Les lisérés périnodulaires déferruginisés

Des liserés jaune pâle (10YR) cernent de manière discontinue ou continue (Figure 30):

(1) des <u>nodules lithorelictuels</u> lorsque l'ensemble nodulaire est proche de la surface (profils du type A). Le contact entre ce liseré et les matrices internodulaires est net et continu, alors que des transitions plus diffuses et discontinues caractérisent la limite entre ce liseré et la matrice nodulaire rouge (Figure 31D). Il est déduit d' analyses ponctuelles que la kaolinite de ces liserés est associée à de faibles ( $\approx 5\%$  Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) quantités de goethite peu alumineuse (An. 6, § V-5-b).

(2) des <u>nodules non indurés rouge-jaunâtre</u> (2,5YR), subarrondis, *isolés au sein des matériaux non indurés jaunes* (7,5YR) *de l'ensemble argileux meuble*. Ces liserés présentent des caractéristiques pétrographiques et chimiques voisines des précédentes. En outre, une analyse en DRX d'un de ces liserés fait apparaître un dédoublement des raies 111, 121 et 140 de la goethite (Figure 32). Ce dédoublement témoigne de la présence de deux goethites différemment substituées en aluminium (23 et 33% de moles d'AlOOH ; An. 6, § VII-1-a).

#### c - Les domaines orientés

Des domaines orientés jaunâtres sont différenciés au sein des matériaux non indurés rouges (Figure 30). Ces domaines sont les plus abondants, et les plus contrastés, au sein des matériaux rouge foncé (7.5R) qui emballent les nodules ferrugineux des profils du type A et qui sont donc situés à une profondeur relativement faible. Ils diminuent en nombre et en contraste dans les profils du type B où ces matériaux sont localisés à plus grande profondeur. Ces domaines orientés peuvent apparaître au sein même des matrices rouges (Figure 11F), être asociés à des vides fissuraux ou tubulaires (Figures 11F et 11G), où à des volumes



**FIGURE 31** : [A] MEB, nodule lithorelictuel. Cortex goethitique intranodulaire constitué d'un assemblage de faisceaux de goethite aciculaire reliés par leur base à la matrice nodulaire à hématite (he) et à kaolinite (k). [B] MEB, nodule argilomorphe. Cortex goethitique intranodulaire (gc) constitué de rubannements superposés à texture fibreuse compacte. fm = matrice nodulaire à hématite et kaolinite, v = vide vésiculaire. [C] MEB. Cortex goethitique périnodulaire (gc) et coeur hématitique (hc) d'un nodule argilomorphe sphérique. [D] MO, LPNA. Liseré périnodulaire déferruginisé et discontinu (ym) en bordure d'un nodule lithorelictuel (fn); rm = matrice non indurée rouge emballant le nodule, q = quartz, XY = transect d'analyses ponctuelles. [E] MO, LPNA. Domaines orientés jaunes (d) cernant des micronodules rouges (rm); v = vide, points sombres = impacts des analyses à la microsonde.

100µm,



FIGURE 32 : Diagramme de RX, dans le domaine angulaire 38-50°  $2\theta K\alpha$  d'un liseré jaune pâle (b) à la périphérie d'un nodule non induré rouge (a) situé au sein d'un matériau jaune très meuble (c) ; Go = goethite, He = hématite, K = kaolinite, q = quartz.

micrométriques rouges et subarrondis ("micronodules", Figure 31E).

Comme pour les liserés périnodulaires, il est déduit des analyses ponctuelles que la kaolinite de ces domaines orientés jaunes est associée à de faibles (< 10% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) quantités de goethite, moins alumineuse que celle qui est associée à l'hématite des matrices environnantes, isotropes et rouges (An. 6, VII-2).

# 3 - A l'échelle des assemblages minéraux

#### a - La goethite

Les cristaux ou les agrégats polycristallins de goethite présentent des habitus et des dimensions variées, à toutes les échelles. Il est cependant possible de différencier globalement les goethites de trois grands types de matériaux (Boudeulle et Muller, An. 10, § IV-1).

(1) Les goethites des <u>volumes blanchâtres à jaunâtres de la saprolite</u> se présentant le plus souvent sous forme d'*aiguilles* ou d'*amandes*.

(2) Dans les <u>matériaux rouges</u> (saprolite, nodules, matériaux non indurés rouges), et particulièrement au sein de l'ensemble nodulaire, dominent des particules plus larges (*lattes*), associées à des *cristaux trapus* aux contours festonnés.

(3) Dans les <u>matériaux non indurés jaunes</u> (ensemble argileux meuble), la goethite ne se présente pratiquement que sous la forme de *particules arrondies*, de dimensions inférieures à 100Å, formant des *agrégats framboïdaux*.

Dans les deux premiers types de matériaux, les cristaux allongés (aiguilles, lattes) apparaissent fréquemment maclés. Notons enfin qu'aucune figure de dissolution n'a été identifiée sur tous ces cristaux.

#### b - L'hématite

Quelle que soit l'origine des échantillons, l'hématite se présente : (1) sous forme de *plaquettes hexagonales* présentant fréquemment des figures de dissolution (Figure 33A), et (2) sous forme de *particules d'aspect granuleux* et à bord dentelés (Figure 33B), auxquelles correspondent des *diagrammes de diffraction de monocristaux* (Figure 33C). Ces particules ont pu être interprétées comme résultant d'une cristallisation d'hématite à partir de produits amorphes, et/ou d'une déstabilisation avancée des plaquettes précédentes (Boudeulle et Muller, An. 10).

#### c - Les relations entre l'hématite et la goethite

Outre les habitus précédents, il a été mis en évidence, tout particulièrement au sein d'échantillons à dominante hématitique provenant de l'ensemble nodulaire (nodules et matériaux non indurés rouges): (1) des *intercroissances d'hématite et de goethite* (Figure 34), et (2) des *particules granuleuses et/ou à surface pustulée* (Figure 33B) dont les diagrammes de diffraction permettent de reconstituer une *série continue du plan réciproque (0001)\* de*


FIGURE 33 : [A] MET. Monocristal hexagonal d'hématite présentant de nettes figures de dissolution. [B] MET, association d'une "phase intermédiaire" (noter la surface pustulée de la particule) et d'une goethite. [C] MET. Particule d'hématite d'aspect granuleux. [D] MET, diagramme de microdiffraction (monocristal) de la particule précédente.



FIGURE 34 : MET. Intercroissances de goethite (Go) et d'hématite (He) à la surface d'une particule de kaolinite (K): Dendrites orientés (à gauche) et association de cristallites de goethite en forme de feuille de chêne à de larges cristaux d'hématite (He).

1<sup>11</sup> 1<sup>10</sup>

#### l'hématite au plan réciproque (100)\* d'une goethite maclée suivant le plan (021).

Ces derniers faits, associés aux observations précédentes concernant la stabilité relative des cristaux d'hématite et de goethite, permettent d'envisager une *cristallisation d'une partie de la goethite à partir du fer provenant de la déstabilisation de l'hématite*. Concernant les relations spatiales entre les cristaux d'hématite et de goethite, les observations effectuées nous amènent à conclure à *deux modes de cristallisation de la goethite* : (1) au sein des solutions (nucléation homogène), et (2) par transformation de l'hématite ("reconstructive transformation" ; Boudeulle et Muller, An. 10). Les relations spatiales présentées par les réseaux de l'hématite et de la goethite lors d'une telle transformation sont schématisées à la Figure 35. Outre l'existence d'une sous-structure commune aux deux réseaux (cf. aussi An. 6, § VIII-2-a et Fig. 34), cette figure montre clairement que le développement de monocristaux de goethite, à partir d'un nucleus d'hématite, peut s'effectuer dans trois directions équivalentes (I, II, III, Figure 35).

# E - CONCLUSIONS : INTERPRÉTATIONS CONCERNANT LES ACCUMULATIONS SUCCESSIVES D'OXY-HYDROXYDES DE FER

La présente analyse, réalisée de l'échelle des profils à celle des cristaux, et dont les résultats sont regroupés à la Figure 36, ainsi que l'analyse comparative des données de la littérature présentée à l'Annexe 6 (§VIII), nous permettent de proposer un modèle concernant l'histoire de l'accumulation des oxy-hydroxydes de fer. Trois grands modes successifs d'accumulation, auxquels correspondent trois grandes générations d'oxy-hydroxydes de fer, peuvent être envisagés à l'échelle des profils.

#### 1 - L'accumulation relative résultant de l'altération de la roche

Le premier mode est une accumulation "relative" et peu importante du fer libéré par l'altération des minéraux parentaux. Il est possible que la nature des minéraux parentaux ait influencé celle des oxy-hydroxydes de fer résultant de leur altération. Rappelons, par exemple, que dans la saprolite "actuelle", et à la base des profils, le fer résultant de l'altération des biotites a essentiellement précipité sous forme d'hématite, alors que les grenats sont pseudomorphosés par de la goethite. Mais les variations de la nature de l'accumulation relative de fer par altération, à dominante goethitique dans l'ensemble meuble et hématitique dans la saprolite de la base des profils, celles des caractéristiques cristallochimiques (substitutions Fe/Al, ordre cristallin) de ces oxy-hydroxydes de fer, ainsi que les changements d'habitus de la goethite, de bas en haut des profils, suggèrent que les conditions physico-chimiques d'altération ont varié au fur et à mesure de l'enfoncement du front d'altération.

Ces changements physico-chimiques et géochimiques ont également conditionné le mode de distribution de ces oxy-hydroxydes de fer. En effet: (1) l'isotropie des matériaux à texture de sol (Tableau 1) témoigne d'une relative homogénéité des concentrations en fer des solutions d'altération à l'échelle des matériaux, voire à celle des ensembles, donc des redistributions du fer à ces échelles, alors que (2) l'anisotropie de la saprolite révèle une forte hétérogénéité des concentrations en fer des solutions d'altération à l'échelle des minéraux, et donc des transferts essentiellement intraminéraux.



**FIGURE 35** : Relations structurales entre l'hématite et la goethite : Noter la sousstructure anionique commune et les 3 configurations équivalentes pour la goethite (I, II, III). Les parties hachurées des mailles des goethites correspondent aux domaines maclés par rapport au plan (021). c<sub>GO</sub>, b<sub>GO</sub>, a<sub>He</sub>, b<sub>He</sub> = paramètres de maille de la goethite et de l'hématite.

**OXY-HYDROXYDES** KAOLINITES DE FER Go He % % moles moles AIOOH A12O3 1(001) % Ø (Mn2) S(A) [Go] S(I) S(II) (He) /1(002) Fe<sub>2</sub>O3 PART Acc м.о. Ш 2 ٢. Profondeur (m) Π П. 6 8 П 10

FIGURE 36 : Représentation synthétique et schématique des variations relatives des caractéristiques des phases kaoliniques et ferrugineuses, le long des séquences pétrographiques (cf. texte pour la signification des symboles).

112

#### 2 - L'accumulation absolue d'hématite

Le second mode d'accumulation est une abondante accumulation "absolue" de fer, essentiellement sous forme d'hématite, à l'origine de la différenciation de l'ensemble nodulaire. Les caractéristiques de cette hématite (habitus, substitutions Fe/Al) ne variant que très faiblement d'un matériau à l'autre et/ou en fonction de la profondeur, il peut être considéré que ce processus d'accumulation est unique. Ce minéral est cependant moins stable que la goethite (cf. supra). Mais les figures de dissolution (Figure 33A) n'affectent qu'une partie des cristaux, et la déstabilisation de l'hématite, qui n'est que localisée (cf. localisation et développement des cortex goethitiques, liserés périnodulaires, et domaines orientés), aboutit à la formation de goethite. Cette relative homogénéité des caractéristiques de l'hématite ne semble donc pas pouvoir être expliquée par un "rééquilibrage" généralisé.

En outre, aucun développement de nodules n'a été observé dans l'horizon II', sousjacent à l'ensemble nodulaire (ni au sein ni à la partie supérieure de la saprolite). Il n'est donc pas constaté d'"enfoncement géochimique" (Nahon et Millot, 1977) de l'ensemble nodulaire dans la saprolite sous-jacente. Cette accumulation absolue d'hématite ne s'est donc effectuée qu'au cours d'un épisode intermédiaire du développement des profils.

Enfin, il peut être envisagé qu'une partie du fer provient de l'ensemble sus-jacent (plus riche en fer lors de sa formation ?), et qu'elle a donc migré verticalement.

# 3 - L'accumulation relative de goethite résultant de la déstabilisation de l'hématite

Le troisième mode est une accumulation "relative" de fer résultant d'une dissolution partielle de l'hématite (et des "phases intermédiaires", An. 10), qui apparaît comme l'oxyhydroxyde le moins stable, et résultant aussi d'une reprécipitation in-situ du fer sous forme de goethite. Ce processus peut s'accompagner de déferruginisations localisées, et partielles. Il conduit à la cristallisation d'*une génération de goethites toujours moins alumineuses que celles de l'ensemble argileux meuble*. Il est tout particulièrement à l'origine de la différenciation des cortex goethitiques, des liserés périnodulaires et des domaines orientés, mais probablement aussi à celle d'un mélange de goethites de 2ème génération ("transformation" de l'hématite) à des goethites de 1ère génération (altération de la roche), au sein des matériaux non indurés ; cela pourrait expliquer la forte variabilité des habitus des cristaux de goethite, constatée à grande échelle (An. 10).

#### En résumé, il peut être envisagé:

(1) à l'échelle des profils, une indépendance des différentes paragénèses à oxyhydroxydes de fer qui caractérisent chacun des ensembles (ou niveaux). Les cinq niveaux d'accumulation d'oxy-hydroxydes de fer précédemment identifiés correspondraient ainsi à différentes conditions physico-chimiques de cristallisation de ces oxy-hydroxydes de fer régnant au front d'altération.

(2) à l'échelle de ces ensembles, une filiation entre une partie de l'hématite et certaines goethites ("transformation" hématite -> goethite).

. . 2 .

# VIII - LES RELATIONS ENTRE LES PARAGÉNÈSES A KAOLINITE ET A OXY-HYDROXYDES DE FER

### **A - INTRODUCTION**

L'analyse comparative des variations structurales (§I-B) et texturales (§II) observées le long des profils d'altération nous a amené à conclure à une certaine indépendance entre les suites paragénétiques à kaolinite et à oxy-hydroxydes de fer (§II-C).

Cette recherche de relations génétiques et chronologiques entre les paragénèses à kaolinite et à oxy-hydroxydes de fer peut être poursuivie par deux types d'investigations:

(1) Une analyse comparative des caratéristiques intrinsèques des kaolinites et des oxy-hydroxydes de fer, telles qu'elles sont définies dans les chapitres précédents, <u>le long des profils d'altération</u>, c'est-à-dire à la fois en fonction de la profondeur et de la nature des matériaux.

(2) <u>A plus grande échelle</u>, une analyse conjointe, d'une part, des relations structurales entre les cristaux et les assemblages cristallins de kaolinite et d'oxy-hydroxydes de fer, d'autre part, des habitus présentés par ces cristaux et ces assemblages.

### **B-LES VARIATIONS RELATIVES DES CARACTÉRISTIQUES DES PHASES KAOLINIQUES ET FERRUGINEUSES LE LONG DES PROFILS D'ALTÉRATION**

L'étude a porté sur les variations relatives des données analytiques suivantes (Figure 36):

(1) concernant les <u>kaolinites</u> : La taille des particules (§II, Ø part.) l'indice de désordre cristallin [(DI)<sub>IR</sub>, Figure 16] et les paramètres corrélés [(DI)<sub>XR</sub>, WWH; §IV-A et B], le rapport I(001)/I(002) (Figure 17), les concentrations en fer substitué [S(I) et S(II), Figure 19], les concentrations en Mn<sup>2+</sup> ([Mn<sup>2+</sup>], Figure 23B), et les concentrations en centres à défaut [S(A), Figure 25].

(2) concernant les <u>oxy-hydroxydes de fer</u> : les teneurs en fer total (exprimées en % de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Figure 6), les concentrations relatives en goethite et hématite ([Go], [He], Figure 7) et les taux de substitutions en aluminium (% de moles d'AlOOH pour les goethites, Figure 27 ; % de moles d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour les hématites, An. 6, Tab. 4).

Plusieurs informations sont obtenues à différents niveaux d'organisation.

#### **1** - A l'échelle des profils

La Figure 36 est une représentation synthétique et schématique des variations relatives, en fonction de la profondeur, des paramètres énumérés ci-dessus. Cette figure image les parallélismes établis dans les précédents chapitres entre les variations verticales de plusieurs paramètres relatifs, soit à la phase kaolinique, soit à la phase ferrugineuse. En ce qui concerne les variations relatives des paramètres caractérisant l'une et l'autre de ces phases, elle fait apparaître:

- d'une part, un contraste entre les variations progressives et ordonnées, de bas en haut des profils, de plusieurs caractéristiques de la phase kaolinique (taille des particules, désordre cristallin, substitutions en fer), et les variations plus brusques et plus marquées, d'un ensemble à l'autre, des principales caractéristiques de la phase ferrugineuse (teneurs en hématite peu alumineuse, taux de substitution des goethites),

- d'autre part, des variations parallèles (et importantes) entre certaines autres caractéristiques de la phase kaolinique (concentrations en manganèse divalent et en centres à défaut) et les teneurs en oxy-hydroxydes de fer.

La mise en parallèle de l'ensemble de ces caractères chimiques et minéralogiques, et des caractères texturaux et structuraux qui définissent les séquences pétrographiques verticales, nous conduit à constater (ou à rappeler) en outre, et toujours à l'échelle des profils:

(1) que les changements structuraux (ensembles superposés) coincident avec des variations de tous les paramètres (mesurés) caractérisant la phase ferrugineuse et de quelques paramètres définissant la phase kaolinique [I(001)/I(002), [ $Mn^{2+}$ ], S(A)],

(2) qu'aux changements texturaux progressifs ne correspondent des variations également progressives que de certains paramètres caractérisant uniquement la phase kaolinique [(DI)<sub>IR</sub>, S(I), S(II)].

#### 2 - A l'échelle des ensembles

Une analyse plus détaillée des variations relatives de ces mêmes données analytiques d'un matériau à l'autre nous amène à distinguer:

- la <u>partie supérieure des profils</u> (ensemble meuble et partie supérieure de l'ensemble nodulaire pénétrée par les matériaux non indurés jaunes) où sont constatées des variations ordonnées, simultanées et progressives de plusieurs paramètres des phases kaolinique et ferrugineuse. A une profondeur déterminée et des matériaux les plus rouges aux matériaux les plus jaunes, il est toujours noté : une diminution des teneurs en oxy-hydroxydes de fer (et particulièrement des teneurs en hématite), une augmentation des taux de substitution en aluminium des goethites, une diminution de la taille des particules de kaolinite et de leur concentration en centres de défauts, une augmentation du désordre et des substitutions en fer de ces kaolinites (cf. aussi Muller et Bocquier, 1987, An. 8).

- la <u>partie médiane des profils</u> (ensemble nodulaire et partie supérieure de la saprolite pénétrée par les matériaux non indurés à texture de sol ou horizon II') *où ces variations ordonnées n'apparaissent plus*. En particulier, une hématite aux caractéristiques sensiblement constantes (cf. §VII-A-1-b) est associée à des kaolinites différenciées au sein des nodules. De même, dans l'horizon II' où la goethite peut être plus abondante que l'hématite (An. 3, Tab. 1), les goethites les plus alumineuses sont associées aux kaolinites les moins ferrifères au sein des matériaux les plus rouges, et vice versa dans les matériaux les plus jaunes.

#### **3 - A l'échelle des matériaux**

Nous avons vu précédemment que des matrices à goethite pouvaient présenter des distributions ordonnées à l'échelle des matériaux. C'est particulièrement le cas des cortex et des liserés déferruginisés goethitiques situés à la périphérie de nodules hématitiques (§VII-C-2). Dans ces deux cas nous avons examiné certaines caractéristiques des phases kaoliniques associées aux hématites du coeur des nodules et aux goethites de la périphérie.

Une analyse des substitutions en fer et des défauts des kaolinites des <u>cortex</u> <u>périnodulaires goethitiques</u> a été réalisée pour 9 échantillons microprélevés après dissolution des oxy-hydroxydes de fer par la méthode De Endredy (1963). Les valeurs de S(I) et S(II), proportionnelles aux concentrations en fer substitué dans le réseau des kaolinites (§V-B-1), sont comprises respectivement entre 50 et 90 u.a. (unités arbitraires) et 200 et 500 u.a. (An. 7). Celles de S(A), proportionnelles à la concentration en centres de défauts (§VI-A), sont comprises entre 17 et 60 u.a. (Figure 26). Ces différentes valeurs sont donc du même ordre de grandeur que celles enregistrées pour l'ensemble des nodules hématitiques à texture de sol (Figures 19, 25 et 26). Rappelons pour mémoire que les valeurs de S(I) et de S(A) calculées pour les kaolinites des matériaux non indurés emballant les nodules ferrugineux sont, dans la très grande majorité des cas, respectivement supérieures et nettement inférieures à celles déterminées pour les kaolinites de ces nodules (Figures 19 et 25). *Ces données cristallochimiques relatives aux kaolinites des cortex apportent donc la preuve que les cortex goethitiques périnodulaires résultent d'une "cortification par dégradation centripète"* (An. 7, §II-3) *des nodules hématitiques*.

Il est à noter que des domaines orientés peuvent également être observés dans les cortex goethitiques. La Figure 37A montre par exemple des kaolinites orientées concentriquement autour d'un microvide. Ces orientations sont probablement héritées d'une matrice kaolinitique initialement meuble (cf. §VII-B-2). Cet héritage signifie que la distribution relative des kaolinites n'a pas été modifiée lors de la cortification par dégradation centripète. Les changements de nature minéralogique et structurale qui conduisent à la différenciation des cortex périnodulaires concernent donc la seule phase ferrugineuse.

Une analyse en LPA des <u>liserés</u> bordant les nodules ferrugineux à caractères texturaux hérités du gneiss (Figure 37B) révèle un assemblage anisotrope de grands cristallites de kaolinite de tailles équivalentes à celles des cristallites de kaolinite observés au MEB (Figure 10C) au sein de la matrice nodulaire rouge. Les cristallites de kaolinite des matrices internodulaires, de dimensions plus réduites, forment au contraire un assemblage quasi isotrope. *Cette donnée texturale renforce donc l'hypothèse du développement des liserés aux dépens des nodules* (lithorelictuels et non indurés rouges), et démontre que les transformations à l'origine de ces liserés ne concernent que la phase ferrugineuse.



FIGURE 37 : [A] MEB. Particules de kaolinite orientées concentriquement autour d'un microvide situé dans un cortex goethitique périnodulaire. fm = matrice ferrugineuse à goethite et kaolinite, go = goethite en amas. [B] MO, LPA, vue identique à la Figure 31D. Noter la forte anisotropie du liseré périnodulaire déferruginisé, liée à la présence de grands cristallites de kaolinite.

۰,

### 4 - Conclusions : couplage, indépendance et découplage des paragénèses à oxyhydroxydes de fer et à kaolinite

Cette analyse comparative des variations relatives des caractéristiques des phases kaoliniques et ferrugineuses à différentes échelles nous amènent donc à constater:

- un couplage des paragénèses à oxy-hydroxydes de fer et à kaolinite à la partie supérieure des profils, c'est-à-dire, et essentiellement, dans les matériaux non indurés à texture de sol de l'ensemble meuble et de ses prolongements dans l'ensemble nodulaire sousjacent (en "glosses", profil C, Figure3). Dans ces matériaux, les kaolinites sont surtout associées à des goethites plus ou moins alumineuses.

- une *relative indépendance (non couplage)* de ces paragénèses *dans la partie médiane des profils*, et plus précisément dans les volumes où s'accumule l'hématite.

- un découplage de ces paragénèses lors des déferruginisations et/ou des transformations qui ont affecté la phase ferrugineuse postérieurement à son accumulation.

### C - LES RELATIONS ENTRE LES PHASES KAOLINIQUES ET FERRUGINEUSES A L'ÉCHELLE DES ASSEMBLAGES MINÉRAUX

Nous distinguerons les données recueillies aux échelles micrométriques, c'est à dire les observations des assemblages polycristallins effectuées au MEB, de celles acquises aux échelles nanométriques, c'est-à-dire les examens d'assemblages polycristallins réalisés au MET (image et microdiffraction électroniques).

#### 1 - Les analyses au MEB

L'analyse des relations entre les phases kaolinique et ferrugineuse des matériaux à texture de sol est impossible au MEB en raison de l'extrême division et de l'étroite association de ces phases (§II-A-3). L'analyse de ces relations, à l'échelle du micron, n'a donc pu être entreprise que pour des échantillons provenant de la saprolite et de nodules lithorelictuels.

#### a - La saprolite

Dans la saprolite, les grands cristallites de kaolinite issus de l'altération pseudomorphique des micas sont observés dans les microsites peu ou non ferrugineux, les oxy-hydroxydes de fer ayant généralement cristallisé à la périphérie du grain originel de mica (Figures 8C et 9C). Par contre, des cristallites de taille plus réduite apparaissent fréquemment associés à des oxy-hydroxydes de fer. La Figure 38A est une vue au MEB d'un agrégat de grands cristallites de kaolinite, agencés face contre face. Alors que les lamelles de kaolinite sont continues et forment un assemblage compact aux extrémités de cet agrégat (gauche et droite de la photo), elles paraissent légèrement exfoliées et fragmentées en cristallites plus petits (2-5 µm de diamètre), séparés par un réseau de fissurations perpendiculaires aux plans basaux, dans la partie centrale de l'agrégat. A l'échelle de l'agrégat, cette région centrale est également la seule où apparaissent des cristaux d'hématite agencés en rosettes. Sur une vue de détail (Figure 38B), où les rosettes d'hématite sont réparties à la surface des petits



**FIGURE 38** : [A] MEB. Agrégat de larges cristallites de kaolinite agencés face contre face. Noter l'assemblage compact des lamelles de kaolinite aux extrémités de l'agrégat et leur exfoliation et fissuration en son coeur. [B] MEB, détail de A (rectangle). Des rosettes d'hématite recouvrent de petits cristallites de kaolinite. [C] MEB. Mica (m) altéré en kaolinite (k, exfoliée). Noter que les faces basales sont formées de larges lamelles continues (k), alors que le coeur est constitué d'empilements de fines plaquettes associées à des cristaux aciculaires de goethite (k+0). [D] MEB. Cristallisations d'oxy-hydroxydes de fer en rosettes entre les lamelles d'un cristallite de kaolinite (k). [E] MEB. Large cristallite de kaolinite constitué par l'empilement de grandes lamelles continues séparées par de petits cristallites. [F] MEB, détail de E (rectangle). Noter que les petits cristallites présentent des bords irréguliers et émoussés (comparer à B); O = oxy-hydroxydes de fer non identifiés à texture grenue.

cristallites de kaolinite, on constate que les bords des lamelles composant ces cristallites sont légèrement ourlés, mais que l'empilement de ces lamelles est régulier (parois rectilignes de la fissure inter-cristallites). Aucune figure de dissolution, discordante sur la texture lamellaire de la kaolinite, n'est visible à cette échelle.

La Figure 38C représente un mica altéré en kaolinite (exfoliée) à une de ses extrémités. Alors que de larges lamelles continues constituent les bases du cristallite, le coeur est formé d'empilements de plaquettes de très petites dimensions (<1 $\mu$ m). Une analyse à très fort grandissement et une analyse qualitative ponctuelle indiquent que du fer, en partie sous forme de goethite aciculaire, n'est détecté qu'au niveau des fines plaquettes.

La Figure 38D permet de constater que la croissance cristalline des cristaux en rosettes a pour effet de déformer les lamelles de kaolinite, ou de les englober, lorsque les oxy-hydroxydes de fer précipitent entre ces lamelles des cristallites de kaolinite. Mais celles ci ne montrent pas, à très fort grandissement, de figures d'altération au contact des oxy-hydroxydes de fer (cf. autres détails à l'Annexe 6, Figure 11).

Enfin, sur la Figure 38E, dans un microsite où les oxy-hydroxydes de fer sont relativement peu abondants (analyse qualitative ponctuelle), un grand cristallite de kaolinite apparaît affecté d'une importante "fissuration" verticale. Une analyse détaillée (Figure 38F) montre que ces "fissures" sont plus larges et plus irrégulières qu'à la Figure 38B, et que les petits cristallites (de 2 à 5 $\mu$ m de diamètre) présentent des bords très émoussés et une surface grenue ; ces caractères rappellent ceux précédemment interprétés comme résultant d'une dissolution des kaolinites en milieu non ferrugineux (§III, Figure 14).

#### **b** - Les nodules lithorelictuels

Dans les nodules lithorelictuels, les vides intercristallins sont partiellement ou totalement envahis par de l'hématite. C'est particulièrement le cas des espaces interlamellaires des phyllosilicates (muscovite et kaolinite ; §II-A-2 et Figure 10). Les relations entre ces phyllosilicates et l'hématite ont fait l'objet d'analyses à fort grandissement, ce qui a permis de constater:

(1) que le coeur de nombreux cristallites de muscovite apparaiî fortement altéré, des vides recoupant la texture lamellaire du mica, et les lamelles résiduelles étant entièrement recouvertes (voire pseudomorphosées) par l'hématite (An.6, Fig. 14D), alors que

(2) *les lamelles de la kaolinite* issue de l'altération de ces mêmes cristallites de muscovite, et restant en relation avec eux, *demeurent intactes* (continues) *au contact de l'hématite* (Figure 10D, et observations à des grandissements de X 30000).

#### 2 - Les analyses au MET

L'observation et l'analyse en microdiffraction électronique de nombreuses suspensions et de quelques coupes ultra-minces a permis de définir le mode de relation entre les oxy-hydroxydes de fer et les kaolinites et d'apprécier l'ampleur de cette relation eu égard à la nature de l'oxy-hydroxyde de fer et à celle du matériau (Annexe 10).

#### a - La relation kaolinite-goethite (cf. aussi §VII-C-3-a)

Les goethites des volumes blanchâtres à jaunâtres de la saprolite apparaissent sans relation avec les kaolinites.

Au contraire, les goethites en lattes des matériaux rouges (saprolite, nodules, matériaux non indurés rouges) présentent fréquemment des relations structurales définies avec la kaolinite. L'orientation mutuelle des cristaux (souvent maclés) de goethite et des bords des plaquettes de kaolinite qu'ils recouvrent (Figure 39A), comme les diagrammes de microdiffraction électronique de ces assemblages (Figure 39B), sont caractéristiques d'une *croissance épitaxique de la goethite sur la kaolinite*. Les relations d'épitaxie sont présentées à la Figure 39C, sur laquelle sont indiquées les 3 directions équivalentes de croissance de la goethite (cf. An. 10 pour plus de précisions).

Dans les matériaux argileux jaunes, il n'a pas été possible de définir le degré et le type de relation entre la phase goethitique et la phase kaolinique, compte tenu des dimensions des cristaux de goethite (Figure 18B et An. 9, Fig. 8). Il faut cependant rappeler ici que ces matériaux sont les plus difficiles à déferrifier (cf. An. 3), ce qui laisse présager *une forte interaction entre ces deux phases*.

#### b - La relation kaolinite-hématite

Les cristaux d'hématite ne présentent généralement pas de relations avec les cristaux de kaolinite. Un seul cas de relation épitactique a été observé : l'hématite, identifiée par microdiffraction électronique, est présente sous forme de dendrites à orientation conforme aux bords de la plaquette support de kaolinite (Figure 34, gauche). En outre, la kaolinite des matériaux dans lesquels l'hématite est très abondante (nodules indurés) se présente toujours sous forme de *plaquettes hexagonales aux bords droits et aux angles saillants*, ce qui confirme les observations faites au MEB.

#### **3** - Conclusions : stabilité et relations structurales de la kaolinite avec les oxyhydroxydes de fer

Plusieurs conclusions concernant les relations entre les phases kaoliniques et ferrugineuses peuvent être directement déduites de cette analyse à l'échelle des assemblages minéraux:

(1) Dans la saprolite, des cristallites de kaolinite de petite taille ( $<5\mu m$ ) sont localisés préférentiellement dans des microsites où s'accumulent des oxy-hydroxydes de fer. Ces cristallites paraissent donc s'être formés dans des micromilieux où les solutions d'altération étaient relativement riches en fer (impuretés).

#### (2) Seule la goethite peut fréquemment présenter une relation structurale définie (relation d'épitaxie) avec la kaolinite.

(3) L'accumulation d'oxy-hydroxydes de fer en général, et d'hématite en particulier, à proximité ou au contact de la kaolinite, et postérieurement à la cristallisation de cette phase, ne s'accompagne pas d'une dissolution de la kaolinite, et donc d'un remplacement de ce minéral par l'hématite ("épigénie").



**FIGURE 39 : [A]** MET. Croissance épitactique de goethite (Go) et d'une 2ème génération de kaolinite (K2) sur une large plaquette de kaolinite de 1ère génération (K1). [B] Diagramme de microdiffraction électronique correspondant à A. [C] Relations structurales entre la goethite et la kaolinite. Noter les 3 directions équivalentes de croissance de la goethite (I, II, III).

(4) Par contre, une dissolution partielle de la kaolinite peut apparaître dans des micromilieux très peu ferrugineux. Ceci corrobore les conclusions déjà émises à propos de l'altération des kaolinites issues de l'altération pseudomorphique des feldspaths (§III).

# D - CONCLUSIONS : LES RELATIONS GÉNÉRALES ENTRE LES PARAGÉNÈSES A KAOLINITE ET A OXY-HYDROXYDES DE FER

Plusieurs enseignements concernant les relations entre les paragénèses à kaolinite et à oxy-hydroxydes de fer peuvent être tirés de cette analyse menée à différentes échelles:

(1) Une relation marquée est établie entre les paragénèses à kaolinite et les paragénèses à goethite. Elle se manifeste sous 3 formes principales : (a) des variations simultanées, progressives et ordonnées de la plupart des caratéristiques de ces 2 phases dans l'ensemble argileux meuble et ses prolongements dans l'ensemble nodulaire ; (b) une croissance épitactique de la goethite sur la kaolinite, mise en évidence dans tous les matériaux rouges, et tout particulièrement dans ceux, à hématite dominante, qui caractérisent l'ensemble nodulaire ; (c) une relation, à l'échelle des microsites de la saprolite, entre la taille des particules de kaolinite et la présence ou l'absence d'oxy-hydroxydes de fer. Cette relation est donc mise en évidence tout au long des profils d'altération étudiés . Elle paraît généralisée dans l'ensemble meuble, mais nettement plus localisée dans la saprolite.

(2) A l'opposé, les paragénèses à kaolinite et à hématite apparaissent relativement indépendantes. Cette indépendance s'exprime également de plusieurs manières : (a) les hématites des nodules à caractères texturaux hérités du gneiss et celles des nodules à texture de sol sont très peu différentes alors que les kaolinites de ces deux matériaux diffèrent très nettement par la taille des cristallites, leur arrangement, le degré de désordre et les taux de substitution en fer de leur réseau ; (b) les relations structurales entre les phases kaolinique et hématitique sont très rares ; (c) l'accumulation absolue d'hématite après transfert du fer (accumulation centripète), la dissolution ultérieure de ce minéral et la reprécipitation du fer sous forme de goethite peu ou non alumineuse, ne s'accompagnent pas, à quelques exceptions près (domaines orientés), de modifications des caractéristiques des kaolinites ou de leurs assemblages.

(3) Une relation est établie entre deux caractéristiques cristallochimiques des kaolinites (concentrations en centres à défaut et en ions  $Mn^{2+}$ ) et les quantités d'oxyhydroxydes de fer associés. Elle est surtout évidente dans l'ensemble nodulaire, essentiellement caractérisé par une forte accumulation d'hématite. Elle est cependant indépendante de la nature des oxy-hydroxydes de fer (§V-D et §VI-B). La concentration en centres à défaut dans les kaolinites croît avec les quantités d'oxy-hydroxydes de fer associées à ces kaolinites. La concentration relativement importante d'ions  $Mn^{2+}$  dans le réseau des kaolinites des nodules ferrugineux est très probablement un facteur de stabilité (compensation de charges) pour ces défauts ("trous piégés"; cf. Annexe 4). Les significations génétiques de ces caractéristiques et de cette relation seront discutées dans la 3ème partie.

# IX - LES PARAGÉNÈSES A GIBBSITE ET LEURS RELATIONS AVEC LES AUTRES PARAGÉNÈSES

#### A - LA DISTRIBUTION DE LA GIBBSITE

<u>A l'échelle de la couverture</u>, la gibbsite est la plus abondante à l'*extrême amont de la toposéquence* ("plateau", profils du type A). Elle est détectée de moins en moins fréquemment vers l'aval, au sein des profils échelonnés le long de la pente (profils du type B) (Figure 2).

<u>A l'échelle du profil</u>, la gibbsite apparaît dans une *zone intermédiaire* recoupant l'ensemble nodulaire et l'ensemble meuble. Ses limites supérieures et inférieures sont en effet légèrement décalées vers le haut des profils par rapport aux limites de l'ensemble nodulaire (Figure 4).

<u>A l'échelle d'un ensemble</u>, la gibbsite est surtout concentrée au coeur de l'ensemble nodulaire et n'est observée qu'au sein des *matériaux rouges*. Elle est la plus abondante dans les *matériaux non indurés* emballant les nodules ferrugineux (cf. §III-B-1-b), ou se présentant sous forme de nodules non indurés (An. 11, Fig. 1B). Ces nodules se situent essentiellement à la partie supérieure de l'ensemble nodulaire ou au sein des matériaux plus jaunes et meubles de la base de l'ensemble argileux supérieur. La gibbsite est également *présente au sein de certains nodules ferrugineux* (Figure 39A). Elle est alors plus abondante dans les nodules lithorelictuels, les plus poreux, que dans les nodules argilomorphes.

Une analyse plus détaillée, à l'échelle des matrices, révèle:

(1) que la gibbsite n'apparaît en cristaux isolés au sein des matrices que lorsque ces dernières sont relativement peu ferrugineuses (matériaux non indurés ou microvolumes décolorés au sein des nodules ; Figure 40A). Elle est au contraire *abondante dans les vides* (Figure 40B).

- 19-10-

(2) que des gradients de concentration en gibbsite correspondent à des gradients inverses de concentration en fer. De tels gradients se manifestent essentiellement vers le haut de la toposéquence, dans les profils où les matériaux non indurés à gibbsite sont proches de la surface topographique (profils du type A notamment, Figure 3) et, le long de la pente, dans les parties de l'ensemble nodulaire pénétrées par des matériaux jaunes et meubles (profils du type C, Figure 3). Des matériaux rouges. Un cortex ferrugineux diffus, où la gibbsite est rare, apparaît à leur périphérie, en bordure des vides ou au contact des matériaux, jaunâtres et meubles, dépourvus de gibbsite (Figure 40A, en haut et à gauche ; détail Figure 40C).

Ces observations effectuées à l'échelle des matrices nous amènent ainsi à distinguer divers types de cristallisations et à analyser leurs variations spatiales.



FIGURE 40 : [A] MO, LPNA. Matrice rouge à gibbsite (gm), englobant des nodules ferrugineux à gibbsite (1) ou non (2) ; s = matrice claire à gibbsite en taches millimétriques ; fc = cortex ferrugineux ; ym = matrice jaune sans gibbsite ; v = vides ; q = quartz. [B] MO, LPA. Cristaux de gibbsite (gi) emplissant totalement un vide de dissolution d'un quartz (q) et un vide arrondi au sein d'une matrice rouge isotrope à gibbsite (gm). [C] MO, LPA, détail de A (haut et gauche). Matrice claire, à gibbsite abondante, cernée d'un cortex ferrugineux (fc) ; q= quartz, XY = transect d'analyses ponctuelles.

### **B-LES DIVERS TYPES DE CRISTALLISATIONS ET LEURS** VARIATIONS

#### 1 - Les cristallisations de gibbsite au sein des matrices

Des cristaux isolés de gibbsite n'apparaissent qu'au sein des matériaux non indurés. Les matrices à gibbsite sont très denses et pratiquement isotropes en microscopie optique (Figure 40B). Elles se distinguent donc nettement des autres matrices rouges voisines qui, particulièrement au sein de l'ensemble nodulaire, présentent souvent une forte anisotropie (Figure 11F).

Au MEB, la *texture* de ces matrices apparaît essentiellement granuleuse (granules plus ou moins agrégés, de 0.2 à 1 $\mu$ m de diamètre ; Figure 41A). Certains granules présentent des faces légèrement planes, voire des arêtes (flèches). Des analyses ponctuelles montrent que ces matrices granuleuses contiennent toujours plus d'aluminium que de silicium (Figure 44 et An. 11, Fig. 4 et 6).

Au sein de ces matrices, des cristallites de kaolinite (composition vérifiée à la microsonde ; An. 11, Fig. 6D) sont reconnus par leur texture lamellaire. Des transitions progressives sont constatées, d'une part entre cette texture lamellaire et la texture granuleuse, d'autre part entre cette dernière et un assemblage de grains plus gros, dont certains présentent des arêtes marquées et des faces cristallines plus ou moins planes (Figure 41B, flèches). Un même type de transition progressive est observé entre la matrice granuleuse et des cristaux plus ou moins différenciés, et notamment des cristaux de gibbsite à habitus prismatique massif (Figure 41C). Au développement progressif de ces cristaux correspond un accroissement local de la porosité, une porosité intercristalline se substituant à la porosité intergranulaire.

#### 2 - Les cristallisations de gibbsite associées à des vides

Les cristaux de gibbsite tapissent les parois ou emplissent totalement différents types de vides: les vides périphériques ou interlamellaires des cristallites résiduels de muscovite (Figure 42A), les vides de dissolution des quartz (Figure 42B), les vides fissuraux des matrices non indurées (Figure 42C) ou les vides vésiculaires des nodules argilomorphes.

Dans tous les cas les cristaux de gibbsite peuvent:

(1) soit ne présenter aucune relation avec les autres phases minérales (simple juxtaposition de phases ; Figures 42D et 42E),

(2) soit être en *relation avec la matrice granuleuse*. Les monocristaux de gibbsite sont alors reliés par leur base à la matrice granuleuse (Figure 42F) et sont développés plus ou moins orthogonalement à la paroi du vide (Figure 42G). Cette relation est observée aussi bien avec les matrices alumino-silicatées des matériaux non indurés (Figures précédentes) qu'avec celles, également granuleuses, des nodules ferrugineux argilomorphes (Figure 42H; cf. aussi: §I-A-3 et Figure 11C; An. 11, §III-4 et Fig. 14). Des analyses semi-quantitatives ponctuelles effectuées le long de transects recoupant la transition matrice granuleuse-monocristal de gibbsite confirment que les teneurs en silicium et en fer diminuent de la matrice granuleuse vers le vide (An. 6, §III).

128



FIGURE 41 : [A] MEB. Texture granuleuse d'une matrice rouge à gibbsite. [B] MEB. Transition progressive de la texture lamellaire d'une kaolinite (k) à la texture granuleuse (gr) et à l'assemblage de grains présentant des faces planes et des arêtes marquées (flèches). [D] MEB. Cristaux prismatiques de gibbsite en relation avec la matrice granuleuse.

Par ailleurs, les parois de ces vides, et tout particulièrement celles des vides fissuraux des matrices non indurées, présentent fréquemment un micromodelé mamelonné (Figure 43A). Une analyse détaillée de ces parois montre que la gibbsite est essentiellement concentrée dans les creux (Figure 43B).

Enfin, il est noté que la majorité des cristaux de gibbsite développés dans ces vides présentent des faces planes et lisses, y compris les cristaux situés au sein des vides de dissolution des quartz et accolés aux grains de ce minéral résiduel (Figures 42E et 42G). Une exception concerne les cristaux situés dans les vides vésiculaires des nodules argilomorphes dont les faces cristallines sont plus fréquemment irrégulières (Figure 41H, et voir plus loin "cristaux anomaux").

# 3 - Les variations ordonnées de l'habitus des cristaux de gibbsite au sein des matrices

L'analyse de la distribution de la gibbsite à l'échelle des matrices a conduit à distinguer 2 types particuliers de matrices trés contrastées et toujours associées: (1) des matrices claires se présentant sous forme de taches millimétriques subarrondies où la gibbsite est trés abondante, et, (2) cernant ces matrices, des cortex ferrugineux rouge très sombre où la gibbsite est rare (Figures 40A et 40C). Ces microdifférenciations au sein des matériaux non indurés rouges ont été analysées en détail. Nous examinerons successivement la transition matrice claire - cortex ferrugineux puis les variations de l'habitus des cristaux de gibbsite situés au sein des vides en fonction de leur distribution à l'échelle des matrices.

#### a - La transition matrice claire-cortex ferrugineux

Une analyse détaillée du cortex ferrugineux (Figure 40C) montre qu'il présente une limite franche avec la matrice jaune (dépourvue de gibbsite) qui le borde extérieurement. La transition entre ce cortex et la matrice interne et claire à gibbsite correspond au contraire à un gradient progressif de teinte. On remarque en outre que des quartz inclus dans ce cortex n'apparaissent pas recouverts d'oxy-hydroxydes de fer à leur contact avec la matrice jaune, alors que le cortex ferrugineux est continu tout au long de la matrice à gibbsite (An. 11, Fig. 17C).

Des micro-analyses quantitatives ponctuelles réalisées le long d'un transect XY (Figure 40C) confirment ces observations. Les teneurs en fer (exprimées en % de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) décroissent progressivement de 50% à la bordure externe du cortex à moins de 10% au sein de la matrice claire (Figure 44). Parallèlement, la rapport Si/Al, sensiblement égal à 1 au niveau des cortex, diminue progressivement vers le coeur de la matrice claire, l'aluminium devenant rapidement excédentaire sur le silicium (par rapport à une composition de kaolinite).

Comme dans les matrices rouges, la gibbsite des matrices claires se présente en cristaux isolés dans la masse ou associés à différents types de vides et peut présenter ou non des relations avec la matrice alumino-silicatée granuleuse. Ces cristaux, et tout partculièrement ceux situés dans les vides fissuraux, peuvent cependant se distinguer de ceux examinés précédemment par leur habitus. En effet, des variations d'habitus sont notées du coeur des matrices claires vers les cortex ferrugineux (ou vers les matrices très meubles et très poreuses qui le bordent extérieurement). Les illustrations présentées

#### FIGURE 42 :

[A] MO, LPA. Cristaux de gibbsite (gi) entre les lamelles d'un cristallite résiduel de muscovite (m) isolé au sein de la matrice à gibbsite (gm), rouge et isotrope.

[B] MO, LPA. Abondants cristaux de gibbsite (gi) dans les vides de dissolution d'un quartz (q) au sein d'un nodule ; fm = matrice ferrugineuse.

[C] MO, LPA. Cristaux de gibbsite (gi) tapissant les parois d'un vide fissural (v).

[D] MEB. Monocristal de gibbsite emplissant totalement un vide cernant un cristallite de kaolinite ; noter la limite tranchée entre la gibbsite et la kaolinite.

[E] MEB. Cristal de gibbsite (gi) accolé à un quartz (q) fissuré.

[F] MEB. Cristaux de gibbsite (gi) développés orthogonalement aux lamelles d'une muscovite et liés par leur base à la matrice granuleuse (gr).

[G] MEB. Cristaux prismatiques de gibbsite développés orthogonalement aux parois d'un vide issu de la dissolution d'un quartz (q).

[H] MEB, nodule argilimorphe. Cristal de gibbsite (gi) en bordure d'un vide vésiculaire et en relation avec la matrice ferrugineuse granuleuse (gr).

.

200µm,

1µm ,

2µm





**FIGURE 43**: [A] MEB. Vide fissural aux parois mamelonnées ; c = revêtement argiloferrugineux. [B] MEB, détail de A (rectangle). Revêtement (c) continu sur les partiesconvexes des parois du vide, et concentration de cristaux de gibbsite (gi) dans les creux ;gr = matrice granuleuse. [C] MEB, autre détail. Le revêtement (c) est discontinu, voireinterrompu, dans les creux.



FIGURE 44 : Diagramme d'analyses quantitatives ponctuelles réalisées le long du transect XY de la Figure 40C.

concerneront des microsites localisés au sein d'un même échantillon qui, microprélevé, se présente sous la forme d'un nodule subarrondi de 3mm de diamètre (An. 11, Fig. 17D).

#### b - Les cristallisations de gibbsite au coeur des matrices claires

Au coeur des matrices claires, la majorité des cristaux de gibbsite présentent un habitus hexagonal prismatique parfait (Figure 45A). Une relative homogénéité de taille est en outre constatée.

Un second habitus, assez fréquent, est caractérisé par des surcroissances cristallines centrées sur les faces basales des prismes (Figure 45B, 2). Plus rares sont par contre les cristaux présentant des couches de croissance incomplètes sur ces mêmes faces basales (Figure 44B, 1).

#### c - Les cristallisations de gibbsite situées à proximité des cortex

Plus les microsites de cristallisation de la gibbsite sont proches du cortex ferrugineux, plus variés et complexes sont les habitus des monocristaux de gibbsite, et plus hétérogènes sont leurs tailles. Plusieurs types d'habitus sont alors observés:

(1) Le cas le plus fréquent correspond à une croissance à partir des arêtes créant des gradins sur les faces basales des prismes (Figure 45C)

(2) A peine moins fréquente est l'apparition de cristaux squelettiques. Certains cristaux prismatiques sont creux et présentent des faces latérales incomplètement développées (Figure 45D). D'autres forment un manchon prismatique plus ou moins continu autour d'un matériau à texture et de composition identiques à celles de la matrice granuleuse voisine (An. 11, Fig. 21).

(3) Des dépôts granuleux apparaissent sur les faces de certains monocristaux prismatiques (Figure 45E). Une analyse qualitative de ces granules montre qu'ils contiennent du silicium et du fer (An. 11, Fig. 22E). Une surcroissance cristalline peut avoir pour conséquence l'inclusion des granules au sein du monocristal de gibbsite (Figure 45F).

#### 4 - Les habitus anomaux

Quelques cristaux de gibbsite, ou encore des volumes micrométriques de forme générale prismatique présentent des caractères aberrants par rapport aux habitus précédents ou aux règles de la croissance cristalline. Il s'agit notamment (cf. détail, An. 11, Fig. 23 à 26):

(1) de prismes à faces entièrement granuleuses (Figure 46A), de composition voisine de celle des assemblages granuleux précédents,

(2) d'excavations micrométriques aux parois granuleuses localisées sur certaines faces de cristaux pismatiques automorphes (Figure 46B). Une analyse qualitative de ces parois granuleuses met en évidence la présence de faibles quantités de fer et de silice. Dans certains cas, certains grains présentent des facettes planes et des arêtes anguleuses, voire une face basale de forme hexagonale (Figure 46C),



FIGURE 45 : [A] MEB. Monocristaux de gibbsite à habitus prismatique parfait, et de taille relativement homogène. [B] MEB. Détail des faces basales de 2 monocristaux de gibbsite ; l'un présente des couches de croissance incomplètes (1, flèches), l'autre une surcroissance centrée (2). [C] MEB. Surcroissances en gradins, développées à partir des arêtes, sur une face basale d'un monocristal de gibbsite. [D] MEB. Monocristal squelettique et creux de gibbsite ; noter le développement incomplet des faces latérales et basales. [E] MEB. Dépôts granuleux (1) et surcroissances par germination bidimensionelle (2) sur les faces latérales et basales d'un monocristal de gibbsite. [F] MEB. Surcroissances incluant des granules.



FIGURE 46 : [A] MEB. Volumes prismatiques à surface entièrement granuleuses (1 et 2 = positionnement de microanalyses). [B] MEB. Excavations, aux bords émoussés et tapissées de granules, sur une face d'un monocristal prismatique de gibbsite. [C] MEB. Paroi granuleuse d'une excavation sur une face d'un monocristal de gibbsite ; noter que certains grains présentent des faces planes, parfois hexagonales, et des arêtes anguleuses. [D] MEB. Excroissances allongées en relation avec des granules tapissant une excavation.

(3) d'excroissances allongées en relation avec les granules des excavations du type précédent (Figure 46D). Ces excroissances sont constituées d'aluminium associé à de faibles quantités de silicium et de fer.

# C - LES RELATIONS ENTRE LES PARAGÉNÈSES A GIBBSITE ET LES AUTRES PARAGÉNÈSES SECONDAIRES

Qu'il s'agisse des matériaux non indurés rouges ou des nodules ferrugineux, la gibbsite est associée à des kaolinites et à de l'hématite.

Dans les matériaux non indurés rouges où la gibbsite est la plus abondante: (1) les indices de désordre et le degré de substitution en fer de ces kaolinites sont du même ordre de grandeur que ceux qui caractérisent les kaolinites des autres matériaux non indurés rouges (Figures 16 et 19), (2) l'hématite, plus abondante que la goethite, est désordonnée (Figure 7, échant. 3).

Deux relations privilégiées sont établies entre la gibbsite d'une part, et la kaolinite ou les oxy-hydroxydes de fer, d'autre part.

# 1 - La relation structurale entre des cristaux de gibbsite et des cristaux de kaolinite

L'analyse au MEB a donc montré l'existence fréquente de transitions progressives entre des cristallites de kaolinite et des monocristaux de gibbsite par l'intermédiaire d'un assemblage granuleux à composition essentiellement alumineuse.

L'observation de coupes ultraminces de matériaux non indurés à gibbsite a permis la mise en évidence d'agrégats floconneux clairs, étroitement associés à des cristallites de kaolinite qui présentent alors des limites plus diffuses. Ces dernières semblent résulter de la déstabilisation de ces cristallites (Figure 47A).

Les diagrammes de microdiffraction de plaquettes hexagonales de "gibbsite" (composition vérifiée par des microanalyses) sont en fait des diagrammes de corindon. Ce minéral résulte d'une déshydratation de la gibbsite sous l'effet du bombardement électronique, effet qui modifie l'aspect de surface et le contraste des cristaux de gibbsite mais ne change pas leur forme (An. 11 ; §VIII-1 et Fig. 31). Des recouvrements incomplets ou quasi totaux de kaolinite par la gibbsite ont été observés (Figure 47B). Le diagramme de microdiffraction correspondant est caractéristique d'une épitaxie d'un monocristal de corindon sur un monocristal de kaolinite (Figure 47C): Les réseaux de la kaolinite et du corindon montrent en effet une relation d'orientation caractéristique, avec les plans (001) parallèles (Figure 48A).

Ces observations morphologiques (stricte superposition des cristaux), les données structurales (microdiffraction), et la probabilité que la déshydratation de la gibbsite soit une réaction topotactique, nous permettent de conclure à l'existence de *croissances épitactiques de cristaux de gibbsite sur des cristaux de kaolinite*. Les relations d'orientation entre la kaolinite et la gibbsite se déduisent des précédentes (Figure 48B):  $a_K // b_{Gi}$ ;  $b_K // a_{Gi}$ 



**FIGURE 47** : [A] MET, coupe ultra-mince. Assemblage floconneux semblant résulter de la déstabilisation d'un cristallite de kaolinite. [B] MET. Particules superposées de kaolinite et de gibbsite. [C] Diagramme de microdiffraction montrant les relations d'épitaxie entre la kaolinite et la gibbsite déstabilisée (corindon).



**FIGURE 48** : **[A]** Représentation théorique du diagramme de microdiffraction d'une gibbsite déstabilisée (corindon) épitaxiée sur une kaolinite (réflexions hk0). **[B]** Schéma montrant les relations d'orientation des réseaux de la kaolinite, de la gibbsite et du corindon dans le phénomène d'épitaxie.

# 2 - Les relations de distribution entre la gibbsite et les oxy-hydroxydes de fer

Les analyses effectuées en microscopie optique et au MEB, aux échelles des matrices et des assemblages minéraux, montrent clairement: (1) que des gradients de concentration en gibbsite correspondent à des gradients inverses de concentration en fer (Figures 40C et 44) ; (2) que la gibbsite ne cristallise au sein des matrices que lorsque celles-ci sont peu ferrugineuses, mais qu'elle est au contraire abondante dans les vides ; (3) que la transition progressive des matrices granuleuses (alumino-silicatées, Figure 42F) ; ou ferrugineuses, Figure 42H) correspond toujours à une diminution simultanée des teneurs en silice et en fer ; (4) que dans les milieux ferrugineux, où la porosité apparaît relativement fermée (vides vésiculaires des nodules argilomorphes), les faces cristallines des cristaux de gibbsite sont relativement irrégulières (Figure 42H).

Bien que le réseau de la gibbsite soit susceptible de contenir du fer en substitution (An. 11, §I-2-b et Fig. 5), la cristallisation de ce minéral s'effectue de préférence dans des micromilieux non ferrugineux, ou est favorisée par une déferruginisation préalable de ces micromilieux.

## D - LES AUTRES CARACTÉRISTIQUES DES MATRICES A GIBBSITE

Deux autres caractéristiques des matrices à gibbsite, utiles à la discussion, doivent être soulignées.

#### 1 - Les revêtements argilo-ferrugineux associés à des vides

Des revêtements jaunâtres, continus ou non, peu épais  $(5-10\mu m)$ , sont très localement observés en microscopie optique, en bordure de quelques fissures. Leur composition est celle d'une kaolinite associée à de faibles quantités d'oxy-hydroxydes de fer (An. 11, VI et Fig. 27F).

Au MEB, ces revêtements forment un "enduit" sur les faces mamelonnées des vides fissuraux (Figure 43A). Continus sur les parties convexes du microrelief où affleure l'assemblage granuleux (Figure 43B), ces revêtements apparaissent discontinus et très minces au niveau des parties concaves, c'est-à-dire au niveau des sites caractérisés par d'importantes cristallisations de gibbsite (Figure 43C).

# 2 - Les transitions entre les matrices non indurées à gibbsite et les autres matrices meubles

La limite entre les matrices à gibbsite et les matrices kaoliniques meubles, rouges à jaunes, est généralement nette. Une observation au MEB précise que la transition entre les 2 types de matrices peut s'effectuer sur moins de 5 $\mu$ m (Figure 49A). Lorsque le matériau non induré à gibbsite se présente sous forme de nodules isolés au sein des matériaux meubles kaoliniques, cette limite nette est en outre accentuée par une fissuration longeant la partie extérieure de ce cortex ferrugineux (Figure 49B).



FIGURE 49 : [A] MEB. Limite tranchée entre 2 matrices non indurées rouges, l'une à gibbsite (gi) et l'autre kaolinique à domaines orientés (d). [B] MO, LPA. Limite nette entre un nodule non induré à gibbsite (gm), bordé d'un cortex ferrugineux (fc), et une matrice rouge sans gibbsite à domaines orientés (d) ; f = fissure longeant le bord externe du cortex ferrugineux.

#### **E - CONCLUSIONS**

Les données de l'analyse pétrologique entreprise, de l'échelle de la couverture à celle des monocristaux, apportent plusieurs enseignements concernant: les mécanismes de cristallisation de la gibbsite, les transferts de matière au sein des matrices et la stabilité de la gibbsite.

#### 1 - Les mécanismes de cristallisation de la gibbsite

#### a - La nucléation

Les cristaux de gibbsite présentent ou non des relations avec les matrices aluminosilicatées et variablement ferrugineuses. Au niveau de chaque microsite, il est ainsi toujours possible de distinguer deux types de nucléation:

(1) La nucléation des cristaux reliés par leur base aux matrices granuleuses est hétérogène. Il est précisé au MET qu'une relation de type épitactique peut s'établir entre la kaolinite et la gibbsite.

(2) La nucléation d'un certain nombre de cristaux isolés au coeur des vides s'est effectuée au sein des solutions. Il a pu s'agir d'une nucléation *homogène*.

Par ailleurs, le net déséquilibre en faveur de l'aluminium au sein des matrices non indurées alumino-silicatées, nous conduit à penser que de nombreux germes alumineux coexistent avec des cristallites de kaolinite de très petite taille (<0.1 $\mu$ m) au sein des granules subarrondis. Il est probable qu'une trop grande quantité d'impuretés (fer et silicium, cf. ci-après) perturbe, sinon limite, la croissance cristalline.

#### b. La formation de gibbsite par dissolution incongruente de kaolinite

Dans ce travail nous avons établi l'existence: (1) au MEB, d'une transition progressive entre des cristallites de kaolinite et des monocristaux de gibbsite par l'intermédiaire d'un assemblage granuleux à composition essentiellement alumineuse, (2) au MET et sur des coupes ultra-minces, d'une relation entre des cristallites de kaolinite et des agrégats floconneux, et (3) au MET et sur des suspensions, d'une épitaxie de gibbsite monocristalline sur des cristaux de kaolinite.

Une relation directe et chronologique entre la destruction de la kaolinite et la . cristallisation de la gibbsite est ainsi montrée à l'échelle des microsites. Bien qu'aucune relation topotactique entre la gibbsite et la kaolinite n'ait été imagée, les faits précédents semblent suffisants pour envisager que la gibbsite résulte de la seule dissolution incongruente de la kaolinite.

#### c. La croissance cristalline de la gibbsite

Si la majorité des monocristaux de gibbsite observés sont prismatiques, massifs et présentent des faces lisses, d'autres habitus ont été notés, tout particulièrement au sein de matrices claires cernées d'un cortex ferrugineux. (1) Les caractéristiques des cristaux de gibbsite emplissant les vides situés au coeur des <u>matrices claires</u> (relative homogénéité de taille, habitus massif et prismatique = forme d'équilibre, surfaces généralement dépourvues de défauts apparents, surcroissances centrées sur les faces basales) témoignent que la croissance cristalline s'est probablement effectuée dans des *conditions de faible sursaturation* dans des *solutions relativement pures* et dans un *micromilieu peu turbulent*.

(2) Les caractéristiques présentées par les cristaux de gibbsite situés en bordure du <u>cortex ferrugineux</u> (hétérogénéité de taille, habitus squelettiques présentant parfois une anisotropie de développement des faces homologues, surcroissances en gradins développées à partir des arêtes) correspondent davantage à des *conditions de croissance cristalline plus rapide*, une *sursaturation plus élevée* et/ou à des *micromilieux riches en impuretés*, voire des *croissances dans des conditions de turbulence*.

En d'autres termes la croissance cristalline de la gibbsite est contrôlée par des gradients de sursaturation, de concentration en impuretés et de turbulence, lesquels augmentent, à l'échelle des micromilieux, du coeur des matrices vers les vides (ou les matrices poreuses et sans gibbsite). Ces interprétations sont cohérentes avec les observations effectuées à d'autres échelles, aussi bien dans les matériaux non indurés que dans les nodules (An. 11, §IX-1-b).

18----

#### 2 - Les transferts de matière au sein des matrices

#### a - Les mobilisations d'aluminium

Une partie de la gibbsite résulte donc d'une *accumulation "relative"* (D'Hoore, 1954) d'aluminium concomitante à la dissolution incongruente de la kaolinite et à l'élimination du silicium et du fer (cf. ci-après). Par contre, le remplissage, partiel ou total, de certains vides par des cristaux automorphes de gibbsite, sans relation avec un support minéral alumino-silicaté, résulte de transferts suivis d'une *accumulation "absolue"* de l'aluminium.

Dans les matériaux non indurés, où ils sont les plus abondants, les cristaux de gibbsite sont strictement localisés dans des matrices essentiellement rouges, compactes et isotropes, et sont totalement absents des matrices rouges à jaunes, meubles et anisotropes qui les bordent, et dont les caractères minéralogiques sont pourtant voisins. En outre, les transitions entre ces 2 types de matrices sont généralement trés tranchées.

Les transferts d'aluminium se font donc sur des distances très courtes, au sein même des matrices sources d'aluminiun. L'accumulation de gibbsite est donc une caractéristique intrinsèque d'un des matériaux non indurés. A cette échelle elle peut être considérée comme une accumulation relative résultant d'une altération secondaire et différentielle de la kaolinite. Des considérations de même nature nous amènent à une même conclusion en ce qui concerne la gibbsite des matériaux indurés (An. 11, §IX-3-a).

#### **b** - Les mobilisations de fer et de silicium

Les caractéristiques des cortex ferrugineux bordant les matrices claires témoignent qu'ils résultent d'une *redistribution centrifuge de fer*. Par ailleurs, l'observation de dépôts granuleux composés de fer et de silicium, sur les faces lisses de monocristaux de
gibbsite situés au bord interne de cortex ferrugineux, paraît signifier que le fer et le silicium migrent simultanément (complexe "ferri-silicique", An. 11, §IX-3-b).

La déferruginisation et la désilicification, à l'origine de la cristallisation de gibbsite, ou la favorisant (§C-2), sont deux mécanismes couplés.

Ces transferts de silicium et de fer signifient par ailleurs une perte de matière dans les microsites où s'accumule relativement l'aluminium. A ces pertes de matières correspond la formation de vides intercristallins puis fissuraux.

#### c - Les redistributions de particules de kaolinite et d'oxy-hydroxydes de fer associés

Les rares revêtements argilo-ferrugineux sont les plus épais et ne sont réellement continus que sur les parois des vides fissuraux où affleure la matrice alumino-silicatée. A l'inverse, ils sont trés minces et discontinus au niveau de creux où sont concentrés des cristaux de gibbsite. Ces revêtements paraissent donc essentiellement résulter dans ce cas d'une *simple réorganisation in-situ* (réorientation et transferts très limités) des assemblages de kaolinite et d'oxy-hydroxydes de fer.

#### 3 - La stabilité de la gibbsite

La très grande majorité des habitus des cristaux de gibbsite sont caractéristiques de cristaux en équilibre ou en croissance. L'aspect granuleux de quelques faces cristallines peut être interprété comme le résultat d'une croissance cristalline perturbée par des impuretés (silicium et/ou fer ; An. 11, §IX-4). Ces granules, contenant du fer et du silicium, sont d'ailleurs susceptibles d'évoluer ; cette évolution s'effectue soit avec conservation du net excédent d'aluminium sur le silicium et le fer, soit avec élimination de ces derniers éléments et conduit alors à des cristallisations de gibbsite (§XI-B-4 et Figure 45).

Aucun argument ne nous permet donc d'envisager que les kaolinites des matériaux à gibbsite, celles des matériaux meubles avoisinant ou celles de l'ensemble argileux meuble sus-jacent, soient issues, ne serait-ce que partiellement, d'une "silicification" de la gibbsite. La gibbsite peut donc être considérée comme un minéral stable.

# 3ème partie

y an Same

•

.

.

.

.

3ème partie

## DISCUSSION ET CONCLUSION GÉNÉRALES

.

. . . .

#### 149

### **I-INTRODUCTION**

Nous avons donc réalisé, de l'échelle des profils à celle des minéraux, une analyse des *paragénèses à kaolinite, goethite, hématite* et *gibbsite*, et de leurs relations (relations de distribution et relations structurales). Ces paragénèses constituent une *formation latéritique meuble*, très commune dans les régions intertropicales humides et forestières.

Un certain nombre de caractères intrinsèques de ces minéraux, ou relatifs à leurs assemblages, ont été mis en évidence. Par ailleurs, il a été précisé que ces caractères présentaient ou non des variations ordonnées à différents niveaux d'organisation, et tout particulièrement le long des profils verticaux d'altération. Enfin, cette analyse nous a permis, dans un certain nombre de cas, de discuter des modes de développement (nucléation, croissance cristalline) et des stabilités relatives de ces phases minérales secondaires.

Les résultats obtenus nous amènent maintenant: (1) à discuter des *relations* génétiques entre ces différentes phases secondaires, en tentant, plus précisément, de différencier les assemblages résultant de *filiations*, de ceux issus de simples juxtapositions de phases, et (2) à évaluer l'importance relative des accumulations minérales résultant d'altération *in situ*, sans apport de matière, de celles associées à des *transferts de matière*.

Ces données nous permettront ainsi de définir *l'ordre d'accumulation des phases* minérales secondaires à différentes échelles. Et, en prenant en compte l'ensemble des informations concernant les relations génétiques, les modes et l'ordre d'accumulation de ces phases, il devient alors possible d'établir une chronologie dans la différenciation des matériaux, et d'accéder ainsi à l'histoire du développement des profils latéritiques étudiés. .

.

. .

## II. LES RELATIONS GÉNÉTIQUES ENTRE PHASES MINÉRALES SECONDAIRES

Deux types de moyens complémentaires ont été mis en oeuvre pour cette recherche de relations génétiques entre phases minérales secondaires:

(1) L'analyse pétrographique directe des relations entre phases minérales, à l'échelle des assemblages cristallins.

(2) Des "traçages" au moyen de caractères morphologiques, structuraux et cristallo-chimiques des minéraux. Il s'agit en effet de discerner, parmi ces caractères, ceux qui sont susceptibles de nous informer sur les conditions physico-chimiques ayant présidé au développement (nucléation, croissance cristalline) et ayant contrôlé (ou contrôlant) la stabilité de ces minéraux.

L'exploitation de ces deux types de données sera faite suivant l'ordre adopté pour l'analyse des différentes paragénèses.

#### A - LES RELATIONS ENTRE LES DIVERSES GÉNÉRATIONS DE KAOLINITES

Nous avons vu précédemment que les variations texturales, essentiellement liées à des modifications de la taille, de la forme et de l'arrangement des cristallites de kaolinite, et les variations de l'ordre cristallin et des concentrations en fer substitué dans ces cristallites, étaient *parallèles, progressives et ordonnées*, (a) d'un matériau à l'autre au sein d'un même ensemble, et (b) d'un ensemble à l'autre le long des profils d'altération. Ces variations, ou tout au moins les variations texturales et celles de l'ordre cristallin, paraissent être une caractéristique intrinsèque des couvertures latéritiques, qu'elles soient meubles ou indurées (Hughes, 1980; Ambrosi, 1984; Cantinolle *et al.*, 1984; Lucas *et al.*, 1986), voire de l'ensemble des formations supergènes à kaolinite (Buol *et al.*, 1973).

Ces variations peuvent (cf. aussi discussion de l'Annexe 1, §V-3):

(1) soit traduire l'existence d'une séquence d'altération d'une phase kaolinique initiale (successions de dissolutions et de cristallisations), orientée des matériaux lithorelictuels vers les matériaux argileux jaunes, et/ou du bas vers le haut des profils. Cette hypothèse d'une séquence d'altération des argiles est, depuis les travaux de Jackson et al. (1948), communément admise, en particulier en ce qui concerne les kaolinites des formations latéritiques (Hughes, 1980). Par exemple, Cantinolle et al. (1984) envisagent une succession de cycles de dissolutions-recristallisations affectant l'ensemble de la phase kaolinique et conduisant à des kaolinites de taille plus réduite, plus désordonnées et plus ferrifères que les kaolinites originelles (de la base des profils d'altération).

(2) soit signifier des modifications des conditions physico-chimiques d'altération du matériau parental, au fur et à mesure de toute progression du front d'altération. Une telle hypothèse n'a, à notre connaissance, jamais été explicitement considérée en ce qui concerne la phase kaolinique, bien que Eswaran et Bin (1978), Gilkes et al. (1980) et Boulangé (1984) aient envisagé que des changements des conditions d'altération aient pu intervenir au cours de l'enfoncement du front d'altération.

Dans le premier cas, il existe une relation génétique entre les diverses générations de kaolinites ; dans le second cas, ces générations sont génétiquement indépendantes. Et alors, les ordres de succession de ces générations de kaolinites sont inverses.

Mais l'analyse d'autres paramètres, texturaux et cristallochimiques, caractérisant la phase kaolinique, nous a apporté les enseignements complémentaires suivants (cf. Figure 36):

(1) Les microséquences texturales, observées à l'échelle des matériaux (Annexe 9) comme à celle des assemblages minéraux (Annexe 8), et qui associent de grands (10- $50\mu m$ ) cristallites de kaolinite ordonnée et peu ferrifère à des petits (<1 $\mu m$ ) cristallites de kaolinite désordonnée et davantage ferrifère, suggèrent effectivement des transformations successives. Mais ces microséquences texturales ne peuvent être associées à un type et/ou à un mode particulier d'accumulation ferrugineuse. Elles peuvent en effet apparaître dans des micromilieux très différents aussi bien du point de vue des quantités d'oxyhydroxydes de fer associés aux kaolinites que de la nature de ces oxy-hydroxydes (cf. Figure 12). En outre, des figures de dissolution n'ont été observées qu'à la surface de cristallites de kaolinite situées au sein de micromilieux non ou peu ferrugineux. Dans ces micromilieux, des séquences de transformation in-situ des kaolinites ont été mises en évidence (§III-C). Lorsque ces transformations conduisent à d'autres phases à composition de kaolinite, les microséquences texturales correspondantes différent totalement de celles évoquées ci-dessus (Figure 15). Et, en particulier, le terme ultime de ces séquences de transformation est constitué par des cristallites de kaolinite dont l'habitus est typique d'une kaolinite ordonnée et peu ferrifère.

En d'autres termes: (a) les seuls caractères permettant d'envisager une déstabilisation des kaolinites n'ont été notés qu'au niveau de micromilieux peu ou non ferrugineux ; (b) ces micromilieux étant peu abondants, cette déstabilisation apparaît localisée ; (c) elle conduirait, lorsque le silicium n'est pas évacué, vers un pôle aluminosilicaté plus pur, c'est-à-dire thermodynamiquement plus stable. Ces conclusions sont donc différentes de celles émises par Cantinolle *et al.* (1984) et rappelées ci-dessus.

(2) Le <u>rapport I(001)/I(002)</u> (Annexe 2), qui peut être considéré comme une caractéristique structurale originelle et intrinsèque des particules de kaolinite, ne varie pas, comme les précédents paramètres, de manière progressive et ordonnée de bas en haut des profils. Au contraire, *les variations de ce rapport conduisent à distinguer plusieurs grands types de kaolinites dont les limites de distribution coincident avec celles des grands ensembles structuraux*.

(3) les valeurs (corrélées) des paramètres S(II) et S(Q) (Annexe 3), relatifs aux concentrations en <u>fer en site II</u> du réseau de la kaolinite, sont les plus fortes à la base de la saprolite et les plus faibles [comme les valeurs du paramètre S(I)] dans les nodules lithorelictuels, alors que les caractéristiques texturales et structurales des kaolinites de ces deux matériaux sont équivalentes.

(4) une forte concentration en <u>centres à défaut</u> [paramètre S(A)] (Annexe 4) distingue les kaolinites des nodules ferrugineux. Cette particularité est indépendante des autres paramètres caractérisant ces kaolinites. Aucune diminution systématique de la concentration en défauts n'est, notamment, constatée à la transition entre les grands cristallites des matériaux lithorelictuels et les petits cristallites des matériaux à texture de sol. (5) les kaolinites des nodules ferrugineux, et particulièrement de ceux situés à la base de l'ensemble nodulaire, sont les plus substituées en <u>manganèse divalent</u> (Annexe 4). Ce caractère, incontestablement lié à des conditions particulières d'oxydo-réduction, peut donc, comme les paramètres S(II) et S(A), différencier les kaolinites des nodules lithorelictuels de celles de la saprolite.

Ainsi, deux séries de paramètres, distinguent les kaolinites des différents matériaux des profils latéritiques étudiés:

(1) <u>La première</u> série est constituée de trois paramètres fréquemment examinés et pris en compte dans la littérature (cf. bibliographie des Annexes 1, 2 et 3): texture, ordre cristallin, substitutions en fer (en site I). L'analyse des variations de ces paramètres nous conduit à une proposition alternative concernant les diverses générations de kaolinites qui résulteraient, soit d'une altération séquentielle des kaolinites, soit d'une altération différentielle de la roche, au fur et à mesure de la progression du front d'altération.

(2) <u>La seconde</u> série regroupe des paramètres qui n'avaient, jusqu'à présent, pas fait l'objet d'une analyse systématique, dans le cadre de l'étude d'un objet naturel telle que celle entreprise dans ce travail. Il s'agit de paramètres pouvant être considérés comme des caractéristiques originelles et intrinséques des kaolinites: rapport I(001)/I(002), ou de paramètres porteurs d'informations concernant les conditions physico-chimiques qui ont prévalu pendant (ou peu de temps après) la cristallisation des kaolinites, tels que: le potentiel d'oxydo-réduction ([Mn<sup>2+</sup>]); les impuretés en fer des solutions [S(II) et S(I)]; les centres à défaut liés à des irradiations [S(A); Muller et Calas, 1987].

L'analyse des variations des paramètres de cette seconde série nous conduit tout particulièrement: (a) à différencier nettement les kaolinites des nodules lithorelicuels de celles de la saprolite, qui sont pourtant structuralement et texturalement semblables, (b) à rejeter l'hypothèse d'une relation génétique entre les kaolinites de ces deux matériaux (grands cristallites orientés)et les kaolinites des matériaux à texture de sol (petits cristallites à orientation quelconque). En effet, une séquence de transformation conduisant du premier type de cristallites de kaolinite au second devrait logiquement s'accompagner d'une destruction irréversible des défauts (Muller et Calas, 1987; An. 4, discussion).

Nous pouvons donc considérer que cette seconde série de paramètres est discriminante : Les kaolinites des différents matériaux et ensembles ne sont probablement pas génétiquement liées. Elles correspondraient à des conditions physico-chimiques de cristallisation ayant varié au cours de la progression centripète du front d'altération (transition d'un matériau à l'autre au sein d'un même ensemble), et de son enfoncement (transition d'un ensemble à l'autre de haut en bas des profils).

Par ailleurs, l'analyse directe d'agrégats situés au sein de la saprolite (Annexe 7, §II-4 et Fig. 1) a permis d'envisager que la taille des particules de kaolinite ainsi que le degré de substitution en fer de cette kaolinite sont déterminés, dès l'altération des minéraux parentaux, par la concentration en fer des solutions d'altération. Les variations de la taille des particules de kaolinite et celles de leur taux de substitution en fer le long des profils d'altération seraient donc une des manifestations les plus évidentes des variations des conditions physico-chimiques d'altération.

En corollaire, il apparaît que les kaolinites de différentes générations sont relativement stables. Elles peuvent cependant être localement et/ou superficiellement dissoutes. Cette dissolution, incongruente, a été mise en évidence dans deux cas, qui se localisent au sein de certains matériaux. (1) dans des <u>micromilieux peu ou non ferrugineux</u>. Cette dissolution peut être suivie d'une *recristallisation in-situ* (à l'échelle d'un microsystème géochimique) de phases kaoliniques (cf. ci-dessus). Les très nombreuses observations effectuées aussi bien en microscopie optique qu'au MEB montrent en effet que les vides interminéraux, fissuraux et tubulaires, situés au sein des différents matériaux examinés, ne sont que très rarement le siège d'accumulations absolues de kaolinite (cf. discussion ci-après, transferts de matière).

Cette dissolution doit également être à l'origine de l'aspect émoussé des particules de kaolinite de l'ensemble argileux meuble (§III-D, Fig. 18B).

(2) dans les matériaux non indurés rouges à gibbsite (cf. ci-après, §C)

En résumé, les relations génétiques entre les diverses générations de kaolinites sont donc réduites, au sein de certains matériaux, à quelques microsystèmes non ou peu ferrugineux. Mis à part ces quelques microsystèmes, les kaolinites des différents matériaux et ensembles ne paraissent donc pas génétiquement liées.

#### **B - LES RELATIONS ENTRE LES DIVERSES GÉNÉRATIONS D' OXY-HYDROXYDES DE FER**

L'analyse des paragénèses à oxy-hydroxydes de fer, réalisée à différents niveaux d'organisation, nous a amené à envisager, à l'échelle des profils, *trois modes successifs d'accumulation*, auxquels correspondent *trois générations distinctes d'oxy-hydroxydes de fer*:

(1) Une première génération de goethites issues de l'altération de la roche par transformation reconstructive. Les variations verticales, d'une part de l'habitus des cristaux, et d'autre part du mode de distribution de ces goethites, témoignent de variations des conditions physico-chimiques d'altération au cours de l'enfoncement du front d'altération (Boudeulle et Muller; An. 9). Rappelons en outre qu'aucune figure de dissolution n'a été clairement visualisée sur ces cristaux. Ils sont donc considérés comme stables et perdurent à travers l'histoire du développement des profils d'altération.

(2) Une accumulation absolue d'hématite, sans relation avec la formation des goethites précédentes. La cristallisation de ce minéral se ferait *in-situ* à partir de gels, comme le suggère l'habitus de certains cristaux qui rappelle celui de cristaux d'hématite obtenus expérimentalement par vieillissement de gels (Fisher et Schwertmann, 1975; Jonston et Lewis, 1983).

(3) Une seconde génération de goethites, peu alumineuses, résultant d'une dissolution partielle de l'hématite précédente et d'une réorganisation, essentiellement insitu, du fer. Cette goethite se présente en grands cristaux très stables qui enrobent les précédentes particules d'hématite. Elle préserve donc peut-être le coeur hématitique des agrégats polycristallins ainsi formés, d'une dissolution plus poussée. On peut alors envisager que cette goethite contribue ainsi à stabiliser les nodules hématitiques, particulièrement lorsqu'elle forme des cortex (intra et périnodulaires) très denses.

Une analyse détaillée de la littérature concernant les relations entre l'hématite et la goethite, à diverses échelles, ainsi que la stabilité de ces deux minéraux est présentée à

l'Annexe 6 (§VIII-2). Les résultats que nous avons obtenus, essentiellement par une analyse directe effectuée au MEB et au MET, peuvent être confrontés aux principaux enseignements tirés de cette analyse bibliographique:

(1) Aucun de nos résultats ne confirme l'hypothèse d'une "transformation" de la goethite en hématite, fréquemment envisagée dans la littérature et qui est fondée: (a) soit sur la seule analyse des distributions de ces minéraux le long des profils d'altération, l'hématite d'un niveau déterminé étant supposée se former après dissolution ou par déshydratation de la goethite du niveau inférieur (cf. bibliographie à l'Annexe 6, §VIII-2-a); (b) soit sur certaines considérations thermodynamiques (Trolard et Tardy, 1987). Par contre ces résultats sont en accord avec les données expérimentales relatives aux cinétiques de dissolution et aux expériences de déshydratation de la goethite. Ces dernières permettent d'envisager, après Van Houten (1968) et Berner (1969), que les conditions de transformation de la goethite en hématite sont plutôt celles de la diagénèse tardive et du métamorphisme que celles des altérations météoriques.

(2) Par contre, l'hypothèse d'une "transformation" de l'hématite en goethite, également proposée dans la littérature, et pour diverses échelles, nous paraît confirmée ici (a) par la différenciation de certaines matrices à goethite (cortex, liserés, domaines orientés) aux dépens de matrices à hématite, au sein de l'ensemble nodulaire, et (b) par la mise en évidence de relations structurales définies entre certains cristaux de goethite et des cristaux d'hématite. Tout particulièrement, il est montré que les cortex périnodulaires goethitiques résultent bien d'une "dégradation centripète" de nodules hématitiques (Nahon et al., 1977 ; Muller et al., 1981). Mais cette transformation d'hématite en goethite ("transformation reconstructive" ; Mackay, 1960) est limitée. En effet, l'analyse des taux de substitution en aluminium des goethites des cortex intra et périnodulaires, la présence de deux goethites différemment substituées en aluminium dans les liserés périnodulaires déferruginisés, ou l'habitus des cristaux de goethite "fixés" sur des nuclei d'hématite, montrent que la goethite issue de cette transformation est relativement peu alumineuse. Il est donc peu probable que les goethites très alumineuses des matériaux et de l'ensemble argileux jaune aient cristallisé à partir de fer provenant de la dissolution d'hématite. D'une manière générale, l'importance accordée par plusieurs auteurs<sub>e</sub>(cf. bibliographie à l'Annexe 6, §VII-2-b) à la transformation de l'hématite en goethite pour expliquer la différenciation des profils latéritiques est probablement exagérée.

Ainsi, et comme pour les kaolinites, les relations génétiques entre oxy-hydroxydes de fer paraissent donc limitées. Elles semblent se réduire à une dissolution partielle de l'hématite et à une précipitation in-situ de goethites relativement peu alumineuses.

#### C - LES RELATIONS ENTRE<sup>-</sup> LES OXY-HYDROXYDES DE FER ET LES KAOLINITES

Les recherches sur les relations entre les oxy-hydroxydes de fer et les argiles en général, et les kaolinites en particulier, ont été très nombreuses. Leurs auteurs ont poursuivi deux grands objectifs: (a) celui de définir *l'état d'association* des constituants, et (2) celui de mettre en évidence d'éventuelles *intéractions* entre ces constituants. Une analyse bibliographique approfondie de ces travaux est présentée à l'Annexe 7 (§I). Nous en rapellerons ici deux principaux enseignements:

(1) Il a été établi par de nombreux tests de comportement que la kaolinite et une partie des oxy-hydroxydes de fer associés pouvaient être étroitement liés, particulièrement dans les matériaux latéritiques. Mais *aucune relation structurale définie n'a pu être réellement mise en évidence entre la kaolinite et la goethite ou l'hématite*.

(2) Des analyses de distribution des phases minérales de l'échelle des profils à celle des assemblages minéraux ont conduit plusieurs auteurs à envisager une relation entre la précipitation des oxy-hydroxydes de fer et la dissolution de la kaolinite. Tout particulièrement, un mécanisme d'accumulation ferrugineuse par épigénie de la kaolinite par l'hématite pourrait conduire à la nodulation et/ou au cuirassement latéritique (Nahon, 1976; Nahon et al., 1979; Ambrosi, 1984; Ambrosi et al., 1986).

Nos propres résultats peuvent être analysés et situés par rapport à ces deux enseignements.

(1) Des relations étroites entre les paragénèses à oxy-hydroxydes de fer et à kaolinite ont été établies, mais elles se limitent pratiquement à des relations kaolinitegoethite. Ces dernières s'expriment alors sous deux formes principales:

(a) Des variations parallèles des caractéristiques cristallo-chimiques, voire morphologiques, de ces deux phases, de haut en bas de l'ensemble argileux meuble et vers ses prolongements dans l'ensemble nodulaire sous-jacent.

(b) Une croissance épitactique de cristaux de goethite sur des cristaux de kaolinite, observée dans tous les matériaux rouges. Ce mécanisme implique que les kaolinites servant de supports présentent des surfaces "fraîches" ou qu'elles soient encore en cours de croissance (Boudeulle et Muller ; An. 9). Elles seraient alors "blindées" par les goethites qui assureraient leur préservation. L'interaction ainsi mise directement en évidence pourrait également avoir prévalu lors de la formation des kaolinites ferrifères et des goethites très alumineuses de l'ensemble argileux supérieur (cf. difficultés de déferrification).

Ces deux types de relations confortent et complètent les conclusions précédentes de la manière suivante:

- l'altération des minéraux parentaux est très probablement génératrice de la majorité des kaolinites et d'une partie des goethites, ces deux phases minérales pouvant être structuralement liées.

- des variations des conditions physico-chimiques de cette altération, au cours de la progression du front d'altération, ont probablement déterminé des changements simultanés des caractéristiques de ces deux phases.

(2) Les analyses directes effectuées au MEB et au MET ont montré que l'accumulation d'oxy-hydroxydes de fer en général, et d'hématite en particulier, à proximité ou au contact de la kaolinite, et postérieurement à la cristallisation de cette phase (accumulation absolue), ne s'accompagne pas d'une dissolution de la kaolinite, et donc de son remplacement (épigénie) par l'hématite. Dans la formation latéritique meuble étudiée, la nodulation ne résulte donc pas de mécanismes successifs d'accumulations absolues puis relatives d'hématite comme cela a été décrit pour des formations latéritiques indurées (Nahon, 1976; Ambrosi, 1984).

De plus, des microsystèmes géochimiques différents s'opposent dans ces deux types de formations. Dans les formations latéritiques indurées, et plus particulièrement dans la "zone d'argile tachetée", des microsystèmes géochimiques où la kaolinite est préservée et les oxy-hydroxydes de fer sont dissous voisinent avec des microsystèmes où les oxy-hydroxydes de fer précipitent et où la kaolinite est dissoute (Nahon, 1986). Une situation presque inverse est par contre constatée dans certains nodules lithorelictuels de la formation latéritique meuble étudiée. En effet, des microsystèmes géochimiques non ou peu ferrugineux où la kaolinite est partiellement dissoute voisinent avec des microsystèmes où les oxy-hydroxydes précipitent et où la kaolinite est stable.

#### **D-LES RELATIONS ENTRE LA GIBBSITE ET LES KAOLINITES**

L'analyse directe, réalisée au MEB puis au MET, des relations entre la kaolinite et la gibbsite et des habitus des cristaux de gibbsite permet d'envisager:

#### (1) l'existence d'une <u>relation génétique entre la kaolinite et la gibbsite</u>.

De nombreux auteurs ont envisagé que la cristallisation de gibbsite pouvait résulter d'une dissolution de la kaolinite (cf. analyse bibliographique à l'Annexe 11, §IX-1-c). Cette probabilité de dissolution incongruente de la kaolinite a été déduite (a) soit de l'observation, à l'échelle des profils d'altération, d'une zone contenant de la gibbsite surmontant une zone ne contenant presque exclusivement que des phases à composition de kaolinite, cristallisées ou non, (b) soit de la coexistence, à l'échelle des matériaux, de kaolinite et de gibbsite (observations en microscopie optique et au MEB). Mais au cours de ces études *aucune observation directe d'une relation génétique entre la kaolinite et la gibbsite n'a été effectuée*. Seuls Boulangé *et al.* (1975) et Boulangé (1984) semblent apporter, à l'échelle des assemblages minéraux, des arguments pétrographiques en faveur de l'accumulation relative de gibbsite par destruction de la kaolinite.

Dans ce travail, nous avons établi l'existence: (a) au MEB, d'une transition progressive entre des cristallites de kaolinite et des monocristaux de gibbsite par l'intermédiaire d'un assemblage granuleux à composition essentiellement alumineuse; (b) au MET, d'une épitaxie de gibbsite monocristalline sur des cristaux de kaolinite. Une *relation directe et chronologique entre la destruction de la kaolinite et la cristallisation de la gibbsite* est ainsi montrée à l'échelle des microsites. Bien qu'aucune réaction topotactique entre la gibbsite et la kaolinite n'ait été réellement imagée, les faits précédents semblent suffisants pour envisager une *relation génétique* entre ces deux phases minérales.

En outre, cette altération secondaire de la kaolinite est une *altération différentielle*, puisqu'elle n'a affecté que les kaolinites des matériaux hématitiques, et plus particulièrement celles de certains matériaux non indurés rouges.

#### (2) que la gibbsite est un minéral stable.

Le problème de la stabilité de la gibbsite a été abondamment discuté. De nombreuses formations latéritiques présentent en effet, comme celle analysée ici, un ensemble où s'individualise de la gibbsite, surmontant un ensemble saprolitique où ce minéral est absent (ou rare), et surmonté lui-même par un ensemble kaolinique plus ou moins ferrugineux (meuble ou induré) où la gibbsite est également moins abondante voire absente. Pour de nombreux auteurs, de telles séquences pétrographiques et minéralogiques signifient une dissolution de la gibbsite vers le haut des profils. Certains ne font allusion qu'à un simple processus de dissolution. Mais la majorité d'entre eux en déduisent une "silicification" ou "kaolini(ti)sation" de la gibbsite (cf. analyse bibliographique à l'Annexe 11, §IX-4).

Nous avons vu que la très grande majorité des habitus des cristaux de gibbsite est caractéristique de cristaux en équilibre ou en croissance. L'aspect granuleux de quelques faces cristallines, interprété par Eswaran et Daud (1980) comme une dissolution localisée de la gibbsite, peut représenter en fait une croissance cristalline perturbée par des impuretés (silicium et/ou fer ; An. 10, §VIII-4). La gibbsite peut donc être considérée comme un minéral stable. Ainsi, aucun argument ne nous permet d'envisager que les kaolinites des matériaux à gibbsite, celles des matériaux meubles avoisinant, ou encore celles de l'ensemble argileux meuble sus-jacent, soient issues, ne serait-ce que partiellement, d'une "silicification" de la gibbsite. Ces résultats sont en accord avec les données expérimentales de la littérature (cf. analyse bibliographique, Annexe 11, §IX-4) qui tendent à montrer que la dissolution de la gibbsite, cette interaction, lente et superficielle, ne conduit pas à la formation de kaolinite.

L'analyse des relations entre la kaolinite et la gibbsite confirme donc que les relations génétiques entre phases minérales secondaires sont limitées.

ð

#### 159

## **III - LES TRANSFERTS DE MATIÈRE**

#### **A - INTRODUCTION**

Compte tenu de la nature de cette étude, cette discussion relative aux transferts de matière ne sera fondée que sur des données pétrographiques et minéralogiques et non sur des données géochimiques s.s. Les résultats obtenus permettent cependant de discuter de la nature de la matière transférée, des modes et des distances de transfert, des quantités de matière transférée, des mécanismes mis en jeu, ainsi que de l'incidence de ces facteurs sur la différenciation de la formation latéritique à différents niveaux d'organisation, particulièrement lorsque ces transferts sont suivis d'accumulations absolues de matière au sein même des profils.

Nous envisagerons successivement les transferts de fer, les transferts de silicium, les transferts d'aluminium et les transferts de particules de kaolinite (associées ou non à des oxy-hydroxydes de fer).

#### **B-LES TRANSFERTS DE FER**

Le problème de l'accumulation du fer dans les latérites a été, comme celui des relations entre l'hématite et la goethite, largement débattu dans la littérature et fait toujours l'objet d'hypothèses contradictoires. Il s'est agi, tout particulièrement, de déterminer les mécanismes à l'origine des importantes concentrations d'oxy-hydroxydes de fer qui caractérisent une majorité de formations latéritiques et qui se présentent sous différents faciès structuraux variablement indurés, continus ou massifs (cuirasses) ou fragmentaires (nodules, concrétions, pisolites) (Bocquier *et al.*, 1984).

De l'échelle des paysages à celle des ensembles (ou horizons), les matériaux ferrugineux indurés et non indurés sont distribués, comme dans la formation latéritique meuble étudiée, de façon ordonnée. Diverses successions verticales et latérales de faciès ont ainsi été décrites. Et c'est sur ces bases pétrographiques qu'une majorité d'auteurs, admettant que le fer puisse migrer et s'accumuler de manière absolue, a établi des filiations entre faciès, défini des sens et des distances de transfert, et reconstitué ainsi des évolutions géochimiques (cf. analyse bibliographique, Annexe 6, §VIII-4-a).

Dans la formation latéritique étudiée, comme dans toutes les formations supergènes, une simple comparaison des faciès de la roche et des matériaux d'altération, colorés par les oxy-hydroxydes de fer, suffit à affirmer que *les transferts de fer constituent un phénomène majeur de la différenciation de cette formation*. Nous les discuterons en examinant les trois grandes catégories de matériaux argilo-ferrugineux qui constituent les profils d'altération, du haut vers le bas des profils, c'est-à-dire dans le sens général des transferts, lui-même commandé par l'infiltration des eaux météoriques. Nous examinerons ainsi successivement: les matériaux argileux meubles, les nodules ferrugineux et la saprolite.

#### 1 - Les matériaux argileux meubles

Nous avons vu que ces matériaux présentaient, particulièrement dans l'ensemble meuble supérieur, une relative homogénéité de teinte. Ils sont en outre caractérisés par un mélange intime de très fines particules et une association étroite entre la kaolinite et la goethite. Enfin, les discussions précédentes nous ont amené à considèrer que ces minéraux, et leurs assemblages, résultaient directement de l'altération du matériau parental. Ces faits nous conduisent ainsi à envisager qu'un *transfert de fer par diffusion*, *sans concentration*, a eu lieu lors de l'altération du matériau parental *qui s'est ainsi directement transformé en un matériau "sol" relativement homogène*. Cette diffusion, à température ambiante, s'est très probablement effectuée sur des *distances très courtes* (de l'ordre de la centaine de microns) *sous l'action des gradients de potentiels chimiques locaux*.

Cette diffusion du fer a été très probablement accompagnée d'une diffusion croisée du silicium et de l'aluminium. Un partage des éléments suivant deux pôles, l'un uniquement alumino-silicaté, l'autre uniquement ferrugineux, ne s'est donc pas réalisé. Ainsi *les kaolinites et les goethites ont-elles pu "co-cristalliser"* ("coformation", Nahon, 1986), *dans des micromilieux fortement saturés en impuretés* (fer pour les kaolinites, aluminium pour les goethites).

Postérieurement à la formation des matériaux meubles, des *redistributions locales* de fer ont pu apparaître. Elles ont affecté essentiellement les matériaux rouges de la partie supérieure de l'ensemble nodulaire et sont à l'origine de cortex ferrugineux situés aux limites entre les matériaux rouges non indurés, mais compacts, et les matériaux jaunes meubles. L'analyse pétrographique nous a permis d'établir que ces cortex résultent de *redistributions centrifuges de fer* ( $\S$ VII-C-2 ; Annexe 6,  $\S$ VII-3 ; Annexe 11,  $\S$ IV-1). Ces transferts de fer se font sur des distances relativement courtes (de quelques centaines de µm au cm). Dans un certain nombre de cas il a été possible d'associer une zone de départ (déferruginisée), située au coeur d'une matrice rouge, à une zone d'accumulation (absolue) située à la périphérie de la précédente, au contact des matériaux jaunes (cf. \$IV-1 et Fig. 17 de l'Annexe 11).

Les modes de transfert sont alors probablement plus complexes que ceux évoqués précédemment. En effet, il nous semble nécessaire d'invoquer trois mécanismes:

(1) Compte tenu des faibles distances de transfert, une *diffusion avec gradient de concentration en fer* ne doit pas, à priori, être écartée.

(2) Dans les profils où sont observés des cortex ferrugineux, aux limites des matériaux non indurés rouges et jaunes, les premiers sont légèrement plus ferrugineux (10-14% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) que les seconds (8-11% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). En outre, les matériaux rouges, les plus compacts, sont humectés plus lentement par les eaux d'infiltration que les matériaux jaunes, qui, formant des glosses subverticales (cf. profil C, Figure 3), constituent des voies préférentielles de circulation des solutions. Par contre, ces matériaux jaunes, très poreux, sont plus rapidement desséchés que les matériaux rouges en début de saison sèche (observations de terrain). Rappelons enfin que ces cortex sont les plus abondants, et les plus développés, dans les profils où les matériaux rouges de la partie supérieure de l'ensemble nodulaire sont les plus proches de la surface topographique (profil A pour la partie en plateau de la toposéquence, profil C sur la pente). On peut donc envisager que la migration centrifuge du fer est (ou a été) liée à deux facteurs agissant en synergie: (a) une *différence de potentiel chimique* entre les matériaux rouges et les matériaux jaunes, et (b) une *différence physique de comportement de ces* 

*deux matériaux lors des cycles d'humectation-dessication*. L'hématite des matériaux rouges, qui nous l'avons vu est moins stable que la goethite, pourrait se dissoudre pendant la période d'humectation et le *fer migrerait en solution* vers la périphérie de ces matériaux, c'est à dire vers les matériaux jaunes les plus poreux, pendant la période d'assèchement.

Nahon (1987) rappelle qu'un déséquilibre pédoclimatique local entre les matériaux rouges et les matériaux jaunes, lorsqu'il se répète pendant une longue période, peut entraîner une déstabilisation des assemblages kaolinite-oxy-hydroxydes de fer dans les matériaux où la porosité est la plus fine (en l'occurence ici les matériaux rouges), comme cela a été envisagé par Chauvel (1977) et Chauvel et Pedro (1978): un assèchement prolongé de ces matériaux à très fine porosité (cryptovides), les soumettrait à de fortes succions ("suctions"), lesquelles pourraient entraîner une dissociation de l'eau, une libération de protons et donc un abaissement drastique du pH (Chaussidon et Pedro, 1979). Ce dernier favoriserait une dissociation des "oxy-hydrates" qui pourraient alors être transférés sur de courtes distances. Mais les conditions climatiques présentes (climat tropical humide), et leurs variations atténuées par la couverture forestière, ne nous paraissent pas de nature à favoriser actuellement un tel processus.

(3) Considérant la taille très réduite des particules d'oxy-hydroxydes de fer (40 à 200Å), Nahon (1987) suggère que ces particules puissent migrer dans des pores larges. Une *migration sous forme particulaire* nous semble également envisageable au sein même des matériaux meubles, tout particulièrement au sein des matériaux gibbsitiques, où les particules d'oxy-hydroxydes de fer pourraient former avec le silicium des *complexes* "ferri-siliciques" mobiles. Et nous avons rappelé que cette hypothèse, envisagée par différents auteurs, était conforme à différents résultats expérimentaux (cf. analyse bibliographique, Annexe 11, §IX-3-b).

a....

#### 2 - Les nodules ferrugineux

Les analyses pétrographiques effectuées à l'échelle des matrices et des assemblages minéraux ont permis d'établir que les nodules indurés résultaient d'une *migration centripète de fer*. Ce fer s'est concentré sous forme d'*hématite dans des matériaux variés*, les uns, à caractères texturaux hérités du gneiss, présentant une forte microporosité interminérale et intracristallites (nodules lithorelictuels), les autres, à texture de sol, étant caractérisés par une microporosité intercristalline nettement plus faible (nodules argilomorphes). En outre, il a été montré que l'accumulation d'hématite est postérieure à la cristallisation des kaolinites (cf. nodules lithorelictuels) ou à leur réorientation (cf. nodules argilomorphes), ainsi qu'à la cristallisation de goethite liée à l'altération des minéraux parentaux (cf. remplissage par l'hématite des alvéoles des pseudomorphoses de grenats par une goethite alumineuse). Enfin, les caractéristiques cristallographiques et cristallochimiques de l'hématite, pratiquement identiques dans les différents types de nodules permettent de considérer que *l'accumulation d'hématite à l'origine des nodules ferrugineux est un processus unique*.

Par ailleurs, des analyses en RPE ont mis en évidence des concentrations relativement élevées d'ions  $Mn^{2+}$  au sein des kaolinites des nodules ferrugineux. Cela témoigne de conditions (passées) légèrement plus réductrices au niveau de ces nodules que dans les autres matériaux. Il est donc probable que le fer concentré dans les nodules ferrugineux a migré dans des conditions (ne serait-ce que temporairement) plus réductrices, en solution et sous forme d'ion divalent. Cette migration s'est peut être réalisée parallèlement à celle des ions  $Mn^{2+}$ , qui proviennent des mêmes minéraux originaux. Cette hypothèse est en accord avec les conclusions précédentes de Nahon (1976) dont les calculs thermodynamiques montrent que le fer migre essentiellement sous forme d'ion divalent avant de se concentrer pour former une cuirasse latéritique. Nos propres données permettent donc d'envisager, avec Norton (1973), Nahon (1976, 1987) et Schorin (1981), que des migrations de fer résultent de variations localisées du potentiel d'oxydo-réduction.

Ces conditions réductrices signifient enfin que l'ensemble nodulaire a pu correspondre à une zone temporairement saturée en eau. De nombreux auteurs associent d'ailleurs la nodulation (ou le cuirassement) à une zone de battement de nappe (cf. analyse bibliographique, Annexe 6, §VIII-4-c).

Selon Tardy et Nahon (1985) et Trolard et Tardy (1987) la taille des pores, et donc l'activité de l'eau, influe sur la nature de l'oxy-hydroxyde qui précipite à l'issue de cette migration: l'hématite précipiterait ainsi dans des domaines où l'agencement des petits cristallites de kaolinite ne ménage qu'une très faible porosité. Or, dans la formation étudiée, l'hématite a cristallisé au sein de matériaux à textures hétérogènes (cf. ci-dessus) et dans des vides dont la taille peut varier de quelques dizaines d'Angströms à 10µm. Ces faits paraissent donc en opposition avec les calculs thermodynamiques. On peut alors se demander si cette concentration n'a pas été déterminée par des facteurs d'un autre ordre, tels que des variations climatiques. En effet, et comme le rappelle Nahon (1986), des variations climatiques importantes peuvent jouer sur d'autres paramètres que l'activité de l'eau, paramètres qui contrôlent également la cristallisation d'hématite (cf. analyse bibliographique, Annexe 6, §VIII-2-c). Cette hypothèse sera discutée ultérieurement dans le cadre plus général d'une interprétation de la différenciation de la formation étudiée.

L'origine du fer concentré dans les nodules pose une autre interrogation. Une partie de ce fer est incontestablement issue de l'altération des minéraux parentaux ; une autre provient vraisemblablement de l'ensemble sus-jacent par migration verticale (§VII-D-2). Compte tenu de l'abondance de nodules très ferrugineux dans certains profils, et en l'absence d'accumulation relative d'hématite liée à une dissolution de la kaolinite, des apports "externes" de fer (par l'intermédiaire d'une nappe?) pourraient peut être avoir alimenté ce niveau nodulaire. Cette étude, limitée à l'analyse de profils verticaux, ne permet pas de répondre à cette interrogation.

#### 3 - La saprolite

Les oxy-hydroxydes de fer de la saprolite résultent essentiellement de l'altération de la biotite et des grenats. Comme dans la majorité des saprolites latéritiques, l'essentiel des oxy-hydroxydes de fer assure une *pseudomophose des minéraux parentaux* (Millot et Bonifas, 1955 ; et cf. bibliographie à l'Annexe 1, §IV-1). Ces *"transferts intraminéraux"* (Bocquier *et al.*, 1983 ; Nahon et Bocquier, 1983 ; Nahon, 1986) se sont donc effectués *sur des distances très courtes* (quelques centaines de microns).

Cependant des *interactions géochimiques* entre minéraux voisins ont eu lieu. Cela est démontré, après Didier (1983), par la présence d'ions Fe<sup>3+</sup> dans le réseau des kaolinites blanches qui résultent de l'altération des feldspaths. Ces "*transferts interminéraux*" (Bocquier *et al.*, 1983; Nahon et Bocquier, 1983) sont cependant quantitativement peu importants.

Enfin, une faible partie du fer libéré par l'altération des minéraux parentaux ferrifères a migré, sur des distances millimétriques, dans diverses porosités intercristallines.

Tous ces transferts ont très probablement été réalisés par les *solutions d'altération* (de la roche). Cependant, l'hypothèse de transferts de fer postérieurs à la cristallisation des oxy-hydroxydes de fer ne doit pas être à priori écartée. Mais ils n'ont, semble t-il, joué qu'un rôle mineur dans la différenciation de la saprolite.

#### C-LES TRANSFERTS DE SILICIUM

Le silicium ne s'accumule jamais sous forme de silice secondaire, clairement exprimée, dans les profils (ou tout au moins dans la partie supérieure de ces profils, celle que nous avons étudiée).

Le silicium libéré lors de l'altération des minéraux parentaux est resté combiné à l'aluminium pour former les kaolinites ou a été évacué des profils (silicium excédentaire dans les micas par exemple).

Le silicium a pu une nouvelle fois être libéré lors des dissolutions ultérieures des kaolinites. Mais nous avons vu que cette dissolution était limitée. Deux cas se présentent alors: (a) dans le cas des dissolutions de kaolinites au sein des microsystèmes non ou peu ferrugineux, le silicium peut rester associé à l'aluminium pour former des gels, ou peut être partiellement recombiné à l'aluminium pour former de nouvelles générations de kaolinites ou des halloysites, ou encore peut être évacué de ces microsystèmes (puis des profils), l'aluminium précipitant alors sous forme de gibbsite (2ème partie, §III).; (b) dans le cas des dissolutions incongruentes de kaolinites au sein des matériaux rouges à gibbsite, une faible partie du silicium libéré semble être restée associée au fer (complexes ferri-siliciques, cf. ci-dessus et Annexe 11), mais la majeure partie de ce silicium a été évacuée, avant ou après que cette association se soit réalisée.

#### **D-LES TRANSFERTS D'ALUMINIUM**

L'essentiel de l'aluminium est combiné au silicium pour former les kaolinites, une partie est substituée au fer dans le réseau des oxy-hydroxydes de fer, et une autre partie a, localement, précipité sous forme de gibbsite. Les transferts de l'aluminium ont pu s'effectuer, soit lors de l'altération des minéraux parentaux, soit lors de la dissolution ultérieure des kaolinites.

Il faut rappeler ici que nous n'avons observé que très rarement, au sein des systèmes poraux des trois ensembles, des kaolinites dont la localisation et l'habitus témoignent de cristallisations à partir des solutions percolant à travers les profils.

#### 1 - Les transferts d'aluminium lors de l'altération des minéraux parentaux

Nos analyses nous ont amené à considérer que la grande majorité des kaolinites et l'essentiel des goethites ont acquis leurs caractéristiques dès l'altération des minéraux parentaux. L'aluminium se trouvant dans le réseau de l'un et l'autre de ces deux minéraux, nous sommes conduits à envisager qu'un *transfert d'aluminium par diffusion*, et *sans concentration*, a eu lieu *lors de l'altération du matériau parental*. Comme pour le fer, ce transfert s'est très probablement effectué, à température ambiante et dans un milieu où les gradients de potentiel chimique sont faibles, sur des *distances très courtes* (de l'ordre de la centaine de microns).

En outre, nous avons montré que, de haut en bas des profils d'altération, les kaolinites étaient de moins en moins ferrifères (rapport Si/Al approchant de 1) et les goethites de moins en moins alumineuses. L'importance de cette diffusion et les distances de transferts ont donc diminué progressivement au fur et à mesure de l'enfoncement du front d'altération. Dans la saprolite, la quasi totalité de l'aluminium est combiné au silicium des kaolinites qui pseudomorphosent les micas et les feldspaths. La diffusion s'est donc réalisée dans les limites des grains des minéraux parentaux.

Par ailleurs, les hématites sont toujours très faiblement substituées en aluminium (en regard de la majorité des goethites). La forte accumulation absolue de fer sous forme d'hématite, qui est à l'origine des nodules ferrugineux, ne s'est donc accompagnée que d'un transfert très limité d'aluminium.

#### 2 - Les transferts d'aluminium lors de l'altération des kaolinites

L'aluminium, libéré par la dissolution incongruente de la kaolinite, s'accumule sous forme de *gibbsite*. L'analyse pétrographique des matériaux à gibbsite (certains matériaux rouges non indurés, quelques microsystèmes non ou peu ferrugineux), réalisée au MEB, nous a apporté des *preuves de transferts d'aluminium en solution*. Mais il est apparu que ces transferts se sont effectués *dans les limites des matériaux sources d'aluminium*. En effet, aucune trace de gibbsite n'a été détectée, lors des analyses directes ou indirectes (DRX, IR), au sein des matériaux non indurés rouges ou jaunes, contigus aux matériaux à gibbsite, et qui présentent des limites tranchées avec ces derniers. Il est en fait probable que l'aluminium fourni par la dissolution des kaolinites, au sein des assemblages alumino-silicatés granuleux, migre vers les vides les plus proches pour y précipiter. *Les distances de transferts seraient alors inférieures au millimètre*.

Ainsi, si nous confirmons, à la suite de plusieurs auteurs (cf. analyse bibliographique à l'Annexe 11, §IX-3-b) que l'aluminium peut être transféré en solution, nous n'avons aucune preuve que cet élément puisse migrer sur de grandes distances comme cela a été envisagé par quelques-uns pour d'autres formations latéritiques (cf. même analyse bibliographique). Les faits accumulés à différentes échelles, et leur interprétation, nous amènent au contraire à penser que, dans la formation latéritique étudiée, l'aluminium n'a migré, au cours des différents épisodes de l'histoire de cette formation, que sur des distances très courtes.

#### E - LES TRANSFERTS DE PARTICULES DE KAOLINITE (ET DES OXY-HYDROXYDES DE FER ASSOCIÉS)

Les transferts de particules de kaolinite semblent avoir joué un rôle important lors de la différenciation des formations latéritiques indurées, ferrugineuses et aluminoferrugineuses (Nahon, 1976; Boulangé, 1984; Nahon, 1987). Dans des couvertures latéritiques meubles, des transferts latéraux d'argile sont évoqués par exemple par Delvigne (1965). Plusieurs auteurs ont insisté en outre sur le rôle que pouvaient jouer ces transferts particulaires dans le transport des oxy-hydroxydes de fer (Caroll, 1958; Bocquier *et al.*, 1974) et dans l'accumulation de l'aluminium (Boulangé *et al.*, 1975). Ces particules argilo-ferrugineuses forment alors des *revêtements* en bordure de vides, voire, emplissent totalement certains pores.

Par ailleurs, des *domaines orientés*, identiques à ceux analysés lors de cette étude, ont été décrits par de nombreux auteurs dans diverses formations latéritiques meubles (ou leur partie supérieure). Une majorité d'entre eux a interprété ces domaines comme résultant également de transferts de particules argilo-ferrugineuses (cf. analyse bibliographique à l'Annexe 6, §VIII-5).

Dans cette étude, des *redistributions de particules*, constituées de kaolinite et d'oxy-hydroxydes de fer associés, ont été envisagées à deux occasions: (1) lors de l'analyse des *domaines orientés*, jaunes, situés au sein des matériaux non indurés rouges de l'ensemble nodulaire (2ème partie, §II-A-3 et An. 6, §VII-2), et (2) lors de l'analyse de *revêtements argilo-ferrugineux* au sein des matériaux non indurés à gibbsite (2ème partie, §IX-D-1 et An. 10, §VI). Dans les deux cas, les redistributions de particules sont apparues très localisées: les domaines orientés et les revêtements résultent essentiellement de *réorganisations sur place* des matériaux avec *réorientation des particules de kaolinite* (An. 6, §VII-5 et An. 10, §IX-3-c).

Dans la formation latéritique étudiée, qui, rappelons-le, est située à l'amont d'une toposéquence, les déplacements de particules de kaolinite et d'oxy-hydroxydes de fer associés sont donc extrêmement limités et s'effectuent sur des distances très courtes (de l'ordre du millimètre). Les quantités de matière ainsi déplacée sont par ailleurs très faibles. Les transferts de matière sous forme particulaire ont donc, semble t-il, eu un rôle négligeable dans la différenciation de cette formation latéritique meuble.

.i.t.a.

5

.

.

. .

...

.

## IV - ESSAI DE RECONSTITUTION HISTORIQUE DE LA DIFFÉRENCIATION DE LA FORMATION LATÉRITIQUE MEUBLE ETUDIÉE

Les conclusions tirées de l'analyse (a) des variations structurales et texturales le long des profils d'altération, (b) des relations génétiques entre phases minérales secondaires, et (c) des transferts de matière, nous permettent maintenant de tenter une reconstitution historique de la différenciation de la formation latéritique meuble étudiée, et, plus particulièrement, d'établir une chronologie dans la différenciation des trois ensembles constituant ces profils d'altération.

Les différents matériaux ont été définis par la nature et l'abondance des minéraux secondaires ainsi que par les relations (de distribution et structurales) présentées par ces minéraux. Ces matériaux étant ordonnés au sein de chaque ensemble et de bas en haut des profils d'altération, *il est possible d'analyser directement les relations entre les trois ensembles à partir des données relatives aux seules paragénèses minérales*.

#### A - LES RELATIONS ENTRE LES TROIS ENSEMBLES SUPERPOSES DANS LES PROFILS D'ALTERATION

Les trois ensembles superposés dans les profils d'altération peuvent être génétiquement liés entre eux par deux processus généraux de différenciation : Les transformations minérales en place et les transferts de matière. Examinons successivement ces deux proccessus.

#### **1** - Les transformations minérales en place

Les analyses des caractères des minéraux et des relations entre les différentes paragénèses minérales nous ont appris, en particulier: (1) que les kaolinites et les goethites d'un ensemble ne s'étaient pas formées à partir d'éléments libérés par une dissolution de kaolinites et de goethites semblables à celles de l'ensemble sous-jacent; (2) que la déstabilisation de l'hématite de l'ensemble nodulaire était suivie d'une cristallisation de goethites relativement peu alumineuses, et non de la cristallisation de goethites très alumineuses, telles que celles de l'ensemble meuble sus-jacent; (3) que la kaolinite de cet ensemble meuble ne résultait pas, ne serait-ce que partiellement, de la "silicification" de gibbsite, comme elle est observée dans l'ensemble nodulaire sousjacent.

Ces trois considérations nous paraissent suffisantes pour envisager que chaque ensemble, tel qu'il a été défini tout au long de cette étude, d'un triple point de vue structural, textural, et minéralogique, ne s'est pas développé (et ne se développe pas), par transformation in-situ, aux dépens de l'ensemble sous-jacent.

#### 2 - Les transferts de matière

Examinés sous l'angle des relations entre ensembles, les transferts de matière peuvent être regroupés en deux catégories:

(1) Des <u>transferts massifs de fer</u>, à l'origine d'une importante accumulation d'hématite, et qui ont participé à la différenciation des nodules ferrugineux indurés dans la partie médiane des profils.

Nous avons considéré que ce processus d'accumulation absolue d'hématite était probablement unique. En outre, cette concentration de fer a affecté aussi bien des volumes à caractères texturaux hérités de la roche (nodules lithorelictuels) que des volumes à texture de sol (nodules argilomorphes). Enfin, l'analyse de certaines caractéristiques des kaolinites des nodules lithorelictuels nous a amené à conclure que ces kaolinites avaient très probablement cristallisé dans un environnement géochimique différent de celui (ou de ceux) qui a (ont) présidé à la cristallisation des kaolinites de la saprolite. Les nodules lithorelictuels ne résulteraient donc pas d'un envahissement, sélectif, et par du fer, de volumes discontinus de saprolite, en tout point identiques à ceux actuellement observés à la partie supérieure de l'ensemble saprolitique.

Par ailleurs, l'horizon II', qui sépare l'ensemble nodulaire de la saprolite, et qui est surtout constitué de matériaux non indurés à texture de sol, ne présente aucune trace d'accumulation absolue d'hématite telle que celle observée dans l'ensemble nodulaire, donc de transferts importants de fer. En outre, nous avons vu que les matériaux qui constituent cet horizon sont globalement moins rouges que ceux qui emballent les nodules de l'ensemble nodulaire.

## L'ensemble nodulaire ne paraît donc pas se développer aux dépens de la saprolite par le jeu des transferts de fer.

(2) <u>Les transferts peu importants de divers éléments</u>, <u>sur de courtes distances</u>, <u>au</u> <u>sein des ensembles</u>. Ces transferts ont eu lieu lors de l'altération ou résultent de la déstabilisation de phases minérales secondaires. Ils correspondent essentiellement à des *redistributions de matière à l'échelle des matériaux* : redistributions de fer dans et/ou aux dépens de divers matériaux rouges à hématite, notamment ceux situés à la partie supérieure de l'ensemble nodulaire ; redistributions d'aluminium au sein des matériaux rouges à gibbsite ; redistributions d'aluminium et de silicium au sein de microsystèmes non (ou peu) ferrugineux.

Rappelons enfin que le silicium non recombiné à l'aluminium est évacué des profils d'altération.

Il peut donc être considéré, compte tenu des moyens d'investigations utilisés, que les trois ensembles ne sont pas génétiquement liés par des transferts importants de matière.

#### En résumé:

Aucune marque évidente de filiation directe entre les trois ensembles superposés dans les profils d'altération n'a été reconnue.

Les informations fournies par l'analyse des kaolinites en résonance paramagnétique électronique, relatives au fer structural (centres I et II), au manganèse également structural et aux centres à défaut indiquent à elles seules, que les kaolinites de chacun des matériaux se sont formées dans des environnements géochimiques différents.

Nous sommes donc amenés à envisager que ces ensembles se sont progressivement et successivement différenciés dans des conditions différentes au fur et à mesure de l'enfoncement du "front d'altération" de la roche.

Avec cette perspective, tentons d'analyser maintenant les grandes étapes et les conditions de cette différenciation.

#### **B - LES GRANDES ÉTAPES SUCCESSIVES DE LA DIFFÉRENCIATION INITIALE DES PROFILS D'ALTÉRATION**

Il s'agit donc de reconstituer la succession de différents processus de différenciation des ensembles qui ont pu intervenir au fur et à mesure de l'enfoncement du front d'altération, et en particulier: (1) d'appréhender des variations de conditions d'altération, et (2) de déterminer si plusieurs modes d'accumulation des phases minérales se sont succédés au niveau du front d'altération (ou en arrière de ce front). Cette différenciation en relation avec l'enfoncement du front d'altération sera considérée comme "initiale". Nous envisagerons ensuite les transformations postérieures à cette première différenciation.

Les différents ensembles ne présentant aucune marque évidente de filiation, et le front d'altération progressant de haut en bas des profils d'altération, dans le sens de la pénétration des eaux d'infiltration, *il peut être considéré que l'ensemble meuble supérieur renferme des caractères reliques (ou est une relique ?) des altérations premières.* Nous examinerons donc successivement la différenciation des ensembles meuble, nodulaire puis saprolitique.

#### **1** - La différenciation de l'ensemble meuble

Exception faite de la zone d'accumulation de matière organique (20cm environ, à la partie supérieure des profils), l'ensemble meuble est caractérisé par un mélange intime, et très finement divisé, des kaolinites les plus ferrifères et des goethites les plus alumineuses. Une forte interaction existe entre ces deux phases minérales.

Les données précédentes concernant la génèse et les relations entre ces phases permettent d'envisager que cet ensemble correspond essentiellement à une *accumulation relative par altération du matériau parental*. Les caractéristiques précédentes indiquent que, au front d'altération, les conditions physico-chimiques qui ont présidé à la cristallisation de ces phases n'ont pas permis un partage des éléments suivant deux pôles, l'un uniquement alumino-silicaté, l'autre uniquement ferrugineux. Cela permet d'envisager que *ces phases minérales résultent d'une "co-cristallisation", rapide, dans des micromilieux fortement sursaturés en impuretés* (fer pour les kaolinites, aluminium pour les goethites).

Du haut vers le bas de cet ensemble, et vers ses prolongements dans l'ensemble nodulaire, les kaolinites apparaissent progressivement moins ferrifères et les goethites moins alumineuses en même temps que la taille des particules augmente. Les conditions d'altération des minéraux parentaux, et de cristallisation des minéraux secondaires, auraient donc progressivement varié au fur et à mesure de l'enfoncement du front d'altération.

En outre, et d'une manière également progressive, un troisième minéral, l'hématite, apparaît mêlé aux deux précédents, dans la moitié inférieure de l'ensemble meuble. Cette hématite, désordonnée, présente des relations structurales avec la goethite, elle-même anomale. Cela pourrait traduire l'existence d'un *environnement physicochimique intermédiaire* entre celui qui a prévalu lors de la formation des goethites des matériaux jaunes de la partie supérieure de l'ensemble meuble et celui qui a prédominé lors de la précipitation de l'hématite des nodules ferrugineux au sein de l'ensemble nodulaire sous-jacent.Cet environnement autorise la *co-stabilité des deux minéraux*.

L'accumulation d'hématite, certes encore peu importante à la base de l'ensemble meuble, préluderait ainsi, du point de vue des conditions de cristallisation, à la forte accumulation, postérieure, d'hématite structuralement ordonnée dans l'ensemble nodulaire sous-jacent.

#### 2 - La différenciation de l'ensemble nodulaire

Quatre phases minérales se sont accumulées successivement dans cet ensemble: des kaolinites, des goethites, des hématites et de la gibbsite. Les résultats des analyses de la distribution et des relations structurales entre ces diverses phases, présentés précédemment, permettent d'envisager *trois grandes étapes successives dans la différenciation de cet ensemble*:

## a - L'accumulation relative de kaolinite et de goethite par altération du matériau parental

Cette accumulation poursuit celle qui est à l'origine de l'ensemble meuble. Les tendances observées à la base de l'ensemble meuble s'affirment, puisque les kaolinites sont relativement peu ferrifères et les goethites peu alumineuses, tout particulièrement au sein des nodules lithorelictuels. Simultanément, les cristaux de ces deux phases augmentent de taille, ce qui a d'ailleurs permis de constater la relation épitactique qui lie les goethites aux kaolinites. Ceci confirme que *les croissances cristallines des kaolinites et des goethites, issues de l'altération de la roche, sont étroitement associées.* Ces croissances s'effectuent dans des conditions plus "stables", dans des solutions moins sursaturées, et sont plus lentes.

#### b - L'accumulation absolue d'hématite

Il a été montré, pétrographiquement, d'une part, qu'une grande partie de l'accumulation d'hématite est postérieure à la cristallisation de la kaolinite, et d'autre part, que cette accumulation ne s'accompagne pas d'une déstabilisation de celle-ci. Il reste cependant à situer le *"front de nodulation ferrugineuse"* par rapport au front d'altération de la roche.

L'analyse des centres à défaut dans les kaolinites permet une approche de ce problème. En effet, nous avons vu (1) que ces centres à défaut, abondants au sein des kaolinites des nodules ferrugineux, étaient probablement liés à des dégâts d'irradiation provoqués par les radionucléides adsorbés sur les phases ferrugineuses protocristallines, et (2) que ces centres pouvaient être stabilisés par du manganèse divalent. Compte tenu de l'extrême mobilité de ces radionucléides (et notamment de l'ion uranyle) et du manganèse, la condition nécessaire pour que, d'une part ces radionucléides soient piègés dès leur libération par l'altération, et d'autre part, que les rayonnements qui en émanent produisent des dégâts d'irradiation dans les kaolinites, est que la forte accumulation de fer se produise au front d'altération, pendant ou immédiatement après la cristallisation des kaolinites. Le front de nodulation suivrait donc immédiatement le front d'altération (à partir d'un certain niveau d'altération).

Certaines kaolinites de nodules ferrugineux ne présentent cependant que de faibles concentrations en centres à défaut. Or il s'agit toujours dans ce cas de nodules argilomorphes sphériques ou de cortex ferrugineux (An.4, §III-4). Ces nodules sont fréquemment issus de *redistributions de fer résultant de déstabilisations d'oxyhydroxydes de fer*. Compte tenu de ce qui a été dit précédemment, concernant, d'une part, la désorption des radionucléides dès les premières cristallisations d'oxy-hydroxydes de fer, et d'autre part, la mobilité du manganèse, ces redistributions ultimes se sont effectuées dans des environnements dépourvus de radionucléides et de manganèse. Les nouvelles accumulations de fer n'entraineraient donc pas, indirectement et par irradiation, de défauts dans les kaolinites. *Ces exceptions renforcent ainsi l'interprétation précédente*.

#### c - L'accumulation relative de gibbsite

La gibbsite résulte d'une altération secondaire et différentielle de la kaolinite dans des matériaux où l'oxy-hydroxyde de fer dominant est l'hématite. La cristallisation de gibbsite s'effectue en outre dans des micromilieux déferruginisés et après l'évacuation du silicium résultant de la dissolution de la kaolinite. La genèse de la gibbsite est donc postérieure à l'accumulation d'hématite. Mais il reste à situer le "front de gibbsitisation" par rapport au front de "nodulation ferrugineuse" ou "d'hématitisation".

13.71) 7.71

Les limites de la zone d'accumulation de gibbsite sont sensiblement conformes à celles de l'ensemble nodulaire. Comme l'ensemble nodulaire, cette zone est proche de la surface topographique dans les profils du type A, et se situe en profondeur dans les profils du type B. Ces limites se trouvent cependant légèrement décalées vers le haut des profils par rapport à celles de l'ensemble nodulaire. La cristallisation de gibbsite paraît donc être un marqueur minéralogique de fluctuations géochimiques au-dessus (ou en arrière) du front de nodulation ferrugineuse à l'échelle du profil. Cette distribution semble significative d'un certain déphasage entre l'accumulation ferrugineuse et la cristallisation de la gibbsite.

Ainsi, les trois accumulations successives de minéraux secondaires, qui caractérisent la différenciation de l'ensemble nodulaire, seraient-elles réalisées au front d'altération, ou légèrement en arrière de ce front. Il peut donc être considéré, à l'échelle de l'histoire de cette formation latéritique meuble, que ces trois modes d'accumulations ont participé à la différenciation "initiale" de l'ensemble nodulaire.

#### 3 - La différenciation de la saprolite

La saprolite résulte, comme l'ensemble meuble, d'une accumulation relative de kaolinite et d'oxy-hydroxydes de fer, par altération du matériau parental. Mais elle diffère nettement de cet ensemble par deux caractères: (1) la distribution des phases aluminosilicatée et ferrugineuse: dans la saprolite, ces phases ne sont pas intimement mélangées, mais au contraire juxtaposées, et ne présentent pas de relations apparentes ; (2) les caractéristiques cristallochimiques de ces phases: les éléments se sont partagés suivant deux pôles, alumino-silicaté et ferrugineux, plus purs. Les conditions physico-chimiques d'altération et de cristallisation des minéraux secondaires ont donc fortement varié entre l'ensemble meuble et la saprolite. Cependant, et comme dans l'ensemble meuble, certaines caractéristiques des phases alumino-silicatée et ferrugineuse varient progressivement en fonction de la profondeur [augmentation du paramètre S(II) caractérisant les kaolinites, et accroissement des teneurs relatives en hématite, vers la base des profils].

#### **C-LES TRANSFORMATIONS POSTÉRIEURES**

Les analyses précédentes, concernant les relations génétiques entre phases minérales et les transferts de matière, témoignent que *peu de changements suivent cette différenciation initiale en trois ensembles* superposés. Ces changements semblent se limiter en effet:

#### - A des transformations minérales limitées. Il s'agit:

(1) de la "transformation" d'une partie de l'hématite des matériaux rouges en goethites peu alumineuses. Cette transformation, qui apparaît surtout à la partie supérieure de l'ensemble nodulaire, est à l'origine des cortex intra et périnodulaires, des liserés périnodulaires et des domaines orientés. Cette transformation peut s'accompagner de déferruginisations (liserés, domaines orientés). Mais ces dernières restent globalement insignifiantes comme en témoignent les cortex goethitiques qui demeurent très ferrugineux.

(2) de la dissolution partielle et superficielle de cristallites de kaolinite, qui se réalise, semble t-il, uniquement dans quelques microsystèmes non ou peu ferrugineux.

- A des <u>redistributions localisées de matière</u> : Les plus importantes sont des *redistributions de fer à l'échelle des matériaux*, essentiellement localisées à la partie supérieure de l'ensemble nodulaire, et liées à une dissolution partielle de l'hématite (§III). Ces redistributions sont à l'origine de systèmes géochimiques plus contrastés où le fer tend à se séparer du silicium et de l'aluminium.

Ces transformations minérales limitées et ces redistributions localisées de matière peuvent être alors interprétées comme des tentatives de *"rééquilibrage"* des différents systèmes d'altération que constituent les ensembles.

#### D - LES IMPLICATIONS CONCERNANT LES CONDITIONS DE LA DIFFÉRENCIATION DES PROFILS : LE RÔLE POSSIBLE DES VARIATIONS CLIMATIQUES

La formation et la distribution des kaolinites, des goethites, des hématites et de la gibbsite, leur cristallinité, et leurs substitutions sont controlées par différents paramètres (Tardy et Nahon, 1985; Nahon, 1986; et analyse bibliographique de l'Annexe 6, §VIII-2c): (a) la granulométrie des particules, (b) les teneurs en aluminium, en fer et en eau du système, (c) l'activité de la silice, en présence de kaolinite et de quartz, (d) l'activité de l'eau, (e) la taille des pores en régime non saturé, (f) l'activité des protons libérés par les réactions de dissolution et de précipitation, (g) la température, (h) le pH. Ces différents paramètres sont étroitement liés au pédoclimat, et peuvent varier d'une zone climatique à une autre (Nahon, 1986).

En considérant : (1) l'absence de filiations entre les minéraux qui constituent les différents matériaux et ensembles de la formation étudiée, (2) que les formations latéritiques de cette région du Cameroun sont âgées de plus de de 200.000 ans (Boulad *et al*, 1977), et (3) que de fortes variations climatiques, pouvant entraîner d'importants changements de végétation (disparition et réapparition de la couverture forestière), ont pu se produire, comme cela a été montré pour l'Afrique de l'Ouest et l'Afrique Centrale durant les trente derniers millénaires (Hamilton, 1976, dans Faure, 1985; Maley, 1985, 1986), l'hypothèse d'une influence des variations climatiques sur la différenciation des matériaux et ensembles de la formation latéritique meuble étudiée est envisageable.

Une telle hypothèse de l'influence des changements climatiques sur la différenciation des profils latéritiques a déjà été envisagée par Nye (1955), Bigarella et De Andrade (1965 ; dans Isbell et Field, 1977), Watson (1965), Folster *et al.* (1971), Hopley (1973), Ojanuga (1978) et, plus récemment, par Nahon (1986, 1987). Des corrélations entre l' "horizonation" des profils latéritiques et l'histoire climatique du quaternaire ont d'autre part été tentées par Brückner (1955) et Delvigne et Grandin (1969).

Les caractéristiques des minéraux et de leur relations, considérées en termes de conditions de nucléation et de croissance cristalline, nous amènent à envisager quelques grands traits des climats qui ont pu se succéder alors que la formation latéritique meuble étudiée s'approfondissait.

Nous avons vu que l'imbrication étroite de microcristaux très substitués de kaolinite et de goethite, qui caractérise l'<u>ensemble meuble</u>, résulte d'une co-cristallisation rapide dans des solutions très sursaturées : La phase de nucléation a été prépondérante, avec la formation de germes dont la croissance a été limitée. Un tel degré de sursaturation ne peut résulter que d'une évaporation rapide entraînant un dessèchement prononcé du milieu. Une alternance rapide des cycles d'humectation-dessication procède d'un climat chaud, aux saisons (pluvieuse et sèche) brèves et contrastées, dont les effets auraient pu être éventuellement accentués par l'absence de couverture forestière.

Du haut vers le bas de l'ensemble meuble, puis dans l'<u>ensemble nodulaire</u>, les cristaux de kaolinite et de goethite apparaissent progressivement moins substitués et plus développés. Cela signifie que le degré de sursaturation atteint était moins élevé et/ou que la concentration de la solution baissait régulièrement et lentement au cours de la croissance cristalline. Ceci permet d'envisager deux hypothèses : (1) soit *que les effets de l'alternance des saisons sur la formation des minéraux secondaires aient été atténués* au cours de l'enfoncement du front d'altération, la zone d'accumulation de ces minéraux

faisant écran, (2) soit que les conditions climatiques aient été plus stables, avec des saisons plus longues. L'importante accumulation d'hématite, qui a succédé à ces phases d'altération, a probablement été favorisée par un climat tropical humide à longue saison sèche (Boulet, 1978; Nahon, 1986) permettant la formation de gels puis leur "transformation" en hématite, par vieillissement. Le climat parait donc avoir été le facteur prépondérant.

Dans la <u>saprolite</u>, les cristaux des minéraux secondaires, qui pseudomorphosent les minéraux parentaux, sont à la fois les plus développés et les moins substitués, et *leurs habitus sont proches des formes d'équilibre* (notamment ceux de la goethite). Cela signifie des croissances lentes, régulières, dans des *micromilieux* peu sursaturés, et implique donc une *relative stabilité* d'un pédoclimat chaud et humide. Comme précédemment, il peut être envisagé que ces conditions résultent d'un *effet écran* des ensembles meuble et nodulaire ou d'une modification du climat, caractérisé par un contraste saisonnier moins marqué. Mais, compte tenu de l'épaisseur des ensembles susjacents, *il est probable que les variations du profil hydrique soient très faibles dans la saprolite, quelle que soient les variations saisonnières du climat* (Muller et Humbel, 1974 ; Humbel, 1976).

Une fois cristallisées, les phases minérales des différents matériaux et ensembles auraient manifesté, globalement, une relative stabilité eu égard à ces changements climatiques. Cependant, quelques transformations et redistributions de matière, localisées, ont succédé à la "différenciation initiale" de la formation. Il est remarquable de constater que ces transformations conduisent à des pôles plus purs (kaolinites moins ferrifères et goethites moins alumineuses) et que ces redistributions ont pour effet de séparer les phases alumino-silicatées (ou alumineuses) des phases ferrugineuses. Une telle évolution correspond d'ailleurs, logiquement, à une diminution de l'entropie du système qui, par le jeu de ces transformations et redistributions, tend vers un équilibre. Ces transformations et redistributions, qui s'effectuent surtout à la base de l'ensemble meuble et au sein de l'ensemble nodulaire, peuvent donc être interprétées comme des tentatives d'évolution vers un équilibre non totalement atteint. Ce "rééquilibrage" peut avoir été induit par le passage des conditions climatiques qui ont présidé à la formation des ensembles meuble puis nodulaire à celles qui ont présidé la formation de la saprolite, où un certain équilibre semble avoir été atteint dès l'altération.

#### E - CONCLUSION : LES DEUX GRANDES CARACTÉRISTIQUES DE LA DIFFÉRENCIATION DE LA FORMATION LATÉRITIQUE MEUBLE ETUDIÉE

Deux grandes caractéristiques de la différenciation de la formation étudiée se dégagent de la confrontation des conclusions émises successivement, à propos des relations génétiques entre phases minérales, des transferts de matière, et de la différenciation des trois ensembles :

(1) La formation latéritique meuble étudiée, ou plus précisément sa partie supérieure, résulterait de la surimposition de trois grands héritages :

- l'un, serait constitué d'une *succession*, du haut vers le bas des profils, d'accumulations relatives par altération différentielle de la roche, les conditions d'altération ayant progressivement changé au fur et à mesure de l'enfoncement du front d'altération. Il s'agit des accumulations de *kaolinites* et d'une partie de la phase ferrugineuse, essentiellement sous forme de *goethites*. Ces accumulations résiduelles des altérations de la roche constituent l'essentiel des ensembles meuble (accumulations relatives les plus anciennes) et saprolitique (accumulations relatives les plus récentes), mais une partie seulement de l'ensemble nodulaire.

- les deux autres seraient constitués, d'une part, par une accumulation absolue d'hématite, et d'autre part, par une accumulation relative de gibbsite, résultant de l'altération de la phase kaolinique. Ces accumulations, probablement uniques, se seraient produites pendant un épisode intermédiaire du développement des profils par altération de la roche, et ont profondément marqué la différenciation de l'ensemble nodulaire.

(2) Ces héritages n'auraient été ultérieurement affectés (ou ne subiraient actuellement) que des transformations mineures et localisées (dissolution de kaolinites, "transformation" hématite --> goethite, transferts limités). Ces transformations témoigneraient d'un "rééquilibrage" du système dans le sens d'une diminution de son entropie.

illige Terret

117 1019

а,

. . • . .

-

#### 177

## V - CONCLUSION GÉNÉRALE : BILAN ET PERSPECTIVES

L'étude pétrologique d'une formation latéritique meuble entreprise ici vise à la compréhension des mécanismes mis en jeu et à la recherche d'un modèle dynamique, d'une reconstitution des étapes de la différenciation de cette formation, transposable à d'autres sites, voire à d'autres formations latéritiques.

Elle a été menée systématiquement, à toutes les échelles, du kilomètre à l'Angström, c'est à dire avec une approche à la fois géographique, pétrographique, minéralogique et cristallochimique. Mais la recherche a porté principalement sur l'analyse des paragénèses minérales secondaires.

L'ensemble des résultats obtenus permet de souligner :

- La complexité des processus, qui se surimposent à toutes les échelles, dans l'espace et dans le temps.

- L'apport essentiel des investigations aux échelles du cristal (ou du cristallite) et de son réseau, et tout particulièrement celles réalisées à l'aide de la microscopie électronique (MEB et MET) et de la résonance paramagnétique électronique qui nous semble avoir fourni : (1) les preuves de l'altération différentielle de la roche (défauts des kaolinites), (2) des chronologies de développement des minéraux, (3) des informations sur leur stabilité et l'altération secondaire.

Cet ensemble de résultats met de multiples fois en *opposition les données obtenues par les approches thermodynamiques et cinétiques*. Ces résultats ont notamment permis de réfuter certaines hypothèses, telle que celle de la transformation des kaolinites en cristaux de plus en plus petits et substitués. En outre, il est saisissant d'opposer la stabilité (apparente?) des saprolites, aux assemblages de cristaux bien développés et relativement purs, à la métastabilité des niveaux à texture de sol, caractérisés par une imbrication étroite de microcristaux très substitués des mêmes minéraux.

Il apparaît en fait que ce sont plutôt les processus cinétiques (nucléation s.l., croissance cristalline, diffusion ionique, dissolution) qui réalisent le contôle local du développement (et de la stabilité?) des phases minérales d'altération.

La complexité des faits, malgré la multiplicité des approches, ne permet pas de résoudre toutes les contradictions et de répondre à toutes les questions posées. Les tentatives déjà faites dans certaines directions (analyse du manganèse divalent dans le réseau des kaolinites par exemple) montrent que d'autres données peuvent être ajoutées. Il convient d'envisager notamment l'étude des éléments traces et des isotopes, qui doit permettre d'apporter des renseignements complémentaires sur les conditions géochimiques ayant régné lors de l'altération des minéraux parentaux, de la formation des minéraux secondaires et de l'évolution ultérieure des milieux Cependant, il a été montré:

(1) Que la quasi totalité des <u>kaolinites ferrifères</u> et la majorité des <u>goethites</u> <u>alumineuses</u> (dont les cristaux présentent des habitus variés) sont issues de *l'altération de la roche*. Les kaolinites, ou les goethites, des différents matériaux et ensembles ordonnés le long des profils d'altération, *ne sont pas génétiquement liées*. Par contre, les goethites peuvent être structuralement liées aux kaolinites (épitaxie).

(2) Que la formation d'<u>hématite peu alumineuse</u>, qui apparaît concentrée à un niveau intermédiaire des profils d'altération et qui constitue un processus unique, est postérieure à la formation des kaolinites et des goethites précédentes. Elle ne provient pas d'une "transformation" de ces goethites et ne s'accompagne pas d'une dissolution de ces kaolinites.

(3) Que ces minéraux, et leurs assemblages, manifestent, globalement, une *relative stabilité*. Cependant, ils peuvent être *localement et partiellement dissous*. Ces dissolutions s'accompagnent alors toujours d'une *précipitation de phases plus pures*.

(a) L'hématite est le plus affecté de ces minéraux. Une nouvelle génération de <u>goethitespeu alumineuses</u>, dont les cristaux sont structuralement liés à ceux de l'hématite, peut résulter de cette dissolution.

(b) La kaolinite n'est partiellement et /ou superficiellement dissoute qu'au sein de rares microsystèmes peu ou non ferrugineux ou de certains matériaux non indurés rouges. Il en résulte, à un stade ultime, une précipitation de nouvelles <u>kaolinites peu ferrifères</u>, ou de <u>gibbsite</u>.

(c) *Les cristaux de goethite* de diverses générations (altération de la roche ou "transformation" de l'hématite) *ne présentent pas de figures d'altération*.

(4) Ces dissolutions peuvent s'accompagner de <u>redistributions locales d'éléments</u>. Ces dernières, qui *concernent surtout le fer*, au sein même des matrices rouges où l'hématite est déstabilisée, n'ont joué qu'un *rôle mineur* dans la différenciation des matériaux de la formation latéritique meuble étudiée.

Ces principales données permettraient donc d'envisager maintenant :

(1) que les différents ensembles superposés dans les profils d'altération ne dérivent pas l'un de l'autre par transformation et ne sont pas génétiquement liés par des transferts importants de matière.

(2) que les matériaux qui constituent ces ensembles sont relativement stables, et, de ce fait, sont porteurs d'informations sur les conditions de leur genèse. Cela nous a permis de conclure que la différenciation verticale de la formation étudiée résultait essentiellement d'une variation des conditions physico-chimiques de l'altération au cours de l'enfoncement du front d'altération.

Les minéraux d'altération météorique pourraient donc conserver une "mémoire" des conditions physico-chimiques qui ont présidé à leur formation. Certaines caractéristiques texturales, morphologiques, cristallographiques ou cristallochimiques, présentées par les minéraux d'altération et/ou leurs assemblages, pourraient donc être utilisées comme traceurs de la différenciation d'une telle formation supergène.


-

·

- Ambrosi, J.P. (1984) Pétrologie et géochimie d'une séquence de profils latéritiques cuirassés ferrugineux de la région de Diouga, Burkina Faso : Thèse 3e cycle, Université de Poitiers, 223 pp.
- Ambrosi, J.P., Nahon, D. et Herbillon, A (1986) The epigenic replacement of kaolinite by hematite in laterite. Petrographic evidence and the mechanisms involved : *Geoderma* 37, 283-294.
- Berner, R.A. (1969) Goethite stability and the origin of red beds : Geochim. Cosmochim. Acta 33, 267-273.
- Bigarella, J.J., De Andrade, G.O. (1965) Contribution to the study of the Brazilian Quaternary: in Intern. Studies on the Quaternary, H.E. Wright and D.G. Frey, eds., *Geol. Soc. Amer. Spec. Pap.* 84, 433-451.
- Bisdom, E.B.A. (1981) A review of the application of submicroscopic techniques in soil micromorphology. II. Electron microprobe analyses (EMA), scanning electron microscope-energy dispersive X-ray analyzer (SEM;ED XRA), laser microprobe mass analyzer (LAMMA), electron spectroscopy for chemical analysis (ESCA), ion microprobe mass analyzer (IMMA), and the secondary ion microscope (SIM): in E.B.A. Bisdom (ed.), Submicroscopy of Soils and Weathered Rocks. 1st Workshop ot the I.W.G.S.U.S.M., 1980, Wageningen, 117-162.
- Bocquier, G., Boulange, B., Ildefonse, Ph., Nahon, D. and Muller, D. (1982) Transfers, accumulation modes, mineralogical transformations and complexity of historical development in lateritic profils: In: Proceed. II Int. Seminar on lateritisation Process, Sao Paulo, 1982, Melfi et Carvalho Ed., IAG Sao Paulo, 331-343.
- Bocquier, G., Millot, G. et Ruellan, A. (1974) Différenciation pédologique et géochimique dans les paysages africains, tropicaux et méditerranéens. La pédogénèse latérale remontante : in 10th Intern. Cong. Soil Sci., Moscow, VI, 226-232.
- Bocquier, G. et Muller, J.P. (1973) Les coupes du chemin de fer Transcamerounais entre Belabo et Ngaoundéré ; Reconnaissance pédologique: Multig., ORSTOM Yaoundé, 29 p, cote P. 196.
- Bocquier, G., Muller, J.P. et Boulangé, B. (1984) Les latérites: Connaisances et perspectives actuelles sur les mécanismes de leur différenciation: In: Livre Jubilaire Cinquantenaire, A.F.E.S., 123-138.
- Bocquier, G. et Nalovic, Lj. (1972) Utilisation de la microscopie électronique en pédologie : *Cahiers ORSTOM Pédologie* X, 411-434.
- Boulad, A.P., Muller, J.P. et Bocquier, G. (1977) Essai de détermination de l'âge et de la vitesse d'altération d'un sol ferrallitique camerounais à l'aide de la méthode du déséquilibre radioactif Uranium-Thorium : *Sci. Geol. Bull.* 30, 175-188.
- Boulangé, B. (1984) Les formations bauxitiques latéritiques de Côte d'Ivoire. Les faciès, leur transformation, leur distribution et l'évolution du modelé : Trav. et Docum., ORSTOM, 175, 363 pp.
- Boulangé, B., Paquet, H. et Bocquier, G. (1975) Le rôle de l'argile dans la migration et l'accumulation de l'alumine de certaines bauxites tropicales : C. R. Acad. Sci., Paris, D, 2183-2186.

- Boulet, R. (1978) Toposéquences de sols tropicaux en Haute-Volta. Equilibres dynamiques et bio-climatiques : Mém. ORSTOM 85, 272 pp.
- Brewer, R. (1964) Fabric and mineral analysis of soils : J. Wiley and Sons, New-York, Sydney, 470 pp.
- Brown, G. Editor (1961) The X-ray identification and crystal structures of clay minerals : Mineralogical Society, London, 544 pp.
- Brückner, W.D. (1955) Laterite and bauxite profiles of West-Africa as an index of rythmical climatic variations in the tropical belt : *Ecolog. Geol. Helv. Lausanne* 50, 239-256.
- Buol, S.W., Hole, F.D. et McCracken, R.J. (1973) Soil genesis and classification : Iowa State University Press, Ames, Iowa, 347pp.
- Cahen, L. (1954) Géologie du Congo Belge : Vaillant-Carmanne, Liège, 577 pp.
- Cantinolle, P., Didier, P., Meunier, J.D., Parron, C., Guendon, J.L., Bocquier, G. and Nahon, D. (1984) Kaolinites ferrifères et oxyhy-droxydes de fer et d'alumine dans les bauxites des canonnettes (SE de la France): *Clay Miner*. 19, 125-135.
- Carroll, D. (1958) Role of clay minerals in the transportation of iron : Geochim. Cosmochim. Acta 14, 1-27.
- Castaing, R., Deschamps, P. et Philibert, I. (1966) Optique des rayons X et microanalyse : Herman. Paris, 708 pp.
- Chaussidon, J. et Pedro, G. (1979) Rôle de l'état hydrique du système poreux sur l'évolution du milieu. Réalité de l'altération dans les systèmes à faible teneur en eau : Sci. du Sol 2/3, 223-237.
- Chauvel, A. (1977) Recherches sur les transformations des sols ferrallitiques dans la zone tropicale à saisons contrastées. Evolution et réorganisation des sols rouges en Moyenne Casamance: *Trav. Doc. ORSTOM* 62, 543 pp.
- Chauvel, A., Bocquier, G. et Pedro, G. (1977) La stabilité et la transformation de la microstructure des sols rouges ferrallitiques de Casamance (Sénégal). Analyse microscopique et données expérimentales : in *Proceed. 5th Intern. Working Meet. on Soil Micromorphology, Granada*, 779-813.
- Chauvel, A. et Pedro, G. (1978) Sur l'importance de l'extrême dessication des sols (ultradessication) dans l'évolution pédologique des zones tropicales à saisons contrastées : C. R. Acad. Sci. Paris D, 22, 1581-1584.
- Che, M., Fraissard, J. et Vedrine, J.C. (1974) Applications de la résonance paramagnétique électronique et de la résonance magnétique nucléaire à l'étude des silicates et des argiles: *Bull. Groupe Franc. Argiles* XXVI, 1-53.
- Colin, F. (1984) Etude pétrologique des altérations de pyroxènites du gisement nickelifère de Niquelandia : Thèse 3e cycle, Université Paris VII, 120 pp.
- De Endredy, A.S. (1963) Estimation of free iron oxides in soils and clays by a photolytic method: *Clay Miner*. 5, 209-217.

- Delvigne, J. (1965) Pédogénèse en zone tropicale. La formation des minéraux secondaires en milieu ferrallitique: *Mém. ORSTOM* 13, 117 pp.
- Delvigne, J. et Grandin, G. (1969) Etude des cycles morphogénétiques et tentative de chronologie paléoclimatique dans la région granitique de Toumodi, en Côte d'Ivoire : C. R. Acad. Sci. Paris 269-D, 1372-1375.
- D'Hoore, J. (1954) L'accumulation des sesquioxydes libres dans les sols tropicaux : INEAC Public., série sci. 62, 132pp.
- Didier, P. (1983) Paragenèses à oxydes et hydroxydes de fer dans les bauxites et les cuirasses ferrugineuses : Thèse 3e cycle, Univ. Poitiers.
- Eberhart, J.P. (1978) Application de la microscopie électronique à la minéralogie. I. Microscopie électronique en transmission (M.E.T.): Bull. Miner. 101, 2, 263-286.
- Eberhart, J.P. et Triki, C. (1978) Description d'une technique permettant d'obtenir des coupes minces de minéraux argileux par ultramicrotomie. Application à l'étude de minéraux argileux interstratifiés: J. Microscopie 15, 111-120.
- Eberhart, J.P., Gandais, M. et Willaine, C. (1978) Application de la microscopie électronique à la minéralogie. I. MIcroscope électronique en transmission (MET): Bull. Miner. 101, 263-286.
- Ehret, G., Crovizier, J.L. and Eberhart, J.P. (1986) A new method for studying leached glasses: Analytical electron microscopy on ultramicrotomic their sections: *J. Crystalline Solids* 86, 72-79.
- Eswaran, H. et Bin, W.C. (1978) A study of deep weathering profile on granite in peninsular Malaysia : Soil Sci. Soc. Amer. J. 42, 144-157.
- Eswaran, H. et Daud, N. (1980) A scanning electron microscopy evaluation of the fabric and mineralogy of some soils from Malaysia : Soil Sci. Soc. Amer. J. 44, 855-861.
- Farmer, V.C., Editor (1974) The infrared spectra of minerals : Mineralogical Society, London, 564pp.
- Faure, H. (1985) Aspects généraux du tertiaire et du quaternaire : in C. R. Sem. "Evolution Géologique de l'Afrique", CIFEG ed., Pub. 1985/4, 293-305.
- Fischer, W.R. et Schwertmann, U. (1975) The formation of hematite from amorphous iron (III) hydroxide : *Clays Clay Miner*. 23, 33-37.
- Folster, H., Kalk, E. et Moshrefi, N. (1971) Complex pedogenesis of ferrallitic savanna soils in Soyuth Sudan : Geoderma 6, 135-150.
- Fripiat, F.J. (1982) Application of far infrared spectroscopy to the study of clay minerals and zeolites: In: Advanced Techniques for Clay Minerals analysis, Developments in Sedimentology 34, Elsevier, Amsterdam, 191-210.
- Fritsch, E. (1984) Les transformations d'une couverture ferrallitique: Analyse minéralogique et structurale d'une toposéquence sur schistes en Guyane Française : Thèse de 3e cycle, Université Paris 7, 188 pp.

- Gazel, J. et Gerard, G. (1954) Notice explicative sur la feuille Batouri-Ouest, carte géologique au 1/500.000 : Direction des Mines et de la Géologie du Cameroun, 44 pp.
- Gilkes, R.J., Suddhiprakaran, A.L. et Armitage, T.M. (1980) Scanning electron microscope morphology of deeply weathered granite : *Clays Clay Miner*. 28, 29-34.
- Goldstein, J.I., Newbury, D.E., Echlin, P., Joy, D.C. et al. (1981) Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis : Plenum Press, New-York, London, 673 pp.
- Goudie, A. (1973) Duricrusts in tropical and subtropical landcape : Oxford Univ. Press., 174 pp.
- Grandin, G. et Thiry, M. (1983) Les grandes surfaces continentales tertiaires des régions chaudes. Succession de types d'altération: *Cahiers ORSTOM Géologie* XIII, 1, 3-18.
- Hall, P.L. (1980) The application of electron spin resonance to study of clay minerals: Isomorphous substitution and external surface properties: *Clay Miner*. 15, 321-335.
- Herve, J. (1986) La résonance paramagnétique électronique: Méthodes spectroscopiques appliquées aux minéraux, G. Calas ed., SFMC, Paris.
- Hopley, D. (1973) Geomorphic evidence for climatic change in the Late Quaternary of Northeast Queensland, Australia : J. Trop. Geogr. 36, 20-30.
- Hughes, J.C. (1980) Cristallinity of kaolin minerals and their weathering sequence in some soils from Nigeria, Brazil and Columbia : *Geoderma* 24, 317-326.
- Humbel, F.X. (1976) L'espace poral des sols ferrallitiques du Cameroun. Caractéristiques et comportements en relation avec les régimes hydriques et les bioclimats : Trav. Doc. ORSTOM 54, 306pp.
- Isbell, R.F. et Field, J.B.F. (1977) A comparison of some red and yellow earths in tropical Queensland and northeast Brazil : *Geoderma* 18, 155-175.
- Jackson, M.L., Tyler, S.A., Willis, A.L., Bourbeau, G.A., et Pennington, R.P. (1948) Weathering sequence of clay-size minerals in soils and sediments. Fundamental generalizations : J. Phys. Colloid. Chem. 52, 1237-1260.
- Jeanrot, P. et Remond, G. (1978) Application de la microscopie électronique à la minéralogie. II. Microscopie électronique à balayage et microanalyse associée par spectrométrie de rayons X dispersive d'énergie: *Bull. Minér.* 101, 2, 287-304.
- Johnston, J.H. et Lewis, D.G. (1983) A study of the transformation of ferrihydrite to hematite in acqueous media at 92°C : Geochim. Cosmochim. Acta 47, 1823-1831.
- King, L. (1962) Morphology of the Earth : Oliver and Boyd, London, 700 pp.
- Klug, H.P. and Alexander, L.E. (1974) X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials : 2nd Ed., John Wiley and Sons, New-York, 966 pp.
- Lacroix, A. (1914) Les latérites de la Guinée et les produits d'altération qui leur sont associés : Nouv. Arch. Mus. Hist. Nat. Paris 1913, sér. 5 V, 255-356.

- Ladd, M.F.C. and Palmer, R.A. (1980) Theory and practice of direct methods in crystallography : Plenum Press, London, 421pp.
- Lasserre, M. et Soba, D. (1979) Migmatisation d'âge panafricain au sein des formations camerounaises appartenant à la zone mobile de l'Afrique Centrale: C.R. somm. Soc. Geol. Fr. 2, 64-68.
- Lucas, Y., Chauvel, A. et Ambrosi, J.P. (1986) Processes of aluminum and iron accumulation in latosols developped on quartz rich sediments from Central Amazonia (Manaus, Brazil) : Symp. on Geochemistry of the Earth Surface and Processes of Mineral Formation, Granada (sous presse).
- Mackay, A.L. (1960) Some aspects of the topochemistry of the iron oxides and hydroxides : in *Proceed.4th Intern. Symp. Reactivity of Solids*, Amsterdam, 571-583.
- Mackensie, R.C. (1970) Differential thermal analysis : Academic Press, New-York, 775 pp.
- Maley, J. (1985) Modifications des environnements climatiques d'un domaine de mousson (Afrique de l'Ouest) au cours des 30 derniers millénaires : in Sem. "Climat et Développement", ORSTOM Paris 1985, Séminaires et Colloques, ORSTOM ed. (sous presse).
- Maley, J. (1986) Fragmentation et reconstitution de la forêt dense humide Ouest-Africaine au cours du Quaternaire récent. Hypothèse sur le rôle des upwellings : in Symp. INQUA-IUQS "Changements Globaux en Afrique durant le Quaternaire", Dakar, Sénégal (sous presse).
- Martin, D. (1966) Etudes pédologiques dans le Centre Cameroun (Nanga Eboko à Bertana): Mémoire ORSTOM 19, ORSTOM ed., 91 pp.
- Martin, D. (1967) Géomorphologie et sols ferrallitiques dans le Centre Cameroun: Cahiers ORSTOM Pédologie V, 189-218.
- Martin, D. (1970) Quelques aspects des zones de passage entre les surfaces d'aplanissement (Centre-Cameroun): Cahiers ORSTOM Pédologie VIII, 219-241.
- Maurice, F., Meny, L. et Tixier, R. (1978) Microanalyse et microscopie électronique à balayage : Editions de Physique, Orsay, FRA, XXX, 534 pp.
- Mestdagh, M.M., Vielvoye, L. and Herbillon, A.J. (1980) Iron in kaolinite. II. The relationship between kaolinite cristallinity and iron content : *Clay Miner*. 15, 1, 1-14.
- Millot, G. et Bonifas, M. (1955) Transformations isovolumétriques dans les phénomènes de latéritisation et da bauxitisation : Bull. Serv. Carte Géol. Alsace Lorraine 8, 3-20
- Morin, S. (1979) Géomorphologie du Cameroun : Atlas du Cameroun, Ed. Jeune Afrique.
- Muller, D., Bocquier, G., Nahon, D. and Paquet, H. (1981) Analyse des différenciations minéralogiques et structurales d'un sol ferallitique à horizons nodulaires du Congo: *Cahiers ORSTOM Pédologie* XVIII, 87-109.
- Muller, J.P. (1974a) Transport et accumulation de matière en domaine ferrallitique camerounais. Premières données morphologiques et interprétations: *Multig. ORSTOM Yaoundé*, 21 pp.

- Muller, J.P. (1974b) Introduction à l'étude de trois toposéquences situées entre Goyoum et Deng-Deng. Première mise au point morphologique: *Multig. ORSTOM Yaoundé*, Cameroun, 18 pp.
- Muller, J.P. (1977a) Microstructuration des horizons B rouges ferrallitiques à l'amont des modelés convexes (Centre-Cameroun). Aspects morphologiques: Cahiers ORSTOM Pédologie 15, 25-44.
- Muller, J.P. (1977b) La microlyse plasmique et la différenciation des épipédons dans les sols ferrallitiques rouges du Centre-Cameroun: *Cahiers ORSTOM Pédologie* XV, 345-359.
- Muller, J.P. (1978) La séquence verticale d'organisation des horizons meubles, ferrallitiques au Cameroun. Variations en latitude en fonction du pédoclimat et de l'âge des sols: *Cahiers ORSTOM Pédologie* 16, 73-82.
- Muller, J.P. (1979) Carte des sols du Cameroun à 1/3 250.000 : Atlas Jeune Afrique du Cameroun, J.A. Ed.
- Muller, J.P. (1981) Sequence of vertical evolution of the micro-organization of loose ferrallitic materials in the Cameroons: in *Proceed. 6th Int. Working-Meeting on Soil Micromorphology, London*, 1985.
- Muller, J.P. (1982) Les horizons supérieurs des sols ferrallitiques jaunes du Wolen-Ntem (Nord Gabon). Morphogénèse, éléments de comparaison avec des sols du Cameroun. Incidences taxonomiques: *Cahiers ORSTOM Pédologie* 14, 107-116.
- Muller, J.P. and Bocquier, G. (1986) Dissolution of kaolinites and accumulation of iron oxides in lateritic ferruginous nodules. Mineralogical and microstructural transformations: Geoderma, 37, 113-136.
- Muller, J.P. et Bocquier, G. (1987) Textural and mineralogical relationships between ferruginous nodules and surrounding clayey matrices in a laterite from Cameroon : in Proceed. Intern. Clay Conf. Denver, 1985, L.G. Schultz, H. Van Olphen et F.A. Mumpton, eds., Clay Miner. Soc., Bloomington, 186-196.
- Muller, J.P. et Humbel, F.X. (1977) Etude d'une toposéquence de sols ferrallitiques rouges de l'Est du Cameroun. Organisation morphologique, caractéristiques physiques et hydriques: *Multig. ONAREST-IRAF, Yaoundé*, Cameroun, 144 pp.
- Munsell Colour Chart (1954) Munsell soil colour charts : Munsell Color Company, Baltimore, Maryland.
- Nahon, D. (1976) Cuirasses ferrugineuses et encroûtements calcaires au Sénégal Occidental et en Mauritanie. Systèmes évolutifs. Géochimie, structures, relais et coexistence: Sci. Géol. Mém. 44, 232 pp.
- Nahon, D. (1986) Evolution of iron crusts in tropical landscapes : in *Rates of Chemical* <sup>a</sup> Weathering of Rocks and Minerals, S.M. Colman and D.P. Dethier, eds., Academic Press, N.Y., 169-191.

- Nahon, D. (1987) Microgeochemical environments in lateritic weathering : in Proceed. Symp. on Geochemistry of the Earth Surface and Processes of Mineral Formation, Granada, 1986 (sous presse).
- Nahon, D. et Bocquier, G. (1983) Petrology of elements transfers in weathering and soil systems: Sci. Geol., Mem. 72, 111-119.
- Nahon, D., Janot, C., Karpoff, A.M., Paquet, H. et Tardy, Y. (1977) Mineralogy, petrography and structures of iron crusts (ferricretes) developped on sanstones in the western part of Senegal : *Geoderma* 19, 263-278.
- Nahon, D., Janot, C., Paquet, H., Parron, C. et Millot, G. (1979) Epigénie du quartz et de la kaolinite dans les accumulations et cuirasses ferrugineuses superficielles. La signification des goethites et hématites alumineuses : *Sci. Geol. Bull.* 32, 165-180.
- Nahon, D. et Millot G. (1977) Géochimie de la surface et formes du relief. V. Enfoncement géochimique des cuirases ferrugineuses par épigénie du manteau d'altération des roches mères gréseuses. Influence sur le paysage: *Sci. Géol., Bull.* 30, 4, 275-282.
- Nixon, W.C. (1969) Scanning Electron Microscopy: Contem. Phys. 10, 1, 71-96.
- Norton, S.A. (1973) Laterite and bauxite formation: *Econ. Geol.* 68, 3, 353-361.
- Nye, P.H. (1955) Some soil-forming processes in the humid tropics : J. Soil Sci. 6, 51-83.
- Ojanuga, A.G. (1978) Genesis of soils in the metamorphic forest region of southern Nigeria: *Pedologie* 18, 105-117.
- Ojanuga, A.G. and Lee, G.B. (1973) Characteristics, distribution, and genesis of nodules and concretions in soils of the Southwestern Upland of Nigeria: *Soil Sci.* 116,282-291.
- Pinnawaia, T.J. (1981) Electron spin resonance studies of clay minerals: in Advanced Techniques for Clay Mineral Analysis, J.J. Fripiat ed., Elsevier, Amsterdam, 139-161.
- Pugh, J.C. (1954) High level surfaces in the Eastern Highlands of Nigeria: S. Afr. J. Geogr. 36, 31-42.
- Reed, S.J.B. (1975) *Electronmicroscopy Analysis* : Cambridge University Press, Cambridge.
- Robert, M. (1975-76) Principes de détermination qualitative des minéraux argileux à l'aide des rayons X : Ann. Agron. 26, 363-399.
- Schorin, H. (1981) Geochemical comparison of two laterite profiles from Terrania de los Guaicas, Venezuela : in Proceed. Intern. Sem. Lateritization Processes, 1979, 154-162.
- Schwertmann, U. (1964) Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch Exhaktcon mit Ammoniumoxalat-Lösung: Z. Pflanzen Ernähr. Bodenk. 105, 194-202.
- Segalen, P. (1967) Les sols et la géomorphologie du Cameroun: Cahiers ORSTOM Pédologie V, 137-187.

- Smart, P. and Tovey, N.K. (1981) *Electron microscopy of soils and sediments. Examples* : Clarendon Press, Oxford, 177 pp.
- Stoops, G. (1967) Le profil d'altération au Bas-Congo (Kinshasa): Pédologie 17, 1, 60-105.
- Tardy, Y. et Nahon, D. (1985) Geochemistry of laterites, stability of Al-goethite, Alhematite, and Fe3+-kaolinite in bauxites and ferricretes. An approach to the mechanism of concretion formation : *Amer. J. Sci.* 285, 865-903.
- Thiry, M. (1979) *Techniques de diffraction de rayons X* : Notes Techniques Ecole Nat. Sup. Mines, Paris, CGGM, Labo. de Minéralogie, Multig. 149 pp.
- Trolard, F. et Tardy, Y. (1987) The stabilities of gibbsite, boehmite, aluminous hematites in bauxites, ferricretes and laterites as a function of water activity, temperature and particle size : *Geochim. Cosmochim. Acta* 51, 945-957.
- Vallerie, M. (1973) Contribution à l'étude des sols du Centre-Sud Cameroun. Types de différenciation morphologique et pédogénétique sous climat subéquatorial: *Travaux et Documents* 29, ORSTOM ed., 111 pp.
- Van Der Marel, H.W. and Beutelspacher, H. (1976) Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals in their admixtures : Elsevier Scientific Publishing Co., Review Departement P.O. Box 211, Amsterdam, The Nederlands, 388 pp.

Van Houten, F.B. (1968) Iron oxides in red beds : Bull. Geol. Soc. Amer. 79, 399-416.

- Velde, B. (1984) Electron microprobe analysis of clay minerals : Clay Miner. 2, 243-248.
- Watson, J.P. (1965) A soil catena on granite in Southern Rhodesia : J. Soil Sci. 16, 158-169.
- White, J.L. (1977) Preparation of specimens for infrared analysis : Minerals in Soil Environments 25, 847-863.

#### UNIVERSITÉ PARIS VII

41

U.E.R. DES SCIENCES PHYSIQUES DE LA TERRE

### THÈSE

présentée à L'UNIVERSITÉ DE PARIS VII pour obtenir le grade de . DOCTEUR ÈS SCIENCES

par

Jean-Pierre MULLER

## ANALYSE PÉTROLOGIQUE D'UNE FORMATION LATÉRITIQUE MEUBLE DU CAMEROUN

## ESSAI DE TRAÇAGE D'UNE DIFFÉRENCIATION SUPERGÈNE PAR LES PARAGÉNÈSES MINÉRALES SECONDAIRES

TOME 2 (ANNEXES)

Soutenue publiquement le 27 Novembre 1987 devant la commission d'examen composée de

M.M.	A. BARONNET	Professeur à l'Université	Aix-Marseille III
	G. BOCQUIER	Professeur à l'Université	Paris VII
	G. CALAS	Professeur à l'Université	Paris VII
	A. HERBILLON	Professeur à l'Université	Nancy I
	G. MICHARD	Professeur à l'Université	Paris VII
	D. NAHON	Professeur à l'Université	Aix-Marseille III
	U. SCHWERTMANN	Professeur à l'Université	de Munich
		9 E NAV 4099	ORSTOM Fonds Documentaire
		C 3 140 4. 1300	10, 95 685 x 2 (T.2
			N 23.080 - 20
		· · ·	Cote : A



# Editions de l'ORSTOM

INSTITUT FRANÇAIS DE RECHERCHE SCIENTIFIQUE POUR LE DÉVELOPPEMENT EN COOPÉRATION

# Collection : Travaux et documents microédités PARIS 1988

ISBN 2.7099-0939-1



### CORSTOM

« La loi du 11 mars 1957 n'autorisant, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'artici « 41, d'une part, « que les «copies ou reproductions strictement réservées

- « l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective» et, d'autr
- « part, que les analystes et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illu:
- « tration, «toute représentation ou reproduction intégrale, ou partielle, faite san
- e consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause, est illicite:
  (alinéa fer de l'article 40).
- Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit
  constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants
  du Code Pénala.

## ANNEXE 1

## ANNEXE 1

## KAOLINITE PARAGENESES IN A LATERITE (CAMEROON) VERTICAL PETROGRAPHIC SEQUENCES

Article en préparation

Jean-Pierre MULLER

ORSTOM, UR 605, and Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie UA CNRS 09, Universités de Paris 6 et 7 4 Place Jussieu, 75 252 Paris Cedex 05, France

#### PLAN

#### ABSTRACT

#### I - INTRODUCTION

#### **II - METHODS AND MATERIALS**

- 1 Methods
- 2 Physical setting
- 3 Sampling
- 4 Parent rocks

#### III - MACROSCOPIC AND MINERALOGICAL FEATURES OF THE PROFILES AND MATERIALS

- 1 Macroscopic features of the three main zones
- 2 Structural transition between saprolite and the nodular zone
- 3 The two great types of profiles
- 4 Lateral variations of type B profiles
- 5 The nodules with soil texture
- 6 The main mineralogical and geochemical features

#### IV - TEXTURAL FEATURES RELATED TO KAOLINITE

- 1 Saprolite
- 2 Ferruginous nodules
- 3 Clayey matrices

#### **V - DISCUSSION AND CONCLUSIONS**

- 1 Local heterogeneity and general trends
- 2 Textural sequence of kaolinites relatively to the distribution of iron oxides
- 3 Significance of the textural sequence related to kaolinite: sequential relationships and differential rock weathering
  - a A weathering sequence for kaolinite
  - b A differential weathering of the initial rock
  - c A weathering of kaolinites after a differential weathering of the rock

#### ABSTRACT

Several profiles of a soft, clayey, pebbly laterite from East-Cameroon has been studied in detail in order to identify genetic and chronological relationships among different kaolinite types. In this paper, which is the first of a serie, the main macroscopic features of the lateritic materials and profiles are recorded and the textural changes related to kaolinite, produced during the development of the profiles, are traced by optical and scanning electron microscopies.

The profiles studied, all along the upper part of a catena, show an orderly arrangement of lateritic materials within and between three main zones: (1) a saprolite, in which the weathering products assume a replica texture and structure of the original rock (gneiss), (2) an intermediate ferruginous nodular zone in which large nodules with inherited foliation from the gneiss, and small ones, having a soil texture, are imbedded in a soft clay-size mass, and (3) a topsoil zone which consists only of a clay-size mass.

Kaolinite is the main weathering product, together with iron oxides. The textural features related to kaolinite are reported for the different materials, which can be grouped in two main types: (1) those dominated by large booklets of kaolinite pseudomorphs of mica and felspars, not intimately associated with iron oxides, which preserve more or less the texture of the gneiss (saprolite, large nodules), and (2) those characterized by a soil texture due to a random arrangement of small kaolinite platelets tightly associated with iron oxides (small nodules, clayey matrices). It is concluded from these investigations that a textural sequence for kaolinite, related to the orderly vertical arrangement of materials, correspond to a general trend to isotropy from the bottom to the top of the profiles.

The genetic significance of this textural sequence is discussed in terms of: (1) a weathering sequence for kaolinite, (2) a differential weathering of the initial rock, and (3) a weathering of kaolinite after a differential weathering of the rock. A sequence of paragenetic relationships has not been conclusively determined based only on petrographic relationships, whatever the scale of the observation. The petrographic data will be however considered as the basis of further cristallo-chemical investigations reported in following papers.

#### I. INTRODUCTION

- 3

Laterites are extremely widespread formations resulting from meteoric weathering in tropical environments. These formations are mainly residual accumulations of kaolinite and iron oxides, together with resistant residual minerals such as quartz and muscovite (Herbillon, 1980; Bocquier *et al.*, 1984).

Two main types of lateritic formations can be distinguished. The first type can be subdivided in a massive saprolite, overlain by a mottled clay zone and an outcropping iron crust. The formations of this type, the most studied in the literature, cap tabular hills under alternating humid and dry environment and are generally covered by savannah (Goudie, 1973; Grandin and Thiry, 1986). The second type is a soft, clayey, pebbly laterite composed of a massive saprolite, an intermediate nodular zone, in which ferruginous nodules are embedded in soft-clay materials, and an upper soft-clay zone which is considered as the "soil" for numerous authors. This second type has been recognized as standard for most of the countries in Central Africa, on "half-an-orange" like hills, under forest cover and on a permanently humid and percolating environment (Stoops, 1967; Ojanuga and Lee, 1973; Muller et al., 1980-81; Bocquier et al., 1984).

Most research on clay minerals in laterites has been concentrated either on the transformation of individual primary minerals (Gilkes and Suddhiprakarn, 1979; Anand *et al.*, 1985) or on the identification and distribution of the resultant clay minerals in materials of various facies, in variable physiographic environments and on different parent materials (Gallez *et al.*, 1975; Ojanuga, 1979; Eswaran and Bin, 1978a and b; Loi *et al.*, 1982). The genetic relationships between secondary minerals are then generally deduced from the mineral suites observed vertically in vertical section through the laterites (Verheye and Stoops, 1975; Gilkes and Suddiprakaran, 1979; Muller *et al.*, 1980-81), the assumption being that a mineral assemblage from one horizon was derived from those from the underlying horizon (Nahon *et al.*, 1979).

However, the literature on the relationships among these clay minerals in different zones of a profile is scarce. That is particularly true for kaolinite which is however known (i) to display a wide variety of textures and morphologies, even if this kaolinite is the result of one genetic process, namely surficial weathering (Keller, 1978; Muller and Bocquier, 1986); and (ii) to present various cristallochemical characteristics (disorder, substitutions, defects centers,...), particulary in lateritic environments (Cantinolle *et al.*, 1984; Didier *et al.*, 1985; Muller and Bocquier, 1987). Then, different types of kaolinite can be distinguished in a same lateritic profile.

In order to identify genetic and chronological relationships among some of these different types of kaolinites, a soft, clayey, pebbly laterite from East Cameroon, similar to those described by Martin (1970), has been studied in detail. The modifications of the texture, morphology, structural disorder, iron substitution, and defects centers of the particles of kaolinite from the different materials (in the sense of Brewer, 1964) which characterize the laterite have been followed vertically in several profiles, in relation to the variations of macroscopic and microscopic features of these materials.

The objectives of this paper are: (1) to record the main features of the laterite profiles and constituents; (2) to trace by optical microscopy and by scanning electron microscopy the textural changes of kaolinite produced during the development of the profiles. In subsequent papers an attempt will be made to differentiate the kaolinite on the basis of its structural and chemical characteristics by means of X-ray diffraction, transmission electron microscopy, infra-red and electron spin resonance spectroscopies.

#### **II. METHODS AND MATERIALS**

#### 1. Methods

Undisturbed samples have been collected from the various materials which constitute the studied laterite, with special attention to the transition between them. These samples were impregnated with epoxy resin and thin-sectioned for petrographic examination.

ð

Fracture surfaces of aggregates were studied using a reflected-light binocular microscope at magnifications of 10 to 50x. Based on the thin sections and fracture-surface observations, samples were selected for the study of specific features by

scanning electron microscopy (SEM) using a JEOL JSM 20 instrument operating at 20 kv. Specimen were mounted on copper stubs and coated with a thin layer of gold. Undisturbed samples were broken to expose fresh surfaces for coating.

In order to confirm or identify the features observed through optical microscopy, several complementary methods were employed: (1) quantitative analysis on polished thin sections using a Camebax electron microprobe (Wawelenght Dispersive Spectroscopy and Energy Dispersive Spectroscopy, ORTEC multiline analyzer); (2) semi-quantitative analysis of clods during SEM examination by means of energy dispersive X-ray techniques (EDS); and (3) X-ray diffraction (XRD) data on powdered samples using CoK $\alpha$  radiation (40 kv, 40 mA) and a Philips PW 1730 vertical goniometer.

Changes in textures, and especially those of the kaolinite crystals, have been followed on several tens of samples. Only selected typical micrographs are displayed in this paper.

#### 2. Physical setting

The studied soft, clayey and pebbly laterite is representative, for its main petrographical features, of the granitogneiss area in the two-thirds of south Cameroon (Segalen, 1967; Martin, 1970). The sampled area is at 5°14'N and 13° 18' E. The area is about 600 to 700 m above sea level.

1°.45 74

#### **3.** Sampling

About one hundred profiles have been described and sampled in detail along a catena (in the sense of Nye, 1954) of 1 km length and 80 m of elevation (Muller, 1987). The present study deals with the half upper part of the catena (Figure 1a), which is not subject to the fluctuating of water table such as the previously analyzed lower part (Sarazin *et al.*, 1982). This upper part of the catena can be subdivided in ansupper member, a plateau-like area, and a lower one, an undulating slope of 5% (Figure 1).

Seven representative profiles of 10 to15 m depth have been selected for a detailed mineralogical analysis (Figure 1a). Twenty to thirty samples have been collected from pit faces in each of these profiles. This basic sampling has been complemented in neighbouring profiles, particularly by handpicking under binocular microscope of special features. About 250 samples were studied.

#### 4. Parent rocks

The fresh rock was nowhere encountered in the sampling pits, the weathered zone extending over more than several tens meters depth. Samples of relatively fresh rocks, used as reference material for the petrographic study, were therefore taken from separate outcrops, located at the lower part of the catena assuming similar basement.

That rock is a fine-grained ortho-gneiss that shows a slight foliation. Veins of much darker rock, rich in biotite, cross the leucocratic main body of the rock. The main minerals, determined from thin sections, are quartz, biotite and muscovite, alkali and

plagioclase feldspars. The minor ones are garnets and accessory heavy minerals (rutile, zircon, monazite,...).

## III. MACROSCOPIC AND MINERALOGICAL FEATURES OF THE PROFILES AND MATERIALS

As said previously, the lateritic profiles studied can be subdivided into a lower saprolite, an overlying ferruginous nodular zone and an upper soft-clay zone.

#### 1. Macroscopic features of the three main zones

Cross sections of two weathering profiles are shown in Figure 1(profiles A and B). On field observation, these profiles consist of three zones, i.e., in ascending order:

(1) **Zone I, saprolite** : The saprolite has a relatively well preserved rock structure and texture, which indicates that "isovolumetric weathering" as described by Millot and Bonifas (1955) has occurred. It has a loose consistency and is porous. Millimetric red to yellow or white spots and banding (1mm to 15cm width) due to alternate layers of clay and ferruginous matter reflect the initial foliation and assemblage of the primary minerals.

At the upper part of this zone, saprolite is isolated in a reddish coloured (10R - 2.5YR; Munsell Colour Chart, 1954) diffuse mass of clay-sized material in which the original rock texture has disappeared, except for some undisturbed relict quartz veinlets. Changes from the saprolite to the clay-size mass occur in some millimeters in profiles of type B, but are more gradual in profiles of type A (Figure 1).

(2) **Zone II, ferruginous nodular zone**: This zone is composed of indurated ferruginous nodules (Brewer, 1964) surrounded by a clayey groundmass. Ferruginous purple-red (5R - 7.5R) nodules show two chief facies:

The larger nodules (20-80 mm in diameter) are irregular in shape and in some places are elongated parallel to the foliation of the more or less preserved rock texture. This inherited texture is the best preserved in the lower half of the nodular zone, where these nodules are the biggest and most abundant; they show a gradual transition with the enclosing material. Their induration increases towards the top of the nodular zone while the rock texture is progressively obscured with increasing amounts of iron oxides.

The smaller nodules (less than 20 mm in diameter) are subspherical, strongly indurated and present sharp boundaries. They are the most abundant at the top of the nodular zone and in the yellowish groundmass (see below). Their texture appears to be similar to those of the surrounding clay-sized material (soil fabric).

More complex nodules, with characters of both types, or including materials with intermediate properties, also occur. Then, and in most of the cases, a relict saprolitic texture remains in the core.

All the nodules are embedded in a dense clay-iron mass, which appears redder (7.5R) and more compact than that of the underlying zone, particularly around the larger ferruginous nodules with inherited saprolitic texture. This red material presents a diffuse



FIGURE 1: Location at the upper part of the toposequence of the seven profiles (A to G) analyzed in detail (the small bars locate the other profiles described) and schematic representation of the two main types of profiles (A and B). I = saprolite; II = nodular zone; II' = transition between zone I and II mainly constituted by red clayey matrices; III = topsoil zone.

boundary with a red-yellowish (2.5YR - 5YR) and loose material, increasingly abundant from the bottom to the top of the nodular zone, and which appears in the form of a roughtly vertical network of interconnected fissures.

(3) Zone III, topsoil : The topsoil consists of a red to yellow clay-size mass. Its lower limit is marked by a gradual transition with the clayey materials which suround the nodules of the nodular zone. In contrast, the boundaries between zones II and III represent a sharp upper limit as far the nodules are concerned. From the bottom to the top of this zone, the red matrix becomes progressively discontinuous, less abundant and turns red brownish (2.5YR) to brown yellow (5YR). It tends to form soft, subrounded nodules with diffuse boundaries before disappearing at about 1 m depth. In the same place, the yellow matrix (5YR to 7.5YR) becomes predominent and more compact, except near the surface where organic matter is present down to 20 cm.

#### 2. Structural transition between saprolite and the nodular zone

In most of the examined profiles, and specially those of type B (Figure 1), the saprolite and the nodular zone are separated by a more or less differentiated horizon (noted II' on Figure I), 10 to 50cm thick, whose macroscopic features are close to those of the soft clayey top zone. The prominent clayey matrix as a whole is generally yellower and softer than that of the overlying nodular zone. Volumes of saprolite are sparse, less than 20mm in diameter and finely divided by the clay-size mass, or have disappeared. The ferruginous nodules are small ( $\leq 10$ mm in diameter), and their texture is generally indistinct. In some profiles the transition between this horizon and zone II represents a sharp limit for nodules.

#### 3. The two great types of profiles

The marked differences between the profiles are mainly the thickness of the two upper zones and the relative ratio of their different constituent materials, but not the relative distribution of these materials in each zone. One can distinguish two great types of profiles :

(1) At the top of the catena, on a plateau-like area, the nodular zone appears at shallow depth and the saprolite is reached at 4-5 m depth (Figure 1b). Most of the ferruginous nodules have saprolitic textures and present gradual transitions with their surrounding red (7.5R) and very compact matrix. In the same place the clay-size groundmass of the top soil is no more yellowish than 5YR.

(2) Immediately below the previous zone, and along the topographic slope, the differentiation of the three distinct zones increases (Figure 1c). The topsoil zone extends deeper, becomes yellower (7.5YR) and more compact and has a sharper boundary with the underlying nodular zone. In this nodular zone, the contrast increases between the dominant small and strongly indurated nodules and their soft enclosing matrices. At the same place a slight yellowing of the whole clay-size groundmass occurs.

#### **4.** Lateral variations of type B profiles

The profiles described from along the slope are characterized by the same orderly arrangement of materials as in profile B. These profiles show particularly a fair contrast

profile C profile D Ш O  $\bigcirc$ Ш 11 ... П' 0 Π 6 0 Ø. П' I 10m Depth Materials with inherited Materials with soil texture gneiss.texture small nodules saprolite red clayey matrices large nodules yellow clayey matrices

ferruginous cortex around saprolite ferruginous cortex around red clayey matrices

, Î.

Ę.

6

FIGURE 2 : Schematic representation of profiles C and D

 and sharp boundaries between loose saprolite and soft clayey matrices on the one hand and between most of the nodules and their surrounding red clayey matrices on the other hand. They can however differ from profile B for some of their characteristics. Profiles C and D (Figure 2) are two examples of lateral variations of type B profiles.

In profile C the yellow clayey matrices penetrate deeply into the nodular zone in the form of branched vertical tongues of 10 to 30cm width. Moreover, the red clayey matrix of the nodular zone presents a sharp limit with the yellow one, this limit being underlined by a thin (1-5mm) ferruginous zone (see below).

In profile D, the upper limit of the nodular zone is distinct both for the nodules and the clayey matrices, the loose and red-yellowish (2.5YR) to yellow (7.5YR) matrices in the topsoil zone contrasting with the red and compact ones in the nodular zone. Moreover, two additionnal nodular zones are distinguished: (1) at the upper part of zone I diffuse nodules, having mainly a soil texture, form a kind of cortex at the periphery of isolated saprolitic volumes ; and (2) in the topsoil zone (at about 1.8m depth) small nodules, imbedded in the yellow clayey matrices, form a thin nodular layer. Finally, the saprolite is mainly yellow (7,5-10YR) while the saprolite of most of the profiles situated higher in the catena present a more heterogeneous facies composed of millimeter spots of red, yellow and white colour.

#### 5. The nodules with soil texture

It has been found that there is a relation between some cristallo-chemical characteristics of the kaolinite and the accumulation mode of the associated iron oxides (next paper). For this reason three main types of nodules, all having a soil texture, will be distinguished on the basis of their distribution and their main macroscopic features (size, shape and relation wiyh surrounding clayey matrices).

The first type groups most of the nodules which are located in the main body of the nodular zone and whose diameter fluctuates between 5 and 20mm. These nodules are surrounded by red, continuous or not, compact clayey matrices, which generally adhere strongly to their surface.

The second type is composed of nodules situated at the upper and lower limits of the nodular zone, and inside the more or less vertical network of fissures that crosses this zone. Less abundant, smaller (less than 5mm in diameter) and spherical, these nodules are isolated in yellow clayey matrices. They present sharp boundaries often underlain by a circular void.

The third type is represented by diffuse ferruginous cementations of some red clayey matrices, along their limit with the yellow ones. These cementations can be also considered as nodules in the sense of Brewer (1964). They appear in the top soil zone or, more frequently, inside the nodular zone of some profiles in which they form a kind of ferruginous cortex around the red matrices. For example, in profile E (cf. location on Figure 1) a diffuse cementation by iron-oxides is localised around the red-brownish (2,5YR) soft and subrounded nodules (cf. above) which are scattered in the yellow clayey matrices, approximately in the middle of the topsoil zone (2m depth). In profiles A and C the same kind of iron oxide accumulation is common in the upper half of the nodular zone ; a more or less continuous and indurated ferruginous cortex run along the tongues of yellow matrices which penetrates the nodular zone.



FIGURE 3: [A] Optical micrograph of a saprolite preserving the gneiss texture. Note the alignments of pseudomorphs after biotite (b), residual muscovites (m) and quartz (q). [B] Scanning electron micrograph of a red saprolite showing the same inherited gneissic texture (q= quartz; k= pseudomorphs of kaolinite; o= iron oxides; v= voids). [C] Optical micrograph of the saprolite showing the relative distribution of iron oxides. Notice that most of the iron oxides are associated with pseudomorphs after biotite (dark, b) (f= pseudomorph after felspar; q= quartz; v= void).

.1

#### 6. The main mineralogical and geochemical features

X-ray diffraction patterns indicate that kaolinite, hematite and goethite are the major weathering products. While distinct millimeter zones of kaolinite or iron oxides image the initial texture of the parent rock in the saprolite (and in some nodules with saprolitic texture), an intimate and undifferentiated mixture of kaolinite and iron-oxides characterizes most of the nodules and the clay-size groundmass.

Hematite is the dominant iron-oxide in the ferruginous nodules, while goethite is quite exclusive in the yellow (7.5YR) groundmass of the top soil zone (Muller and Bocquier, 1986b). All the other matrices have intermediate iron-oxides and iron oxihydroxides compositions. Some nodules can be goethitic or may present a goethitic cortex (Al-goethites, Muller and Bocquier, 1986), particularly small nodules enclosed in a yellow goethitic clay matrix, at the top of the nodular zone of some profiles.

The total iron oxides content (expressed as Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ranges from 9 to 12 % by weight in all the loose matrices (saprolite and clay size groundmass) and varies from 15 to 30 % in the larger nodules (with saprolitic texture) and from 30 to 50 % in the smaller one. In comparison, the total iron oxide content of the fresh rock is about 7%.

The kaolinite and iron oxides are locally associated with gibbsite (Muller and Boudeulle, 1986). Gibbsite mostly appears in the red, compact clayey matrix surrounding the nodules in profiles of type A, i.e., in the upper part of the catena.

Quartz and muscovite are the main residual minerals. They are concentrated as microlayers (<5mm in width) in the saprolite or in the coarser nodules with respect to the parent rock, and are scattered in the other materials. Quartz is present in all these materials and is more abundant near the surface ; its stability relative to the other primary minerals is well known. In contrast, the content of tiny flakes of muscovite decreases along the profile, this mineral being seldom in the topsoil zone.

#### IV. TEXTURAL FEATURES RELATED TO KAOLINITE

Some textural features related to kaolinite crystals have been reported from two peculiar situations: (1) In the ferruginous matrix of the small nodules with soil texture (Muller and Bocquier, 1986a), and (2) at the transition between large nodules with inherited saprolitic texture and their surrounding clayey matrices (Muller and Bocquier, 1986b). The present paragraph extends these local observations to the whole profiles.

#### **1.** Saprolite

The kaolinite crystals lie parallel to the rock foliation. Thin sections and electron micrographs show the best preserved rock texture in zones where marked alignments of pseudomorphs after biotite underline the schistosity (Figure 3A and 3B). The morphological features of the mineral grains of the rock been retained, the weathering minerals can be considered as pseudomorphs.(Bocquier *et al.*, 1983). Feldspars, biotites and muscovites are kaolinized, the first two totally, but the third one only partially. Most of the iron expelled from the biotite has more or less crystallized as oxides and oxi-hydroxides into the space previously occupied by the parent mineral



FIGURE 4 : [A] Optical micrograph of a feldspar grain (f) pseudomorphically altered to kaolinite. Note the fine-grained kaolinite mass with speckled appearance.[B] Scanning electron micrograph of a kaolinized feldspar; mixture of small booklets, aggregate of platy crystals and S-shaped vermiforms of kaolinite.[C] Scanning electron micrograph of a kaolinized feldspar; mixture of platy crystals and elongated tubes of halloysite.



**FIGURE 5 :** [A] Optical micrograph of large books of kaolinite pseudomorphs after biotite (k) coated by iron oxides (o). [B] Scanning electron micrograph of the same material as G ; notice the fine-grained iron oxides in the form of twin-shape platelets at the surface of an aggregate of large kaolinite booklets.



FIGURE 6: [A] SEM; detail of a large kaolinite book (k= kaolinite; o= coating of iron-oxides on a OO1 face). [B] Scanning electron micrograph showing a regular brick work-like arrangement of booklets of kaolinite. [C] Scanning electron micrograph showing a random staggering of booklets of kaolinite pseudomorphs after a large crystal of mica.

grain (Figure 3C). Alternating bands of anisotropic, colourless, and opaque red material can be seen in thin sections.

Feldspars are completely replaced by a white kaolinite mass. Although it is possible to recognize some twin-plane boundaries, especially where the crystals are coated by reddish iron oxides, altered plagioclase and alkali-feldspar cannot be distinguished morphologically. Figure 4A shows such a felsdpar grain pseudomorphically altered to kaolinite. Under crossed-nicols, feldspar pseudomorphs consist of a fine-grained mass of low birefringence with a speckled appearance. SEM examination of this material shows a mixture of fine booklets (1 to 10µm in diameter), aggregates of platy crystals (1 to 5µm) and larger (3O-40µm) S-shaped crystals of kaolinite, all these crystals forming a highly porous and random arrangement (Figure 4B). In some cases, SEM micrographs show elongated tubes of halloysite which are associated with the S-shaped and platy crystals (Figure 4C). This association will be examined in a subsequent paper. These morphologies and arrangements of kaolinite crystals from weathered feldspars are similar to those described from tropical environments by Anand *et al.* (1985) and Eswaran and Bin (1978c).

Micas: The texture, morphology and crystal size of the kaolinite crystals produced from micas differs markedly from those coming from the felspar weathering. As the weathering occurs in situ, the isomorphous transformation of most of the micas gives rise to large kaolinite books or vermiforms described by Bisdom *et al.* (1982), Gilkes and Suddhiprakarn (1979) and Eswaran and Heng (1976).

In thin sections, the former **biotite** flakes are identified as colourless, flaty, coarse, kaolinite books (50 to 200 $\mu$ m in diameter) having a low birefringence and coated by iron expelled from the biotite (Figure 5A). The kaolinite books are length slow with respect to the cleavage planes and show exfoliation. SEM features are consistent with those observed in thin sections. Figure 5B shows a large kaolinite particle (more than 100 $\mu$ m in diameter) coated with fine-grained iron oxides in the form of rosettes. In most of the cases the kaolinite sheets are continuous along the (001) plane of the original biotite flake, as seen on Figure 6A. In some cases the original grain weathered to numerous booklets whose arrangment is like a brick work with a regular pattern in brick layering as in Figure 6B or with a random staggering as in Figure 6C.

The incomplete weathering of **muscovite** is reflected in the slighty lighter colour and decreasing pleochroïsm and birefringence or by the appearance of kaolinite plates between their lamellae (Figure 7A). Some of the muscovite crystals are strongly bleached and totally kaolinized. For Verheye and Stoops (1975), this incomplete weathering accompanied by exfoliation of the kaolinite can give a plausible explanation for the dislocation of the original structure and for the origin and nature of the fine, randomly arranged kaolinite booklets. On SEM examination wedged-shaped kaolinite booklets are intercalated between the mica lamellae (Figure 7B) and sheaf-like kaolinite crystals occur at the edges of the grains (Figures 7A and 7C). Moreover, large differences in the degree of alteration of individual muscovite grains appear in the same thin section of the saprolite.

In some places, a differential weathering of a single grain can occur as shown in Figure 7D which displays three morphologies of minerals from the kaolin group : (1) large and curved kaolinite lamellae at the top, (2) elongate S-shaped kaolinite crystals on the right, and (3) randomly arranged tubes of halloysite on the left.

In summary, the saprolite presents the following main textural characteristics (Table 1): (1) they are dominated by kaolinite pseudomorphs of micas and felspars; (2)



FIGURE 7 : [A] Optical micrograph of the incomplete weathering of a muscovite (m), accompanied by exfoliation of the neoformed kaolinite (k). [B] Scanning electron micrograph of wedged-shaped kaolinite booklets (k) between residual mica lamellae (m). [C] Scanning electron micrograph of sheaf-like shape kaolinites (k) at the edges of a grain of muscovite (m). [D] Scanning electron micrograph of the differential weathering of a grain of mica (1= large and curved kaolinite lamellae, 2= elongated vermiforms of kaolinte perpendicular to the OO1 plane of the original mica, 3= randomly arranged tubes of halloysite). their optical anisotropy is inherited from the parental orthogneiss, the size, shape and arrangement of the kaolinite crystals depending upon the nature of the primary mineral weathered in situ, and the iron oxides precipitating approximately within the margins of the original grain; (3) despite some heterogeneity at micron-scales, the kaolinite is mostly composed of large booklets that lie parallel to the original foliation; and (4) the kaolinite and iron-oxide are not intimately associated, the iron-oxides generally forming a kind of shell around the kaolinite particles.

#### 2. Ferruginous nodules

In the indurated ferruginous nodules, iron oxides tend to mask the optical properties of the kaolinitic mass. This effect increases from the larger nodules to the smaller ones. In the large nodules large flakes of kaolinite or muscovite can be seen preserving the gneiss foliation (Figure 8A on left). At the contrary, the smaller nodules appear quite dark red and isotropic, with the exception of some muscovites which keep their birefringence (Figure 9A).

#### a. Large nodules

In the largest nodules and in the zones where the gneissic foliation is the most preserved (the cores of some complex nodules), the kaolinites and the residual muscovites have the same general stacking arrangement as observed in the saprolite. Figure 8B shows such large kaolinite books ( $50\mu$ m in diameter) pseudomorphous after mica flakes (on right) together with some flakes of muscovite (top and left). The main difference with materials from the saprolite appears to be the invasion of the grain boundaries and the open cleavages of the sheet silicates by iron oxides. The micrograph presented on Figure 8C, shows coatings of hematite on the edges and in the interlamellae zones of a muscovite and of a sheaf-like kaolinite weathering product (compare this micrograph with figures 7A and 7C representing similar shapes in the saprolite). These iron oxides are in the form of continuous septa between the sheet-silicate lamellae or of juxtaposed polycrystalline grains (<0,2 $\mu$ m in diameter).

The opaque, red zones between and inside the flakes are not only composed of iron oxides. They also consist of a continuous, fine grained (<1 $\mu$ m) mass composed of an intimate mixture of kaolinite and iron oxides, as seen at the edges or in the interlamellar zones of large booklets of kaolinite on Figure 8D. In that particular case, the iron-oxide mixed in with the kaolinite is hematite in the form of a fine-grained matrix (<0,2 $\mu$ m in diameter) while goethite is the only mineral at the edges of some voids and in the form of elongated crystals. It has been shown (Muller and Bocquier, 1986a) that the transition from the zones with distinct inherited gneissic texture (or the larger nodules) to the red opaque one (or the smaller nodules) corresponds to a *progressive replacement of large kaolinite booklets by smaller kaolinites platelets progressively less and less oriented with respect to the original foliation*.

#### **b. Small nodules**

Because of the masking effect of iron-oxides, the textural features related to kaolinite cannot be observed by optical microscopy. Figure 9A shows that the cemented matrix is isotropic. However, some of these nodules present, locally and more generally in their core, millimetric anisotropic zones whose texture is similar to those of the large nodules and which present diffuse boundaries with the isotropic peripherical matrix.



FIGURE 8 : [A] Optical micrograph showing the transition between a large ferruginous nodule (note the inherited gneissic texture and the large crystals of kaolinite) and clayey matrices (note the random texture and the smaller crystals of kaolinite). 1= ferruginous nodule, 2= red clayey matrix, 3= yellow clayey matrix. [B] Scanning electron micrograph of a large ferruginous nodule showing large kaolinite books pseudomorphs after micas (k) together with flakes of muscovites (m). The intersticial voids are occupied by iron oxides (o). [C] Scanning electron micrograph of coatings of hematite (h) on the edges and in the interlamellae zones of a muscovite (m) and of a sheaf-like shape kaolinite coming from its weathering (k). [D] Scanning electron micrograph showing a fine grained iron-stained kaolinite mass (h) and goethite (g) at the edges and in the interlamellar zones of large booklets of kaolinite (k).

\*\* 3 \*\* 1



FIGURE 9: [A] Optical micrograph of a small opaque nodule surrounded by a yellow clayey matrix (m= residual muscovite, q= quartz. [B] Scanning electron micrograph of a nodular matrix. Note the iron-stained and randomly arranged fine platelets of kaolinite (ko) and the residual lamellae of muscovites (m).



FIGURE 10 : [A]Scanning electron micrograph of an oriented domain referred to a void inside a small nodule. [B] Scanning electron micrograph of an oriented domain inside the unoriented clay size mass. [C] In-situ semi-quantitative microanalysis of the oriented domain of Figure 10B. [D] Optical micrograph showing a ferruginous cortex (c) along the boundary between the red clayey matrix (r) and the yellow one (y) in the nodular zone. Notice the sharp limit between c and y and the diffuse one between c and r (n= small nodules, q=quartz). [E] Optical micrograph showing ferruginized "microaggregates" (a) in the red clayey matrix, near the limit between this matrix and the yellow one.

On SEM examination, the **subrounded nodules** from the main body of the nodular zone present a matrix composed of randomly arranged clay platelets (less than  $1\mu m$  in diameter) embedded in a fine-grained (<0,2 $\mu m$ ) hematite (Figure 9B). Some large kaolinite booklets and residual crystals of muscovite are scattered in this matrix.

In the finest **spherical nodules** located at the top and bottom of the nodular zone and inside the yellow clayey matrices, the relict muscovites and booklets of kaolinite are unusual. On SEM examination some of these nodules present oriented domains, referred to voids (Figure 10A) or isolated in the clay-size mass (Figure 10B). These domains have the same textural characters as those which characterize the red, loose clayey matrices of "oxisols" (see below and Buol and Eswaran, 1978). Semi-quantitative analyses of these domains show that they are as ferruginous as the non oriented mass (Figure 10C).

Ferruginized oriented domains have also been observed in the **ferruginous cortex** located along the limit between some red and yellow clayey matrices (see above and Figure 10D). Moreover, Figure 10E shows that some "microaggregates" (Eswaran, 1983), typical of the red clayey matrices and composed of an isotropic reddish core surrounded by a yellowish oriented domain (see below) are also situated inside a such ferruginous cortex. These microaggregates are increasingly ferruginized from the core of the red clayey matrix to its limit with the yellow one. There, the peripheral oriented domains lose progressively their birefringence, and the microaggregates near the external limit of the cortex are dark, isotropic, rounded nodules about 100-150 $\mu$ m in diameter.

c. In summary, the ferruginous nodules present the following main textural characters (Table 1): (1) The inter and intracrystalline porosities are invaded by iron oxides, (2) the foliation, linked to the arrangement of the large crystals of sheet silicates, is the only preserved textural characteristic of the original rock in large nodules; (2) the transition between the large and small nodules corresponds to the disappearance of this foliation and to a progressive decrease in size of the kaolinite crystals, which are then tightly associated with polycrystalline grains of hematite; and (3) Most of the small nodules appear isotropic and the majority are characterized by a random distribution of kaolinite crystals, but some of them (spherical ones and the cortex) can present oriented domains which are a textural characteristic of the red clayey matrices.

#### 3. Clayey matrices

On optical microscopy, the clayey matrices appear as a reddish to yellowish claysize mass in which the size, shape and arrangement of the kaolinite crystals are difficult to observe because of the masking effects of the associated iron oxides and oxihydroxides.

In the upper part of the saprolite zone, where remnant structures of the saprolite are restricted to millimetric volumes, very fine muscovite flakes and some white large kaolinite booklets occur (Figure 11A). Their abundance decreases progressively towards the nodular zone. On SEM examination, kaolinite appears as crystals less than 1 $\mu$ m in diameter associated with larger platy or flaky ones (10-20 $\mu$ m) presenting irregular boundaries and coated with fine-grained iron oxides (Figure 11B). The kaolinite crystals, tightly intergrown, interlocked and closely compacted resemble those of "flint clay" described by Keller (1976). Some kaolinite books can be recognized.



FIGURE 11: Micrography of the clayey matrices. [A] Optical micrograph showing remnant features of the saprolite in the red clayey matrix at the upper part of the saprolitic zone (m= muscovites, k= large booklet of kaolinite). [B] Scanning electron micrograph of the red clayey matrix corresponding to Figure 9A. [C] Optical micrograph showing yellowish oriented domains (d) isolating subrounded "microaggregates" of non oriented red clayey matrix (r). [D] Scanning electron micrograph of an oriented domain along a void showing a layered packing of the kaolinite platelets. [E] Scanning electron micrograph of a non oriented clayey matrix showing a fine grained texture composed of very small and iron coated kaolinite platelets closely and tightly consolidated.
Progressing toward the surface the matrices become more uniform. No more flakes or pseudomorphs are discernable. Due to the very fine size of kaolinites (less than 1 $\mu$ m in diameter), and the continuous appearance of the iron-oxide phases which coat these kaolinites, the matrices behave as a colloid which is isotropic. Then, particularly in the red clayey matrix in the nodular zone and apart from the change of colours, many of the differences observed with the light microscope are the result of the specific arrangement patterns of clay platelets, collectively termed domains by Eswaran (1983). The domains are arranged to form structural units of higher orders such as "microaggregates" (Figure 11C) (Muller, 1977). These domains appear bright yellow under polarized light. On SEM examination, the matrices display a fine-grained texture composed of small (less than 1  $\mu$ m in diameter), iron-coated kaolinite platelets closely and tightly consolided (Figure 11E). Intergrain porosity is low. Figure 11D represents an edge view of an oriented domain along a void showing a layered packing of the kaolinite platelets.

Towards the topsoil and awayfrom the red to the yellow matrices, the domains become scarce, weaker and finer before disappearing. On SEM examination the yellow matrices of the topsoil (except in the organic matter accumulation zone) appear to be the most fine grained and least consolidated.

In summary, the clayey matrices, which are observed from the saprolite to the top of the profiles, present the following main textural characteristics (Table 1): (1) a tight association between small clay platelets and iron oxides, which appear as a continuous phase; (2) a partial anisotropy of the red clayey matrices due to some scattered large sheet silicate crystals at the transition between the saprolite and the nodular zone and oriented domains mainly observed in this nodular zone; and (3) the isotropy of the yellow clayey matrices.

# IV. DISCUSSION AND CONCLUSIONS

# **1.** Local heterogeneity and general trends

In the laterite studied, kaolinite is present in all the materials analyzed and constitutes the main mineral of the saprolite and clayey matrices. Iron oxides are abundant only in the nodules of the intermediate nodular zone.

Optical micrographs and scanning electron micrographs show that the size, morphology and relative arrangement of the crystals can be variable for the micron-size volumes analyzed *in-situ*. Despite this heterogeneity observed at micro-scales, general trends of the textural features are observed in relation to the orderly arrangement of materials along the weathering profiles (cf. Table 1).

(1) In the saprolite, the size and the morphology of the kaolinite crystals depend widely upon the primary minerals, but most are in relatively large booklets which underline the original lithologic layering. Moreover, the distribution of both these crystals and iron oxides images the arrangement of the initial grains of the orthogneiss. These textural features provide evidence for *in-situ* chemically weathered materials. It must be noticed, however, that kaolinite and iron oxides appear separated in pseudomorphs, the iron-oxides generally forming more or less continuous coatings around large kaolinite books. (2) In the nodular zone, the foliation, related to the arrangement of the larger kaolinite crystals, is the only textural feature inherited from the gneiss. Moreover, it is only observed in the largest nodules. In these nodules the kaolinite appears slightly associated with the iron oxides which invade the inter and intra-crystalline porosity. The other materials are characterized by a tight association between these two phases, the kaolinite having been reduced to small platelets arranged randomly or oriented in new patterns characteristic of lateritic "soils".

(3) This decrease in size of the kaolinite crystals, their random arrangement and their tight association with iron-oxides are the main textural characteristics of the matrices in the upper part of the topsoil (with the exception of the organic toplayer).

In summary, this vertical textural sequence corresponds to a general trend to a "true" isotropy (as opposed to those linked to the masking effect of iron oxides in the nodules) from the bottom to the top of the weathering profiles.

7

#### 2. Textural sequence of kaolinites relatively to the distribution of iron oxides

Three main types of materials can be distinguished from the point of view of the relative arrangement of both kaolinite and iron oxides (cf. Table 1): (1) the saprolite in which large books of kaolinite pseudomorphs after biotite are coated by iron-oxides; (2) the large nodules presenting a similar arrangement of kaolinite crystals as in the saprolite but differentiated by the invasion of all the inter- and intracrystalline porosities by iron-oxides; and (3) all the materials having a soil texture characterized by randomly arranged small kaolinite platelets tightly associated with iron-oxides. Among the last materials are different ferruginous nodules which inherit some textural features (oriented domains, microaggregates) from the loose clayey matrices.

The textural features of the kaolinite and the iron distribution image more or less the nature and the arrangement of the mineral grains of the initial rock. It can be then concluded that the iron redistribution is mainly limited to intracrystalline transfers, i.e., there has been no mass transfer of iron across primary grain boundaries (Bocquier *et al.*, 1983).

The invasion of the inter- and intra-crystalline porosities in the large nodules signifies, at least intercrystalline transfers of iron, otherwise "absolute accumulation" (D'Hoore, 1954) of iron coming from other parts of the profiles or the catena would be observed (Bocquier *et al.*, 1984).

The highest concentrations of iron-oxides in ferruginous nodules with soil texture can be interpretated both as "relative accumulation" (D'Hoore, 1954) of iron-oxides resulting from a dissolution of kaolinites (Nahon et al., 1979; Muller and Bocquier, 1986a; Ambrosi *et al.*, 1986) and as absolute accumulations of iron-oxides after transfers of iron inside soft kaolinitic materials (Nahon and Bocquier, 1983). These mechanisms can be discussed with regard to the oriented domains and microaggregates included in some of these nodules (spherical nodules, cortex). An abundant literature deals with such orientations of clay platelets in soils, and several processes have been involved to explain them. The two main ones are different forms of pedo-bioturbations (Boulet, 1978; Eswaran, 1983) and illuviation (Eswaran and Sys, 1979). The first process needs loose materials to be effective. The second concerns mainly clay platelets, and even if the clay minerals play a role in the transportation of iron (Caroll, 1958), it is unreasonable to consider the migration of clay platelets together with high quantities of



**TABLE 1**: Recapitulative board of materials and their textures in the three zones of the the lateritic profiles.

iron oxides. Moreover the diffuse boundaries between oriented domains and the isotropic clay-size mass seem to be in contradiction with an illuviation process. The only explanation which can then be provided is a local concentration of iron oxides in loose matrices that exhibit a preferred orientation. Such accumulations involving transfers of iron have been mentioned several times (cf. review by Bocquier *et al.*, 1984).

# **3.** Significance of the textural sequence related to kaolinite: sequential relationships and differential rock weathering

An important question, raised several times in the literature, is the genetic significance of a such textural sequence. Because of the strong relationships between the textural changes of the whole materials and those concerning only kaolinite, this question is mainly those of the affiliations between different types of kaolinite crystals along the weathering profiles. Three main assumptions concerning the relationships between kaolinites can be confronted with previous data (synthesized on Table 1).

#### a. A weathering sequence for kaolinite

Successive weatherings of an initial kaolinite phase, formed at the basis of the saprolite, could lead to the kaolinite phase of the topsoil zone. Three main data suggest genetic relationships between kaolinites from the bottom to the top of the profiles : (1) the progressive disappearance of the textural features inherited from the parent rock, (2) the progressive changes in the particle size, and (3) the textural continuity at microscopic scale between most of the matrices. The succession of zones from the saprolite to the soft clayey topsoil could be considered as a sequence of weathering for the kaolinite phase, with the most weathered material at the surface. Moreover, the large ferruginous nodules, which inherit some textural features from the original rock, seem to be an earlier stage of weathering than their surrounding matrices. If true, successive weathering from the nodule state to the red and then presumably also to the yellow clayey matrix state could suggest an in situ transformation of kaolinites from the nodules to related kaolinites of a different age in the clayey matrices.

This hypothesis of a weathering of kaolinites is strengthen by scanning electron micrographs presented by Muller and Bocquier (1986a and b), which suggest that large booklets of kaolinite paragenetically precede the fine platelets in some of their occurrences. As a matter of fact, some progressive transitions between (1) large kaolinite books, (2) small kaolinite platelets parallel to the lamellae of the books, and (3) randomly oriented small platelets has been shown.

Since the work of Jackson *et al.* (1948) a weathering sequence for clay-size materials in general and kaolinite in particular (Hughes, 1980) has often been used to explain changes undergone by weathering minerals over time. It is generally considered that the "pedological profile" which overlies the saprolite is derived from it (Buol *et al.*, 1973). Several processes have been considered to explain such a sequence, which involves genetic relations between the kaolinite phases from the different materials of the weathering profiles. Cantinolle *et al.* (1984) assume, for example, a similar paragenetic sequence to be due to successive dissolutions and precipitations of kaolinites towards the surface. This interpretation is in line with those of Millot *et al.* (1965), for whom the weathering of clay minerals involves successive mechanisms of "degradation" and "aggradation". On the contrary, Flach *et al.* (1968) have suggested that the transformation of saprolite to clayey matrices (B-horizon) is due to a physical process, the contrasting components of the saprolite having first been broken down and then

combined into an uniform and nearly isotropic matrix. For these authors mechanical disturbance, notably shrinking and swelling on wetting and drying, root action, and soil fauna are likely agents for this in situ mechanism.

#### b. A differential weathering of the initial rock

Such a process would lead to the precipitation of different kaolinite phases, genetically unrelated, during the deepening of the weathering front. It is generally accepted that trends with depth show more highly weathered materials toward the soil surface. However, in the profiles studied, large nodules which retain some textural features of the original rock are observed above a horizon mainly composed of clayey matrices having only a soil texture (zone II'). A similar distribution of lateritic materials has been observed several times in the literature (see for example Leprun, 1979). Moreover some rocks fragments together with ferruginous nodules have been observed above highly weathered saprolite in some road cuttings which present similar petrographic sequences (unpublished observations made by Bocquier and Muller along the Transcamerounian Railway (1973). These occurences appear to indicate a disparity in the weathering of the materials above and below the nodular zone and emphasize their separate identity, as suggested by Finckl and Churchward (1976). The abrupt boundary between the nodular zone and the overlying soft clayey one for nodules, the sharp textural differentiation between the fine nodules and their surrounding matrices as well as between the saprolite and the overlying clay-size mass in most of the profiles (type B), suggest also that some secondary minerals observed in the different zones are genetically unrelated. Finally, the differential weathering of muscovites observed in the same thin sections, suggest that micron-environmental variations may have existed at eachlevel of a profile. If the resulting anisotropy of the material is mainly inherited from the variability in the composition of the parent rock, it may also reflect the discontinuous nature of the weathering front (Gilkes et al., 1980). These data could be then interpretated in terms of a differential weathering of the rock during the deepening of the weathering profiles.

Such a process of differential weathering has been discussed in the particular case of the accumulation of gibbsite (De Conninck and Van Ranst, 1985). Eswaran and Bin (1978b) and Boulangé (1984) pointed out that, in thick profiles, conditions may have differed at different stages of weathering profile development. For the first authors the mineralogical composition in the different parts of a profile may be related to differences in the moisture regime, i.e., period of saturation and rate of recharge of water. Thus the present occurence of minerals in a weathering profile may reflect these changing conditions rather than a mineral weathering sequence of secondary minerals (Gilkes *et al.*, 1980).

#### c. A weathering of kaolinites after a differential weathering of the rock

If the vertical sequence of petrographic features is mainly inherited from differential weathering, it remains to be proved whether the kaolinites have not actually dissolved and reprecipitated in totality or in part. Herbillon (1980) pointed out that the secondary mineral assemblages, "although forming the "residuum" system of weathering (Chesworth, 1973) is not as inert as it has sometimes been pressented". It is generally accepted that kaolinites may be dissolved and repricipitated at any level of the weathering profiles. As for iron-oxides (Tardy and Nahon, 1985), several parameters could control the relative stability of kaolinite phase such as grain size of particles and cristallinity (Fritz and Tardy, 1973), water activity and pore size distribution (Didier *et al.*, 1985), solution transfers (Fouillac *et al.*, 1977), or protons released during the precipitation of iron oxides from Fe solutions (Ambrosi *et al.*, 1986). Then, the

petrographic sequences observed at different scales could be the result of the superimposition of a one or several weathering sequences for kaolinites on an initial sequence of differential weathering of the rock.

In that case the kaolinites from different materials, particularly those of some closely related materials of a same zone, could be of similar ages. But they could have slightly different morphologies and compositions in response to the variable textural and geochemical characteristics inherited from the differential rock weathering.

A sequence of paragenetic relationships, if it exists among the kaolinites of different materials and zones, cannot be conclusively based only on petrographic relationships, whatever the scale of the observation. The different assumptions have to be confronted with further detailed examination of samples by other methods. The purpose of the next papers will be to obtain data on the crystallography and the crystal chemistry of the different kaolinites and to try to find among them a message likely to be a genetic indicator, i.e., giving some information relative to the geochemical conditions that existed during the crystal growth of the kaolinites.

#### AKNOWLEDGMENTS

The microscopic analyses were caried out at the Laboratoire de Pédologie, Université Paris 7. The author is deeply indebted to this laboratory for his help and support, to G. Bocquier, M. Boudeulle and P. Buseck for critical review of the manuscript, and to J. Dyon and A. Jeanne-Michaud for technical assistance.

## **V. REFERENCES**

- Ambrosi, J.P., Nahon, D. and Herbillon, A. (1986) The epigenic replacement of kaolinite by hematite in laterite. Petrographic evidence and the mechanisms involved: *Geoderma* 37, 283-294.
- Anand, R.R., Gilkes, R.J., Armitage, T.M. and Hillyer, J.W. (1985) Felspar weathering in laterite saprolkite: *Clays and Clay Minerals* 33, 31-43.
- Bisdom, E.B.A., Stoops, G., Delvigne, J., Curmi, P. and Altemuller, H.J. (1982) Micromorphology of weathering biotite and its secondary products: *Pedologie* 32, 225-252.
- Bocquier, G., Boulangé, B., Ildefonse, P., Nahon, D. and Muller, D. (1983) Transfers , accumulation modes, mineralogical transformations and complexity of historical development in lateritic profiles: In *Proceed. Seminar on Lateritization Processes, Sao Paulo, Brazil*, A.I. Melfi and A.Carvalho, eds., Sao-Paulo, 331-343.
- Bocquier, G. and Muller, J.P. (1973) Les coupes du Chemin de Fer Transcamerounais entre Bélabo et Ngaoundèré. Reconnaissance pédologique : Multig. ORSTOM Yaoundé, 29pp (unpublished).

- Bocquier, G., Muller, J.P. and Boulangé, B. (1984) Les latérites. Connaissances et perspectives actuelles sur les mécanismes de leur différenciation: in *Livre Jubilaire Cinquantenaire A.F.E.S.*, Assoc. fr. Etude du Sol, ed., Paris, 123-138.
- Boulangé, B. (1984) Les formations latéritiques de Côte d'Ivoire. Les faciès, leur transformation, leur distribution et l'évolution du modelé : Travaux et Documents 175, ORSTOM, Paris, 363pp.
- Boulet, R. (1978) Toposéquences de sols tropicaux en Haute-Volta. Equilibres dynamiques et bio-climatiques. Memoire 85, ORSTOM, ed., Paris, 272pp.
- Brewer, R. (1964) Fabric and Mineral Analysis of Soils : Wiley, New York, 47Opp.
- Buol, S.W. and Eswaran, H. (1978) The micromorphology of oxisols: in Proc. 5th Working Meeting on Soil Micromorphology, Granada, Spain, M.Delgado, ed., , 325-347.
- Buol, S.W., Hole, F.D. and McCracken, R.J. (1973) Soil genesis and classification : Iowa State Univ. Press, Ames, Iowa, 347pp.
- Cantinolle, P., Didier, P., Meunier, J.D., Parron, C., Guendon, J.L., Bocquier, G. and Nahon, D. (1984) Kaolinites ferrifères et oxyhydroxydes de fer et d'alumine dans les bauxites des Canonettes (S.E. de la France): *Clay Miner*. 19, 125-135.
- Caroll, D. (1958) Role of clay mineral in the transportation of iron: Geochim. Cosmochim. Acta 14, 1-27.
- Chesworth, W. (1973) The residua system of chemical weathering. A model for the chemical breakdown of silicate rocks at the surface of the earth: J. Soil Sci. 24, 69-81.
- De Conninck, F. and Van Ranst, E. (1985) Stability of gibbsite and mineralogy in soils on granitic rocks from Corsica: in *Proc. 5th Euroclay Meet.*, *Prague*, Konta, ed., Univerzita Karlova, Prague, 429-435.
- D'Hoore, J. (1954) L'accumulation des sesquioxydes libres dans les sols tropicaux. INEAC Public., sér. Sci. 62, Bruxelles, 132 pp.
- Didier, P., Perret, D., Tardy, Y. and Nahon, D. (1985) Equilibres entre kaolinites ferrifères, goethites alumineuses et hématites alumineuses dans les systèmes cuirassés. Rôle de l'activité de l'eau et de la taille des pores : *Sci. Géol. Bull.* 38, 383-397.
- Eswaran, H. (1983) Characterization of domains with the scanning electron microscope: *Pedologie* 33, 41-54.
- Eswaran, H. and Bin, W.C. (1978a) A study of deep weathering profile on granite I. Physico-chemical and micromorphological properties: *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 42, 144-148.
- Eswaran, H. and Bin, W.C. (1978b) A study of deep weathering profile on granite in peninsular Malaysia II. Mineralogy of the clay, silt and sand fractions: Soil Sci. Soc. Amer. J. 42, 149-153.

- Eswaran, H. and Bin, W.C. (1978c) A study of a deep weathering profile on granite in peninsular Malaysia. III. Alteration of felspars: Soil Sci. Soc. Am. J. 42, 154-158.
- Eswaran, H. and Heng, Y.Y. (1976) The weathering of biotite in a profile on gneiss in Malaysia: Geoderma 16, 9-20.
- Eswaran, H. and Sys, C. (1979) Argillic horizon in LAC soils formation and significance to classification: *Pédologie* 24, 175-190.
- Finckl, C.W. and Churchward, H.M. (1976) Soil stratigraphy in a deeply weathered shield landscape in South-Western Australia: Aust. J. Soil Res. 14, 149-158.
- Flach, W., Cady, J.G. and Nettleton, W.D. (1968) Pedogenetic alteration of highly weathered parent materials: *Trans. 9th Int. Congr. Soil Sci.*, 4, 343-351.
- Fouillac, C., Michard, G. and Bocquier, G. (1977) Une méthode de simulation de l'évolution des profils d'altération: *Geochim. Cosmochim. Acta* 41: 207-213.
- Fritz, B. and Tardy, Y. (1973) Etude thermodynamique du systeme gibbsite, quartz, kaolinite, gaz carbonique. Application à la génèse des podzols et des bauxites: *Sci. Géol. Bull.* 26, 339-367.
- Gallez, A., Juo, A.S.R., Herbillon, A.J. and Moormann, F.R. (1975) Clay mineralogy of selected soils in southern Nigeria: *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 39, 577-585.
- Gilkes, R.J. and Suddhiprakarn, A. (1979) Biotite alteration in deeply weathered granite I. Morphological, mineralogical, and chemical properties: *Clays and Clay Minerals* 27, 349-360.
- Gilkes, R.J., Suddhiprakarn, A. and Armitage, T.M. (1980) Scanning electron microscope morphology of deeply weathered granite: *Clays and Clay Minerals* 28, 29-34.
- Goudie, A. (1973) Duricrusts in Tropical and Subtropical Landscapes : Clarendon Press, Oxford, 174 pp.
- Grandin, G. and Thiry, M. (1983) Les grandes surfaces continentales tertiaires des régions chaudes. Succession de types d'alteration: *Cahiers ORSTOM Géol.* 13, 3-18.
- Herbillon, A.J. (1980) Mineralogy of oxisols and oxic materials: in Soils with Variable Charge, B.K.G. Theng, ed., N.Z.Soc.Soil Sci., 109-126.
- Hughes, J.C. (1980) Crystallinity of kaolins minerals and their weathering sequence in some soils from Nigeria, Brazil and Colombia: *Geoderma* 24, 317-326.
- Jackson, M.L., Tyler, S.A., Willis, A.L., Bourbeau, G.A. and Pennington, R.P. (1948) Weathering sequence of clay-size minerals in soils and sediments I. Fundamental generalizations: J. Phys. Colloid. Chem. 52, 1237-1260.
- Keller, W.D. (1976) Scan electron micrographs of kaolins collected from diverse origins III. Influence of parent material on flint clays and flint-like clays: *Clays and Clay Minerals* 24, 262-264.

- Keller, W.D. (1978) Classification of kaolins exemplified by their textures in scan electron micrographs: *Clays and Clay Minerals* 26, 1-20.
- Keller, W.D. and Haenni R.P. (1978) Effects of micro-sized mixtures of kaolin minerals on properties of kaolinites: *Clays and Clay Minerals* 26, 384-396.
- Leprun, J.C. (1979) Les cuirasses ferrugineuses des pays cristallins de l'Afrque de l'Ouest sèche. Génèse, transformation, dégradation: Sci. Géol. Mém. 58, Strasbourg, 224pp.
- Loi, K.S., Protz, R. and Ross, G.J. (1982) The relationships of the clay mineral suites to the parent rocks of eight soil profiles in Sarawak, Malaysia: Geoderma 27, 327-334.
- Martin, D. (1967) Géomorphologie et sols ferrallitiques dans le Centre- Cameroun: Cahiers ORSTOM Pédologie 5, 189-218.
- Martin, D. (1970) Quelques aspects des zones de passage entre les surfaces d'aplanissement (Centre-Cameroun): Cahiers ORSTOM Pédologie 8, 219-241.
- Millot, G. and Bonifas, M. (1955) Transformations isovolumétriques dans les phénomènes de latéritisation et de bauxitisation: *Bull. Service Carte Géologique Alsace Lorraine* 8, 3-20.
- Millot,G., Lucas, J. and Paquet, H. (1965) Evolution géochimique par dégradation et agradation des minéraux argileux dans l'hydrosphère: *Geol. Rundschau, Bd 55, Stuttgart*, C.F. Enke, ed., Stuttgart, 1-2O.
- Muller, D., Bocquier, G., Nahon, D. and Paquet, H. (1980-81) Analyse des différenciations minéralogiques et structurales d'un sol ferrallitique à horizons nodulaires du Congo: *Cahiers ORSTOM Pédologie* 18, 87-109.
- Muller, J.P. (1977) Microstructuration des horizons rouges ferrallitiques à l'amont des modelés convexes, Centre-Cameroun: *Cahiers ORSTOM Pédologie* 15: 25-44.
- Muller, J.P. (1987) Analyse de la différenciation d'une couverture latéritique de l'Est du Cameroun: in *Regional Seminar on Laterites and lateritic soils, Douala, Cameroon*, 20-25/01/86, ORSTOM, ed., Paris (in press).
- Muller, J.P. and Bocquier, G. (1986) Dissolution of kaolinites and accumulation of iron oxides in lateritic-ferruginous nodules. Mineralogical and microstructural transformations: *Geoderma* 37, 113-136.
- Muller, J.P. and Bocquier, G. (1987) Textural and mineralogical relationships between ferruginous nodules and surrounding clayey matrices in a laterite from Cameroon: in *Proc. Internatl. Clay Conf. 1985, Denver*, Schultz, L.G., Van Olphen, H. et Mumpton, F.A., eds., Clay Miner. Soc., Bloomington, USA, 186-196..
- Muller, J.P. and Boudeulle, M. (1986c) Aluminous paragenesis in a laterite: in Program and Abstracts International Symposium on Geochemistry of the Earth Surface, Granada, Spain, 1986, Clemente, R.R., ed.,

- Munsell Colour Chart (1954) Munsell soil color charts : Munsell Color Company, Baltimore, Maryland.
- Nahon, D. and Bocquier, G. (1983) Petrology of elements transfers in weathering and soil systems: *Sci. Geol. Mem.* 72, 111-119.
- Nahon, D., Janot, C., Paquet, H., Parron, C. and Millot, G. (1979) Epigenie du quartz et de la kaolinite dans les accumulations et cuirasses ferrugineuses superficielles. La signification des goethites et des hematites alumineuses: *Sci. Geo. Bull.* 32, 165-180.
- Nye, P.H. (1954) Some soil forming processes in the humid tropics I. A field study of a catena in the West African Forest: J. Soil Sci. 5, 8-21 and 6, 63-83.
- Ojanuga, A.G. (1979) Clay mineralogy of soils in the Nigerian tropical savanna regions: Soil Sci. Soc. Amer. J. 43, 1237-1244.
- Ojanuga, A.G. and Lee, G.B. (1973) Characteristics, distribution, and genesis of nodules and concretions in soils of the South-Western Upland of Nigeria: *Soil Sci.* 116, 282-291.
- Sarazin, G., Ildefonse, Ph., Muller, J.P. (1982) Contrôle de la solubilité du fer et de l'aluminium en milieu ferrallitique: Geochim. Cosmochim. Acta 46, 1267-1279.
- Segalen, P. (1967) Les sols et la geomorphologie du Cameroun: Cahiers ORSTOM Pédologie V, 137-187.
- Stoops, G. (1967) Le profil d'altération au Bas-Congo (Kinshasa): Pédologie 17, 60-105.
- Tardy, Y. and Nahon, D. (1985) Geochemistry of laterites, stability of Al-goethite, Alhematite, and Fe<sup>3+</sup>-kaolinite in bauxites and ferricretes. An approach to the mechanism of concretion formation: *Amer. J. Sci.* 285, 865-903.
- Verheye, W. and Stoops, G. (1975) Nature and evolution of soils developed on the granite complex in the subhumid tropics (Ivory Coast) II. Micromorphology and mineralogy: Pedologie 25, 40-55.



.

# ANNEXE 2

# KAOLINITE PARAGENESES IN A LATERITE (CAMEROON). STRUCTURAL ORDER DISORDER

Article en préparation

# Micheline BOUDEULLE

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, UA CNRS 805 Université Claude Bernard LYON 1 43, Boulevard du 11 Novembre 1918 69622 Villeurbanne Cédex

et

# Jean-Pierre MULLER

ORSTOM et Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, UA CNRS 09, Universités de Paris VI et VII 4, place Jussieu 75252 Paris Cédex O5

# **PLAN**

# **I - INTRODUCTION**

# **II - METHODS**

# **III - DEGREES OF DISORDER**

- 1 X-ray diffractometry
  2 Coherent domain sizes
  3 Disorder index
  4 IR absorption spectrometry

1

# **IV - MORPHOLOGIES**

- 1 Particle sizes
- 2 Cleanness
- 3 Stability

# **V - CHEMICAL COMPOSITIONS**

# **VI - DISCUSSION**

**VII - REFERENCES** 

# I. INTRODUCTION

Since the general principles of the crystal structure of kaolinite minerals have been settled (Brindley and Robinson, 1946a; Newnham and Brindley, 1956), lot of works have been devoted to the characterization of real crystals. The nature and extend of several types of "defects" have been investigated using modern physical methods (see for example references in Mestdagh *et al.*, 1980). Some of these studies have shown that morphological, structural and chemical properties are related (Cases *et al.*, 1982).

For kaolinites from natural environments, the degree of disorder or "crystallinity" is an important field of study, because of its dependance on geochemical conditions of genesis. Moreover, it is now generally admitted that this parameter is correlated to another one, iron content, which plays an important role in tropical environment (Herbillon *et al.*, 1976; Mendelovici *et al.*, 1979).

In a previous paper, (Muller, 1987, chap. 1) the existence of a sequence, along lateritic profiles, of textural and morphological features related to kaolinites has been recognized by means of optical and scanning electron microscopy. The present work represents an attempt to develop these changes into schemes based on structural characters (order-disorder) within the kaolinite layers.

Because of their fine grained textures, the materials are not amenable to separation into individual particles. Furthermore, because of the variability of the crystal size of kaolinites in the microsized volumes analyzed by SEM, it was necessary to remove 1 to 2 g of powder from bulk samples to provide more significant values for each matrix. So the discussion about tracing of the kaolinites through their structural disorder will be based on averaged data obtained respectively by means of X-Ray diffractometry and IR absorption spectroscopy, documented by electron analytical microscopy and diffraction on particles.

## **II. METHODS**

Iron oxides are associated with kaolinites in all the samples and in large amounts in the ferruginous nodules : the material has been pretreated by the complexing procedure of De Endredy (1963) in order to remove them.

X-Ray diffraction (XRD) data have been collected using step-scan procedures  $(0.016^{\circ}/2\theta - \text{step}; \text{counting time, 2s})$  on a SIEMENS D-500 diffractometer system. Incoherent background from Ni-filtered CuKa-radiation is reduced by a back graphite monochromator, quartz standard calibration carried in routine. The Siemens Diffrac-11 software allows data collection and treatment on a PDP 11-23+ computer, including peak maximum and shape analysis, JCPDS standard fitting and direct semi-quantitative phase analysis. Undesirable structural damages are thought to be have been avoided by limited and gentle grinding and preferred orientation minimized by packing in shallow cavities in glass slides.

Infrared (IR) absorption spectra were recorded in a Fourier-transformed infrared Nicollet DX spectrometer (FTIR) in the spectral range 4000-400 cm<sup>-1</sup>. The pressed KBr pellet technique was used : About one milligramm of sample was mixed with 200 mg of ground KBr. The mixture was gently stirred with a pestle in a mortar without exerting any pressure that could induce structural disorder in the material (Miller and Oulton, 1972).

Five hundred scans at the resolution of  $2 \text{ cm}^{-1}$  have been signal averaged. Peak intensities in the region of interest (3500 - 3800 cm<sup>-1</sup>) were calculated after an automatic baseline correction. It should be noted that FTIR spectrometer yields a considerably greater signal to noise ratio than ordinary spectrometers (Brindley *et al.*, 1986).

Characterizations through electron microscopy and diffraction and qualitative chemical analysis of particles have been carried using JEOL TEM-STEM 1200 EX and 2000 FX microscopes, equipped with TRACOR EDS systems. Drops of suspensions in ethanol, dried on carbon coated copper grids, of both the rough materials and the chemically treated ones have been studied, as well as ultra-thin cuts of embedded rough material.

# **III. DEGREES OF DISORDER**

# **1.** X-ray diffractometry

Variations in the degree of "order-disorder" or "crystallinity" of kaolinite group minerals were recognized many years ago (Brindley and Robinson, 1946b and 1948), but it's only in more recent years that quantitative studies have revealed the complexity of the situation and that the principal types of disorder in natural kaolinites have been pointed out (Noble, 1971; Plançon and Tchoubar, 1977a, 1977b; Tchoubar *et al.*, 1982).

Three main types of structural defects can be distinguished :

(1) limitation of the size of the perfect coherent domains. Mica interlayers can be present as suggested by the potassium content detected during single particle analysis (Jepson and Rowse, 1975; Lee *et al.*, 1975; Boudeulle and Muller, this paper) or lenticular micro-voids (Tchoubar *et al.*, 1982).

(2) translation or rotation faults in the layer packing, and/or polytypism. (Dornberger-Schiff and Durovic, 1975).

(3) distorsions inside the layer, due to anomalous distribution of the vacant octahedral sites, vacancies or atomic substitutions (mainly Si/Al; Al/Fe).

The defects affect either the shape of the reflection peaks in X-Ray diffractometry (mostly the first type) or simultaneously the position, the shape and the intensity (the two latter types). That is the reason why several empirical methods for assessing crystal size or measuring the degree of disorder have been described in the literature using that technique (Johns and Murray, 1959; Hinckley, 1963; Noble, 1971; Hughes and Brown, 1979, Hugues, 1980). Hinckley's method is by far the most widely used for "quantitative" determination in terms of "indices".

Unfortunately, the X-Ray patterns of samples from the studied laterites are affected in the regions of interest either by the 4.255 Å peak of residual quartz or by 4.37 Å and 4.31 Å peaks of gibbsite in material of the nodular zone (Muller, 1987) (Figure 1). Moreover, in disordered kaolinites, such as those from the clay fractions of many tropical soils, the reflexions required for calculations are absent or too weak to be measured with accuracy (Figure 2) : such kaolinites, indeed, similar to those of the fireclay type (Brindley



FIGURE 1 : X-Ray diffractometer scans of kaolinite and residual minerals. K = Kaolinite; Q = Quartz; Gi = Gibbsite; Go = Goethite; An = Anatase.



FIGURE 2 : X-Ray diffractometer scans, between 19 and 22.5° 20, of kaolinite granulometric fractions, from three different representative materials.  $a = \langle 0, 2 \mu m$  fraction ; b = 0.2-0.5  $\mu m$  fraction ; c = 0.5-2  $\mu m$  fraction.



**FIGURE 3**: Variations of peak width at half-height (WWH, <sup>°</sup>20) as a function of depth along profile A (a) and B (b).  $\square$  = saprolite;  $\blacksquare$  = large nodules with inherited rock foliation;  $\blacksquare$  = small nodules with soil texture;  $\diamondsuit$  =red clayey matrices (7,5-10R; MunsellCcolour Chart, 1954);  $\triangle$  =red clayey matrices (2,5YR);  $\bigstar$  =yellow clayey matrices (5YR-7.5YR).

and Robinson, 1946) present less than a ten of reflexions, that precludes any unit cell determination (triclinic or monoclinic) and refinment.

As valuable comparisons imply determinations run in the same conditions, a different and new strategy has been followed.

# 2. Coherent domain sizes

The coherent domain size (CDS) is generally estimated through the peak width at half-height (WHH) on (001) or (002) reflexions, thus characterizing one "dimension" of kaolinites particles.

In that case, (001) reflexion must be selected, owing to the overlapping of 3.52 Å reflexion from anatase on (002) (Figure 1). But attention should be paid to the fact that the (001) line profiles are sometimes indicative of mixture of different kaolinites phases (Keller and Haenni, 1978; Deluca and Slaughter, 1985), inducing a peak enlargment without correlation to CDS.

Figure 3 displays values of peak width WWH(2 $\theta$ )° versus sample position along two vertical profiles (A and B) of the studied lateritic sequence (Muller, 1987). Whatever the depth, peak widths increase gradually, and correlatively CDS decrease, from the material with inherited rock texture (saprolite or large nodules) to the loose clayey red and yellow matrices. Parallely, a global increase of WHH from the bottom to the top is noticeable, particularly along profile B which is the most differentiated, and mostly for samples from clayey matrices.

For kaolinites from the same matrices, the observed values are quite similar along the two profiles, with, however, a limited shift towards larger ones on profile B.

# **3.** Disorder index

A disorder index (DI)XR has been defined, in order to provide a more suitable way to characterize kaolinite populations than did graphical comparison of diffractograms, as shown in many papers.

It corresponds to the ratio of peak integrated intensities with  $d \sim 4.45$  Å (110-020) versus  $d \sim 7.1$  Å (001) (Figure 4). Integrated intensities and intensities at peak maximum can be determined directly using the "IDR" computer program from SIEMENS, together with line width. Intensities for (110, 020) reflexion have to be corrected for samples containing relictual muscovite (overlapping of reflexions).

That index integrates the effect of all the types of defects described above, in the two main directions of crystal lattice, and represents the present structural state of kaolinite particles; that means parameters inherited from the nucleation and growth conditions and subsequent evolution under continuous weathering.

It should be noted that this ratio is probably underestimated, in the case of large, well crystallized particles, as they orientate more easily parallely to the sample holder, enhancing (001) intensity. A "size effect" can be detected : the discrepancy is greater, between DI calculated on intergrated intensities and DI calculated on peak height (Max I), when particles are microsized (and highly defective), that is at the top of the profiles.



FIGURE 4 : Variations of disorder index for X-Ray diffractometry  $[(DI)_{XR}]$  along profiles A (a) and B (b). For identification of symbols see Figure 3.



**FIGURE 5**: Correlations between  $[(DI)_{XR}]$  and WHH(°2 $\theta$ ) for profiles A and B (grouped data). For identification of symbols see Figure 3.

 $(DI)_{XR}$  increases gradually on the same level from the materials with inherited rock foliation (saprolite, large nodule) to the loose clayey red and yellow matrices (Figure 4), with the highest values for clayey materials of profile B. It should be noted that the greatest variations of both WHH and  $(DI)_{RX}$  occur for material sampled in the clayey red and yellow matrices, with different behaviours of the two indices.

However linear correlation can be found between  $(DI)_{XR}$  and WHH (correlation indexes : 0.8421, profile A ; 0.8654, profile B) (Figure 5).

Such general trends are not observed when  $I_{001}/I_{002}$  (Max I) is plotted against depth (Figure 6).

Intensities for (001) reflexions can be expressed as  $I_{00(s)} \approx F^2_{00(s)}$ . G/s<sup>2</sup> (Tchoubar *et al*, 1982) where  $F_{00(s)}$  is the structure factor and G the shape factor which is related to the thickness of the coherent domains.

The structure factor depends on the atomic positions within the unit cell and the nature of the atoms, through the atomic scattering factor. In that way,  $I_{001}/I_{002}$  ratio is directly related to any modification of the basic structural scheme, including atomic vacancies and substitution (mostly Al/Fe), provide that a "monomineralic" sample is considered : it could be an indicator of the intrinsic and native structural character of a particle. Even if this assumption is questionable, attention may be paid to the resulting scheme. (Figure 6), which, at contrary to the previous ones, differentiate less dastrically samples from different matrices at the same level. On an other point of view, some grouping of samples from the same zones (I, II, III; Muller, 1987) seems to occur, imaging the petrographic sequences.

#### 4. IR absorption spectrometry

Reliable informations about the regularity of the structure and the degree of disorder of clay minerals can be obtained from the characteristic absorption ratio of infra-red (IR) spectra (Van der Marel and Zwiers, 1959). Moreover, the I.R. and X-Ray spectra of various kaolinites analyzed by Van der Marel and Krohner (1969) clearly show that both data are related and that they parallely represent the grade of ordering which exist in the studied crystals.

IR absorption spectra of selected samples over the 3580-3750 cm<sup>-1</sup> wavelength range are illustrated in Figure 7. They closely resemble those reported in the literature: four OH stretching bands are observed, namely at about 3696, 3669, 3649 and 3620 cm<sup>-1</sup>. The 3669 and 3649 cm<sup>-1</sup> bands are weaker than the other two. All the authors agree to assign the latter to inner OH and the others to outer OH forming the surface of the octahedral layer. In other respects, the orientation of the hydroxyl groups have been determined by Giese and Datta (1971) and Prost *et al.* (1987).

In spite of some controversies about the occurence of three bands (3696, 3669 and 3649 cm<sup>-1</sup>) (Ledoux and White, 1964; Farmer and Russel, 1964; Rouxhet *et al.*, 1977), a good relation has been found between the spectra characteristics, the interlamellar cohesion and the orientation of the hydroxyl groups (Cruz-Cumplido *et al.*, 1982). These

(



**FIGURE 6**: Variations of  $I_{001}/I_{002}$  ratio (XRD, Max I) along profiles A (a) and B (b). For identification of symbols see Figure 3.

authors have shown that the interlamellar cohesion energy, imaged by the extent at which intercalation with hydrazine occurs, increases as crystallinity decreases.

Moreover, Barios *et al.* (1977) among others, found a wide distribution of both absolute and relative intensities of the bands at 3669 and 3649 cm<sup>-1</sup>, as a function of the ordering degree of kaolinites. At last, Cases *et al.* (1982), assessed the different types of semi-empirical parameters (XR, IR...) used for the characterization of different kaolinites : they pointed out that all these parameters are generally statistically interconnected. Particularly, those defined by IR spectroscopy as the ratio of the intensities of 3669 and 3649 cm<sup>-1</sup> bands corresponds well with those based on XRD data. That led to define a "*disorder index*" ((DI)<sub>IR</sub>) as the ratio of two band intensities (I(3649)/I(3669)) which, according to previous observations, increases with decreasing degree of order.

Spectra presented on Figure 7 show that this ratio varies widely for these samples (profile B) which are representative of the overall materials of the studied lateritic toposequence : In saprolite,  $3669 \text{ cm}^{-1}$  band is predominant (DI = 0.88), while it just remains as a shoulder in the yellow clayey matrices (DI = 1.24).

The variations of  $(DI)_{IR}$  as a function of depth in the main materials of profile A and B are shown by Figure 8. It can be seen that : (1) in zones I and II and at each level,  $(DI)_{IR}$  increases from materials with inherited rock texture or foliation (saprolite, large nodules) to those with soil texture (small nodules, clayey matrices) ; (2) in zones II and III, at each level and for the latter materials,  $(DI)_{IR}$  increases for kaolinites associated with Al-goethite (yellow clayey matrices); and (3) in considering the whole profile, DI increases from the bottom (saprolitic zone) to the top (topsoil zone), in spite of a slight decrease in the toplayer where organic matter is present. These general trends are confirmed when the whole set of samples is considered. This reflect a progressive increase in disorder from the bottom to the top of the profiles.

#### **IV. MORPHOLOGIES**

Numerous electron microscopical studies of kaolinite crystals have been published, a few of which are devoted to material from soil and lateritic formations. They have imaged the wide variety of particle sizes and shapes and some relationships between them and iron oxides or oxi-hydroxides. (Greenland *et al.*, 1968; Jefferson *et al.*, 1975; Fordham and Norrish, 1979; Boudeulle and Muller, 1986).

TEM can afford direct information on the structural state of a particle through high resolution imaging techniques. As this paper is devoted to *population* characterization, only routine imaging results will be described here.

The observations carried out on the samples from the studied profiles, rough and chemically treated, can be resumed as follow and are illustrated by Plate 1.

# 1. Particle sizes

A wide range of particle sizes has been established, from a few  $\mu$ m to a few hundred Å.



**FIGURE 7**: IR spectra of samples from profile B ( $3850-3750 \text{ cm}^{-1}$ ) and disorder index [(DI)<sub>IR</sub>]. a = saprolite (bottom); b = saprolite (top); c = large ferruginous nodule with inherited rock foliation; d = small ferruginous nodule with soil texture; e = red clayey matrix; f = yellow clayey matrix.

- 17 -





The largest particles are found in samples from saprolite and coarse nodules. They generally display typical morphology of "fresh" crystals, with six-fold shapes, straight edges and sharp angles. (Figure 9A).

The smallest ones are encountered in the yellow clayey materials at the top of the sequence or along the fissural network (Muller, 1987). They show generally more rounded outlines. (Figure 9B).

In all the cases, a wide distribution of sizes is observed with opposite ratio of large versus small particle numbers, according to the depth and rock preservation or induration state. Aggregates of particles of different sizes, bearing orientation relations, are frequent. (Figure 9C).

## 2. Cleanness

In saprolite and large nodules with inherited rock texture, the rough platelets are both "*fresh*" in shape and perfectly clean, whatever the depth; that means without noticeable interactions with iron oxide (hematite) or oxi-hydroxide (goethite). Both kaolinite and goethite crystals are free. (Figure 10A).

At countrary, in the loose matrices, even after a strong ultrasonic shaking, samples appear as intimate mixtures of minute clay and finely grained iron oxide particles.

In intermediate zones, large kaolinite crystals can be partially covered or completely embedded into hematite-goethite aggregates, in such a way that their diffraction pattern only revealed their presence. (Figure 10B). (Relationships between kaolinites and iron oxides will be discussed in details in a next paper).

In a few cases, a dotting or total epitaxial cover of gibbsite can be imaged, which persist after the chemical treatment (Figure 10E).

# **3.** Stability

No direct and clear evidence of particle destabilization or dissolution, such as that observed on other clay minerals (Roulin *et al.*, 1986) has been found, except in some cases, when gibbsite layering is seen.

However, the noticeable roundening of the particles, which increases towards the profile top, could hardly be explained in another way.

# V. CHEMICAL COMPOSITIONS

Global (TEM) or ponctual (STEM) qualitative analysis of crystals through EDS have shown that iron and eventually potassium can be present in the treated samples whatever their sampling sites (Unfortunately the low content of these elements precludes significant X-Ray imaging). Even if net count ratio Al/Si seems indicative of the parent mineral (feldspar/mica), no direct relation with K and Fe content can be found.

Titanium, when detected, is always associated with foreign crystals of anatase, as identified through X-Ray and electron diffraction.



**FIGURE 9**: Electron micrographs of kaolinite crystals. [A] Kaolinite crystals from the saprolite. [B] Association of kaolinite crystals and iron oxi-hydroxides (large rounded particle = hematite) in yellow clayey matrix. [C] Aggregate of kaolinite crystals.





FIGURE 10 : Electron micrographs of kaolinite crystals (continuation). [A] Clean kaolinite crystals from the saprolite with hematite particle (He). [B] Epitaxial and random distribution of hematite (He) and goethite (Go) crystals upon kaolinite (K) platelet. [C] Localized gibbsite (Gi) covering on kaolinite particles.

#### **VI. DISCUSSION**

The main objectives of these papers, which have been set in a first one (Muller, 1987) are to bring a contribution to the solving of the following problem : Do the observed petrological sequences and trends concerning the structural disorder of the kaolinite reflect (1) a continuous weathering of an initial kaolinite phase from the bottom to the top of the weathering profiles, (2) different geochemical conditions of primary weathering of the rock during the deepening of the weathering front, or (3) a subsequent weathering of kaolinite after a differential weathering of the rock. As a matter of fact, the present data have to be considered as a palimpsest whose successive stories should be disclosed.

XRD and IR adsorption spectroscopy show that the structural disorder of kaolinite crystals increases (1) at the same level in the profile from materials with inherited rock texture to indurated materials with soil texture and to soft clayey materials, and (2) at the scale of the whole profile and/or for the same type of soft materials, from the bottom to the top of the profiles (though less systematically). That could be consistent with a predominant role played by secondary weathering, as the highest degree of disorder, smallest sizes and rounded outlines are achieved for kaolinite particles forming the loose soil material, at the top of the profiles or along the interconnected fissural network (cf Muller, 1987). This medium, which becomes highly porous and permeable, allows fluid circulation and eventually microparticle transport.

Binary linear correlations between the collected data (XRD and IR) have been studied (Figures 11, 12 and 5). The correlation coefficients are :

	Profile A	Profile B
(DI) <sub>IR</sub> /(DI) <sub>XR</sub>	0.8187	0.9465
(DI) <sub>IR</sub> /WHH	0.6793	0.8645
(DI) <sub>XR</sub> /WHH	0.8421	0.8654

It should be reminded that the factors approached by these techniques, though somewhat different, are actually related and that averaged data on populations have been collected. However, the strong correlations observed for profile B, in comparison to profile A, could be indicative of different reaction progress rates, if a same and only differentiation process is considered (secondary weathering). Kaolinites protected by iron oxides coating would, for example, preserve their original characters longer.

On an other side, these general trends could also be interpretated as the result of progressive change of the geochemical conditions prevailing upon the precipitation of the kaolinite crystals as the weathering front deepens. The association of different types of materials at a same level in the profiles could correspond to an heterogeneous deepening. In the same way, the petrological and the related mineralogical differences registered between profiles A and B, whose location in the lateritic sequence differs (upper and lower than the nick point of the slope), could be also interpretated in terms of different geochemical behaviour during the weathering of the rock. This second interpretation may be strengthened when are considered the values and variations of  $(I_{001}/I_{002})_{XR}$  ratio, which depends mostly on the vacancy position and iron-aluminium substitution within the octahedral layer, inducing the packing scheme.



FIGURE 11 : Correlations between (DI)<sub>IR</sub> and (DI)<sub>XR</sub> for samples from profiles A (a) and B (b). For identification of symbols see Figure 3.



 $\overline{u}^{\prime}$ 

FIGURE 12 : Correlations between  $(DI)_{IR}$  and WHH for samples from profiles A (a) and and B (b). For identification of symbols see Figure 3.

In conclusion, order-disorder studies of kaolinites, based on X-Ray diffraction, IR absorption spectroscopy and TEM imagery, show ordered changes of structural and morphological state of the particles along the lateritic weathering profiles. Most of these changes may be interpretated as well in terms of secondary weathering process of the kaolinites as the result of a differential weathering of the rock. However the last process seems to be the only way to interprete one of these changes, those of the I<sub>001</sub>/I<sub>002</sub> ratio. That hint has then to be confirmed by further studies concerning the crystal-chemistry of the kaolinite phase.

## **VII. REFERENCES**

- Barrios, J., Plançon, A, Cruz, M.I. and Tchoubar, C. (1977) Qualitative and quantitative study of stacking faults in a hydrazine treated kaolinite. Relationship with the infrared spectra: *Clays and Clay Minerals*\_25, 422-429.
- Boudeulle, M. and Muller, J.P. (1986) AEM and TEM of goethite from a laterite. Twinning and epitaxy on kaolinite: *Proceed. 14th IMA Congr.*, Stanford, USA, .
- Brindley, G.W. and Robinson, K. (1946a) Structure of kaolinite: Mineral. Mag. 27, 242-253.
- Brindley, G.W. and Robinson, K. (1946b) Randomness in the structures of kaolinites clay minerals: *Trans. Faraday Soc.* 42B, 198-205.
- Brindley, G.W. and Robinson, K. (1948). X-ray studies of halloysite and metahalloysite, an example of a random layer lattice: *Miner. Mag.* 28, 393-406.
- Brindley, G.W., Kao, C.C., Harrison, J.L., Lipsicas, M. and Raythatha, R. (1986) Relation between structural disorder and other characteristics of kaolinites and dickites: *Clays and Clay Minerals* 34, 239-249.
- Cantinolle, P., Didier, P. Meunier, J.D., Parron, C., Guendon, J.L., Bocquier, G. and Nahon, D. (1984) Kaolinites ferrifères et oxyhydroxydes de fer et d'alumine dans les bauxites des Canonettes (S.E. de la France): *Clay Miner*. 19, 125-135.
- Cases, J.M., Liétard, O., Yvon, J. and Delon, J.F. (1982) Etude des propriétés cristallographiques, morphologiques, superficielles de kaolinites désordonnées: *Bull. Minéral.* 105, 439-455.
- Cruz-Cumplido, M., Sow, C. and Fripiat, J. (1982) Spectre infra-rouge des hydroxyles, cristallinité et énergie de cohésion des kaolins: *Bull. Mineral.* 105, 493-498.
- De Endredy, A.S. (1963) Estimation of free iron oxides in soils and clays by a photolytic method: *Clay Miner*. 5, 209-217.
- Deluca, S. and Slaughter, H. (1985). Existence of multiple kaolinite phases and their relationship to disorder in kaolin minerals: Amer. Min. 70, 149-158.
- Dornberger-Schiff, K. and Durovic, S., (1975) OD-Interpretation of kaolinite type structures I. Symmetry of kaolinite packets and their stacking possibilities: *Clays and Clay Minerals* 23, 219-229.

- Farmer, V.C. and Russell, J.D. (1964) The infrared spectra of layer silicates: Spectrochim. Acta 20, 1149-1173.
- Fordham, A.W. and Norrish, K. (1979) Electron Microprobe and Electron Microscope studies of soil clay particles: Aust. J. Soil. Res. 17, 283-306.
- Giese, R.F. and Datta, P. (1973) Hydroxyl orientation in kaolinite, dickite, and nacrite: Amer. Min. 58, 471-479.
- Greenland, D.J., Oades, J.M. and Sherwin, T.W. (1968) Electron-microscope observations of iron oxides in some red soils: J. Soil Sci. 19, 123-126.
- Herbillon, A.J., Mestdagh, M.M., Vielvoye, L. and Derouane, E.G. (1976) Iron in kaolinite with special reference to kaolinite from tropical soils: *Clay Miner*. 11, 201-220.
- Hinckley, D.N. (1963). Variability in "crystallinity" values among the kaolin deposits of the coastal plain of Georgia and South Carolina : in *Clays and Clay Minerals, Proc. 11th Natl. Conf., Ottawa, Ontario, 1962*, A. Swineford, ed., Pergamon Press, New York, 229-235.
- Hughes, J.C. and Brown, G. (1979) A crystallinity index for soil kaolins and its relation to parent rock, climate and soil maturity: *J. Soil. Sci.* 30, 557-563.
- Hugues, J.C. (1980). Crystallinity of kaolin minerals and their weathering sequence in some soils from Nigeria, Brazil and Colombia: Geoderma 24, 317-325.
- Jefferson, D.A. Tricker, M.J. and Winterbottom, A.P. (1975) Electron microscopic and Mössbauer spectroscopic studies of iron-stained kaolinite minerals: *Clays and Clay Minerals* 23, 355-360.
- Jepson, W.B. and Rowse, J.B. (1975) The composition of kaolinite. An electron microscope microprobe study: *Clays and Clay Minerals* 23, 310-317.
- Johns, W.D. and Murray, H.H. (1959) Empirical crystallinity index for kaolinite : in Prog. Abstracts, Geol. Soc. Amer., Pittsburgh Meeting, 1624.
- Keller, W.D. and Haenni, R.D. (1978) Effects of microsized mixtures of kaolin minerals on properties of kaolinites: *Clays and Clay Minerals* 26, 384-396.
- Ledoux, R. and White, J.L. (1964) I.R. study of the OH groups on expanded kaolinite : Science 143, 244-246.
  - Lee, S.Y., Jackson, M.L. and Brown, J.L. (1975) Micaceous occlusions in kaolinite observed by ultramicrotomy and high resolution electron microscopy : *Clays and Clay Minerals* 23, 125-130.
  - Marel, H.W. Van der and Zwiers, J.H.L. (1959) O-H stretching bands of the kaolin, minerals: Silicates Ind. 24, 359-369.
  - Marel, H.W. Van der and Krohner, P. (1969) O-H stretching vibrations in kaolinite and related minerals: Contr. Mineral. Petrol. 22, 73-82.

- Mendelovici, E., Variv, S.H. and Villalba, B. (1979) Iron bearing kaolinite in Venezuelan laterites. Infrared spectroscopy and chemical dissolution evidence: *Clay Miner*. 14, 323-331.
- Mestdagh, M.M., Vielvoye, L. and Herbillon, A.J. (1980) Iron in kaolinite. The relationship between kaolinite crystallinity and iron content: *Clay Miner*. 15, 1-14.
- Miller, J.G. and Oulton, T.D. (1972) Some effects of grinding kaolinite with potassium bromide: *Clays and Clay Minerals* 20, 389-390.
- Muller, J.P. (1987) Kaolinite parageneses in a laterite (Cameroon). Vertcal petrographic sequences: *Clays and Clay Minerals* (sournis).
- Munsell Colour Chart (1954) Munsell soil colour charts : Munsell Color Company, Baltimore, Maryland.
- Newnham, R.E. and Brindley, G.W. (1956) The crystal structure of dickite: Acta Crystallogr. 9, 759-764.
- Noble, K.R. (1971) A study of disorder in kaolinite: Clay Miner. 9, 71-81.
- Plançon, A. and Tchoubar, C, (1977a) Determination of structural defects in phyllosilicates by X-ray poxder diffraction I. Principle of calculation of the diffraction phenomenon: *Clays and Clay Minerals* 25, 430-435.
- Plançon, A. and Tchoubar, C. (1977b) Determination of structural defects in phyllosilicates by X-ray powder diffraction II. Nature and proportion of defects in natural kaolinites: *Clays and Clay Minerals* 25, 436-450.
- Prost, R., Damême, A., Huard, E. and Driard, J. (1987) Infrared study of structural OH in kaolinite, dickite, and nacrite at 300 to 5K: in *Proceed. Intern. Clay Conf., 1985, Denver*, L.G. Shultz, H. Van Olphen anf F.A. Mumpton, eds., The clay Mineral. Soc., Bloomington, Indiana, 17-23.
- Roulin, F., Boudeulle, M. and Truc, G. (1986) Clay Opal transformations in Eocene silcretes of the Bassin d'Apt (Vaucluse): Bull. Mineral. 109,349-357.
- Rouxhet, P.G., Samudacheata, N., Jacobs, H. and Anton, O. (1977) Attribution of the OH stretching bands of kaolinite: *Clay Miner*. 12, 171-179.
- Tchoubar, C., Plançon, A., Ben Brahim, J., Clinard, C. and Sow, C. (1982) Caractéristiques structurales des kaolinites désordonnées: *Bull Mineral*. 105, 477-491.




.

.

·

## ANNEXE 3

# LES SUBSTITUTIONS EN FER DANS LE RESEAU DES KAOLINITES

Article en préparation

### PLAN

#### I - INTRODUCTION

#### **II - METHODES**

- 1 Methodes
- 2 Matériaux

#### III - ETUDES PRELIMINAIRES DE SPECTRES RPE DE QUELQUES KAOLINITES DE LA COUVERTURE LATERITIQUE ANALYSEE

#### IV - LES SUBSTITUTIONS EN FER DANS LE RESEAU DES KAOLINITES

- 1 Analyse en bande X
  - a Signaux liés à la kaolinite
  - b Signal lié à la muscovite
- 2 Analyse en bande Q
- 3 Approche quantitative

#### V - VARIATIONS DE S(I) ET S(II) LE LONG DES SEQUENCES PETROGRAPHIQUES

- 1 Variations de S(I) en fonction de la profondeur et du type de matériau dans les profils A et B
- 2 Variations de S(II) en fonction de la profondeur et du type de matériau dans les profils A et B
- 3 Relations entre la localisation des différentes espèces de Fe<sup>3+</sup> substitué dans la kaolinite et les caractères texturaux des matériaux
- 4 Relations entre la localisation des différentes espèces de Fe<sup>3+</sup> substitué dans la kaolinite et la nature et les quantités d'oxy-hydroxydes de fer associés à cette kaolinite

VI - LARGEUR DU SIGNAL CORRESPONDANT AU Fe<sup>3+</sup> SUBSTITUE DANS LE SITE I EN FONCTION DE LA NATURE DES MATERIAUX

#### VII - DIFFERENCIATION DES MATERIAUX PAR L'ANALYSE DE LEUR KAOLINITE EN BANDE Q

- VIII DISCUSSION
  - 1 Les variations de S(I)
  - 2 Les variations de S(II)
  - 3 Les variations de S(Q)
  - 4 Relations entre les paramètres cristallochimiques de la kaolinite et les oxyhydroxydes de fer associés

#### I. INTRODUCTION

Par des approches pétrographique (analyses en microscopie optique et au MEB) et minéralogique (analyses en DRX et en spectroscopie IR) des changements ordonnés de *structure* de la kaolinite et de *texture* (liée à la taille et l'arrangement des particules de kaolinite) ont été mis en évidence d'un matériau à l'autre le long de profils d'altération latéritique (Muller, 1987, Annexe 1 ; Boudeulle et Muller, 1987, Annexe 2). Il a été montré, notamment, que la taille des particules de kaolinite diminuait et que le désordre structural augmentait de la base de la saprolite aux matériaux meubles de la partie supérieure des profils.

Outre les variations de structure cristalline, par rapport à une kaolinite "idéale", de trés nombreuses imperfections ont été reconnues dans les kaolinites naturelles (cf. bibliographie dans Mestdagh *et al.*, 1980 ; Cases *et al.*, 1982). En particulier plusieurs *centres paramagnétiques* ont été analysés par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) (Hall, 1980 ; Pinnavaia, 1982). Il s'agit essentiellement d'*impuretés* et de *centres à trou* liés à des irradiations. Le *fer trivalent*, substitué à l'aluminium de la couche octaédrique, est l'ion paramagnétique le plus facile à étudier, et les substitutions en fer dans le réseau de la kaolinite ont fait l'objet de nombreux travaux (Angel et Hall, 1973 ; Jones *et al.*, 1974 ; Meads et Malden, 1975 ; Angel *et al.*, 1974, 1977, 1978).

Jones et al. (1974), Meads et Malden (1975), Herbillon et al. (1976) Mestdagh et al. (1980), Brindley et al. (1986) ont par ailleurs établi l'existence d'une relation entre le degré d'ordre structural de la kaolinite, défini en DRX par l'indice de cristallinité d'Hinckley, et les substitutions en fer dans le réseau cristallin de ce minéral. Les kaolinites naturelles analysées par ces auteurs provenaient de différents gisements. Ambrosi (1984) est, à notre connaissance, le seul auteur ayant effectué une analyse systématique et qualitative des spectres RPE de kaolinites échantillonnées dans des matériaux ordonnés le long de séquences pétrographiques.

La présente étude vise à étudier des substitutions en fer au sein de kaolinites extraites des différents matériaux prélevés le long de plusieurs profils d'altération de la couverture latéritique analysée. Les variations des populations de fer en différents sites seront mesurées et comparées aux changements ordonnés de texture et aux paramètres structuraux précédemment définis (Boudeulle et Muller ; Annexe 2).

### **II. METHODES ET MATERIAUX**

#### 1. Methodes

L'acquisition des spectres RPE a été réalisée avec un spectromètre Varian CSE 109 sous une modulation de fréquence de 100KHz et une puissance de 40mW. La position des signaux a été qualibrée par comparaison avec un standard (DPPH). On défini ainsi un facteur "g" qui permet de caractériser chacune des résonances observées. Ce facteur g est lié aux paramètres expérimentaux par la relation

$$h\nu = g\beta H$$

ou  $\beta$  est le magnéton de Bohr

- H est l'intensité du champ magnétique
- h est la constante de Planck
- $\nu$  est la fréquence utilisée.

Tous les échantillons ont été analysés en bande X (9.27GHz) à la température ambiante. Des tubes de quartz calibrés ont été remplis par 50mg de poudre et les spectres ont été enregistrés dans des conditions standardisées. Les surfaces des signaux ont été calculées pour un gain de  $10^{3}$ .

Une cinquantaine d'échantillons ont fait l'objet d'une analyse en bande Q (35.98 GHz) avec une modulation d'amplitude de 10G. En travaillant à 2 fréquences différentes, on peut apprécier l'intensité de la distorsion rhombique des différents sites. Il faut cependant signaler que l'exploitation des spectres n'a été que partielle, la majorité des résonances observées sur les spectres en bande Q des kaolinites n'étant pas attribuée. Seuls Meads et Malden (1975) ont discuté de l'origine des résonances dans une région limitée du champ magnétique (5000-6500G).

#### 2. Matériaux

Les sept profils de références (A à G, cf. Annexe 1) ont été échantillonnés pour cette étude. Quelques échantillons complémentaires ont été récoltés dans des profils voisins. Une attention particulière a été apportée aux kaolinites de deux profils (profils A et B) qui ont fait parallèlement l'objet d'analyses en DRX, en spectrométrie IR et au MET (Boudeulle et Muller; Annexe 2).

Des oxy-hydroxydes de fer sont associés aux kaolinites de tous les échantillons examinés. Il en résulte une surimposition d'un signal, intense et large de plus de 1000G, sur le spectre RPE de la kaolinite. Afin d'éliminer au maximum cet inconvénient, tous les échantillons ont subi un prétraitement de déferrification (méthode De Endredy, 1963).

# **III. ETUDES PRELIMINAIRES DE SPECTRES RPE DE QUELQUES KAOLINITES DE LA COUVERTURE LATERITIQUE ANALYSEE**

La Figure 1 représente des spectres RPE de kaolinites provenant des 3 grands types de matériaux caractéristiques des profils d'altération étudiés: une saprolite, un nodule ferrugineux et un matériau "sol" meuble. Deux groupes principaux de résonances sont observés : (1) un premier ensemble de signaux comprenant un signal isotrope centré à  $g_{eff}=4.2$  est enregistré à un champ magnétique faible et, (2) un second ensemble de signaux centrés à  $g_{eff}=2$ , qui comprend un signal trés large se surimposant à un groupe de signaux étroits, est enregistré à des valeurs plus élevées du champ magnétique. Ces deux principaux ensembles de signaux apparaissent dans toutes les kaolinites analysées, comme dans toutes les kaolinites naturelles précédemment étudiées dans la littérature (cf. articles de synthèse de Hall, 1980 et Pinnavaia, 1982).

Un premier examen de ces spectres met en évidence d'importantes variations de l'intensité relative et de la forme des signaux d'un échantillon à l'autre. Deux différences principales peuvent être notées : (1) l'intensité du signal isotrope centré à g=4.2 croît régulièrement de la saprolite (ensemble inférieur), au nodule ferrugineux (ensemble



FIGURE 1 : Spectres RPE (100-4100G), enregistrés en bande X et à température ambiante, de kaolinites provenant des trois principaux types de matériaux de la couverture latéritique. (a) saprolite basale ; (b) nodule ferrugineux de l'ensemble nodulaire intermédiaire ; (c) matériau à texture de sol, jaune et meuble de l'ensemble supérieur.

intermédiaire) et au matériau "sol" jaune (ensemble supérieur), et (2) par contre, l'intensité des signaux étroits centrés à g=2 est faible pour les deux matériaux meubles essentiellement kaolinitiques (saprolite et "sol" jaune) alors qu'elle est forte pour le matériau ferrugineux induré. Les variations de ces deux signaux ne paraissent donc pas liées.

Ces deux groupes de signaux seront donc analysés séparément. Il s'agira en l'occurence de définir le mode de variations de ces signaux le long des séquences pétrographiques et géochimiques verticales. La suite de cette analyse concernera uniquement les signaux à champ magnétique faible (région g=4). Les signaux liés aux centres de défauts (région g=2) sont étudiés dans l'Annexe 4.

# IV. LES SUBSTITUTIONS EN FER DANS LE RESEAU DES KAOLINITES

#### **1.** Analyse en bande X

#### a. Signaux liés à la kaolinite

La Figure 2 montre les variations des signaux RPE, enregistrés à champ magnétique faible, de kaolinites provenant de différents matériaux du profil B (cf. Annexe 1). Le désordre structural de ces kaolinites croît du bas vers le haut du profil [(DI)<sub>IR</sub> de 0.88 à 1.25]. Ces signaux sont composés d'un triplet de résonances dont les valeurs de g sont égales à 4.9, 4.2, 3.7 et d'un pic plus petit à g=9. Ces valeurs sont conformes à celles relevées dans la littérature.

Le couplage des données obtenues en spectrométrie Mössbauer (Malden et Meads, 1967), et en spectrométrie RPE sur des kaolinites naturelles ou des kaolinites de synthèse dopées (Angel *et al.*, 1974 ; Jones *et al.*, 1974 ; Meads et Malden, 1975), avec des calculs théoriques (Meads et Malden, 1975) a permis d'attribuer ces signaux à du *fer trivalent substitué à l'aluminium dans la couche octaédrique de la kaolinite*. Ce fer est situé en *deux sites distincts* par leur symétrie : (1) centre I : Fe<sup>3+</sup> dans un site distordu auquel correspond le signal isotrope centré à g=4.2 ; (2) centre II : Fe<sup>3+</sup> dans un site moins distordu donnant un signal anisotrope dont les valeurs de g sont  $g_Z=4.9$ ,  $g_Y=3.7$ ,  $g_X=3.5$ . Dans les spectres de poudre enregistrés à température ambiante les deux dernières bandes sont en fait confondues (Jones *et al.*, 1974).

La Figure 2 met en évidence : (1) un net accroissement de l'intensité du signal isotrope à g=4.2, donc de la concentration en centres I, de la base de la saprolite au matériau argileux jaune du sommet de profil et, (2) un parallélisme entre cet accroissement et celui de l'indice de désordre déterminé par spectroscopie infra-rouge [(DI)<sub>IR</sub>]. Ces résultats qualitatifs confirment une relation inverse entre la concentration relative en centres I et le degré de perfection cristalline de la kaolinite déjà établie par Jones *et al.* (1974), Meads et Malden (1975), Herbillon *et al.* (1976), Mestdagh *et al.* (1980).

#### b. Signal lié à la muscovite

Les muscovites 2M1 de la saprolite, triées et examinées en RPE, présentent également une résonance à g=4.2 (Figure 3) attribuée par Kemp (1973) et Olivier *et al.* 



FIGURE 2 : Spectres RPE en bande X, dans la région g=4, de kaolinites sélectionnées dans le profil B. (a) saprolite (base) ; (b) saprolite (sommet) ; (c) nodule ferrugineux grossier à caractères texturaux hérités de la roche ; (d) nodule ferrugineux à texture de sol ; (e) matériau non induré rouge de l'ensemble nodulaire ; (f) matériau jaune et meuble de l'ensemble supérieur. (DI)IR = indice de désordre correspondant.

h



FIGURE 3 : Spectre RPE en bande X de muscovites 2M1 microprélevées dans la saprolite.

.

(1977) à du fer trivalent en site octaédrique. Cette résonance se surimpose donc à celle due au centre I des kaolinites dans plusieurs des échantillons examinés. Si elle n'est pas responsable de l'accroissement de l'intensité du signal centré à g=4.2 constaté à la Figure 2 (la quantité de mica diminue de bas en haut des profils), elle peut cependant influer sur les spectres des matériaux les plus riches en muscovites résiduelles (saprolite et nodules grossiers à caractères texturaux hérités du gneiss).

Pour un échantillon de muscovite pure, et pour un gain de  $10^3$ , l'intensité du signal à g=4.2 est de 19.5 (en unités arbitraires). Pour un échantillon de kaolinite issue de l'altération d'un feldspath (cf. Annexe 5 ; absence de micas résiduels vérifiée en DRX, substitution en fer la plus faible parmi toutes les populations de kaolinite examinées), et dans les mêmes conditions expérimentales, l'intensité du même signal est de 4 ; ce qui correspond à 1/5 de celle enregistrée pour l'échantillon de muscovite pure. On peut donc considèrer qu'en deça de 20% de muscovites dans les échantillons où le pourcentage de muscovite (apprècié en DRX par le rapport I(001) muscovite / I(001) kaolinite) excèdait 20% ont été éliminés. Il s'agissait surtout de quelques échantillons de saprolites.

#### 2. Analyse en bande Q

En raison de la surimposition des résonances à champ magnétique faible et, plus particulièrement, de la difficulté, d'une part à distinguer les résonances liées au centre II pour les kaolinites les plus désordonnée et, d'autre part à calculer l'aire des signaux correspondants (cf. ci-après), plusieurs échantillons ont été analysés en bande Q afin de séparer ces résonances. La Figure 4 représente un spectre total de kaolinite provenant d'une saprolite et les spectres de kaolinite de trois matériaux enregistrés entre 5000 et 6500G. Cette région du champ magnétique est en effet importante puisqu'elle correspond à la région 1000-2000G de la bande X où sont enregistrées les résonances dues aux centres I et II.

Les spectres de la figure 4 montrent un signal principal entre 5850 et 6100G. A gain constant, l'intensité de ce signal (pris dans sa totalité) paraît ne pas être liée à la cristallinité. En effet, ce signal est environ dix fois plus intense pour une kaolinite de la saprolite que pour celle d'un nodule grossier alors que les textures et l'indice de désordre sont identiques [(DI)<sub>IR</sub>=0.92]. Au contraire, ce signal est seulement deux fois plus intense pour la même kaolinite provenant de la saprolite que pour celle d'un nodule à texture de sol, alors que les valeurs de [(DI)<sub>IR</sub>] sont respectivement parmi les plus basses et les plus élevées qui aient été enregistrées (cf. Annexe 2).

#### 3. Approche quantitative

Une approche quantitative des concentrations en fer substitué à l'aluminium a été tentée afin de suivre leur évolution le long des profils d'altération. Les aires des signaux obtenus en bande X et correspondant aux centres I et II [respectivement S(I) et S(II)], exprimées en unités arbitraires, peuvent être estimées être égales (ou en tout état de cause proportionnelles) à l'intensité du signal multipliée par le carré de la distance pic à pic (Figure 5) (Mestdagh *et al.*, 1980). Ce mode de calcul, bien que trés approximatif, doit nous permettre d'apprécier d'éventuelles modifications dans la *distribution du fer en deux populations* (fer associé aux sites I et II respectivement) au sein des kaolinites prélevées tout au long des séquences pétrographiques verticales.



**FIGURE 4 :** Spectres RPE en bande Q. (a) Spectre total (0-15000G) de kaolinites prélevées dans la saprolite du profil A ; (b) Spectre RPE dans la région 5000-6500G, même échantillon que a; (c) idem, kaolinites d'un nodule ferrugineux à texture de sol ; (d) idem, kaolinite d'un nodule ferrugineux grossier à caractères texturaux hérités de la roche.



FIGURE 5 : Spectre RPE en bande X d'une kaolinite de la saprolite. Mode de calcul de S(I) et S(II).

### V. VARIATIONS DE S(I) ET S(II) LE LONG DES SEQUENCES PETROGRAPHIQUES

# **1.** Variations de S(I) en fonction de la profondeur et du type de matériau dans les profils A et B

Les Figures 6a et 6b représentent les variations de S(I) en fonction de la profondeur pour les 6 principaux types de matériaux des profils A et B. Deux grandes tendances sont observées : (1) A chaque niveau des profils, S(I) croît des matériaux à caractères texturaux hérités de la roche (saprolite ou nodules grossiers) aux matériaux (indurés ou non), rouges (à hématite) et à texture de sol, puis aux matériaux meubles et jaunes (à goethite) ; (2) A l'échelle du profil, S(I) croît de la base des profils (saprolite) à leur sommet (ensemble meuble supérieur), exception faite de la zone affectée par l'accumulation de matières organiques. Ces tendances générales ont été confirmées dans chacun des 7 profils examinés.

En détaillant l'analyse de ces diagrammes on constate deux situations inverses concernant les valeurs de S(I) obtenues pour les nodules à texture de sol: (1) Dans les profils du type A ces valeurs sont supérieures à celles correspondant aux matériaux non indurés rouges alors que, (2) dans les profils du type B elles sont en majorité intermédiaires entre les valeurs de S(I) déterminées pour les nodules grossiers à caractères texturaux hérités de la roche et celles relatives aux matériaux rouges non indurés qui entourent les nodules. Cette seconde situation, la plus fréquente si l'on considère que les profils du type B sont dominants, est conforme aux variations ordonnées des textures analysées dans l'Annexe 1. Dans le profil A les nodules à caractères texturaux hérités de la roche et les matériaux rouges non indurés sont les matériaux dominants de l'ensemble nodulaire alors que les nodules à texture de sol sont peu abondants, subsphériques, de petite taille et généralement situés au sein des matériaux meubles jaunes. Ce type de nodule peut résulter d'une concentration centripète d'oxy-hydroxydes de fer dans des matériaux argileux meubles (Muller, 1987 ; Annexe 1). Les caractéristiques de la kaolinite de ces nodules peuvent donc être héritées et voisines de celles des matériaux meubles emballants.

Une comparaison entre les deux diagrammes de la Figure 6 et ceux relatifs au désordre structural (Annexe 2, Figures 4 et 8) montre que les distributions relatives des valeurs de S(I) en fonction de la profondeur et de la nature des matériaux sont similaires à celles observées pour [(DI)<sub>XR</sub>] et [(DI)<sub>IR</sub>]. Une assez bonne corrélation ( $r^2=0.87$ ) a d'ailleurs été trouvée entre les valeurs de S(I) et de [(DI)<sub>IR</sub>] déterminées pour 120 échantillons provenant des 7 profils de référence (Figure 7). Cette relation confirme les précédents résultats de la littérature (cf. introduction). La Figure 7 met en outre bien en évidence que ces deux paramètres augmentent simultanément de la saprolite aux matériaux argileux meubles de l'ensemble supérieur.

# 2. Variations de S(II) en fonction de la profondeur et du type de matériau dans les profils A et B

La Figure 8 représente les variations de S(II) en fonction de la profondeur et du type de matériau dans les profils A et B. Ces diagrammes diffèrent notablement de ceux relatifs à S(I) (Figure 6). Dans les 2 profils les valeurs de S(II) décroissent significativement de la base de la saprolite à son sommet puis restent proches les unes des autres dans les ensembles nodulaire et meuble supérieur.



**FIGURE 6 :** Variations de S(I) en fonction de la profondeur et de la nature des matériaux. (a) profil A ; (b) profil B. I = ensemble saprolitique inférieur, II = ensemble nodulaire intermédiaire, III = ensemble meuble supérieur.  $\Box$  = saprolite ;  $\blacksquare$  = nodule ferrugineux grossier à caractères texturaux hérités de la roche ;  $\bigcirc$  = nodule ferrugineux à texture de sol ;  $\bigcirc$  = matériau non induré, rouge (7.5R, 10R) et compact ;  $\bigtriangleup$  = matériau non induré, rouge (2.5YR) et meuble ;  $\oiint$  = matériau jaune (5YR, 7.5YR) et meuble.



۰.

FIGURE 7 : Corrélation entre l'indice de désordre (DI)IR et S(I) (unités arbitraires). (cf. (cf. Figure 6 pour l'identification des symboles ;  $\Delta$  = matrices non indurées rouges indifférenciées).







FIGURE 9 : Spectre RPE dans la région g=4 de kaolinites provenant de la saprolite et d'un nodule ferrugineux à caractères texturaux hérités de la roche. Noter que les paramètres (DI)IR et S(I) sont identiques mais que le paramètre S(II) est 6 fois plus important pour la saprolite que pour le nodule.

1

La Figure 9 montre que les valeurs de S(II), et donc la forme du spectre, déterminées pour un échantillon prélevé dans la saprolite du profil A (10.5m de profondeur) et dans un nodule grossier à caractères texturaux hérités de la roche (4m de profondeur) sont trés différentes alors que la texture de ces échantillons et les valeurs de (DI)<sub>IR</sub> et S(I) de leurs kaolinites sont similaires.

On constate en outre sur la Figure 8 que les plus fortes valeurs de S(II) sont enregistrées pour la saprolite alors que les plus faibles correspondent aux nodules à caractères texturaux hérités de la roche.

Si les valeurs de S(II) sont toutes proches de 500 (unités arbitraires) dans les ensembles II (nodulaire) et III (meuble supérieur), il ressort d'une analyse plus détaillée de la Figure 8 qu'à chaque niveau des profils, les valeurs de S(II) croissent légèrement, et d'une manière relativement ordonnée, des matériaux à caractères hérités de la roche (nodules grossiers), aux matériaux rouges à texture de sol (nodules et matériaux non indurés) puis aux matériaux jaunes et meubles. Cet accroissement, bien que faible, est donc parallèle à celui de S(I) et, par conséquent, à celui de [(DI)<sub>IR</sub>]. Cette observation est en accord avec celle de Brindley *et al.* (1986) qui montrent, en déconvoluant des spectres, que les aires des signaux I et II augmentent simultanément quand le désordre structural des kaolinites croît ; elle est par contre en contradiction avec la conclusion de Mesdagh *et al.* (1980) qui lient les variations de "cristallinité" de la kaolinite au seul fer du centre I.

Quelques exceptions concernent cependant des nodules sphériques à texture de sol situés essentiellement à la partie supérieure de l'ensemble nodulaire. Les valeurs de S(II) obtenues pour ces nodules sont parfois légèrement supérieures à celles déterminées pour les matériaux jaunes et meubles. Comme cela a été rappelé à propos des valeurs de S(I), ces nodules sont précisément ceux qui peuvent résulter d'une redistribution de fer au sein des matériaux meubles et qui peuvent donc avoir hérité de caractères texturaux et structuraux caractéristiques de ces matériaux.

# 3. Relations entre la localisation des différentes espèces de Fe<sup>3+</sup> substitué dans la kaolinite et les caractères texturaux des matériaux

Plusieurs échantillons ont été sélectionnés sous une loupe binoculaire afin de comparer les variations relatives de S(I) et S(II), donc les concentrations relatives en Fe<sup>3+</sup> dans les sites I et II, dans quatre principaux types de matériaux (Figure 10). Les carrés vides représentent des échantillons de la saprolite prélevés à différentes profondeurs et dans lesquels les muscovites résiduelles sont peu abondantes et n'influent pas sur S(I). Les carrés et les ronds pleins correspondent respectivement à des nodules à caractères texturaux hérités de la roche et des nodules à texture de sol contrastés entre eux et prélevés au coeur de l'ensemble nodulaire. Les étoiles représentent des matériaux argileux, jaunes et meubles, uniquement prélevés dans l'ensemble meuble supérieur. Trois tendances peuvent être constatées sur le diagramme de la Figure 10:

(1) La transition de la saprolite aux nodules à caractères texturaux hérités de la roche correspond uniquement à une diminution continue des valeurs de S(II), les valeurs de S(I) restant trés faibles, alors que les textures des matériaux prélevés ne présentent pas de modifications fondamentales. En considérant la situation de ces échantillons dans les profils on peut ajouter que ces variations sont fonction de la profondeur d'échantillonnage, les valeurs de S(II) les plus élevées correspondant à des échantillons prélevés à la base des





•>



FIGURE 11 : Représentation synthétique des variations de S(I) et S(II) en fonction de la profondeur et de la nature des matériaux pour l'ensemble des échantillons étudiés.

profils. On notera en outre que les valeurs de S(I) et S(II) sont, tous matériaux confondus, simultanément les plus faibles pour les nodules à caractères texturaux hérités de la roche.

(2) Dans l'ensemble nodulaire, le passage des nodules grossiers à caractères texturaux hérités du gneiss aux nodules à texture de sol correspond à un accroissement simultané des valeurs de S(I) et S(II). Une même tendance est d'ailleurs observée pour la transition de ces mêmes nodules grossiers aux matériaux non indurés et rouges qui les emballent (résultats non présentés sur la Figure 10, cf. Figure 12).

(3) Au passage des matériaux à texture de sol de l'ensemble nodulaire à ceux de l'ensemble supérieur correspond uniquement une augmentation des valeurs de S(I).

La Figure 11 est une présentation schématique et synthétique des variations respectives de S(I) et S(II) en fonction de la profondeur. Différents domaines représentent les 5 principaux types de matériaux reconnus. Leur limite est l'enveloppe des nuages de points obtenus pour chacun de ces matériaux. Il s'agit d'échantillons de saprolite (52 éch.), de nodules à caractères texturaux hérités de la roche (20), de nodules à texture de sol (48), de matériaux rouges (2,5YR à 7,5R; Munsell Colour Chart, 1954) et meubles (66), et de matériaux jaunes (7.5YR à 5YR) et meubles (40).

En dépit de sa simplicité, ce mode de représentation confirme les tendances précédemment observées. Il permet particulièrement de mettre en relief deux caractéristiques principales des profils latéritiques analysés: (1) Les matériaux à caractères texturaux hérités de la roche (saprolite, nodules grossiers) sont nettement différenciés des matériaux argileux par le paramètre S(I), exception faite des matériaux échantillonnés à la transition entre la saprolite et l'ensemble nodulaire (surimposition de domaines à environ 5m de profondeur), et (2) la transition entre la saprolite et l'ensemble nodulaire et l'ensemble nodulaire correspond à un point d'inflexion pour les valeurs de S(II).

Deux remarques complémentaires peuvent être faites à propos de la Figure 11a : (1) Les valeurs de S(I) correspondant aux matériaux argileux meubles (rouges et jaunes) sont les plus faibles à la partie supérieure de l'ensemble meuble, où s'accumule la matière organique, et à la transition entre la saprolite et l'ensemble nodulaire ; (2) le domaine correspondant aux nodules à texture de sol est trés étendu et se surimpose partiellement aux autres domaines. Cette dernière remarque est à rapprocher d'une observation précédente (cf. Annexe 1) concernant le rôle masquant des oxy-hydroxydes de fer vis à vis des textures. Les échantillons étant prélevés suivant des critères macroscopiques il est probable que les fortes variations de S(I) traduisent une hétérogénéité de prélèvements du point de vue de la kaolinite.

# 4. Relations entre la localisation des différentes espèces de Fe<sup>3+</sup> substitué dans la kaolinite et la nature et les quantités d'oxy-hydroxydes de fer associés à cette kaolinite

Les résultats précédents montrent clairement qu'il n'existe pas de relation simple entre les paramètres S(I) et S(II) d'une part, et la nature des matériaux situés à différentes profondeurs et définis essentiellement sur des critères texturaux liés à la kaolinite d'autre part. Il peut donc être intéressant d'examiner les variations de S(I) et S(II) en fonction de la *nature* et des *quantités d'oxy-hydroxydes de fer* associés à la kaolinite. Cette étude a été réalisée sur des échantillons prélevés dans les profils C et D précédemment décrits (Annexe 1) et dont les matériaux sont fortement contrastés du point de vue de ces deux caractéristiques.



**FIGURE 12 :** (a) représentation schématique du profil C ; (b) représentation schématique du profil D (voir Figure 1, annexe pour l'identification des symboles). (c) Variations relatives de S(I) et S(II) pour les matériaux du profil C ; (d) idem, profil D.  $\approx$  numéro d'échantillon.

25 échantillons du profil C et 29 du profil D ont été analysés. Ils sont localisés sur les Figures 12a et 12b qui rapellent la distribution des principaux matériaux dans ces deux profils (cf. Annexe 1). Le tableau 1 donne les valeurs de S(I) et S(II) obtenues pour ces différents échantillons en regard des teneurs totales en fer (exprimées en % de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et des quantités relatives d'hématite et de goethite appréciées qualitativement en DRX [intensités relatives des pics (110) et/ou (111) pour la goethite et (104) ou (110) pour l'hématite]. Les Figures 12c et 12d représentent les variations de S(I) en fonction de S(II)respectivement pour les matériaux des profils C et D. Un examen comparatif de ces deux diagrammes et des données présentées au Tableau I permet de distinguer quatre groupes de matériaux:

(1) Les saprolites meubles qui contiennent environ 10% de fer, à la fois sous forme de goethite et d'hématite, et qui présentent des valeurs faibles de S(I) et les plus fortes valeurs de S(I).

(2) Les nodules grossiers à caractères texturaux hérités de la roche qui contiennent 30 à 45% de fer, essentiellement sous forme d'hématite, et qui présentent également des valeurs faibles de S(I) mais aussi les valeurs les plus faibles de S(II).

(3) Tous les matériaux rouges à texture de sol qui présentent des valeurs plus élevées de S(I) et des valeurs intermédiaires de S(II). Ces valeurs sont trés proches les unes des autres quelles que soient: (a) les quantités de fer associées aux kaolinites (40-50% dans les nodules à environ 10% dans les matrices meubles), (b) la localisation des nodules dans le profil (cf. les 3 niveaux à nodules du profil D) et (c) la nature de l'oxy-hydroxyde prépondérant (hématite dans les nodules et les matrices rouges et denses du coeur de l'ensemble nodulaire, surtout goethite à la base de l'ensemble nodulaire).

(4) Les matériaux jaunes et meubles de l'ensemble supérieur, ou les "glosses" pénétrant l'ensemble nodulaire sous-jacent (profil C). Ces matériaux, qui contiennent 10% environ de fer sous forme de goethite, présentent également des valeurs intermédiaires de S(II) mais les plus fortes valeurs de S(I). Il faut cependant souligner que ces valeurs décroissent significativement pour les kaolinites échantillonnées dans la zone d'accumulation de matière organique (échantillons 1) en même temps que les teneurs en fer diminuent légèrement (7%).

La localisation du fer trivalent en deux sites de substitution (I et II) au sein des kaolinites provenant des différents matériaux constituant les profils C et D est donc comparable à celle présentée à la Figure 10, mais elle*ne paraît pas être liée ni aux quantités ni à la nature des oxy-hydroxydes de fer associées aux kaolinites*.

Cependant, et à l'échelle centimétrique, on confirme que la transition d'un nodule grossier à caractères texturaux hérités de la roche (échant. 10, profil C), au matériau non induré rouge qui l'entoure (échant. 11) puis au matériau non induré jaune (échant. 13) correspond à la fois à une augmentation de S(I), à une diminution des teneurs en hématite et à une augmentation concomittante des teneurs en goethite (Muller et Bocquier, 1986b).

PROFILE C					PROFILE D				
Sample number	ESR parameters		Iron oxides		Sample	ESR parameters		Iron oxides	
	5(I) a.u.	S(II) a.u.	Content (Z:Fe <sub>2</sub> 03)	Nature	number	S(I) a.u.	S(II) a.u.	Content (F Fe <sub>2</sub> 0 <sub>3</sub> )	Nature
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25	95 141 85 124 135 75 39 121 136 78 53 125 39 38 71 68 92 78 113 24 83 48 38 33	450 600 510 645 580 280 650 580 260 535 345 600 400 370 580 580 580 580 660 1192 960 1100	8.6 11 43.2 12.7 10.9 29.1 45.9 12.6 11.0 44.1 14.7 44.1 14.7 44.1 14.7 44.1 14.2 42.1 13.2 11.3 8.6 10.3 9.4 8.7 9.0	Go Go Go He Go Go Go He Go Go Go He Go Go Go Go Go Go Go Go Go Go Go Go Go	1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 4 15 6 7 8 9 10 11 12 13 4 15 6 7 8 9 10 11 12 13 4 15 6 7 8 9 10 11 12 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 3 4 5 6 7 8 9 20 1 1 1 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	88 152 168 107 154 143 141 108 151 140 138 104 123 97 89 97 128 64 58 100 27 88 99 38 80 765 64	35 670 675 730 565 545 405 515 580 720 505 490 470 260 800 535 12040 1210 605 728 810 1085 810 1086	$\begin{array}{c} 6.9\\ 10.8\\ 10.5\\ 46.8\\ 11.2\\ 11.4\\ 12.5\\ 11.8\\ 10.5\\ 10.8\\ 10.4\\ 47.6\\ 9.2\\ 10.9\\ 14.7\\ 29.3\\ 10.9\\ 12.1\\ 11.1\\ 24.0\\ 12.6\\ 5.5\\ 9.2\\ 25.5\\ 9.2\\ 3.2\end{array}$	Go G

**TABLEAU 1 :** Variations des paramètres S(I) et S(II), des teneurs en oxy-hydroxydes de fer et de la nature de ces oxy-hydroxydes de fer, en fonction de la profondeur et de la nature des matériaux, dans les profils C et D.

2.



FIGURE 13 : Variations de  $\Delta_I$ , la largeur du signal isotrope centré à g=4.2 en fonction des des teneurs totales en fer (exprimées en % de Fe2O3) des matériaux bruts (cf. figure 6 pour l'identification des symboles,  $\mathfrak{S} =$  nodule ou cortex ferrugineux goethitique).

### VI. LARGEUR DU SIGNAL CORRESPONDANT AU Fe<sup>3+</sup> SUBSTITUE DANS LE SITE I EN FONCTION DE LA NATURE DES MATERIAUX

Mestdagh *et al.* (1980) ont considèré que la largeur moyenne des signaux correspondant aux centres I et II restait pratiquement constante quelle que soit l'intensité de ces signaux. Au contraire, Brindley *et al.* (1986) montrent que la largeur du signal isotrope correspondant au centre I varie d'un échantillon à l'autre et qu'elle est la plus forte pour les kaolinites les plus désordonnées.

La Figure 13 représente les variations de la largeur ( $\Delta_{I}$ ) du signal isotrope centré à g=4.2 (= largeur à mi-hauteur du signal intégré) en fonction de la nature des matériaux et de la quantité de fer total des échantillons (exprimée en % de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Ce diagramme peut être comparé à celui de la Figure 7 qui permet d'estimer l'indice de désordre des kaolinites de ces différents matériaux. Cette comparaison nous permet de constater: (1) Que les valeurs les plus faibles de  $\Delta_{I}$  (130-150G) correspondent surtout à quelques échantillons à caractères texturaux hérités de la roche et dont les kaolinites sont parmi les plus ordonnées , (2) que les valeurs de  $\Delta_{I}$  sont intermédiaires (150-170G) pour quasiment tous les matériaux meubles à texture de sol alors que leurs kaolinites sont parmi les plus désordonnées, et (3) que les valeurs les plus élevées de  $\Delta_{I}$  (170-195G) correspondent à une majorité de nodules à texture de sol dont les kaolinites présentent un désordre moyen. Il apparaît donc que, pour les latérites analysées, *l'élargissement du signal isotrope correspondant au centre I n'est pas liée aux variations du degré de désordre des kaolinites* .

La plus grande fluctuation de  $\Delta_{I}$  est par ailleurs notée pour les nodules ferrugineux. En prenant en compte la nature et la distribution de ces nodules on constate : (1) que  $\Delta_{I}$  est inférieur à 170G pour tous les nodules à caractères texturaux hérités de la roche et pour les nodules à texture de sol résultant d'une probable redistribution centripète du fer (cf. Annexe 1), alors que (2)  $\Delta_{I}$  est supérieur à 170G pour la plupart des nodules à texture de sol situés au coeur de l'ensemble nodulaire, quelle que soit la nature des oxy-hydroxydes associés (hématite et goethite).

### VII. DIFFERENCIATION DES MATERIAUX PAR L'ANALYSE DE LEUR KAOLINITE EN BANDE Q

La surface totale du signal situé entre 5700 et 6100G [S(Q)] a été estimée selon la procédure employée pour le calcul de S(I) et S(II) (cf. Figure 4). Les Figures 14 et 15 représentent les variations de S(Q) par rapport à celles de S(I) et S(I) pour les différents matériaux analysés.

Une assez bonne relation entre S(Q) et S(II) apparait sur la Figure 14, particulièrement pour les matériaux à caractères texturaux hérités de la roche. En outre ce diagramme corrobore la differenciation en trois groupes de matériaux déjà observée pour S(II): Les valeurs de S(Q) sont également les plus faibles pour les nodules grossiers à caractères texturaux hérités de la roche, sont intermédiaires pour tous les matériaux à texture de sol, et sont les plus fortes et croissent en fonction de la profondeur pour les échantillons provenant de la saprolite. Au contraire, une relation est difficilement établie entre S(Q) et S(I) sur la Figure 15. Les variations de S(Q) paraissent indépendantes de celles de S(I) pour tous les matériaux à caractères texturaux hérités de la roche (saprolite et



FIGURE 14 : Variations relatives de S(II) et S(Q) pour différents matériax (cf. Figure 6 pour l'identification des symboles).



FIGURE 15 : Variations relatives de S(I) et S(Q) pour différents matériaux. (cf. Figure 6 pour l'identification des symboles).

nodules grossiers), alors qu'une relation trés lâche semble exister entre ces deux paramètres pour les matériaux à texture de sol, S(Q) et S(I) semblant croitre simultanément des matériaux rouges de l'ensemble nodulaire aux matériaux jaunes de l'ensemble supérieur.

### VIII. DISCUSSION

Les variations relatives et ordonnées des paramètres S(I), S(II) ou S(Q), mesurés le long des profils d'altération, traduisent des changements également ordonnés des concentrations et de la localisation du Fe<sup>3+</sup> dans deux sites distincts du réseau de la kaolinite. Il peut donc être intéressant de discuter la signification génétique de ces variations eu égard aux trois hypothèses émises au sujet des relations génétiques et chronologiques entre les kaolinites des différents matériaux (Muller, 1987; Annexe 1).

#### **1.** Les variations de S(I)

A un même niveau d'un profil d'altération, comme à l'échelle du profil considéré dans sa totalité, l'accroissement de la valeur du paramètre S(I), donc de la concentration en fer substitué dans le site I, est le plus généralement parallèle: (1) à la disparition progressive des caractères texturaux hérités du gneiss originel (Annexe 1), (2) à la diminution de la taille des particules de kaolinite (Annexe 1), et (3) à l'augmentation du désordre structural au sein des kaolinites (Annexe 2).

Les variations ordonnées de ce paramètre nous permettent donc d'envisager, à la suite de nombreux auteurs (cf. discussion de l'Annexe 1) l'existence de *filiations entre les kaolinites des différents matériaux ordonnés dans les séquences pétrographiques verticales.* Particulièrement, et après Cantinolle *et al.* (1984), on peut considèrer que la substitution en fer dans le site I croît au cours d'une succession de dissolutions-précipitations de kaolinites du bas vers le haut des profils.

Ces auteurs ont cependant établi une corrélation entre une telle suite paragénétique et une concentration croissante en hématite vers le haut des profils (cuirassement). Une telle relation ne peut être établie pour le modèle naturel analysé. En effet : (1) l'importante accumulation d'hématite dans les nodules grossiers à caractères texturaux hérités de la roche ne s'accompagne pas d'un changement significatif des valeurs de S(I) par rapport à celles mesurées pour la saprolite sous-jacente et dont les kaolinites présentent par ailleurs des caractères texturaux et structuraux semblables à ceux de ces nodules (dans certains profils les valeurs de S(I) correspondant aux nodules grossiers sont même inférieures à celles mesurées pour la saprolite), et (2) au contraire, les augmentations les plus importantes de S(I) sont observées à la transition entre les nodules hématitiques et les matériaux meubles et pauvres en hydroxydes de fer (goethite) de l'ensemble supérieur.

Deux hypothèses peuvent alors être avancées: (1) Les matériaux meubles de l'ensemble supérieur résultent d'une déferruginisation d'un ensemble initialement ferrugineux et induré (tel que l'ensemble induré sous-jacent) (Bocquier *et al.*, 1984), ou (2) la croissance cristalline des kaolinites de l'ensemble meuble et celle des kaolinites des nodules se sont effectuées dans des environnements géochimiques différents.

Deux observations s'opposent à la première hypothèse. Il s'agit (1) de la persistance d'un ensemble nodulaire à plusieurs dizaines de mètres au-dessus du front d'altération, et (2) du fait que lorsque des transformations hématite - goethite sont observées (ex: cortex goethitique autour de nodules hématitiques) on ne constate jamais de diminution brutale des teneurs en oxyde de fer (cf. Annexe 6).

#### 2. Les variations de S(II)

Les variations de ce paramètre, et à la différence du précédent, ne sont pas statistiquement reliées à celles du désordre structural. Il est cependant possible, compte tenu des légères variations ordonnées enregistrées dans les ensembles nodulaire et meuble supérieur (Figure 8), que le fer en site II influence légèrement le degré d'ordre du réseau comme Brindley *et al.* (1986) l'ont déjà pressenti au sujet des kaolinites de Géorgie.

Par contre il apparaît que les valeurs de ce paramètre diminuent de manière importante de bas en haut de la saprolite et sont, comme celles de S(I), systématiquement les plus faibles pour les nodules à caractères texturaux hérités de la roche. Ce paramètre différencie donc nettement ce type de nodules de la saprolite alors que les kaolinites de ces deux matériaux présentent des tailles et des caractères structuraux très voisins (cf. Annexes 1 et 2). Cette différence suggère que les kaolinites de ces deux types de matériaux ont cristallisé dans des environnements géochimiques légèrement différents.

Ainsi, les nodules grossiers à caractères texturaux hérités de la roche ne résulteraient ils pas d'une simple invasion de volumes (disjoints ou non) de saprolite (telle que celle observée actuellement) par de l'hématite. En conséquence une filiation directe entre l'ensemble saprolitique (kaolinitique) et tout ou partie de l'ensemble nodulaire apparaît problématique. Ces valeurs trés faibles de S(I) et S(II) dans les nodules grossiers situés dans une zone intermédiaire du profil d'altération paraissent plutôt témoigner de changements de conditions géochimiques d'altération au cours de l'enfoncement du front d'altération.

Par ailleurs, la transition des nodules (ou partie de nodules) à caractères texturaux hérités de la roche aux nodules (ou partie de nodules) à texture de sol correspond à une augmentation simultanée des valeurs de S(I) et S(II) (Figure 10). Par conséquent, l'hypothèse que les seconds nodules puissent résulter d'une transformation des premiers en présence d'hématite (Muller et Bocquier, 1986b) est en contradiction avec le mécanisme de simple dissolution des kaolinites proposé par Ambrosi *et al.* (1986) pour expliquer la formation de cuirasses ferrugineuses de Haute-Volta, et qui n'implique pas de changements d'ordre cristallo-chimique dans le réseau des kaolinites.

### 3. Les variations de S(Q)

Contrairement à ce que l'on pouvait attendre (Meads et Malden, 1975) nous n'avons pas trouvé de corrélation entre les valeurs de S(Q) et celles de S(I).

Les variations de S(Q) paraissent en effet être davantage en accord avec celles de S(II) (Figure 14) qu'avec celles de S(I) (Figure 15). Une relation lâche entre S(Q) et S(I) n'apparaît que pour les matériaux à texture de sol.

L'analyse des variations de S(Q) ne permet donc pas d'établir formellement une relation physique entre le signal correspondant et un site de substitution déterminé. Le signal isotrope à g=4.2 en bande X ne correspond donc pas à un centre unique. Il pourrait être dû à 2 centres dont l'un, trés déformé, donne le signal observé à 5850G (g=4.2) en bande Q. La spectroscopie RPE en bande Q s'avèrerait ainsi être un meilleur outil que celle *en bande X*, les spectres étant nettement plus riches. Il reste cependant à interpréter l'ensemble des résonances observées sur ces spectres.

Cela pose aussi le problème général du mode de calcul des aires des différents signaux. On peut considèrer que le calcul de S(I) est satisfaisant, ce paramètre correspondant à un signal isotrope. Il est par contre certain que le calcul de S(II), correspondant à un signal anisotrope, est plus approximatif, d'autant plus qu'il prend certainement en compte une contribution du signal S(I). Il n'en demeure pas moins que des différences qualitatives importantes, telles que celles de la Figure 9, sont mises en évidence et que les mesures effectuées sur de nombreux échantillons de plusieurs profils sont cohérentes entre elles. On considèrera donc que les variations de S(I), S(II) et S(Q) reportées sur différents diagrammes permettent de mettre en évidence des tendances générales concernant la distribution du fer dans les kaolinites des différents matériaux.

Ces tendances étant définies, une approche quantitative plus rigoureuse, basée par exemple sur une déconvolution spectrale (Brindley *et al.* 1986), s'avère maintenant nécessaire. Il faut cependant souligner qu'il a été impossible de déferrifier totalement les échantillons de latérites sans dissoudre la kaolinite (Herbillon *et al.*, 1976). A la différence des kaolinites de Georgie une résonance résiduelle due aux oxy-hydroxydes de fer masque donc toujours une partie importante de la ligne de base.

L'analyse de ces tendances ne nous a pas permis de trancher quant à l'interprétation des variations progressives des teneurs en fer en site I (séquence d'altération des kaolinites ou altération différentielle de la roche) même si l'altération différentielle de la roche nous paraît l'hypothèse la plus probable. Par contre, *les variations de S(II) semblent ne pouvoir* être interprétées qu'en termes d'altération différentielle de la roche.

#### 4. Relations entre les paramètres cristallochimiques de la kaolinite et les oxyhydroxydes de fer associés:

Considèrées globalement, les variations de S(I) et S(II) apparaissent indépendantes à la fois de la nature et des quantités d'oxy-hydroxydes de fer associés aux kaolinites (du moins après une simple distinction entre hématite et goethite ne prenant pas en compte leur degré de substitution en aluminium).

Un examen attentif de la largeur du signal isotrope à g=4.2 nous a montré que le paramètre  $\Delta_I$  était, d'une manière générale, le plus important dans les nodules à texture de sol, quelle que soit la nature des oxy-hydroxydes.  $\Delta_I$  est un paramètre lié à une distribution de sites. On retrouve ici le problème posé précédemment (analyse en bande Q) concernant le nombre et la symétrie des sites de substitutions en fer.

Il a été mis par ailleurs en évidence des *relations épitactiques* entre la kaolinite et la goethite précisément au sein de ces nodules ferrugineux (Boudeulle et Muller, 1986). Des relations du même type ont été également observées entre la kaolinite et l'hématite (Annexe 9). L'augmentation du paramètre  $\Delta \mathbf{I}$  n'est cependant pas l'expression d'une relation directe entre la distributuion du fer substitué dans le réseau de la kaolinite et les oxy-hydroxydes de fer associé à ce minéral. La formation de "clusters" de fer, de trés petite taille et superficiels, pouvant servir de "racines" aux oxy-hydroxydes de fer épitaxiés se traduirait en effet par une résonance centrée à g=2 (interactions Fe-Fe) et non par un élargissement du signal isotrope.

#### **IX. REFERENCES**

- Ambrosi, J.P. (1984) Pétrologie et géochimie d'une séquence de profils latéritiques cuirassés ferrugineux de la région de Diouga, Burkina Fasso : Thèse 3ème cycle, Université de Poitiers, 223pp.
- Ambrosi, J.P., Nahon, D. et Herbillon, A.J. (1986) The epigenetic replacement of kaolinite by hematite in laterite. Petrographic evidence and the mechaniisms involved: Geoderma 37, 283-294.
- Angel, B.R. and Hall, P.L. (1973) Electron spin resonance studies of kaolinite: in Proc. Int. Clay Conf., Madrid, 1972, J.M. Serratosa, ed., Sociedad Espanola de Arcillas, Madrid, 47-60.
- Angel, B.R., Cuttler, A.H., Richards, K.S. et Vincent, W.E.J. (1977) Synthetic kaolinites doped with Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> ions: *Clays Clay Miner*. 25, 381-383.
- Angel, B.R., Jones, J.P.E. et Hall, P.L. (1974) Electron spin resonance studies of doped synthetic kaolinite. I: *Clay Miner*. 10, 247-255.
- Angel, B.R. et Vincent, W.E.J. (1978) Electron spin resonance studies of iron oxides associated with the surface of kaolins: *Clays Clay Miner*. 26, 263-272.
- Bocquier, G., Muller, J.P. et Boulangé, B. (1984) Les latérites. Connaissances et perspectives actuelles sur les mécanismes de leur différenciation : Livre Jubilaire AFES, A.F.E.S., ed., 123-138
- Brindley, G.W., Kao, C.C., Harrison, J.L., Lipsicas, M. et Raythatha, R. (1986) Relation between structural disorder and other characteristics of kaolinites and dickites: *Clays Clay Miner*. 34, 239-249.
- Cantinolle, P., Didier, P. Meunier, J.D., Parron, C., Guendon, J.L., Bocquier, G. et Nahon, D. (1984) Kaolinites ferrifères et oxyhydroxydes de fer et d'alumine dans les bauxites des Canonettes (S.E. de la France): *Clay Miner*. 19, 125-135.
- De Endredy, A.S. (1963) Estimation of free iron oxides in soils and clays by a photolytic method: *Clay Miner*. 5, 209-217.
- Hall, P.L. (1980) The application of electron spin resonance spectroscopy to studies of clay minerals I. Isomorphous substitution and external surface properties: Clay Miner. 15, 321-335.
- Herbillon, A.J., Mestdagh, M.M., Vielvoye, L. et Derouane, E.G. (1976) Iron in kaolinite with special reference to kaolinite from tropical soils : *Clay Miner*. 11, 201-220.
- Jones, J.P.D., Angel, B.R. et Hall, P.L. (1974) Electron spin resonance studies of doped synthetic kaolinites II: *Clay Miner*. 10, 257-269.
- Kemp, R.C. (1973) Electron spin resonance of iron (3+) in muscovite: *Phys. Stat. Sol.*: B57, K79-K81.

- Malden, P.J. et Meads, R.E. (1967) Substitution by iron in kaolinite: Nature 215, 844-846.
- Meads, R.E. et Malden, P.J. (1975) Electron spin resonance in natural kaolinites containing Fe<sup>3+</sup> and other transition metal ions: *Clay Miner*. 10, 313-345.
- Mestdagh, M.M., Vielvoye, L. et Herbillon, A.J. (1980) Iron in kaolinite. The relationships between kaolinite crystallinity and iron content : *Clay Miner*. 15, 1-14.
- Muller, J.P. (1987) Kaolinite paragenesis in a laterite (Cameroon). Vertical petrographic sequences: *Clays Clay Miner*. (soumis).
- Muller, J.P. et Bocquier, G. (1986a) Dissolution of kaolinites and accumulation of iron oxides in lateritic ferruginous nodules. Mineralogical and microstructural transformations: *Geoderma* 37, 113-136.
- Muller, J.P. et Bocquier, G. (1986b) Textural and mineralogical relationships between ferruginous nodules and surrounding clayey matrices in a laterite from Cameroon: in *Proc. Intern. Clay Conf. 1985, Denver*, L.G. Schultz, H. Van Olphen, et F.A. Mumpton, eds., The Clay Minerals Society, Bloomington, Indiana, 186-194.
- Munsell Colour Chart (1954) Munsell Colour Charts : Munsell Colour Company, Baltimore, Maryland.
- Olivier, D., Vedrine, J.C. et Pezerat, H. (1977) Application de la RPE à la localisation des substitutions isomorphiques dans les micas. Localisation du Fe<sup>3+</sup> dans les muscovites et les phlogopites: J. Solid State Chem. 20, 267-279.
- Pinnavaia, T.J. (1982) Electron spin resonance studies of clay minerals: in *Developments in Sedimentology* 34, Advanced Techniques for Clay Mineral Analysis, J.J. Fripiat, ed., Elsevier, Amsterdam, 139-161.

*.* 

.

.

· · · ·

•

ANNEXE 4

.

.
### ANNEXE 4

# KAOLINITE PARAGENESIS IN A LATERITE (CAMEROON).

# TRACING KAOLINITES THROUGH THEIR DEFECT CENTERS

Article en préparation

pour Economic Geology

### Jean-Pierre MULLER

O.R.S.T.O.M., UR 605 and Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, UA CNRS 09, Universités de Paris 6 et 7, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France

Georges CALAS

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, UA CNRS 09, Universités de Paris 6 et 7 4 Place Jussieu, 75 252 Paris Cedex 05, France

1

### **PLAN**

### **I-INTRODUCTION**

### **II - MATERIALS AND METHODS**

- 1 Materials
- 2 Methods

### **III - RESULTS**

- 1 X-band spectra of kaolinites

- 2 Q-band spectra of kaolinites
  3 Additional ESR features for gibbsite containing materials
  4 Relationships between the A-centers and the iron content of the samples. Studies on X-band
  - a Detailed study on reference profiles A, B and C
  - b General trends
- 5 Correlation between the concentration of A-centers and the total iron content of raw samples
- 6 Relationships between defet A-centers in the kaolinites and the changes of textural features

### **IV - CONCLUSIONS AND DISCUSSION**

- 1 ESR features in the g=2 region
- 2 Relationships between the concentrations of some defects in kaolinites and their environment
  - a The concentration of A-centers
  - b The concentration of substituted Mn<sup>2+</sup>
- 3 A possible origin for the defect A-centers
- 4 Petrological implications

### I. INTRODUCTION

Natural kaolinites are known for a long time to exist in a great number of polymorphic forms which present defects of various types (cf. review by Cases *et al.*, 1982; Bates, 1971; Swindale, 1975; Mesdagh *et al.*, 1980). Several indirect methods for characterizing these defects have been proposed (Keller, 1979). Among them, chemical analysis, microprobe analysis, X-ray diffractometry, DTA, IR, Mössbauer and ESR spectroscopies and reactivity of kaolinite with respect to polar intercalating coumpounds are the most employed.

One of the objectives of these numerous investigations represents attempts to trace kaolinite parageneses in natural environments. In this way, a special attention has been given to the degree of crystalline order (Cases *et al.*, 1982). As a matter of fact, this parameter is known to show some correlation with the content of substituted iron (Meads and Malden, 1975; Angel *et al.*, 1974; Jones *et al.*, 1974; Mestdagh *et al.*, 1980), an element which plays an important role in geochemistry of weathering and soils (Stucki *et al.*, 1985).

Nevertheless, the numerous studies briefly mentionned above don't contain informations relative to the origin of these defects on a geochemical point of view. Consequently, the genetical and chronological relationships between various types of kaolinites presenting an ordered distribution in a natural environment are always doubtful. An example is the relationships between kaolinite crystals from different materials in a laterite (Muller and Bocquier, 1986, 1987; Muller 1987a). An attempt has been made to find a stable physical signal sensitive to the geochemical conditions prevailing upon the crystal growth of kaolinite crystals.

The objective of this paper is to trace the point defect centers of kaolinites with electron spin resonance spectroscopy (ESR). As a matter of fact, all the natural kaolinites display a stable paramagnetic defect center (Meads and Malden, 1975). An intent of the present paper is to provide an explanation of the origin of this stable defect center. It is also an attempt to clarify the question of the relationships between this defect and the crystalline orderx. Finally, petrological implications will be examined in considering the vertical variations of the concentrations of this defect.

### **II. MATERIALS AND METHODS**

### 1. Materials

The analyzed samples come from seven lateritic profiles (A to G; Figure 1) located at the upper part of a soil toposequence in the Central East-Cameroon (Sarazin *et al.*, 1982; Muller, 1987b). The profiles show an orderly development of three main zones which are from the bottom to the top (Figure 1): (1) a saprolite (I), (2) a ferruginous nodular zone (II), and (3) a topsoil zone. The main features of these three zones are the following (for more details see Muller and Bocquier, 1986, 1987; Muller 1987a).

(1) **Saprolite**: The weathering products assume a replica texture and structure of the original rock (gneiss). The secondary products are mainly large booklets of kaolinite which underline the original foliation, hematite and goethite ( $_{\sim}$  10% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), associated with stable primary mineral grains (quartz, muscovite, accessory minerals). This zone has a low consistency and is very porous. In the upper part of this zone, volumes of saprolite



Π

10

0

profile A



**FIGURE 1**: Location at the upper part of the toposequence of the seven profiles (A to G) analyzed in detail and schematic representation of the two main types of profiles (A and B). I = saprolite ; II = ferruginous nodular zone ; III = topsoil zone.

are isolated in a red clayey material characterized by the disappearence of the original rock texture and structure and composed of fine platelets of kaolinite associated with iron oxides ( $_{10\%}$  Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

(2) Ferruginous nodular zone: Two great types of indurated ferruginous nodules can be described:

- The larger (20-80mm in diameter) are irregular and characterized by a more or less preserved rock structure and texture. They are mainly composed of large booklets of kaolinite associated with hematite (20-40%  $Fe_2O_3$ ). These nodules present a gradual transition with the surrounding materials. They are more abundant in the central part of the nodular zone.

- The smaller (less than 20mm in diameter) are subrounded nodules characterized by a soil texture. They are mainly composed of small platelets of kaolinite associated with hematite (40-60%  $Fe_2O_3$ ). These nodules present very sharp limits with the surrounding materials. They are the most abundant, and even exclusive, in the upper part of the nodular zone.

All the nodules are embedded in a dense clay-iron mass, which appears redder and more compact than that of the underlying zone. This red material presents a diffuse boundary with a red-yellowish and loose material, increasingly abundant from the bottom to the top of the nodular zone, and which appears in the form of a roughtly vertical network of interconnected fissures.

(3) **Topsoil zone:** The topsoil consists of a red to yellow clay-sized mass. Its lower limit is marked by a gradual transition with the clayey materials which surround the nodules of the nodular zone. In contrast, this limit represent a sharp upper limit for nodules. From the bottom to the top of this zone, the red material becomes progressively discontinuous, less abundant and turns red brownish to brown yellow. It tends to form soft, subrounded nodules with diffuse boundaries before disappearing at about 1m depth. In the same place, the yellow matrix becomes predominent and more compact, except near the surface where organic matter is present down to 20cm.

#### 2. Methods

Electron spin resonance (ESR, Che *et al.*, 1974; Marfunin, 1979; Calas, 1988) measurements were performed on a Varian CSE 109 spectrometer, using 100KHz modulation and 40mw incident microwave power and equipped with a liquid nitrogen cooled cavity. The g-values were determined by comparison with those of the DPPH (g=2.0036).

All the samples have been investigated in X-band (9.27GHz) at 298K in the range 100-4000G. Calibrated quartz tubes were filled with 50mg of powdered samples. To measure with more accuracy the areas of the g=2 signal (see further) expanded spectra were recorded in standardized conditions in the g=2 (3070-3470G) region. Theses areas were calculated for a receiver gain of  $10^3$ .

Most of the samples of profiles A and B (Figure 1) and some samples coming from others profiles (specially materials with saprolitic texture) have been investigated in Q-band (35.98GHz), at a modulation of 10G for most of the samples and 4G for the gibbsite containing ones. Both full range and expanded spectra have also been recorded.

In addition, some selected samples have been recorded at 77K.

Iron oxides are associated with kaolinites in all the samples and are in large amounts in the ferruginous nodules. A surimposition of a broad and marked resonance, in some cases more than 1000G in width, due to Fe-Fe strong interaction in the residual superparamagnetic iron oxide coating the kaolinite surface (Angel and Vincent, 1978; Bonnin *et al.*, 1982) result from this. To eliminate these disadvantages, all the samples have been pretreated by the complexing procedure of De Endredy (1963) which removes Fe-oxides.

### **III. RESULTS**

### 1. X-band spectra of kaolinites

Figure 2 shows the spectra of a well ordered kaolinite coming from a representative large ferruginous nodule with saprolitic texture sampled in the nodular zone of profile A; (a) is a full range spectrum, (b) and (c) are expanded spectra registered in the 3200-3400G region, respectively at ambiant and liquid nitrogen temperature. Three groups of resonances can be identified as for all the natural kaolinites studied in detail by Angel and Hall (1973) and Meads and Malden (1975).

(1) An assymmetric and basic doublet which is clearly seen at ambiant temperature and which does not exhibit hyperfine structure. It is characteristic of an axially symmetric paramagnetic species in a randomly oriented specimen. Most of the g-values determined by comparison with those of the DPPH (g=2.0036) were  $g_{||}=2.049$  and  $g_{|}=2.007$ . The acuracy of the "g" factor measurements is 0.001. Orientation studies by Angel and Hall (1973) have indicated that the axis of symmetry of the corresponding center lies close to the kaolinite c-axis. This center will be designated as A-center after Angel *et al.* (1974).

(2) A pattern of hyperfine lines corresponding to the surimposition of the hyperfine structures of two other centers (centers II and III of Meads and Malden, 1975; Elsass and Olivier, 1978). At ambiant temperature, a badly resolved hyperfine pattern of six lines (Figure 2b) appears only for the most ordered kaolinites (kaolinites from the saprolite and larger ferruginous nodules). This hyperfine structure correspond to center II. The hyperfine splitting constant is equal to 8 Gauss. An enhancement of these lines and a surimposed pattern of additionnal hyperfine lines (corresponding to center III) appear by cooling the sample (Figure 2c). It has been verified that these resonances disappear during heating of kaolinites up to  $400^{\circ}$ C while the assymmetric g=2 signal remain unchanged.

The main features of the resonances are unaffected by oxidation treatment by boiling  $H_2O_2$  to remove organic matter, with exception of the samples which contain relatively high concentration of organic matter (20cm at the top of the profiles). In the latter, the organic free radicals make a clear contribution to the assymmetric resonance A (as already referred by Hall *et al.*, 1974, for Ball Clays) and the  $g_{\parallel}$  signal decreases in intensity after the treatment. It is therefore concluded after Angel and Hall (1973) that no contribution from organic free radicals is likely to be responsible for the resonance in the main mineral materials here studied.



FIGURE 2 : X-band ESR spectra of a well ordered kaolinite from a nodule with inherited rock texture. (a) at room temperature, 100-4100G; (b) at room temperature, 3200-3400G; (c) at 77K, 3200-3400G.

ESR data on Q-band (34.994Ghz) concerning kaolinite are very rare in the litterature (Jones *et al.*, 1974; Meads and Malden, 1975). Furthermore, no detailed examination of the lines close to g=2 has been made. Studies of kaolinites from different materials of the lateritic profiles have been undertaken in Q-band, at room temperature, in order to obtain more informations regarding the centers previously analyzed in X-band. Figure 3 show full range spectra for kaolinites from two materials with inherited rock texture (Figures 3a and 3b) and two others with soil texture (Figures 3c and 3d). Figure 4 show expanded versions of spectra in the range 12050G to 12450G. This last region is important since it corresponds at this frequency to  $g_{eff}=2$  at which resonances due to A-centers may be expected (Meads and Malden, 1975). The g-values have been determined by comparison to those of DPPH. These figures put into evidence two main groups of resonances:

(1) A **basic triplet**. For all the kaolinites investigated one determines the g-values to be  $g_X=2.050(1)$ ,  $g_y=2.007(1)$  and  $g_z=2.004(1)$ . The two first values are those of the  $g_{\parallel}$  and  $g_{\parallel}$  on X-band. The third additional narrow line, which appears as a shoulder on the high field side of the main line, although appearing systematically is the most marked for the well ordered kaolinites from materials with inherited gneissic texture. These three lines remain up to 400°C.

The occurence of these three components has not been previously reported for kaolinites. Thus, the A-centers have not an axial symetry (Angel and Hall, 1973; Meads and Malden, 1975) but exhibit a *slight rhombic distortion*.

Figure 4, where the Q-band spectra for some kaolinites from the laterite studied and 3 reference kaolinites are presented in ascending order of crystalline order, shows that the symmetry of this site is not related to the crystalline order of the kaolinites, up to an infrared disorder index [(DI)<sub>IR</sub>] of 1.15. Beyond this value, no conclusion can be drawn because the weaker resonances from A-centers in the clayey matrices and their overlapping by a marked broad resonance due to the residual iron oxides (Angel and Vincent, 1978; Bonnin *et al.*, 1982) which have not been cancelled by the deferrating treatment.

Finally, Figure 4 shows that the other resonances (corresponding to centers II and III) are not seen at ambiant temperature.

(2) In most of the kaolinites sampled, additional resonances consist of a 6-line spectrum centered at g=2.003, having a splitting constant A=91.5G and an average line width of 41G. This spectrum is characteristic of  $Mn^{2+}$  ions (Pinnavaia, 1980), the six lines arising from hyperfine interaction between the unpaired electrons and the <sup>55</sup>Mn nucleus.

In sixty samples studied, representing the different materials of the laterite, these resonances appear always with the greatest intensity in the ferruginous nodules (Figure 3) and particularly those located at the half lower part of the nodular zone. No manganese minerals have been detected in DRX, but these resonances can be due to residual muscovites for which the intensity of the  $Mn^{2+}$  signal is among the greatest.

28 raw samples coming from the saprolite and ferruginous nodules, which contain relatively high amounts of residual muscovite, have been compared. This comparison does not extend to the kaolinites from the clayey matrices because their badly resolved resonance patterns always overlapped by the broad resonance due to residual iron oxides.



**FIGURE 3** : Full range Q-band spectra of kaolinites from materials sampled in profile A. (a) saprolite ; (b) large nodules with inherited rock texture from the bottom of the nodular zone ; (c) small nodule with soil texture from the top of the nodular zone ; (d) yellow clayey material.



**FIGURE 4** : Q-band ESR spectra in the range 12050-12450G of kaolinites from different origins. (a) saprolite from profile A ; (b) St Austell ; (c) large nodule with inherited rock texture from profile A ; (d) Georgia ; (e) small nodule with soil texture from profile E ; (f) Yangambi ; (g) yellow clayey material from profile D.  $(DI)_{IR}$ = Infrared disorder index.





The ratio between the content of muscovite and those of kaolinite has been appreciated by the ratio between their respective 001 peak in DRX [K/M = intensity (001) peak of kaolinite/intensity of (001) peak of muscovite]. Figure 5 is a plot of K/M against the intensity (I, in arbitrary units) of the line at g=2.038 which is generally the best resolved in the spectra. It can be seen on this figure: (1) that K/M is lower than 1 and I values are between 0.1 and 0.4 in saprolite, while (2) K/M is between 1 and 5 and I values are between 0.2 and 2 in the ferruginous nodules. It can be then concluded that *a part of Mn*<sup>2+</sup> ions *is inside the crystal lattice of kaolinite*, the kaolinites from ferruginous nodules containing the highest quantities of substituted Mn<sup>2+</sup> ions. Systematic investigations from the bottom to the top of some references profils are in course in the view to follow the variation of Mn<sup>2+</sup> content in kaolinites from different materials.

### 3. Additional ESR features for gibbsite containing materials

Gibbsite is sometimes associated with kaolinite and iron oxides in some materials of the nodular zone. This mineral is the most abundant in the red clayey materials surrounding the large nodules in profiles of type A (Figure 1) (Muller and Boudeulle, 1986).

In some samples which contain abundant gibbsite an additional resonance appears on the low field side of the g| resonance on X-band spectra (Figure 6a). This resonance is better seen on Q-band spectra (Figure 7a). One determines the g-value to be g=2.0036 by comparison with those of the DPPH, and an average line width of about 10G (experimental modulation amplitude of 4G). Both X and Q-band spectra of reference pure gibbsite (XRD determination), microsampled on crack sides in a bauxite crust (Boulangé, 1984) present a 5-lines spectrum in the g=2 region, four wide (20G) lines and a main intense narrow (7G) line centered at g=2.0036 (Figure 6c and 7c). By heating the samples at 400°C, a temperature at which gibbsite disappear when kaolinite is unaffected, it can be seen that the narrow line at g=2.0036 disappear both in X and Q-band spectra (Figures 6b and 7b), the shapes of the resulting spectra being those previously observed for only kaolinitic samples.

### 4. Relationships between the A-centers and the iron content of the samples. Studies on X-band

### a. Detailed study on reference profiles A, B and C

The g=2 signal of two kaolinites presenting the same IR disorder index  $[(DI)_{IR}=1.2]$  and a practically identical ESR g=4.2 signal  $[S(I)\approx100 \text{ a.u.};$  Muller and Bocquier, 1986] are compared on Figure 8. Sample "a" is coming from a yellow clayey matrix of the topsoil and contains 11% of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sample "b" corresponds to an indurated and ferruginous small nodule from the nodular zone and contains 48% of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. It can be seen that both the g<sub>||</sub> and g<sub>|</sub> increase in intensity from sample "a" to sample "b" and that the last component (the more defined one) is about four times more intense for the kaolinite from the nodule than those from the clayey matrix.

It is verified for the majority of the studied samples (see exception further) that the resonances corresponding to A-centers are much more intense in the ferruginous nodules,



FIGURE 6 : X-band ESR spectra of the g=2.0 region of (a) a defferated powder from a ferruginous nodule containing abundant gibbsite ; (b) the same sample heated at 400°C during 2h ; (c) pure gibbsite.



FIGURE 7 : Q-band ESR spectra of the g=2.0 region of the same samples than in Figure 14.



**FIGURE 8**: Comparative X-band ESR spectra of the g=2.0 region of two kaolinites similarly disordered and iron substituted coming from (a) a yellow clayey material and (b) a ferruginous nodule with soil texture.

which contain 25 to 50% of total iron (expressed in %Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), than for the saprolite and clayey matrices which both contain a low amount of total iron (9 to 13% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

In the same way as for relationships established between structural disorder and iron substitution (Muller and Bocquier, 1986), an attempt has been made to quantify these relationships in order to follow their fluctuation in the seven reference profiles. Because of the bad resolution of the  $g_{\parallel}$  component, the only area of the  $g_{\parallel}$  component can be measured in all samples according to the procedure adopted by Mestdagh *et al.* (1980) for a quantitative treatment of ESR signals (intensity of the signal multiplied by square of linewidth peak to peak). The intensities of the two components varying in the same sense, it is considered as an hypothesis that the area of the  $g_{\parallel}$  component [S(A), for A-center] is proportional to the area of the whole signal.

Figures 9 and 10 represent plots against depth of S(A) and of total iron content of the corresponding raw samples (expressed in Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) respectively in profiles A and B (Figure 1). In the two figures two groups of materials appeared clearly separated: (1) the loose materials (saprolite, clayey matrices) which exhibit both a low iron content (7-14% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and a weak S(A) (5 to 15, in arbitrary units), and (2) the inducated materials (ferruginous nodules) characterized by a high iron content (30 to 50% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and an important S(A) (20 to 30 a.u.). However, in examining in more detail these diagrams, the variation of S(A) does not follow strictly those of the iron content. In each level of the nodular zone of profile A for example (Figure 9), all the large nodules with saprolitic texture exhibit both a lower iron content and S(A) than those of the small one with soil fabric ; but it can be seen that the vertical variation of these two parameters are not quite parallel.

Figure 11 is a plot against depth of the S(A) parameters of kaolinites coming from profile C (Muller, 1987a). As can be seen, the kaolinite phase of the nodules sampled in the core of the nodular zone present high values for their S(A) parameter. On the contrary the S(A) values of the kaolinite phase of (1) the nodules sampled at the upper and the lower limits of this same zone, and (2) of the ferruginous cortex between red and yellow clayey matrices (Muller, 1987a), are as low as those of the kaolinites from the surrounding matrices. Then, there is some exceptions to the relation established between S(A) and the total iron content of the samples. In this case, they correspond to very small nodules with sharp limits scattered inside yellow clayey matrices and iron banding between clayey matrices, i.e., nodules interpretated as due to iron redistribution (Muller, 1987a).

#### b. General trends

Figure 12 is a plot of S(A) against depth regrouping in a single diagram the results obtained for the 7 profiles A to G. This mode of presentation of the data confirms the separation of the kaolinities in two main groups corresponding to the loose and the indurated materials. It put into evidence several others significant points:

(1) For the loose materials, the scatterring of the points decrease from the saprolite to the red clayey matrices and then to the yellow clayey matrices. That parallels the progressive isotropism of the materials referred by Muller (1987a) at microscale dimensions and from the bottom to the top of the profiles.

(2) The S(A) values for large nodules with inherited gneiss texture decrease from the top to the bottom of the nodular zone where they are similar to those of saprolite and red clayey matrices. Again, this observation must be related to petrographic observations, the



**FIGURE 9**: Variations of the S(A) parameter and the total iron content (expressed in % Fe2O3) vs. depth in the main materials of profile A.  $\Box$  = saprolite ;  $\blacksquare$  = large nodules with inherited rock texture ;  $\bullet$  = small nodules with soil texture ;  $\diamond$  = red clayey materials ;  $\triangle$  = red yellowish clayey materials ;  $\Rightarrow$  = yellow clayey materials. The two SEM micrographs show the transition from a large nodule with inherited rock texture (A) to the surrounding red clayey matrix (B), and from the core of a nodule presenting an inherited rock texture (C) to a surrounding ferruginous cortex presenting a soil texture (D).



FIGURE 10 : Variations of the S(A) parameter and the total iron content (%  $Fe_2O_3$ ) vs. depth in the main materials of profile B. For identification of symbols see Figure 9.







**FIGURE 12** : Plot of S(A) vs. depth regrouping the results obtained for the 7 profiles studied. For identification of symbols see Figure 9.

.

cementation of this type of nodules decreasing toward the bottom of the nodular zone. This cementation being linked to the iron content of the samples, this drift strengthens the relationship established between S(A) and the iron oxide content.

(3) The scatterring of the points corresponding to the small nodules with soil texture is very important. Moreover, while the S(A) values of most of the samples are higher than 20a.u. the S(A) values for ten samples is similar to those of their surrounding clayey matrices (about 10a.u.). In considering the petrographic type of nodules in more detail, it is noticed that they are of the two types (spherical nodules and ferruginous cortex) interpretated by Muller (1987a) as the result of an iron redistribution inside the clayey matrices.

#### 5. Correlation between the concentration of A-centers and the total iron content of raw samples

Figure 13 represents a plot of S(A) against the iron content of 225 raw samples. The nodules due to iron redistribution have been identified by full stars. The red and yellow matrices, which present very close values for both S(A) and iron content, have not been separated (empty stars). Additionnal samples concern in part microsamples of some goethitic cortex differenciated at the periphery of hematitic nodules with soil texture (empty stars in full round). Three main observations can be made on this diagram:

(1) For the great majority of the samples the concentration of A-centers increase when the amount of iron in the raw samples increase.

(2) This relationship does not depend on the nature of the iron-oxides associated to the kaolinites (hematite or goethite).

(3) Some exceptions to this relationship can be observed, apart the cases of the nodules due to iron redistribution previously examined. Six samples (2 from saprolite, 2 large ferruginous nodules and 2 red clayey matrices) present high values of S(A) relatively to their total iron content. The kaolinites of these samples are not distinguished from the others sampled in the same materials, with the exception of the width of the I line in the g=4 region of ESR spectra. As a matter of fact these widths, which are a function of Festite distribution, are the highest in each type of material.

Inversely, no relationship has been found between S(A) and the main crystalchemical parameters defined previously, i.e., the disorder index  $[(DI)_{XR} \text{ and } (DI)_{IR},$ Boudeulle and Muller, 1987) and the concentration of substituted iron [S(I), Muller and Bocquier, 1986].

# 6. Relationships between defect A-centers in the kaolinites and the changes of textural features

It has been shown (Muller, 1987a) that the main textural changes occur at the transition between materials whose texture is more or less inherited from the parent gneiss (saprolite, large ferruginous nodules) to those with soil fabric (small nodules, clayey matrices).

The variation of S(A) relatively to these textural changes has been examined in more details at different levels in the profiles. This is illustrated in Figure 9 where three types of



**FIGURE 13**: Plot of S(A) vs. total iron content of all the samples analyzed. = saprolite;  $\blacksquare$  = large nodules with inherited rock texture;  $\bullet$  = small nodules with soil texture;  $\bullet$  = goethitic cortex around precedent type of nodules;  $\bigstar$  = nodules with soil texture due to iron redistribution;  $\bigstar$  = undifferenciated clayey materials.

samples are compared. They concern the progressive transition: (1) from A, a large ferruginous nodule with saprolitic texture, to B, the surrounding red and compact clayey matrix; (2) from C, the core with saprolitic texture of large nodules (7-8cm in diameter), to D, their cortex presenting a soil fabric, these two matrices being then represented on the diagramm respectively as large (similar to A) and small nodules; (3) from E, an isolated volume of saprolite at the upper part of the saprolitic zone, to F, the surrounding red clayey matrix.

For the kaolinite phase, these transitions correspond both to a change in the packing of the crystals (oriented to randomly arranged) and to a decrease of the crystal size (large booklets to very fine platelets). The two SEM micrographs presented in Figure 9 illustrate for example the transition from A to B and C to D which have been studied in more details by Muller and Bocquier (1986 and 1987).

Considering the variation of S(A) with respect to these textural transition it can be seen that S(A) decreases from A to B, increases significantly from C to D and slightly from E to F while the textural variations are in the same order from A, C and E to respectively B, D and F. These trends are confirmed in most of the similar pair of neighbouring materials sampled at different levels in each profile, i.e. large nodules-clayey matrices, large nodules-small nodules and saprolite-clayey matrices.

It can be then concluded that while the variations of the concentration of defect Acenters in the kaolinite follow more or less those of iron content of the raw samples, *these variations appear unrelated to the textural one*.

### IV. CONCLUSIONS AND DISCUSSION

### **1.** ESR features in the g=2 region

The main features observed in the g=2 region of ESR spectra of lateritic materials have been already observed by several authors in studies of both natural and synthetic kaolinites. Particularly, the predominant A-centers, have been detected in all the kaolinite samples studied in X-band and at ambiant temperature. However, some new data have been obtained concerning the location of the defects and their characteristics:

(1) It is shown that the A-centers in kaolinite have probably not an axial symmetry, as said previously, but a slight rhombic one. Moreover, the symmetry does not seem to be related to the crystalline order of kaolinite. But this last result need to be confirmed by further investigations.

(2) One (or several) defect centers are detected in gibbsite.

(3) Part of the Mn<sup>2+</sup> detected is probably substituted to aluminum in the octahedral sheet of the kaolinite lattice.

# 2. Relationships between the concentrations of some defects in kaolinites and their environment

Several conclusions about the relationships between the concentration of A-centers and  $Mn^{2+}$  in kaolinite and some crystallo-chemical and geochemical parameters can be drawn from the numerous data obtained in terms of the following:

### a. The concentration of A-centers:

(1) There is no relationships between the concentration of A-centers and the degree of disorder of the kaolinites as suggested by Meads and Malden (1975), Herbillon et al. (1976) and Mestdagh et al. (1980).

(2) In the same way, there is no relationships between the concentration of A-centers and the concentration of the substituted Fe3+ in site I, which confirms previous assumptions from Meads and Malden (1975)

(3) On the contrary, the concentration of A-centers increases with the iron content of the raw samples. As the concentration of the substituted iron in the lattice of the kaolinite does not seem to exceed 3% (Mestdagh *et al.* 1980), it can be considered that there is a strong relationship between the concentration of A-defect centers inside the lattice of the kaolinite and the content of iron-oxides, whatever their nature, which are associated to these kaolinites.

(4) In some nodules the concentration of A-centers remain very low although the iron oxide content reachs 40 to 50%. These nodules have been interpretated as due to iron redistribution and subsequent concentration in clayey matrices. Then *the concentration of* A-centers seems to be linked to the accumulation mode of iron-oxides. The iron which come from the dissolution of iron oxides and which precipitates in clayey matrices after a transfer seems to be "inactive" with respect to defect centers in the kaolinite phase impregnated.

(5) The concentration of A-centers seems to increase drastically when iron oxide content is higher than 40%, i.e., essentially in small nodules with soil texture. Moreover some clayey samples exhibit a high concentration of defect centers. In these two cases it is observed that the width at half height of the I resonance in the g=4 ESR spectra are the highest ( $\Delta_I$ >170G, unpublished results). Then, if there is no relationship between the concentration of A-centers and those of the substituted iron in the lattice, a relationship could exist between these defects and the distribution of the I sites.

### b. The concentration of substituted $Mn^{2+}$

Their is no relationship between the concentration of substituted  $Mn^{2+}$  and the degree of order-disorder of kaolinites and the concentration of substituted Fe<sup>3+</sup> in site I. The *concentration of*  $Mn^{2+}$  *is the highest for kaolinites from the ferruginous nodules*. However, this concentration is unrelated to the total iron content of the nodules. It rather seems that this concentration depends on the location of theses nodules in the nodular zone: It seems to be the highest in the kaolinites from the nodules located at the half lower part of this zone.

### **3.** A possible origin for the defect A-centers

No definite conclusion have been reached in the literature concerning the exact nature and the origin of the paramagnetic defect centers in the kaolinite lattice.

Spectra similar to that of the A-centers have been observed in a wide range of minerals (Marfunin, 1979) and have been attributed to hole centers which are associated with oxygen atoms. The hypothesis of a trapped hole associated with the substitution of a divalent ion for Al<sup>3+</sup> ion seems the best shared one, a trapped O<sup>2-</sup> ion being an alternative explanation (Angel *et al.*, 1974; Jones *et al.*, 1974; Cuttler, 1980; Angel *et al.*, 1977).

Whatever the nature of the defect site it has been shown by Angel *et al.* (1974), Jones *et al.* (1974) and Cuttler (1981) that these defects can be induced by X-irradiation. In natural environments irradiations can be yielded by the decay of uranium and other radioactive elements over geologic time.

On an other hand, it is well demonstrated now by experimental data (Langmuir, 1978; Ames *et al.*, 1983a; Hsi and Langmuir, 1985) as well by some investigations in natural environments such as laterites (Samama, 1984), that ferric oxi-hydroxides, and specially "amorphous" phases, have a remarquable sorptive power for uranyl ions. On the contrary, clays are relatively unimportant as concentrators of radionucleides such as uranium (Borovec, 1981; Ames *et al.*, 1983b).

Finally, it is known that all the rocks have a background of uranium, which is the most important in the acidic ones such as the parental gneiss of the studied laterite w

From all these data, those obtained in this study associated with previous ones from the literature, it is inferred that *the stable A-defect centers detected in the kaolinites by means of ESR signal at* g=2 *might be produced mainly by natural irradiation by uranium* (or by its desintegration products). These radionucleides would be preferentially sorbed on protocrystalline Fe-phase during the first stages of weathering. Then the kaolinites associated with iron accumulations would be the most subjected to irradiation. Further crystallization of iron oxides (in the form of hematite or goethite) induces radioactive elements (and specially uranium) to be desorbed. *The stable A-centers remain as a trace of the previous irradiation*.

This hypothesis does not preclude any mode of accumulation of iron oxides. The iron can be that expelled in-situ by the primary minerals during their weathering, or iron transferred vertically or laterally after a dissolution of iron oxides located higher in the profiles or in the toposequence. The only condition is that iron precipitates at the weathering front in order to adsorb radionucleides released by the weathering of primary minerals.

On the other hand, if the transferred iron oxides precipitates in matrices only composed of crystallized secondary minerals, these iron oxides will be "inactive" in consideration of the defect centers in an environment where radionucleides have already been leached. The ferruginous nodules interpretated as the result of iron redistribution, and whose kaolinite phase exhibit a relatively low concentration of defect centers, correspond probably to this particular circumstances. In the same way, this could explain some important variations of the relative concentration of defect centers with regard to the iron oxide content in the other nodules. As a matter of fact, most of the nodules have probably a complex history made of several generations of iron oxides, the last of them being "inactive" in the meaning given previously. A similar interpretation could be applied to kaolinites coming from hydrothermal alteration, radionucleides being concentrated in hydrothermal solutions. That could perhaps explain that some natural kaolinites coming very likely from a such environment present the most intense g=2 signal. As these kaolinites are also the best ordered, this could explain that a direct relationship has been sometimes established in the literature between the intensity of the g=2 signal and the "crystallinity" of the kaolinites (Herbillon *et al.*, 1976; Mestdagh *et al.*, 1980).

### 4. Petrological implications

The A-centers could then carry geological informations. In weathering and soils, such as the laterites studied, it would be able to track out some geochemical conditions prevailing upon the precipitation of different generations of kaolinites, and then to determine their possible origin and/or their affiliations.

The hypothesis of a weathering sequence for kaolinites, from the bottom to the top of the profiles, involves necessarily the transformation of materials presenting a rock texture and partly constituted of large crystallites of well ordered kaolinites in other materials with soil texture and constituted of small platelets of badly ordered kaolinites (Muller, 1987a). Logically these transformations would lead to the same evolution of the concentration of defects centers, as these electronic defects are probably related to lattice defects (ponctual, as vacancies or substituted ions, and more extended defects) which improve the dissolution process. It has been shown in three situations that the defects concentration is not a function of the textural and structural changes, whereas it is in most cases related to the iron oxide content. Then, *the change in the concentration of stable defect centers emphasize better the hypothesis of a differential weathering of the rock*, each zone of the weathering profiles corresponding to different geochemical conditions of weathering, and eventual anomalies of the initial rock on the chemical point of view.

It must be noticed moreover that the changes in the concentration of the substituted  $Mn^{2+}$  in the kaolinites is also in line with this interpretation. This concentration is the highest in the kaolinite of the ferruginous nodules. The kaolinite of the ferruginous nodules with innherited rock texture can present however similar other characteristics (size, order) than the kaolinite of the underlying saprolite (Muller, 1987a; Boudeulle and Muller, 1987). Then, these nodules cannot be considered simply as volumes of the present day kaolinitic saprolite invaded by iron oxides. The highest concentration of  $Mn^{2+}$  in the kaolinite of the nodules seems to be a fingerprint of different geochemical conditions prevailing upon their crystal growth. The differenciation of the nodular zone could be for example linked to partly reducing conditions, in relation with the beating of water table, after which the saprolite would be developped in most oxydizing ones.

### **V. REFERENCES**

- Ames, L.L., McGarrah, J.E., Walker, B.A. and Salter, P.F. (1983a) Uranium and radium sorption on amorphous ferric oxyhydroxide: *Chem. Geol.* 40, 135-148.
- Ames, L.L., McGarrah, J.E. and Walker, B.A. (1983b) Sorption of trace constituents from acqueous solutions onto secondary minerals: *Clays Clay Miner*. 31, 321-334.

- Angel, B.R., Cuttler, A.H., Richard, K.S. and Vincent, W.E.S. (1977) Synthetic kaolinite doped with Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup>: Clays Clay Miner. 25, 381-383.
- Angel, B.R. and Hall, P.L. (1973) Electron spin resonance studies of kaolinite: in Proc. Int. Clay Conf., Madrid, 1972, J.M. Serratosa, ed., Sociedad Espanola de Arcillas, Madrid, 47-60.
- Angel, B.R., Jones, J.P.E. and Hall, P.L. (1974) Electron spin resonance studies of doped synthetic kaolinite. I: Clay Miner. 10, 247-255.
- Angel, B.R. and Vincent, W.E.J. (1978) Electron spin resonance studies of iron oxides associated with the surface of kaolins: *Clays Clay Miner*. 26, 263-272.
- Bates, T.F. (1971) The kaolin minerals: in *The electron-Optical Investigation of Clays*, Gard J.A. ed., The Mineralogical Society, London, 109-157.
- Bonnin, D., Muller, S. and Calas, G. (1982) Le fer dans les kaolins. Etude par spectrométries RPE, Mössbauer, EXAFS: Bull. Minéral. 105, 467-475.
- Borovec, Z. (1981) The adsorption of uranyl species by fine clay: Chem. Geol. 32, 45-58.
- Boulangé, B. (1984) Aluminum concentration in a bauxite derived of granite (Ivory Coast). Relative and absolute accumulations: in *Proc. 5th Int. Congr. I.C.S.O.B.A.*, Zagreb, 109-116.
- Calas, G. (1988) Electron paramagnetic resonance: in *Reviews in Mineralogy* 17, Miner. Soc. Amer. (in preparation).
- Cases, J.M., Lietard, O., Yvon, J. and Delon, J.F. (1982) Etude des propriétés cristallographiques, morphologiques, superficielles de kaolinites désordonnées: *Bull. Miner.* 105, 439-455.
- Che, M., Fraissard, J. and Vedrine, J.C. (1974) Application de la résonance paramagnétique électronique et de la résonance magnétique nucléaire à l'étude des silicates et des argiles: *Bull. Gr. fr. Argiles* 26, 1-53.
- Cuttler, A.H. (1980) The behaviour of a synthetic <sup>57</sup>Fe-doped kaolin. Mössbauer and electron paramagnetic resonance studies: *Clay Miner*. 15, 429-444.
- Cuttler, A.H. (1981) Further studies of a ferrous iron doped synthetic kaolin. Dosimetry of X-ray induced defects: *Clay Miner*. 16, 69-80.
- Elsass, F. and Olivier, D. (1978) Infrared and electron spin resonance studies of clays representative of the sedimentary evolution of the Basin of Autun: *Clay Miner*. 13, 299-308.
- Hall, P.L. (1980) The application of electron spin resonance to studies of clay minerals. Isomorphous substitution and external surface properties: *Clay Miner*. 15, 321-335.
- Hall, P.L., Angel, B.R. and Braven, J. (1974) Electron spin resonance and related studies of lignite and Ball Clay from South Devon, England: *Chem. Geol.* 13, 97-113.

- Herbillon, A., Mestdagh, M.M., Vielvoye, L. and Derouane, E.G. (1976) Iron in kaolinite with special reference to kaolinite from tropical soils: *Clay Miner*. 11, 201-220.
- Hsi, C.K.D. and Langmuir, D. (1985) Adsorption of uranyl onto ferric oxyhydroxides. Application of the surface complexation site-binding model: *Geochim. Cosmochim. Acta* 49, 1931-1941.
- Jones, J.P.E., Angel, B.R. and Hall, P.L. (1974) Electron spin resonance studies of doped synthetic kaolinites: *Clay Miner*. 10, 257-269.
- Keller, W.D. (1979) Methods of kaolin investigation: in Proc. 6th Int. Clay Conf., Oxford, 1978, M.M. Mortland and V.C. Farmer, eds., Development in Sedimentology 27, Elsevier, 581-590.
- Langmuir, D. (1978) Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits: *Geochim. Cosmochim. Acta* 42, 547-569.
- Marfunin, A.S. (1979) Spectroscopy, luminescence and radiation centers in minerals : Springler Verlag, Berlin.
- Meads, R.E. and Malden, P.J. (1975) Electron spin resonance in natural kaolinites containing Fe<sup>3+</sup> and other transition metal ions: *Clay Miner*. 10, 313-345.
- Mestdagh, M.M., Vielvoye, L. and Herbillon, A.J. (1980) Iron in kaolinite. II The relationships between kaolinite cristallinity and iron content: *Clay Miner*. 15, 1-14.
- Muller, J.P. (1987a) Kaolinite paragenesis in a laterite (Cameroon). Vertical petrographic sequences: *Clays Clay Miner*. (submitted).
- Muller, J.P. (1987b) Analyse de la différenciation d'une couverture latéritique de l'Est du Cameroun: in C.R. Sem. Regional sur les Latérites, Douala, Cameroun, 1986, ORSTOM Paris ed. (in press).
- Muller, J.P. and Bocquier, G. (1986) Dissolution of kaolinites and accumulation of iron oxides in lateritic ferruginous nodules. Mineralogical and microstructural transformations: *Geoderma* 37, 113-136.
- Muller, J.P. and Bocquier, G. (1987) Textural and mineralogical relationships between ferruginous nodules and surroundinng clayey matrices in a laterite from Cameroon: in *Proc. Intern. Clay. Conf., Denver, 1985*, L.G Schultz, H. Van Olphen and F.A. Mumpton, eds., The Clay Minerals Society, Bloomington, Indiana, 186-196.
- Muller, J.P. and Boudeulle, M. (1986) Petrology of gibbsite nodules at different scales: in *Abstr. of Papers 1st Int. Symp. on Geochem. of Earth Sci., Granada, Spain*, R. Rodriguez Clemente and P. Fenoll Hach-Ali, eds., National Museum of Natural History, Madrid, 107.
- Pinnavaia, T.J. (1981) Electron spin resonance studies of clay minerals: in Advanced Techniques for Clay Mineral Analysis, J.J. Fripiat, ed., Elsevier, Amsterdam, 139-161.

- Samama, J.C. (1984) Uranium in lateritic terranes: in Surficial Uranium Deposits, Working Group on Uranium Geol., I.A.E.A. ed., Vienne, 53-59.
- Sarazin, G., Ildefonse, P. and Muller, J.P. (1982) Contrôle de la solubilité du fer et de l'aluminium en milieu ferrallitique: Geochim. Cosmochim. Acta 26, 1267-1279.
- Stucki, J.W., Goodman, A. and Schwertmann, U., editors (1985) Iron in soils and clay minerals : NATO Advanced Study Institute, Bad Winsheim, West Germany, July 1-13 (1985) (in press).
- Swindale, L.D. (1975) The cristallography of minerals of the kaolin group: in Soil Components, vol. 2, Inorganic Components, J.E. Gieseking, ed., Springer Verlag, New York, 121-154.

ć,

ीक ्र



.

-

.

## ANNEXE 5

# L'ALTERATION PSEUDOMORPHIQUE

## **DES FELDSPATHS**

Article en préparation

### **PLAN**

### I - INTRODUCTION

### **II - METHODES ET MATERIAUX**

- 1 Méthodes
- 2 Matériaux

#### **III - RESULTATS**

- SULTATS

  Identification des assemblages de silicates d'aluminium provenant de l'altération des feldspaths
  Caractérisation des assemblages minéraux

  a La nature des produits d'altération
  Les assemblages kaolinite haloysite
  Les assemblages kaolinite gels
  Les assemblages kaolinite halloysite gibbsite
  b La distribution des produits d'altération

**V - DISCUSSION** 

.

.

### I. INTRODUCTION

L'analyse pétrographique de profils d'altération latéritique présentée dans l'annexe 1 nous a permis :

(1) de distinguer trois grands ensembles superposés différenciés à partir d'un gneiss (saprolite basale, ensemble nodulaire intermédiaire, ensemble meuble supérieur),

(2) de reconnaître des variations ordonnées des textures, entre ces ensembles ou en leur sein. Ces variations sont particulièrement liées à des changements de morphologie, taille et arrangement des cristallites de kaolinite.

Les résultats analytiques obtenus nous ont alors conduit à envisager trois hypothèses concernant les relations génétiques et historiques entre les phases kaoliniques des principaux matériaux reconnus le long des profils d'altération:

(1) des altérations successives d'une phase kaolinique initiale formée dans la saprolite basale et évoluant jusque dans l'ensemble meuble supérieur;

(2) une altération différentielle de la roche conduisant à la précipitation de phases kaoliniques différentes, et non génétiquement liées entre elles, au fur et à mesure de l'enfoncement du front d'altération ;

(3) une hypothèse mixte envisageant une altération des phases kaoliniques précédentes postérieurement à leur formation initiale.

D'autre part, l'analyse pétrologique de nodules ferrugineux aux échelles ultramicroscopiques ont conduit Muller et Bocquier (1986) à envisager des transformations successives de la phase kaolinique pouvant aboutir localement à une disparition progressive de cette phase. Il en résulterait alors une accumulation "relative" (D'Hoore, 1954) des oxydes de fer, en l'occurence essentiellement de l'hématite dans l'exemple analysé. Cette interprétation repose sur l'observation, aux échelles ultramicroscopiques, de paragénèses ordonnées conduisant de pseudomorphoses des micas par de larges cristallites de kaolinite à des microstructures globulaires constituées d'oxy-hydroxydes de fer.

L'objectif du présent article est d'évaluer, le long des profils d'altération, la stabilité de ces kaolinites, à travers des informations plus précises sur leur état de surface aux échelles microscopiques et leurs relations. Lors des deux analyses mentionnées cidessus, et à la suite de Cantinolle *et al.* (1984), des cycles de dissolution-précipitation de kaolinites ont été envisagés à différentes échelles. Afin de pouvoir mettre en évidence d'éventuelles *figures de dissolution* il s'agit maintenant d'examiner des assemblages cristallins constitués essentiellement de *cristallites de kaolinite non enrobés d'oxy-hydroxydes de fer*, ces derniers empêchant en effet des observations de surface. L'*altération pseudomorphique des feldspaths* offre cette opportunité, particulièrement au niveau des profils amonts de la toposéquence dans lesquels les structures de la roche sont les mieux conservées aussi bien dans la saprolite que dans l'ensemble nodulaire qui sub-affleure (cf. profil A, Annexe 1; Muller, 1987).

### **II. METHODES ET MATERIAUX**

### 1. Méthodes

Une trentaine de feldspaths altérés ont été analysés par diverses méthodes, décrites précédemment : Microscopie optique et microanalyse chimique quantitative sur lames minces, microscopie electronique à balayage (MEB) et microanalyse qualitative sur agrégats (Muller et Bocquier, 1986; Muller, 1987, Annexe 1) ; diffraction des rayons X (DRX) et spectroscopie infra-rouge (IR) sur microprélèvements (Boudeulle et Muller, 1987, Annexe 2) ; résonance paramagnétique électronique (RPE) également sur microprélèvements (Annexe 3). Quelques uns de ces échantillons ont fait l'objet d'une étude en microscopie electronique en transmission (MET).

### 2. Matériaux

Des felspaths altérés ont été observés *in situ* au sein de deux types principaux de matériaux : les saprolites meubles et les nodules ferrugineux à texture plus ou moins héritée du gneiss originel. La localisation et l'analyse pétrographique de ces matériaux ont été présentés dans l'annexe 1 (Muller, 1987).

Les échantillons analysés ont été prélevés dans les saprolites de différents profils des types A ou B ainsi que dans des nodules grossiers à texture héritée du gneiss et situés au sein de l'ensemble nodulaire du profil A. Cet ensemble étant situé à proximité de la surface topographique, des échantillons échelonnés à des profondeurs variant de 13m à 1m ont ainsi été étudiés.

### **III. RESULTATS**

# **1.** Identification des assemblages de silicates d'aluminium provenant de l'alteration des felsdpaths

Dans une première étape (Annexe 1, Muller, 1987) les feldspaths altèrés ont été identifiés par leur morphologie subarrondie, conservée par l'altération, ainsi que par la texture caractéristique de la phase kaolinique qui les pseudomorphose. Cette première étape nous a permis également d'identifier des *kaolinites s.s.*, constituées d'empilement reguliers de plaquettes hexagonales, et des *halloysites* de forme tubulaire, cette distinction basée sur des critères morphologiques étant la plus couramment retenue dans la littérature (Brindley et Souza Santos, 1966; Churchman et Carr, 1975). La mise en évidence au MET, particulièrement par microdiffraction électronique, de quelques reliques nanométriques de feldspaths au sein de la masse kaolinique confirme le diagnostic initial (Boudeulle, comm. pers.).

Cependant, si les assemblages kaoliniques blancs provenant de l'altération des feldspaths peuvent être facilement identifiés et microprélevés dans la saprolite, ils deviennent rares dans l'ensemble nodulaire en raison d'un envahissement progressif de la masse kaolinique par les oxydes de fer (observation dans le profil A, Muller 1987). Cette ferruginisation, qui progresse de la périphérie vers le centre et à partir des vides fissuraux développés au niveau des plans de clivage du feldspath originel (cutanes ferrugineux ;



**FIGURE 1 :** [A] Microscopie optique. Pseudomorphose d'un feldspath de la saprolite par la kaolinite (K) avec imprégnation ferrugineuse (O) à la périphérie et le long des plans de clivage . Q= quartz; M= muscovite. [B] Microscopie optique. Nodules ferrugineux (N) au sein d'une matrice internodulaire meuble (IM). Le nodule millimétrique (NF) est essentiellement constitué d'un feldspath altéré en kaolinite et partiellement imprégné par des oxydes de fer ; Q= quartz; V= vide. [C] M.E.B. Détail d'un feldspath altéré en kaolinite (K) et partiellement ferruginisé (O) le long de vides fissuraux (V). [D] Microscopie optique. Feldspath altéré en kaolinite au sein d'un nodule ferrugineux. K= kaolinite ; O= imprégnation par des oxydes de fer en bordure de fissures ; points noirs et blancs = localisation des microanalyses ponctuelles effectuées le long du transect AB.


FIGURE 2 : Microanalyses ponctuelles réalisées à la microsonde le long du transect AB de la Figure 1D.





Brewer, 1964), est observée dès la partie supérieure de la saprolite (Figure 1A). Sur la Figure 1B un tel feldspath altéré et partiellement ferruginisé constitue l'essentiel d'un nodule millimétrique au coeur de l'ensemble nodulaire. La Figure 1C montre, le long d'une fissure, le remplissage par les oxydes de fer des vides inter et intracristallins de l'assemblage kaolinique.

Des analyses quantitatives ponctuelles réalisées sur lame mince le long d'un transect (transect AB, Figure 1D, pseudomorphose située au sein d'un nodule), permettent de vérifier la composition essentiellement kaolinique du feldspath altéré par rapport à la composition de plus en plus ferrugineuse du cutane rouge qui borde les fissures (Figure 2). On relèvera que la masse kaolinique blanche contient de faibles quantités de fer. Celles-ci varient de 1 à 5% (poids de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sur l'ensemble des analyses quantitatives ponctuelles effectuées.

Des observations en microscopie optique et à fort grandissement montrent que ce fer est notamment présent sous forme de grains micrométriques d'oxy-hydroxydes (<1 $\mu$ m). Des analyses en résonance paramagnétique électronique (Figure 3) indiquent par ailleurs qu'une partie de ce fer est également située dans le réseau des kaolinites (cf. interprétation du spectre dans l'annexe 3). On note également que le rapport Si/Al décroît significativement du bord interne au bord externe de ce cutane. En l'absence de gibbsite cette variation a été attribuée à une substitution en aluminium des oxy-hydroxydes de fer (Muller et Bocquier, 1986, et Annexe 6).

#### 2. Caractérisation des assemblages minéraux

Les analyses effectuées en microscopie optique ou à balayage, à la microsonde électronique, en diffraction des rayons X ou en spectroscopie infra-rouge n'ont pas révélé la présence de gibbsite au sein des altérations pseudomorphiques des feldspaths dans les saprolites de l'amont de la toposéquence.

La Figure 4A montre un échantillon prélevé dans la saprolite du profil E (cf. localisation, Annexe 1; Figure 1), avec un assemblage lâche de cristallites de kaolinite de petite taille ( de 2 à 5  $\mu$ m) distribués de manière quelconque. Ces cristallites sont constitués d'un empilement de plaquettes plus ou moins hexagonales aux bords francs et anguleux. Ces morphologies et ce type d'assemblage très poreux sont le plus fréquemment observés dans les échantillons prélevés à la base des profils (10 à 13m de profondeur). Les analyses en spectroscopie infra-rouge (Figure 6A) montrent qu'il s'agit d'une kaolinite très ordonnée [(DI)<sub>IR</sub>=0.85; Boudeulle et Muller, 1987, Annexe 2].

Bien que l'on enregistre d'importantes variations aux échelles micrométriques (au sein d'un même feldspath altéré, d'un felspath à l'autre au sein d'un même matériau ou ensemble, ou d'un profil à l'autre pour une même profondeur), on observe globalement des changements progressifs du bas vers le haut des profils. Le premier de ces changements concerne la morphologie des cristallites de kaolinite. Ceux-ci tendent à présenter des bords échancrés, des angles plus émoussés et une surface granuleuse (Figure 4B). Les grains correspondant ont un diamètre de 0,2 à 0,8 $\mu$ m. D'autres changements plus importants se manifestent à la partie supérieure de la saprolite ou au sein de l'ensemble nodulaire. En effet, les cristallites de kaolinite peuvent être associés à d'autres phases minérales.



FIGURE 4 : [A] M.E.B. Kaolinites pseudomorphosant un feldspath à la base du profil E. [B] M.E.B. Idem a. Echantillon prélevé au sein de la saprolite du profil A. Noter la surface granuleuse et les bords échancrés des lamelles (flèche). [C] M.E.B. Idem. Les cristallites de kaolinite sont hérissés de quelques cristaux allongés.





FIGURE 5 : [A] M.E.B. Echantillon prélevé à la partie supérieure de la saprolite du profil A. Noter l'aspect granuleux de la surface des cristallites et l'abondance corrélative de cristaux en aiguille. [B] M.E.B. Vue plus générale de l'échantillon précédent. Réseau de vides anastomosés au sein de la masse kaolinique. [C] Diagramme d'analyse qualitative typique des échantillons précédents. [D] M.E.T. Cristallite de kaolinite en accordéon et cristaux d'halloysite en forme de gouttière. [E] M.E.T. Diagramme de microdiffraction électronique d'une halloysite à 7 Å.



**FIGURE 6 :** Spectre infra-rouge de kaolinite dans la région 3500-3800 cm<sup>-1</sup>. [a] kaolinite d'un feldspath altéré prélevé à la base du profil B (type Figure 4A) ; [b] kaolinite d'un feldspath altéré prélevé dans un nodule du profil A (type Figure 5A).

L'analyse effectuée permet de mettre en évidence*trois microsystèmes d'altération*, dans lesquels des phases minérales différentes ont une distribution ordonnée, et une *séquence verticale de différenciation* des produits de ces altérations.

#### a. La nature des produits d'altération

Trois types d'assemblages peuvent être observés:

#### - Les assemblages kaolinite-halloysite

Au sein de la saprolite, et de plus en plus fréquemment vers sa partie supérieure, les cristallites de kaolinite à surface granuleuse apparaissent hérissés de cristaux micrométriques allongés (Figure 4C) présentant parfois une surface craquelée, voire granuleuse.

A la partie supérieure de la saprolite, comme au sein de quelques nodules à texture conservée, on observe localement une extension des phénomènes précédents. La Figure 5A montre par exemple que le développement des granules - tant au point de vue de leur nombre que de leurs dimensions - est tel qu'ils masquent l'arrangement textural des cristallites de kaolinite. Les grains les plus petits sont arrondis et ont un diamètre moyen de  $0,2\mu m$ , les plus gros sont irréguliers et émoussés et paraissent être des agrégats des précédents. Parallèlement les cristaux allongés deviennent plus abondants et prennent nettement un aspect en aiguilles. Une vue générale du même échantillon (Figure 5B) montre par ailleurs un réseau de vides anastomosés, de 1 à  $3\mu m$  de diamètre, dont l'aspect suggère une dissolution in situ de la masse kaolinique. Dans quelques sites micrométriques, isolés au sein de nodules à texture de la roche conservée, le faciès en aiguilles apparaît particulièrement développé.

Les analyses qualitatives de tous ces échantillons, réalisées in situ à la microsonde, confirment dans tous les cas que la composition chimique de ces cristallites est essentiellement celle d'une kaolinite (Figure 5C). Cependant, de faibles quantités de fer sont toujours décelées.

L'analyse en microscopie électronique par transmission, effectuée sur des poudres dispersées, précise la forme en gouttière des cristaux allongés observés au MEB (Figure 5D). Il s'agit d'une morphologie typique de certaines halloysites (Bates *et al.*, 1950; Brindley et Sousa Santos, 1966; Tazaki, 1981). Par ailleurs, différents intermédiaires entre des particules héxagonales et des tubes allongés sont observés (particules "froissées" ou partiellement enroulées). La microdiffraction (Figure 5E) confirme ce diagnostic et établit qu'il s'agit d'une métahalloysite (dans le sens de Brindley et Sousa Santos, 1966) avec d (001) =7.2 Å.

Enfin une analyse en spectroscopie infra-rouge d'assemblages tels que ceux présentés à la Figure 4d met en évidence un désordre structural important (Figure 6B;  $(DI)_{IR}$ = 1.15; Boudeulle et Muller, 1987, Annexe 2).

Au niveau de nodules à texture de roche conservée et au sein des assemblages précédents de cristallites de kaolinite s.s. et d'halloysite des microcristallites de kaolinite sont observés dans des microvides (Figure 7A). Automorphes, ces cristallites sont légèrement courbes et ont des dimensions variant de 2 à 8  $\mu$ m de long. Une vue de détail (Figure 7B) montre qu'ils ne présentent pas une surface granuleuse comme celle des autres cristallites constituant la masse kaolinique et qu'ils ne sont pas hérissés de cristaux d'halloysite. Des microcristallites semblables ont été également observés au niveau de quelques microfissures transverses. La Figure 7C montre qu'ils présentent alors des



FIGURE 7 : [A] M.E.B. Cristallisations de kaolinite dans un vide micrométrique au sein de l'assemblage kaolinite-halloysite. [B] M.E.B. Détail de la figure 7A. [C] M.E.B. Cristallisations de kaolinite dans un vide fissural transminéral. [D] M.E.B. Vide (V) développé au niveau d'un joint de grain séparant un quartz (Q) d'un feldspath kaolinisé (KF) et imprégné d'oxydes de fer à sa périphérie. Noter l'absence de cristallites de kaolinite dans ce vide.

dimensions légèrement supérieures à celles des cristallites constituant la masse kaolinique blanche. Il est à noter que de telles cristallisations, associées à des vides, n'ont été observées qu'au sein de la masse kaolinique blanche issue de l'altération des feldspaths. Aucun vermicule de kaolinite n'a été noté dans les vides de plus grandes dimensions tels que ceux résultant de la dissolution des minéraux de la roche à partir des joints intergrains (Figure 7D).

#### - Les assemblages kaolinite-gels

Dans deux échantillons prélevés l'un dans un nodule à texture de la roche conservée du profil A, l'autre à la partie supérieure de la saprolite du profil G (cf. localisation de ces deux profils, Muller, 1987 ; Annexe 1, Figure 1), des gels continus, se retractant et craquelant sous l'effet du faisceau électronique, ont été observés en association avec des cristallites de kaolinite. Dans les deux sites correspondants, ou à leur voisinage, l'halloysite est absente (Figure 8A). Sur une vue de détail (Figure 8B) des protubérances en forme de grappe apparaissent sur un cristallite de kaolinite dont la surface présente par ailleurs un aspect floconneux. Une observation détaillée met en évidence une surface en pelottes d'aiguilles trés fines disposées radialement. Une autre vue de détail (Figure 8C) montre nettement le remplissage des espaces intercristallins par un gel qui est en relation avec les produits floconneux recouvrant les cristallites voisins. Tous ces produits ont essentiellement une composition de kaolinite comme l'indiquent les analyses qualitatives effectuées in situ (Figure 8D). Du fer en faible quantité est cependant associé à l'aluminium et la silice. Seules quelques analyses ponctuelles effectuées sur certains gels du profil G (Figures 9C et 9D) mettent en évidence la présence de fer et de titane en quantité non négligeable et variables (Figure 9A).

#### - Les assemblages kaolinite-hallovsite-gibbsite

Des cristallisations de gibbsite sont observées localement au sein de quelques feldspaths altérés et partiellement ferruginisés inclus dans des nodules situés à faible profondeur dans des profils du type A. L'assemblage kaolinique blanc est du même type que celui décrit aux figures 5A et 5B. Cette gibbsite ne s'accumule que dans le réseau de vides fissuraux bordés par les accumulations ferrugineuses précédemment décrites (Figures 11A et 11C). Une vue de détail (Figure 11B) met en évidence des cristaux automorphes entre les bords mamelonnés et ferrugineux d'une fissure. On note qu'au niveau de la lame mince correspondant à la Figure 11A la gibbsite est absente des autres nodules, totalement ferrugineux, et des matrices meubles qui emballent tous ces nodules.

La présence de cette gibbsite est confirmée par des microanalyses ponctuelles réalisées in situ à la microsonde comme par des analyses en spectrométrie infra-rouge réalisées sur des microprélèvements. Sur la Figure 12 on observe en effet les quatre bandes de vibration des OH (3526, 3458, 3396, 3377 cm<sup>-1</sup>) caractéristiques de la gibbsite (Hsu, 1977) voisinant les quatre bandes de vibration caractérisant la kaolinite (Farmer, 1964).

## b. La distribution des produits d'altération

Trois microsystèmes d'altération ont donc été observés. Les différentes phases minérales identifiées présentent toujours une *distribution ordonnée* au sein de ces microsystèmes.

L'association la plus fréquente est celle de cristallites de kaolinite et de cristaux d'halloysite. Ces cristaux hérissent une surface toujours granuleuse des cristallites de



**FIGURE 8 : [A]** M.E.B. Vue d'ensemble d'un assemblage kaolinite-gels dans un nodule du profil A. **[B]** M.E.B. Vue de détail de (A) (cadre de droite). Protubérances en forme de grappes (P) sur la surface d'aspect floconneux d'un cristallite de kaolinite (K). **[C]** M.E.B. Autre vue de détail de (A) (cadre de gauche). Gel continu (ge) entre les cristallites de kaolinite. **[D]** Diagramme de microanalyse qualitative typique des gels ou des protubérances. Echantillon prélevé dans un nodule du profil A.

,÷și



**FIGURE 9 : [A]** M.E.B. Gel (ge) envahissant les fissures d'un quartz altèré (Q). **[B]** M.E.B. Gel (ge) pénétrant les vides interlamellaires d'un cristallite de kaolinite (K) issu de l'altération d'un mica. **[C]** MEB. Gel (ge) pénétrant les vides intercristallins de rosettes d'hématite (He). **[D]** Diagramme de microanalyse qualitative correspondant aux gels des figures 9B et 9C.



FIGURE 10 : [A] M.E.B. Gel (ge) tapissant les bordures d'un vide micrométrique. [B] M.E.B. Détail de la Figure 10A (cadre). Gel (ge) recouvrant un monocristal de gibbsite.





**FIGURE 11 :** [A] Microscopie optique. Feldspath kaolinisé (KF) au sein d'un nodule du profil A. Gibbsite (Gi) emplissant les fissures bordées d'oxydes de fer (O). Vue d'ensemble. [B] M.E.B. Vue de détail. Gi= gibbsite ; O= oxydes de fer; K= kaolinite. [C] M.E.B. Filonnet de gibbsite (Gi) cristallisée dans une fissure bordée d'oxydes de fer (O) et traversant un feldspath entièrement kaolinisé (K).



FIGURE 12 : Spectre infrarouge dans la région 3200-3800cm<sup>-1</sup> d'un feldspath kaolinisé contenant de la gibbsite.

kaolinite ou emplissent des vides intercristallins. Certains cristaux apparaissent même comme des excroissances fibreuses développées à partir des grains. D'autres cristallites automorphes et vermiformes de kaolinite peuvent cristalliser de manière ultime dans des microvides fissuraux situés au sein de l'assemblage précédent. De faibles quantités de fer sont associées à la phase kaolinique sous forme de grains d'oxy-hydroxydes et en substitution dans le réseau des kaolinites.

Dans les rares cas où des gels ont été observés, ils occupent des vides constitués par un assemblage de cristallites de kaolinite. Susceptibles de tranferts, ces gels peuvent constituer un dépôt ultime recouvrant toutes les phases minérales cristallisées. Ils peuvent ainsi envahir des vides de dissolution d'un quartz voisin de la zone présentée à la Figure 8A (Figure 9B), ou des vides interlamellaires d'une kaolinite provenant de l'altération d'un mica (Figure 9C) ou encore des espaces entre des cristaux d'hématite agencés en rosettes (Figure 9D). Enfin sur la Figure 10A un gel tapisse les bords d'un vide tubulaire de 10µm de largeur et recouvre toutes les phases cristallisées y compris les cristaux prismatiques de gibbsite (détail Figure 10B). Ces gels contiennent, sous une forme indéterminée, des quantités variables de fer.

Un cas également moins fréquent associe la gibbsite aux assemblages kaolinitehalloysite précédents. Mais cette gibbsite ne cristallise que dans une réseau de vides transminéraux. Dans ce cas, on note qu'une accumulation d'oxydes de fer en bordure de fissures sépare les cristaux de gibbsite de l'assemblage kaolinite-halloysite.

#### c. La succession verticale des paragénèses

En dépit d'une importante hétérogénéité aux échelles micrométriques, un gradient vertical de différenciation des produits issus de l'altération des feldspaths est globalement observé à l'échelle des profils (Figure 11) : A leur base les pseudomorphoses sont essentiellement constituées de cristallites de kaolinite s.s.; les cristaux d'halloysite et les cristallites de kaolinite à surface granuleuse deviennent de plus en plus fréquents vers le haut de la saprolite; les gels et la gibbsite ne sont observés que dans des matériaux proches de la surface (partie supérieure des saprolites des profils du type A ou nodules à texture de la roche conservée).

## V. DISCUSSION

Une analyse détaillée, à l'échelle du micron, des produits résultants de l'altération pseudomorphique de feldspaths situés à divers niveaux de profils latéritiques, a donc permis la mise en évidence de plusieurs particularités concernant tant la *nature* que la *distribution* de ces produits. La plupart des faits répertoriés n'avaient pas été notés lors d'une précédente analyse de matériaux kaolinique et ferrugineux effectuée aux mêmes échelles (Muller et Bocquier 1986). Par ailleurs certaines caractéristiques de la phase kaolinique paraissent originales eu égard aux données rapportées dans la littérature.

La présence et l'association de kaolinite, halloysite et gibbsite ont été souvent remarquées lors des altérations pseudomorphiques de feldspaths. On doit cependant noter que dans la littérature l'halloysite est plus fréquemment signalée à la base des profils d'altération qu'à leur partie supérieure (Parham, 1969; Eswaran et Bin, 1978; Keller, 1978; Hughes, 1980; Calvert *et al.*, 1980; Boulangé, 1984) et que la gibbsite est surtout notée dans les saprolites des régions tropicales (Parham, 1969; Eswaran et De



FIGURE 13 : Représentation schématique du profil A (cf. légende Annexe 1, Figure 1) et de la distribution verticale des paragénèses. (a) Cristallites de kaolinite constitués d'un empilement régulier de plaquettes hexagonales. (b) Cristallites de kaolinite aux faces granuleuses. (c) Assemblage kaolinite-halloysite. (d) Assemblage kaolinite-gels. (e) Assemblage kaolinite-gibbsite.

Conninck,1971; Eswaran et Bin, 1978; Keller,1978; Keller et Haenni, 1978; Gilkes et Sudhiprakaran,1979; Gilkes et al., 1980; Anand et al., 1985)

Outre ces phases cristallisées, deux autres phases d'aspect amorphe aux échelles des analyses pratiquées, et à composition de kaolinite, ont été observées dans cette étude. L'une consiste en des grains de 0,2 à 0,8 µm de diamètre à la surface de cristallites de kaolinite. L'autre forme des gels emplissant des vides intercristallins. La littérature fournit plusieurs exemples d'aluminosilicates d'apparence non cristalline observés dans des stades précoces d'altération des feldspaths et associés aux fragments résiduels de ces minéraux. Ils se présentent alors soit sous forme de grains sphériques (Eswaran et Bin, 1978; Tazaki, 1979; Calvert *et al.* 1980; Anand *et al.*, 1985) soit sous forme de gels (Delvigne et Martin, 1970). Par contre, et à notre connaissance, de tels produits n'ont pas été signalés à la surface ou entre des cristallites de kaolinite résultant d'une altération totale de feldspaths.

La distribution ordonnée des phases minérales pseudomorphosant les feldspaths pourrait être interprétée comme une séquence verticale d'altération différentielle de ces feldspaths. Les changements de nature des produits d'altération correspondraient alors à des changements des conditions géochimiques présidant à ces altérations lors de l'enfoncement du front d'altération. Une telle hypothèse est suggérée par exemple par Eswaran et Bin (1978), Keller (1978) et Anand *et al.* (1985).

La distribution ordonnée de ces phases à l'échelle des microsystèmes témoigne par contre en faveur d'une séquence de transformation in situ et différentielle des kaolinites et de l'existence de cycles de dégradation et d'agradation des minéraux dans le sens de Fleurence et Nicolas (1964) ou Millot et al. (1965).

L'aspect granuleux de la surface des kaolinites, de plus en plus marqué du bas vers le haut des profils, paraît correspondre à une dégradation limitée à la surface des particules. Ces grains ont une morphologie et des dimensions semblables aux sphérules observés au M.E.B. par Askenasy *et al.* (1973) et Sudo et Yotsumoto (1977) et identifiés au M.E.T. comme étant des halloysites sphéroïdales, celles ci pouvant éventuellement être associées à des produits "amorphes" (Sudo et Takahashi,1956 ; Tazaki, 1979). C'est à partir de ces grains que pourrait se développer l'halloysite tubulaire comme le suggèrent certaines observations faites au M.E.B. Un tel développement de cristaux à partir de sphérules a déja été établi par Sudo et Takahashi (1956), Dixon et Mc Kee (1974), Nagasawa et Miyazaki (1975) et Sudo et Yotsumoto (1977).

Une séquence semblable de transformations conduisant des kaolinites aux halloysites a été envisagée par Hughes (1980) pour des altérations météoriques, sur la base d'observations de profils en plusieurs sites, mais également par Loughnan et Roberts (1981) pour des températures élevées. Il faut signaler par ailleurs qu'une transformation expérimentale de kaolinite en halloysite a été réalisée par Oberlin et Tchoubar (1957), mais qu'elle a nécessité une température de l'ordre de 80°C. Il reste donc à définir les conditions de cette transformation en milieu latéritique.

Les observations effectuées au MEB n'ont pas permis d'observer des figures pouvant être interprétées comme résultant d'une déstabilisation des halloysites. Les halloysites étant généralement considérées comme instables au cours du temps, on peut envisager à la suite de Parham (1969), La Iglesia et Galan (1975), Keller (1978) et Calvert *et al.* (1980) qu'une ultime génération de cristallites de kaolinite puisse cristalliser à partir de leurs produits de dissolution. Tazaki (1981) considère par ailleurs que la formation d'halloysite tubulaire requiert l'existence d'un milieu pauvre ou appauvri en fer. Enfin la morphologie des cristallites de kaolinite de deuxième génération est typique de kaolinites bien ordonnées, comme le confirment des analyses effectuées en spectrométrie IR ou DRX sur des échantillons semblables mais de différentes origines (inédit). Ainsi des cycles de dégradation-agradation de kaolinites légèrement ferrifères issues de l'altération pseudomorphique des feldspaths, conduiraient à la cristallisation de kaolinites de moins en moins ferrifères et de plus en plus ordonnées, comme le suggèrent Bromblet et Bocquier (1986) à propos d'altérations de grés.

Une seconde voie conduirait à la formation de **gels** conservant la composition de la kaolinite originelle. Cette forme d'altération de la kaolinite doit être considérée comme h plus récente puisque ces gels, formés in situ et/ou résultant de transferts, peuvent recouvrir toutes les phases cristallines reconnues.

La troisième voie conduirait à la formation de **gibbsite** à partir des assemblages kaolinite - halloysite. Cette gibbsite cristallise dans des vides fissuraux transminéraux. Cette voie implique donc, au contraire de la voie précédente, un transfert micrométrique de l'aluminium et un lessivage d'une partie de la silice dans un microsystème d'altération qui doit être considéré cette fois à l'échelle du felspath altéré. En d'autres termes, et à la différence des deux voies précédentes, on n'observe pas de relations directes entre la gibbsite et l'assemblage kaolinite -halloysite. Une telle séquence paragénétique a cependant été très fréquemment invoquée dans la littérature (Bates, 1960 ; Lafond, 1965 ; Uehara *et al.*, 1966 ; Sieffermann *et al.*, 1968 ; Gardner, 1970, Torrent et Benayas, 1977 ; Eswaran et Bin, 1978 ; Gilkes *et al.*, 1980). Enfin, les mécanismes de mise en place de cette séquence paraissent indépendants de l'accumulation ferrugineuse qui borde les fissures.

En résumé l'analyse des feldspaths altérés nous conduit à envisager: (1) une dissolution partielle (de surface) des kaolinites issues de cette altération, (2) une évolution des produits de cette dissolution suivant trois séquences paragénétiques (Figure 11) aboutissant soit à la précipitation de nouvelles kaolinites, soit à la formation de gels à composition de kaolinite, soit à celle de gibbsite. A l'exception des sites contenant de la gibbsite, cette dissolution s'opère dans des microsystèmes pratiquement dépourvus d'oxy-hydroxydes de fer, donc dans des conditions différentes de celles envisagées par Ambrosi *et al.* (1986), lesquels impliquent une relation entre la dissolution des kaolinites et la précipitation d'hématite. Enfin, lorsque cristallisent de nouvelles générations de kaolinites celles-ci sont très probablement très ordonnées et peu substituées en fer. Cela signifie une autre séquence paragénétique que celle décrite par Cantinolle *et al.* (1984) ou Muller et Bocquier (1986).

#### **VI. REFERENCES**

- Ambrosi, J.P., Nahon, D. et Herbillon, A. (1986) The epigenic replacement of kaolinite by hematite in laterite. Petrographic evidence and the mechanisms involved: *Geoderma* 37, 283-294.
- Anand, R.R., Gilkes, R.J., Armitage, T.M. et Hillyer, J.W. (1985) Feldspar weathering in lateritic saprolite: *Clays Clay Miner*. 33, 31-43.

Askenasy, P.E., Dixon, J.B. et Mc. Kee, T.R. (1973) Spheroidal halloysite in a Guatemalian soil: Soil. Sci. Soc. Amer. Proc. 37, 799-803.

- Bates, T.F. (1960) Halloysite and gibbsite formation in Hawaï: Clays Clay Miner. 8, 315-328.
- Bates, T.F., Hildebrand, F.A. et Swineford, A. (1950) Morphology and structure of endellite and halloysite : Amer. Miner. 35, 463-484.
- Boulangé, B. (1984) Les formations bauxitiques latéritiques de Côte d'Ivoire. Les faciès, leur transformation, leur distribution et l'évolution du modelé : Travaux et Documents 175, ORSTOM ed., Paris, 363pp.
- Brindley, G.W. et Souza Santos, P. de (1967) New varieties of kaolinite-group minerals and the problem of finding a suitable nomenclature: *Proc. Intern. Clay Conf., Jerusalem, 1966, Israel Program for Scientific Translation, Jerusalem, 1, 3-9.*
- Bromblet, P. et Bocquier, G. (1986) Données pétrologiques concernant l'altération des grés des temples de Karnak (Egypte): In *Proc. Vth Int. Congr. on Deterioration and Conservation of Stone, Lausanne*, Suisse, Presses Polytechniques Romanes, ed., Lausanne, I, 361-370.
- Boudeulle, M., and Muller, J.P. (1987) Kaolinite paragenesis in a laterite (Cameroon) II. Structural order-disorder : *CLays Clay Miner*. (soumis).
- Brewer, R. (1964) Fabric and Mineral Analysis of Soils : J. Wiley and Sons, New-York, 470pp.
- Calvert, C.S., Buol, S.W. et Weed, S.B. (1980) Mineralogical characteristics and transformations of a vertical rock saprolite soil sequence in the North Carolina Piedmont. II Feldspar alteration products. Their transformation through the profile: Soil. Sc. Soc. Amer. J. 44, 1104-1112.
- Cantinolle, P., Didier, P., Meunier, J.D., Parron, C., Guendon, J.L., Bocquier, G. et Nahon, D. (1984) Kaolinites ferrifères et oxydes de fer et d'alumine dans les bauxites des Canonnettes (S.E. de la France): *Clay Miner*. 19, 125-135.
- Churchman, G.J. et Carr, R.M. (1975) The definition and nomenclature of halloysite: Clays Clay Miner. 23, 382-388.
- Delvigne, J. et Martin, H. (1970) Analyse à la microsonde électronique de l'altération d'un plagioclase en kaolinite par l'intermédiaire d'une phase amorphe: *Cah. ORSTOM Géol.* 2, 259-295.
- Dixon, J.B. et Mc Kee, T.R. (1974) Internal and external morphology of tubular and speroïdal halloysite particles: *Clays and Clay Minerals* 22, 127-137.
- Eswaran, H. et Bin, W.C. (1978) A study of deep weathering profile on granite in peninsular Malaysia. III Altération of feldspars: Soil. Sci. Soc. Amer. J. 42, 154-157.
- Eswaran, H. et De Conninck, F. (1971) Clay mineral formation and transformation in basaltic soils in tropical environments : *Pedologie* 21, 181-210.
- Farmer, V.C. (1964) Infrared absorption of OH groups in kaolinite: Science, 145,1189-1190.

- Fleurence, A. et Nicolas, J. (1964) Observations sur la notion d'ordre et de désordre de certains minéraux du groupe de la kaolinite: *Bull. Gr. fr. Argiles* 14, 149-162.
- Gardner, L.R. (1970) A chemical model for the origin of gibbsite from kaolinite: Amer. Miner. 55, 1380-1389.
- Gilkes, J. et Suddhiprakaran, A. (1981) Mineralogical and chemical aspects of laterisation in southwestern Australia: in *Proc. Intern. Seminar on Laterization Processes, Trivandrum, India*, 1979, V.S. Krishnaswamy, ed., A.A. Balkema, Rotterdam, 34-44.
- Gilkes, R.J., Sudhiprakaran, A.L. et Armitage, T.M. (1980) Scanning electron microscope morphology of deeply weathered granite: *Clays Clay Miner*. 28, 29-34.
- Hoore, J. d' (1954) L'accumulation des sesquioxydes libres dans les sols tropicaux: INEAC Publ. Sci., Bruxelles, 62, 132pp.
- Hsu, P.H. (1977) Aluminium hydroxides and oxi-hydroxides: *Minerals in Soil Environments*, J.B. Dixon and S.B. Weed, eds., Soil Sci. Soc. Amer., Madison, 99-143.
- Hughes, J.C.(1980) Cristallinity of kaolin minerals and their weathering sequence in some soils from Nigeria, Brazil and Colombia: Geoderma 24, 317-326.
- Keller, W.D.(1978) Kaolinization of feldspar as displayed in scanning electron micrographs: Geology 6, 184-188.
- Keller, W.D. et Haenni, R.P. (1978) Effects of microsized mixtures of kaolin minerals on properties of kaolinites: *Clays Clay Miner*. 26, 384-396.
- Lafond, R. (1965) Cycle cristallographique des kaolinites au cours des phénomènes superficiels en zone intertropicale: C.R. Acad. Sci. Paris 260, 5320-5322.
- La Iglesia, A. et Galan, E. (1975) Halloysite-kaolinite transformation at room temperature: Clays Clay Miner. 23, 109-114.
- Lougham, E.C. et Roberts, F.I. (1981) The natural conversion of ordered kaolinite to halloysite (10 Å) at Burning Mountain, near Wingen, New South Wales : Amer. Miner. 66, 997-1005.
- Millot, G., Lucas, J. et Paquet, H. (1965) Evolution geochimique par dégradation et agradation des minéraux argileux dans l'hydrosphère: *Geologische Rundschau*, Bd 55, F. Enke ed., Stuttgart, 1-20.
- Muller, J.P. (1987) Kaolinite paragenesis in a laterite (Cameroon). I Vertical petrographic sequences: *Clays Clay Miner*. (soumis).
- Muller, J.P. et Bocquier, G. (1986) Dissolution of kaolinites and accumulation of iron oxides in lateritic ferruginous nodules. Mineralogical and microstructural transformations: *Geoderma* 37, 113-136.
- Nagasawa, K. et Miyazaki, S. (1975) Mineralogical poperties of halloysite as related to its genesis: In *Proc. Intern. Clay Conf., Mexico City*, 1975, S.W. Bailey, ed., Appled Publishing, Wilmette, Illinois, 257-265.

- Oberlin, A. et Tchoubar, C. (1957) Etude en microscopie électronique de l'altération des cristaux de kaolinite: C. R. Acad. Sci. Paris 244, 1524-1526.
- Parham, W.E. (1969) Formation of halloysite from feldspar. Low temperature, artificial weathering versus natural weathering: *Clays Clay Miner*. 17, 13-22.
- Sieffermann, G., Besnus, Y. et Millot, G. (1968) Evolution et dégradation des phyllites dans les vieux sols ferrallitiques sur basaltes du Centre-Cameroun: Science du Sol 2, 105-117.
- Sudo, T. and Takahashi, H. (1956) Shapes of halloysite particles in Japonese clays: Clays and Clay Miner. 4, 67-79.
- Sudo, T. et Yotsumoto, H. (1977) The formation of halloysite tubes from spheritic halloysite: *Clays Clay Miner*. 25, 155-159.
- Tazaki, K. (1979) Micromorphology of halloysite produced by weathering of plagioclase in volcanic ash: In *Proc.VIth Intern.Clay Conf., Oxford 1978*, Mortland M.M. and V.C. Farmer ed., Developments in Sedimentology 27, Elsevier, 415-422.
- Tazaki, K. (1982) Analytical electron microscopic studies of halloysite formation processes. Morphology and composition of halloysite: In Proc. VII th Intern. Clay Conf., Bologne and Pavie, 1981, Developments in Sedimentology 35,H. Van Olphen and F. VEniale, eds., Elsevier, Amsterdam, 573-584.
- Torrent, J. et Benayas, J. (1977) Origin of gibbsite in a weathering profile from granite in West-Central Spain: Geoderma 19, 37-49.

Uehara, G., Ikawa, H. et Sherman, G.D. (1966) Desilication of halloysite and its relation to gibbsite formation: *Pacific Sci.* 20, 119-124.

# ANNEXE 6

# LES PARAGENESES

•

,

# A OXY-HYDROXYDES DE FER

-

• , · · · · .

# PLAN

## I - INTRODUCTION

## **II - METHODES**

#### III - CARACTERES GENERAUX DES OXY-HYDROXYDES DE FER A L'ECHELLE DES PROFILS

- 1 Caractères macroscopiques
- 2 Caractères chimiques globaux
- 3 Nature des composés ferrugineux
  - a Analyse en diffraction des rayons X
  - b Analyse par extractions chimiques
  - c Analyse thermique différentielle
- 4 Substitutions en aluminium des oxy-hydroxydes de fer
  - a Les goethites alumineuses
  - b Les hématites alumineuses
- 5 Résumé

#### IV - LES OXY-HYDROXYDES DE FER DE LA SAPROLITE

- 1 Les oxy-hydroxydes de fer associés aux altérations pseudomorphiques des biotites
- 2 Les oxy-hydroxydes de fer associés à l'altération pseudomorphique des grenats
- 3 Les transferts intercristallins
- 4 Résumé

#### V - LES OXY-HYDROXYDES DE FER DES NODULES FERRUGINEUX A CARACTERES TEXTURAUX HERITES DU GNEISS

- 1 Les oxy-hydroxydes de fer associés aux phyllosilicates
- 2 Les oxy-hydroxydes de fer associés aux quartz
- 3 Les oxy-hydroxydes de fer pseudomorphosant les grenats
- 4 Les oxy-hydroxydes de fer associés aux feldspaths kaolinisés
- 5 Les relations de distribution entre l'hématite et la goethite associées aux assemblages microcristallins de kaolinite
  - a Les transitions entre les matrices à hématite et les matrices à goethite au sein des nodules
  - b Les transitions entre les matrices nodulaires à hématite
    - et les matrices internodulaires à goethite
- 6 Résumé

#### VI - LES OXY-HYDROXYDES DE FER DES NODULES FERRUGINEUX A TEXTURE DE SOL

- 1 Les domaines orientés
- 2 Les cortex goethitiques
  - a Les cortex associés à des vides intranodulaires
  - b Les cortex périnodulaires
- 3 Résumé

#### VII - LES OXY-HYDROXYDES DE FER DES MATERIAUX NON INDURES A TEXTURE DE SOL

- 1 Les transitions matrices rouges isotropes matrices jaunes isotropes
  - a A la base de l'ensemble meuble
  - b A la base de l'ensemble nodulaire

- 2 Les transitions matrices rouges isotropes matrices jaunes anisotropes
  - a Les domaines orientés au sein des matrices rouges
  - b Les domaines orientés associés à des vides
  - c Les domaines orientés associés à des micronodules
- 3 Les accumulmations ferrugineuses à la limite des matériaux non indurés rouges et jaunes
- 4 Résumé

### **VIII - DISCUSSION**

- 1 La nature des oxy-hydroxydes de fer
- 2 Les relations entre l'hématite et la goethite à diverses échelles et la stabilité relative de ces deux minéraux

  - a L'hypothèse de la "transformation" de la goethite en hématite b L'hypothèse de la "transformation" de l'hématite en goethite
  - c L'hypothèse d'une absence de relations génétiques entre la goethite et l'hématite
- 3 Les autres transformations minérales au sein de la phase ferrugineuse
  - a La cristallisation d'hématite ou de goethite à partir de produits "amorphes"
  - b La transformation des goethites alumineuses en goethite
- 4 Les mobilisatuions de fer
  - a Les données de la littérature
  - b Les accumulations absolues de fer après transfert
  - c Les conditions de la mobilisation et de l'accumulation du fer
- 5 La genèse des domaines orientés jaunes au sein des matériaux non indurés rouges

#### **IX - CONCLUSIONS**

- 1 Les relations entre les goethites et les hématites
- 2 Les trois modes successifs d'accumulation des oxy-hydroxydes de fer

# I. INTRODUCTION

Les oxy-hydroxydes de fer sont des minéraux ubiquistes dans les altérations et les sols. La *goethite* et l'*hématite* sont les formes cristallisées les plus fréquentes et les plus abondantes (McKenzie et al., 1971; Schwertmann et Taylor, 1977). La majorité des latérites sont des accumulations résiduelles de ces deux oxy-hydroxydes, associés à de la kaolinite et, dans certaines formations latéritiques, à des oxy-hydroxydes d'aluminium (cf. bibliographie dans Bocquier et al., 1984).

La littérature est trés riche en données relatives à la *distribution* et à la *quantification* de la goethite et de l'hématite dans des profils d'altération isolés ou organisés en toposéquences. Ces données résultent le plus généralement d'*analyses minéralogiques globales* (essentiellement obtenues par DRX), accompagnées parfois, et depuis une quinzaine d'années, d'analyses pétrographiques en microscopie optique et plus rarement au MEB.

C'est le plus souvent des seuls modes de *distribution* de ces oxy-hydroxydes de fer qu'ont été déduits: (1) les *mécanismes* conduisant à l'accumulation ("relative" et "absolue" ; D'Hoore, 1954) de ces minéraux (ou à leur disparition), (2) leurs *relations génétiques* mutuelles ou celles qu'ils présentent avec les autres constituants minéraux (notamment la kaolinite), ainsi que (3) les *relations entre les matériaux* contenant peu de l'un et/ou l'autre de ces minéraux et ceux qui en contiennent en grande quantité ("nodules", "cuirasses", "plinthite", "argile tachetée"...).

Nous nous proposons (1) de *caractériser* les oxy-hydroxydes de fer présents dans les différents matériaux des profils d'altération étudiés (cf. Annexe 1) (nature, cristallinité, substitution isomorphique du fer par l'aluminium) et d'examiner leurs *habitus* (ou la morphologie d'assemblages polycristallins), dans quelques cas où cela sera possible aux échelles accessibles au MEB; (2) de définir leur *distribution relative* à diverses échelles; (3) d'analyser leurs *relations* mutuelles. L'objectif est de tenter d'acquérir des données permettant de discuter des *conditions de crisatllisation* de ces minéraux, de leur *stabilité*, ainsi que des *relations génétiques et chronologiques* entre des matériaux contenant la goethite et de l'hématite, mais en quantités et dans des états cristallins variables.

Rappelons que cette étude a été précédée de deux analyses axées sur les relations de distribution entre les oxy-hydroxydes de fer et la kaolinite aux échelles des matériaux et des assemblages minéraux (Muller et Bocquier, 1986 ; Muller et Bocquier, 1987). Enfin, et compte tenu de la trés faible dimension des cristaux de goethite et d'hématite dans les latérites, il n'a pas été possible, à quelques exceptions près et à l'instar de la kaolinite (Annexe 1) ou de la gibbsite (Annexe 11), d'entreprendre au MEB une étude systématique des habitus cristallins et des relations entre phases minérales à l'échelle des cristaux (ou cristallites). Cette recherche a donc été poursuivie, aux échelles nanométriques, par des investigations au microscope électronique en transmission (MET ; imagerie et microdiffraction; Boudeulle et Muller, 1987, Annexe 10).

## **II. METHODES**

Cette étude s'appuie d'abord sur l'<u>analyse microscopique d'échantillons non</u> <u>perturbés</u> : analyse de la nature et de l'organisation des constituants minéraux en microscopie optique et microanalyses ponctuelles à la microsonde (Camebax équipée d'un analyseur EDS ORTEC) ; étude de la morphologie des cristallites et assemblages cristallins et des relations de distribution des constituants par exploration d'agrégats naturels au microscope électronique à balayage (MEB ; JEOL JSM 20 ; 20kV) et analyses qualitatives en EDS.

Cette analyse est complétée de <u>caractérisations sur phases séparées et broyées</u>: diffraction des rayons X (DRX), analyse thermo-différentielle (ATD), analyses totales par attaque triacide, extractions chimiques différentielles.

Les analyses en **DRX** ont été effectuées avec un diffractomètre Philips PW1730 à goniomètre vertical équipé d'une anticathode de cobalt et un diffractomètre Philips PW 1729 à goniomètre vertical équipé d'une anticathode de cuivre, d'un scintillateur et d'un monochromateur arrière. Les conditions opératoires pour une acquisition en conditions standard ont été les suivantes: 35-40 kV, 30- 40 mA, fentes 1°-0.1'-1°, vitesse du goniomètre 1°  $2\theta/mn$ .

Une première estimation du degré de substitution en aluminium de la goethite a été réalisée à partir des déplacements de la raie 111 en appliquant la loi de Vegard (1921).

Des mesures plus précises ont été réalisées après dissolution de la kaolinite (et de la gibbsite) selon la procédure Kampf et Schwertmann (1982).

- Pour la *goethite* : Détermination de d(111) et d(110) par des mesures pas à pas (pas de  $0.025^{\circ} 2\theta/mn$ ), puis utilisation des formules établies par Schulze (1984):

paramètre c =  $[(1/d(111)^2 - (1/d(110)^2)^{-1/2}]$ substitution en mole % AlOOH = 1730 - 572 c

- Pour l'*hématite* : Diffractogrammes acquis avec une vitesse du goniomètre de  $0.6^{\circ}$  20/mn, puis détermination et affinement des paramètres de maille (sur une base de 8 à 13 raies suivant les échantillons) en utilisant le programme LCR2 (William, 1964), et enfin calcul des taux de substitution en appliquant la formule établie par Périnet et Lafont (1972)

 $\Delta a = 0.022 x^2 + 1.82 x$ 

où  $\Delta a$  est la variation du paramètre a en millième d'angström par rapport à une hématite de référence (fiche ASTM 33-664) et x est la teneur en mole % d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Les courbes d'ATD ont été obtenues avec un microanalyseur Setaram dans les conditions suivantes: sensibilité de détection  $\Delta T = 0.1 \text{mV}$ ; tension T = 20 mV; vitesse de chauffe v = 10° mn.

Des extractions différentielles ont été effectuées selon 2 procédures:

- Extraction à l'oxalate d'ammonium en milieu acide (pH 3), méthode sélective vis à vis des "complexes colloïdaux" de fer, silicium, aluminium et manganèse (Gorbunov et al., 1961; Schwertmann, 1964; McKeague et al., 1971; Dudas et Harward, 1971; Pawluk, 1972; Searl et Daly's 1977; Smith et Mitchell, 1984).

- Extractions séquentielles du fer, de l'aluminium et de la silice par l'oxalate d'ammonium à l'obscurité puis sous rayonnement UV (Vielvoye et Herbillon, inédit).

Le mode opératoire mis au point pour ces extractions séquentielles s'inspire directement des travaux de De Endredy (1963) et de Schwertmann (1964). Son originalité réside dans le fait que le même réactif, la solution Tamm à pH 3, est mis au contact du solide à l'obscurité pendant un temps déterminé (2 heures), puis l'ensemble réactif-solide est soumis au rayonnement d'une lampe UV commerciale (OSRAM 400W) pendant des périodes déterminées.

Pour cette extraction, la quantité totale de fer contenue dans le solide ne doit pas dépasser 40mg pour 500ml de réactif. Cette concentration correspond en effet à la limite de solubilité de l'oxalate ferreux (80ppm).

Avec ce rapport solide/solution et ce mode opératoire on est donc en mesure de suivre la cinétique de dissolution des oxydes de fer cristallins ainsi que de l'aluminium qui leur est associé. Sur le graphique représentant le résultat de cette dissolution (Figure 3), le temps zéro correspond à la concentration mesurée après le contact de deux heures entre le réactif et le solide à l'obscurité. Cette valeur permet d'estimer la quantité de fer "amorphe" susceptible de passer en solution avant que ne s'exerce l'effet catalytique du rayonnement UV.

L'analyse de la distribution et de la nature des oxy-hydroxydes de fer dans la partie amont de la couverture latéritique étudiée au Cameroun repose sur:

(1) l'observation macroscopique de 42 *profils* échelonnés du sommet de la toposéquence au profil D (Annexe 1 ; Figure 1),

 $(\hat{2})$  un examen de *lames minces* provenant d'une trentaine de ces profils,

(3) une analyse détaillée au MEB de nombreux *agrégats* provenant de ces mêmes profils,

(4) des analyses à la microsonde effectuées sur une sélection de 20 lames minces environ,

(5) une analyse systématique en DRX et en conditions standard des matériaux ordonnés le long des profils A à H (Annexe 1 ; Figure 1) considérés comme profils de référence (20 à 25 diffractogrammes par profil),

(6) une analyse précise des substitutions en aluminium de la goethite et de l'hématite des échantillons provenant des profils A et B représentant les deux grands types de profils observés (cf. Annexe 1 ; respectivement 25 et 22 échantillons),

(7) des analyses en DRX effectuées sur des microprélèvements,

(8) 27 analyses thermo-différentielles (ATD, 3 à 4 analyses par grand type de matériau),

(9) 12 extractions à l'oxalate d'ammonium,

(10) 7 *extractions séquentielles* suivant la procédure Vielvoye-Herbillon (avec suivi de la cinétique de dissolution)

## III. CARACTERES GENERAUX DES OXY-HYDROXYDES DE FER A L'ECHELLE DES PROFILS

#### **1.** Caractères macroscopiques

Les oxy-hydroxydes de fer sont à l'origine des variations de *couleur* (rouge à jaune) le long des profils d'altération et sont responsables de l'*induration* ("cementation"; Flach *et al.*, 1969) de certains matériaux. La couleur et le degré d'induration sont, avec la *texture* 

(cf. Annexe 1) les principaux critères de caractérisation des trois grands types de matériaux ordonnés le long des profils d'altération analysés: la saprolite, les nodules ferrugineux, les matériaux non indurés à texture de sol [cf. description détaillée des profils et des matériaux à l'Annexe 1, et représentation schématique d'un profil de référence (profil B) à la Figure 2 de cette Annexe]. Ainsi:

(1) La <u>saprolite</u>, peu *ferrugineuse*, est *meuble*. A l'échelle des profils, un gradient vertical de teinte est observé: les teintes rouges dominent à la base des profils alors que la coloration devient globalement plus jaune vers la partie supérieure de la saprolite, particulièrement lorsque cette dernière est située à faible profondeur (profils du type A ; cf. localisation et représentation schématique dans l'Annexe 1, Figure 1). L'hétérogénéité du gneiss parental est plus ou moins marquée, aux échelles décimétriques et centimétriques, par des alternances de lits blanchâtres, où dominent des muscovites et des quartz, et de lits colorés par les oxy-hydroxydes de fer. Aux échelles millimétriques ces derniers sont constitués de taches allant du rouge au jaune associées à des taches blanchâtres, *correspondant alors à la foliation initiale et à l'assemblage des minéraux primaires*.

(2) Les <u>nodules ferrugineux</u> sont *rouges* (5R, 7.5R; Munsell Colour Chart, 1954) et *indurés*. Cette induration croît de bas en haut de l'ensemble intermédiaire (ensemble nodulaire) où ces nodules sont concentrés. Cette variation correspond à une diminution du nombre des nodules à caractères texturaux hérités du gneiss et à une augmentation parallèle du nombre des nodules plus indurés à texture de sol.

La limite inférieure de l'ensemble nodulaire correspond, dans la majorité des profils, à une augmentation *graduelle* du nombre et de la taille des nodules du bas vers le haut. Par contre, la limite supérieure de cet ensemble est brutale en ce qui concerne les nodules, ces derniers devenant brusquement rares et de très petite taille (quelques millimètres) à la base de l'ensemble meuble supérieur.

(3) Les <u>matériaux non indurés à texture de sol</u> sont *rouges* (7.5R, 10R) et *compacts* autour des nodules ferrugineux précédents, particulièrement au coeur de l'ensemble nodulaire. Ils deviennent progressivement *rouge jaunâtre* (2.5YR-5YR) vers la base de l'ensemble nodulaire (ou la partie supérieure de la saprolite ; horizon II'), et *jaunes* (7.5YR) vers la partie supérieure des profils. Ces transitions des matériaux les plus rouges aux matériaux les plus jaunes sont généralement progressives. Elles correspondent à un découpage des matériaux rouges qui isole des volumes rouges au sein des matériaux plus jaunes et généralement plus meubles. Ces volumes s'amenuisent vers le haut des profils (ou vers la saprolite), avant de disparaître, en même temps que leurs contours s'émoussent et que leur teinte se rapproche de celle des matériaux emballants. Cependant, certains volumes rouges subarrondis, souvent très denses, peuvent subsister au sein de la masse jaune et meuble. Ils forment alors des *nodules non indurés*. C'est dans de tels nodules, différenciés à la partie supérieure de l'ensemble nodulaire ou au sein de l'ensemble meuble, que de la gibbsite est parfois détectée (cf. Annexe 11).

## 2. Caractères chimiques globaux

La Figure 1 représente les variations des teneurs en fer total (exprimées en % de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en fonction de la profondeur et de la nature des matériaux. Deux groupes de matériaux sont nettement distingués sur ces diagrammes:

(1) Les matériaux pour lesquels les teneurs en fer fluctuent peu entre 7 et 15%. Il s'agit des saprolites et des matériaux non indurés à texture de sol.



**FIGURE 1**: Variations des teneurs en fer total (% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), en fonction de la profondeur et . de la nature des matériaux, dans les profils A et B. a = profil A, b = profil B. I = saprolite, II = ensemble nodulaire, III = ensemble meuble supérieur.  $\Box$  = saprolite ;  $\blacksquare$  = nodule ferrugineux à caractères texturaux hérités du gneiss ;  $\textcircled{\bullet}$  = nodule ferrugineux à texture de sol ;  $\Diamond$  = matériau non induré rouge (7.5R-10R) ;  $\triangle$  = matériau non induré rouge-jaunâtre ;  $\oiint$  = matériau non induré jaune (5YR-7.5YR).

(2) Les matériaux pour lesquels les teneurs en fer varient de 27 à 50%. Il s'agit des nodules ferrugineux indurés.

Une analyse réalisée sur 225 échantillons (Annexe 4, Figure 13) permet de préciser les intervalles de variation des teneurs en fer total au sein des principaux types de matériaux:

- Saprolites : 2 à 20% (moyenne 8%)
- Nodules ferrugineux à caractères texturaux hérités de la roche: 20 à 45% (moyenne 35%)
- Nodules ferrugineux à texture de sol: 30 à 55% (moyenne 47%)
- Matériaux non indurés à texture de sol: 8 à 18% (moyenne 11%).

Les quantités de fer substitué à l'aluminium dans le réseau de la kaolinite étant toujours très faibles (cf. Annexe 3 et Mestdagh *et al.*, 1980), ces teneurs peuvent être considérées, en première approximation, comme représentant le pourcentage d'oxyhydroxydes de fer présents dans ces différents matériaux latéritiques.

. ..

### **3.** Nature des composés ferrugineux

#### a. Analyse en diffraction des rayons X

La Figure 2 est une représentation simplifiée des diagrammes de RX (dans les domaines angulaires 20-25 et 32-37° 20 CuK $\alpha$ ) des oxy-hydroxydes de fer des principaux types de matériaux échelonnés le long des profils d'altération. L'hématite et la goethite sont, comme dans la majorité des latérites, les deux seuls oxy-hydroxydes de fer détectés. Ce schéma donne les intensités relatives des raies principales de la goethite (110, 111 et 130) et de l'hématite (104, 110 et 012), une intensité de 100 (en unités arbitraires) étant affectée à la raie la plus intense de l'un ou l'autre de ces oxy-hydroxydes dans chaque diagramme. La variation verticale de ces intensités est caractéristique de tous les profils analysés en détail (profils A à G; Annexe 1, Figure 1). Quatre enseignements principaux peuvent être tirés d'un examen de ces diagrammes du bas vers le haut du profil:

(1) Un relatif équilibre entre les quantités d'hématite et de goethite est observé dans la saprolite (échantillon 7). L'analyse de l'ensemble des diagrammes de RX de la saprolite permet de préciser que l'hématite domine légèrement sur la goethite à la base des profils (comparaison de l'intensité des raies 104 de l'hématite et 110 de la goethite ; Kampf et Schwertmann, 1983), et que les quantités de goethite tendent à être légèrement supérieures à celles de l'hématite vers la partie supérieure de la saprolite. Une exception concerne les passées décimétriques riches en muscovite et en quartz, très poreuses, où la goethite est, proportionnellement, nettement plus abondante que l'hématite.

(2) Les matériaux argileux meubles, rouges à rouge-jaunâtre (10R à 2,5YR) de la partie supérieure de la saprolite, ou de la base de l'ensemble nodulaire (horizon II'), sont caractérisés par une nette dominance de la goethite sur l'hématite (échant. 6).

(3) Une forte accumulation d'hématite caractérise les nodules ferrugineux indurés (échant. 4 et 5), mais également les matériaux rouges (7.5R-10R) qui les emballent, tout particulièrement ceux situés au coeur de l'ensemble nodulaire (échant. 3).



FIGURE 2 : Représentation schématique du profil B (cf. légende à l'Annexe 1, Figure 1) et représentation simplifiée des diagrammes de RX des oxy-hydroxydes de fer (dans les domaines angulaires 20-25 et 32-37°  $2\theta$ CuK $\alpha$ ). 1 à 7 = localisation des matériaux analysés et diagrammes de RX correspondants.

(4) La goethite est à nouveau dominante dans les matériaux rouge-jaunâtre (2.5YR) de la partie supérieure de l'ensemble nodulaire et de la base de l'ensemble meuble (échant. 2), les teneurs en hématite décroissant progressivement vers le haut des profils en même temps que les matériaux deviennent jaunes (7.5YR) (échant. 1).

Ainsi on relève, de bas en haut de chaque profil, 3 modes successifs de variation (Figure 37): (1) Une légère augmentation des teneurs en goethite aux dépens de celles de l'hématite de la base des profils à la partie inférieure de l'ensemble nodulaire, (2) un très net accroissement des teneurs en hématite au sein de l'ensemble nodulaire, et (3) une nouvelle mais nette augmentation des teneurs relatives en goethite vers la partie supérieure de l'ensemble meuble.

Une relation qualitative a été établie entre les proportions relatives d'hématite et de goethite et la teinte des matériaux . Il est ainsi constaté: (1) que les matériaux très rouges (7.5R-10R), à dominance d'hématite, contiennent des quantités appréciables de goethite, (2) que la goethite est dominante dans tous les matériaux de teinte rouge-jaunâtre (2.5YR), voire dans certains matériaux de teinte rouge (10R), et (3) que les matériaux jaunes (7.5YR), également à dominante de goethite, contiennent des traces d'hématite. L'hématite et la goethite sont donc détectées dans tous les échantillons examinés et ces résultats confirment que si les couleurs jaune et rouge sont bien liées respectivement à la goethite et à l'hématite présente un pouvoir de pigmentation nettement supérieur à celui de la goethite (Waegemans et Henrys, 1954; Kubiena, 1956; Schwertmann et Lentze, 1966; Soileau et McCracken, 1967; Segalen, 1969; Segalen et Robin, 1969; Eswaran et Sys, 1970; Gangas et al., 1973; Davey et al., 1975; Hurst, 1977; Lamouroux et al., 1977; Bigham et al., 1978b; Torent et al., 1980; Schwertmann et al., 1982; Taylor, 1982; Torent et al., 1983).

#### b. Analyse par extractions chimiques

<u>ي</u>.

Le traitement Vielvoye-Herbillon a été appliqué à 7 échantillons jugés représentatifs des matériaux précédemment analysés en DRX. Le tableau 1 montre clairement qu'une très faible partie (0.5 à 2%) du fer total de 6 échantillons sur 7 est extraite par cette méthode. L'exception (16% du fer total extrait) concerne un échantillon (ER) prélevé à la partie supérieure de la saprolite du profil G (cf. localisation Annexe 1, Figure 1). On notera d'autre part que des quantités appréciables d'aluminium et de silicium ont été également extraites de cet échantillon. La phase ferrugineuse apparemment non cristallisée n'est donc pas une "ferrihydrite" s.s. (Chukrov *et al.*, 1973 ; Schwertmann et Fisher, 1973), mais correspondrait plutôt à un complexe Fe-Si-Al, à organisation à courte distance.

Le traitement à l'oxalate d'ammonium a été appliqué à 12 autres échantillons (8 de la saprolite, 2 nodules à caractères texturaux hérités de la roche et 2 matériaux non indurés et rouges à texture de sol) provenant, comme l'échantillon ER, de profils situés à l'extrême amont de la toposéquence (profils du type A). Les résultats présentés au Tableau 2 montrent que les quantités (exprimées en ppm) de fer, d'aluminium et de silicium extraites par cette méthode sont très faibles.

Les courbes de cinétique de dissolution des oxy-hydroxydes de fer présentées à la Figure 3 font apparaître:

(1) qu'après 2h de traitement Vielvoye-Herbillon à l'obscurité, seulement 1.2 à 1.5 ppm de fer sont extraits des 6 échantillons provenant des ensembles II et III alors que 12ppm sont extraits de l'échantillon ER provenant de l'ensemble I;

(2) que le traitement sous UV accélère fortement cette extraction pour l'échantillon ER, tout le fer extractible passant en solution au bout de 40mn, alors qu'un délai de 20' est

Echantillon	Nature matériau	Fet (Fe20,)	Fe <sub>ox obs%</sub> Fe <sub>t</sub>	Fe <sub>ox.uv</sub> Fe <sub>t</sub>	Al <sub>ox.uv%</sub>	Si <sub>ox.uv%</sub>
ER		7.0	16.4	90.4	9.7	3.1
EQ		36.7	0.6	87.8	2	(2.5)
ED	$\diamond$	10.3	1.9	94.4	1.2	(1.1)
EP	<b>♦</b>	12.4	1.4	96.7	1.1	(1.0)
S		8.0	1.5	95.2	0.9	(0.7)
AI	Δ	10.3	2.2	93.1	2.3	(1.1)
AT	$\stackrel{\wedge}{\simeq}$	11.9	2.0	93.0	3.3	(1.1)
						i.

**TABLEAU 1**: Quantités de fer, d'aluminium et de silicium extraites par l'oxalate d'ammonium à l'obscurité et sous rayonnement UV (procédure Vielvoye-Herbillon). Fe<sub>t</sub> = fer dans la fusion HF (oxy-hydroxydes de fer + fer silicaté, exprimé en % de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); Fe<sub>ox obs</sub> = fer dans l'extraction à l'oxalate (2h d'obscurité); Fe<sub>ox uv</sub>, Al<sub>ox uv</sub> et Si<sub>ox uv</sub> = fer, aluminium et silicium dans l'extraction à l'oxalate et sous UV (temps nécassaire pour arriver au "plateau"). Cf. Figure 3 pour l'identification des symboles.

-ði -ði

Nature matériau	Fe (ppm)	Al (ppm)	Si (ppm)
	2.40	3.25	<5
	1.60	2.75	н
	5.96	7.62	n
	4.96	3.00	n
	3.00	3.37	11
	6.48	3.25	11
	3.24	5.25	ų
	4.72	7.75	н
	3.20	6.00	11
	4.20 ·	8.37	n
$\diamond$	7.40	11.0	
Δ	8.00	11.5	er .

**TABLEAU 2**: Quantités de fer, d'aluminium et de silicium extraites par l'oxalate d'ammonium en milieu acide (procédure Schwertmann, 1964 ; traitement de 2h). Cf Figure 1 pour l'identification des symboles.

.

3

**P**7



**FIGURE 3** : Courbes de cinétique de dissolution des oxy-hydroxydes de fer (extractions séquentielles, procédure Vielvoye-Herbillon).  $\Box$  = saprolite (échant. ER) ;  $\blacklozenge$  = matériau non induré rouge (7.5R) à hématite, coeur de l'ensemble nodulaire du profil A ;  $\blacktriangle$  = matériau non induré rouge (7.5R) à gibbsite et hématite dominante ;  $\diamondsuit$  = matériau non induré rouge (10R) de l'horizon II';  $\bigtriangleup$  = matériau non induré rouge jaunâtre (2.5YR) de la base de l'ensemble meuble ;  $\oiint$  = matériau non induré jaune (7,5YR) de la partie supérieure de l'ensemble meuble.
nécessaire avant que soit constatée une accélération de la cinétique de dissolution du fer contenu dans les autres échantillons;

(3) que l'extraction est plus rapide pour les échantillons où prédomine l'hématite que pour les échantillons contenant surtout de la goethite: le passage en solution de la totalité du fer extractible se fait en 1h30 pour les premiers et en 2h pour les seconds;

(4) que cette extraction est d'autant plus lente que la goethite est alumineuse (cf. ciaprès) ; un délai de 4h est ainsi nécessaire pour dissoudre la totalité du fer extractible de l'échantillon AT (étoile) dont le taux de substitution en Al de la goethite est de 28% de moles d' AlOOH).

#### c. Analyse thermique différentielle

Quatre courbes d'ATD, obtenues pour 4 types principaux de matériaux, sont présentées à la Figure 4. Toutes ces courbes font apparaître: (1) Un pic endothermique large entre 20 et 150°C lié à la déshydratation des éhantillons, et (2) un pic endothermique vers 500°C suivi d'un pic exothermique entre 900 et 1000°C, correspondant respectivement aux transformations de la kaolinite en métakaolinite, puis de la métakaolinite en spinelle (Smykatz-Kloss, 1975; Mendelovici *et al.*, 1979b; Cases *et al.*, 1982).

La Figure 4a est la courbe d'ATD de l'échantillon ER (saprolite) pour lequel les quantités de fer, aluminium et silicium extraites par le procédé Vielvoye-Herbillon ont été les plus élevées (Tableau 1). Un large épaulement endothermique vers 200°C, immédiatement suivi d'un pic exothermique vers 270°C, apparaissent nettement. Ce couple de pics caractérise les *composés ferrugineux à organisation à courte distance*, "gels ferriques amorphes", "ferrihydrites" naturels (Schwertmann et Fisher, 1973 ; Henmi *et al.*, 1980), ou de synthèse (Mitchell *et al.*, 1964). Notons que les auteurs s'accordent pour attribuer le pic endothermique à une déshydroxylation des composés peu ou non organisés, mais qu'un désaccord apparaît concernant l'origine du pic exothermique. Pour certains auteurs, ce dernier pic est lié à une cristallisation d'hématite (Kulp et Trites, 1951 ; Gheith, 1952 ; Towe et Bradley, 1967 ; Chukrov *et al.*, 1973 ; Fey et Dixon, 1981), ou à la coalescence de très petites particules d'hématite (Mackenzie et Meldau, 1959 ; Mackenzie et Berggren, 1970). Pour d'autres (Taylor, 1959 ; Carlson et Schwertmann, 1981) ce pic est lié à l'oxydation de matières organiques, (voire à l'oxydation de l'oxalate ayant servi aux synthèses ; Fischer et Schwertmann, 1975).

Le pic endothermique peut être également attribué à des composés alumino-silicatés à organisation à courte distance (du type "allophane") (Udagawa et al., 1969; Henmi, 1980; Suzuki et Satoh, 1980), voire uniquement alumineux ou siliceux (Mitchell et al., 1964). Ces interprétations ne sont d'ailleurs pas contradictoires en ce qui concerne l'échantillon ER pour lequel les quantités de fer aussi bien que celles d'aluminium et de silicium mises en solution par extraction différentielle étaient plus importantes que pour tous les autres échantillons.

Deux pics endothermiques situés entre 280°C et 350°C apparaissent sur les courbes ATD des échantillons où la goethite prédomine (Figure 4d). Ces 2 pics, mis en évidence par plusieurs auteurs pour des échantillons de goethites variablement substituées (Van Oosterhout, 1964 ; Creer *et al.*, 1971) sont expliqués par Schwertmann (1984) comme résultant d'une double déshydroxylation liée à la présence d'une goethite intermédiaire.



**FIGURE 4** : Courbes d'ATD. a = saprolite (échant. ER) ; b = nodule à caractères texturaux hérités du gneiss ; c = matériau non induré rouge (7.5R) ; d = matériau non induré jaune (7.5YR). Go = goethite ; FH = composé Fe-Si-Al à organisation à courte distance ; K = kaolinite.

Les courbes d'ATD des échantillons contenant de la gibbsite (non présentées) sont caractérisées par un pic endothermique trés marqué vers 290-315°C (Mackenzie et Bergreen, 1970; Mendelovici *et al.*, 1979a).

Les autres matériaux (autres saprolites, nodules ferrugineux, matériaux non indurés rouges) ne présentent pas de traits particuliers liés aux phases ferrugineuses (Figures 4b et 4c).

#### 4. Substitutions en aluminium des oxy-hydroxydes de fer

#### a. Les goethites alumineuses

La Figure 5 présente les variations des taux de substitution en aluminium des goethites (exprimés en moles % d'AlOOH), calculés suivant la procédure de Schultze (1984) pour des échantillons ayant subi le traitement de Kampf et Schwertmann (1982), en fonction de la profondeur et pour différents matériaux des profils A et B. Trois enseignements principaux peuvent être tirés de cette figure:

(1) A l'échelle du profil, *les variations des taux de substitution des goethites suivent une courbe en double "S"* (Figure 37) : Les substitutions en aluminium des goethites augmentent de la base des profils (10-15% de moles d'AlOOH) à la partie supérieure de la saprolite ou la base de l'ensemble nodulaire (20-25 % ; horizon II' ; Figure 2) ; elles diminuent vers le coeur de l'ensemble nodulaire (15-20%) et augmentent à nouveau vers la partie supérieure de cet ensemble et à la base de l'ensemble meuble (20-33%) ; elles diminuent enfin vers la partie supérieure des profils (15-20%). Ces variations sont les plus marquées pour les profils du type B (Figure 5b) où les différents ensembles sont à la fois bien développés et les plus contrastés.

(2) Ces variations verticales affectent tous les matériaux. Ainsi les goethites des matériaux meubles et rouges à texture de sol et des volumes de saprolite de l'horizon II' sont elles, toutes deux, très alumineuses. De même les taux de substitution en aluminium des goethites des nodules hématitiques à texture de sol et des matériaux rouges et meubles qui les emballent augmentent parallèlement du coeur de l'ensemble nodulaire à sa partie supérieure.

(3) Deux tendances inverses sont observées concernant les variations des taux de substitution des goethites d'un matériau à l'autre situés à une même profondeur :

- A la partie supérieure des profils, c'est à dire du coeur de l'ensemble nodulaire vers la surface topographique, les taux de substitution augmentent des matériaux proportionnellement les plus riches en hématite (nodules et matériaux non indurés rouges) vers les matériaux proportionnellement les plus riches en goethite (matériaux non indurés jaunes). Cela confirme les résultats obtenus par Muller et Bocquier (1987 ; Annexe 9), qui montrent, à partir d'analyses effectuées sur une soixantaine d'échantillons microprélevés, que le taux de substitution des goethites croît des nodules à caractères texturaux hérités du gneiss vers les matériaux non indurés rouges qui les emballent puis vers les matériaux non indurés jaunes. Ces résultats sont par ailleurs en accord avec ceux de Fitzpatrick et Schwertmann (1982) qui constatent, dans divers environnements latéritiques, que les substitutions en aluminium de la goethite sont moins élevées dans les "plinthites" rouges que dans les matériaux argileux jaunes.



**FIGURE 5** : Variations des taux de substitution en aluminium (moles % AlOOH) de la goethite en fonction de la profondeur et de la nature des matériaux. a = profil A; b = profil B. I, II, III = ensembles structuraux (cf. légende des symboles à la Figure 1).

- Cette tendance semble par contre s'inverser dans la partie inférieure des profils, les goethites étant relativement les plus alumineuses dans les matériaux rouges, c'est-à-dire les plus riches en hématite.

Ces tendances opposées sont confirmées par des mesures effectuées sur divers matériaux bruts des profils C à G [application de la loi de Vegard sur la seule raie 111].

#### b. Les hématites alumineuses

Deux paramètres ont été étudiés: Le degré de substitution en aluminium et le degré d'ordre-désordre des hématites.

#### - TAUX DE SUBSTITUTION EN ALUMINIUM

Dans le Tableau 3, les valeurs de d(hkl) déterminées pour 13 raies d'une hématite d'un nodule à texture de sol (échantillon GE du profil B) peuvent être comparées à celles d'une hématite de référence (ASTM 33-664). Dans le tableau 4 sont présentées les valeurs du paramètre "a", la variation de a ( $\Delta a$ ) par rapport à une hématite de référence, et les taux de substitution des hématites calculés suivant la procédure Périnet et Lafont (1972a) pour 22 échantillons provenant des profils A, B et C dans lesquels l'hématite est l'oxyhydroxyde dominant [nodules à caractères texturaux hérités du gneiss, nodules à texture de sol, matériaux non indurés rouges (7.5R-10R) emballant les nodules].

Plusieurs enseignements peuvent être déduits de ce tableau:

(1) Les taux de substitution de l'hématite sont relativement faibles (en majorité < 5% de moles d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, moyenne 4%). Ces taux sont voisins de ceux déterminés par Ambrosi (1984) pour des cuirasses latéritique du Burkina Fasso.

(2) Pour un même matériau on ne constate pas de variations ordonnées des taux de substitution en fonction de la profondeur,

(3) On ne constate pas de variations ordonnées des taux de substitution en aluminium d'un matériau à l'autre, situés à une même profondeur.

#### - DEGRE D'ORDRE-DESORDRE

Si l'hématite des différents matériaux ne se distingue pas par ses degrés de substitution, l'hématite des nodules indurés se différencie par contre structuralement de celle des matériaux non indurés rouges qui les emballent. On constate en effet: (1) qu'en ce qui concerne l'hématite des nodules, l'intensité de la raie (110) est environ égale aux 2/3 de celle de la raie (104) et que les largeurs à mi-hauteur de ces deux raies sont sensiblement égales, alors que (2) dans les matériaux non indurés rouges, la raie (104) devient inférieure à la raie (110) et s'élargit (Muller et Bocquier, 1987 ; Annexe 9, Figure 4). Selon Périnet et Lafont (1972) l'hématite des nodules peut être considèrée comme "normale" (c'est à dire proche d'une hématite de référence ordonnée), alors que l'hématite des matrices rouges non indurées est une hématite "désordonnée". Les résultats présentés au tableau 4 ne permettent pas cependant de relier ces variations à la substitution en aluminium de l'hématite (Schwertmann et al., 1977), comme cela avait été pressenti dans une étude préliminaire (Muller et Bocquier, 1987 ; Annexe 9). Par contre, un profil de raies fines et d'intensités relatives proches de celles d'une hématite de référence (ASTM 33-664) caractérise l'hématite peu substituée (2-5% de moles d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) de nombreux nodules. Il est

MATERIAU HEMATITIQUE			MATERIAUX GOETHITIQUES					
hkl	d(Å) ASTM 33-664	d(Å) Echant. GE	hkl	d(Å) ASTM	d(Å) Echant. BR	d(Å) Echant. E		
012	3.684	3.6799	020	4.98	4.977			
104	2.700	2.6987	110	4.183	4.164	4.165		
110	2.519	2.5112	130	2.693	2.694	2.674		
113	2.207	2.2043	021	2.583	2.582	2.559		
024	1.8406	1.8394	101	2.527	2.526			
116	1.6941	1.6927	040	2.489	2.491			
018	1.5992	1.5983	111	2.450	2.452	2.429		
214	1.4859	1.4822	121	2.253	2.257	2.234		
300	1.4538	1.4509	140	2.190	2.189	2.173		
10-10	1.3115	1.3117	041	1.920	1.916			
220	1,2592	1.2532	211	1.802	1.800	1.767		
306	1.2276	1.2273	221	1.7192	1.718	1.704		
128	1.1896	1.1540	240	1.6906	1.691	1.674		
			151	1.5637	1.563	1.545		
			002,250	1.5191	1.505	1.488		
			061	1.4541	1.453			

**TABLEAU 3**: Paramètres d(hkl) comparés d'une hématite et de deux goethites (échantillons enrichis en oxy-hydroxydes de fer suivant la procédure Kampf et Schwertman, 1982) et d'une hématite et d'une goethite de référence. GE = nodule hématitique à texture de sol; BR = nodule goethitique à caractères texturaux hérités de la roche; E = cortex goethitique d'un nodule à texture de sol.

'n.

Echantillon	Profil	Profondeur (cm)	Nature matériau	a (Å)	∆a(°/₀₀ Å)	mole % Al₂O,
FS	A	50	•	5.0297	5.9	3.1
GP		135	•	5.0314	4.2	2.2
CQ			$\diamond$	5.0313	4.3	2.3
LY		200		5.0259	6.7	3.5
GR			•	5.0312	4.4	2.3
МА			$\diamond$	5.0275	8.1	4.2
НҮ		290		5.0278	7.8	4.1
GS			•	5.0299	5.7	3.0
LW			$\diamond$	5.0323	3.3	1.8
LT		335		5.0292	6.4	3.4
GT			•	5.0249	10.7	5.5
LU			$\diamond$	5.0225	13.1	6.7
LQ		400		5.0313	4.3	2.3
LR			$\diamond$	5.0279	8.2	4.3
GB	В	325	•	5.0282	7.4	3.9
GE		425	•	5.0193	16.3	8.1
GF				5.0204	15.2	7.6
GH		500	<b>E</b>	5.0194	16.2	8.1
CI			•	5.0347	0.9	0.5
GJ			$\diamond$	5.0314	4.2	2.2
JA	с	. 335		5.0222	13.4	6.8
DQ			$\diamond$	5.0259	9.7	5.0

**TABLEAU 4**: Valeurs du paramètre "a", de la variation de "a" ( $\Delta a$ ) par rapport à une hématite de référence, et des taux de substuitution en aluminium des hématites (exprimés en % de moles d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et calculés suivant la procédure Périnet et Lafont, 1972) de 22 échantillons provenant des profils A, B et C. Cf. Figure 1 pour l'identification des symboles.

donc possible qu'une faible substitution augmente la "cristallinité" de l'hématite, comme Schwertmann et al. (1979) l'ont montré expérimentalement.

## 5. En résumé

(1) A une exception près (complexe "amorphe" Fe-Si-Al), le fer (non inclus dans le réseau des kaolinites) se présente sous forme de goethite et d'hématite dans tous les matériaux.

(2) Les 3 ensembles superposés dans les profils d'altération sont constitués tout (saprolite basale et ensemble meuble supérieur) ou partie (ensemble nodulaire intermédiaire) de *matériaux non indurés* contenant en moyenne 8 à 12% (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) d'oxy-hydroxydes de fer. Les *matériaux indurés*, contenant de 20 à 50% d'oxy-hydroxydes de fer, sont concentrés, sous forme de nodules, dans le seul ensemble intermédiaire.

(3) Une accumulation (en quantités variables) d'hématite peu alumineuse, associée à de faibles quantités de goethite moyennement alumineuse (10-20% de moles d'AlOOH) caractérise la base des profils et le coeur de l'ensemble nodulaire. Une accumulation de goethite très alumineuse (20-33%), associée à de très faibles quantités d'hématite peu alumineuse, caractérise au contraire la partie supérieure de la saprolite (ou la base de l'ensemble nodulaire) et la majeure partie de l'ensemble meuble.

Pour chacun des principaux matériaux constituant les profils d'altération A à G, de nombreuses analyses effectuées en microscopie optique et au MEB et couplées à des analyses en DRX réalisées sur des microprélèvements, vont maintenant permettre de préciser à l'échelle des matrices et des assemblages minéraux: (1) la *distribution* des oxyhydroxydes de fer, (2) leur *relation* avec les autres phases minérales, dans un certain nombre de cas, et (3) l'*habitus* de certains cristaux d'oxy-hydroxydes ou de leurs assemblages.

## IV. LES OXY-HYDROXYDES DE FER DE LA SAPROLITE

Le fer provient essentiellement de deux minéraux ferrifères de la roche: la *biotite* et les *grenats*. Les oxy-hydroxydes de fer ont principalement cristallisé dans les espaces initialement occupés par ces deux minéraux parentaux.

## 1. Les oxy-hydroxydes de fer associés aux altérations pseudomorphiques des biotites

Sur la Figure 6A, les oxy-hydroxydes de fer (parties sombres) sont essentiellement associés à des cristallites de kaolinite (composition vérifiée par des analyses quantitatives ponctuelles), de grande dimension (20-50 $\mu$ m), issus de l'altération des biotites. Les volumes occupés par les quartz fissurés, les muscovites ou les feldspaths kaolinisés apparaissent peu ferruginisés. Sur une autre vue prise à plus fort grandissement (Figure 6B) on constate que *les oxy-hydroxydes de fer se localisent surtout à la périphérie des grands cristallites de kaolinite*. Cette distribution ordonnée est précisée au MEB (Figure 6C), les oxy-hydroxydes formant une *coque* plus ou moins continue et à texture le plus fréquemment grenue avec association de grains de 0,1 à 0,5  $\mu$ m de diamètre autour des



**FIGURE 6** : [A] Microscopie optique (MO), lumière polarisée non analysée (LPNA). Distribution relative des oxy-hydroxydes de fer dans la saprolite ; noter que ces oxy-hydroxydes sont essentiellement associés aux altérations pseudomorphiques de biotite par la kaolinite (parties sombres) ; q = quartz, f = feldspath kaolinisé, v = vides. [B] MO, lumière polarisée analysée (LPA). Pseudomorphoses de biotite par de larges cristallites de kaolinite (k) recouverts par des oxy-hydroxydes de fer (k+o) ; v = vide. [C] MEB. Les oxy-hydroxydes de fer (o) forment une coque continue, à texture grenue, autour d'un grand cristallite de kaolinite (k). Noter les cristaux agencés en rosettes à la surface de cette coque. [D] MEB, détail de C (rectangle). o = oxy-hydroxydes de fer, k = kaolinite.



FIGURE 7 : [A]MEB. Oxy-hydroxydes de fer (o), d'aspect amorphe, formant un film continu sur une face basale d'un cristallite de kaolinite (k). Noter les cristallisations en forme de rosettes en bordure de ce film (flèches). [B] MEB, détail de la surface du film précédent. Cristaux agencés en rosettes en relation avec ce film. [C] MEB, saprolite jaune. Cristaux aciculaires de goethite en bordure d'un grand cristallite de kaolinite. [D] MEB, détail de G. Les cristaux aciculaires sont en relation avec un revêtement à texture grenue.

ა

cristallites de kaolinite. A la surface de cette coque sont différenciés des *cristaux* agencés en *rosettes* (de 2 à 4  $\mu$ m de diamètre).

Sur la Figure 6D (détail de la Figure 6C) il apparaît clairement que les phases ferrugineuses et kaoliniques sont séparées par un vide, que les espaces interlamellaires de la kaolinite ne sont pas emplis d'oxy-hydroxydes de fer, et que les lamelles de kaolinite présentent des bords relativement francs (non échancrés). Sur cette vue, *les phases alumino-silicatées et ferrugineuses sont donc strictement juxtaposées*.

La phase ferrugineuse peut constituer un film continu, d'aspect amorphe au MEB, sur certaines faces des cristallites de kaolinite (Figure 7A). Mais c'est toujours en bordure de ce film (Figure 7A, flèches), ou à sa surface (Figure 7B) que se développent les cristaux agencés en rosettes.

Ces rosettes ont été plus fréquemment observées dans des échantillons prélevés à la base des profils qu'à la partie supérieure de la saprolite. L'analyse au MEB d'une partie d'un échantillon rouge homogène (7.5R) met ainsi en évidence de trés abondantes rosettes à la surface des cristallites de kaolinite (Figure 8A). L'analyse en DRX montre que le fer a précipité quasi exclusivement sous forme d'hématite (Figure 8B). *Ces rosettes sont donc des assemblages polycristallins d'hématite*. Cependant, l'hématite étant en trop faible quantité dans la saprolite, et en mélange avec de la goethite (raies communes ou voisines), le degré de substitution correspondant à cet habitus n'a pu être déterminé, en raison du peu de raies utilisables pour un calcul de paramètres de maille.

L'analyse au MEB d'échantillons jaunes (7.5YR-10YR), prélevés au niveau de passées jaunâtres et très poreuses de la saprolite, riches en muscovite et en quartz, montre des cristaux aciculaires disposés de manière quelconque en bordure des lamelles de kaolinite (Figure 7C). Sur une vue de détail (Figure 7D) ces cristaux aciculaires, de 1 à 2µm de longueur et 0.1 à 0.2µm de largeur, semblent, comme les rosettes précédentes, se développer sur et à partir d'un revêtement ferrugineux grenu recouvrant la kaolinite. Des analyses qualitatives ponctuelles confirment que ces cristaux aciculaires et ces grains sont constitués de fer. L'analyse du même échantillon en DRX révèle qu'une goethite peu substituée (<5% de moles d'AlOOH) constitue l'essentiel de la phase ferrugineuse. *Ces cristaux aciculaires sont des cristaux de goethite trés peu alumineuses*, ce qui confirme les résultats expérimentaux de Kühnel *et al.* (1975), Fey et Dixon (1981), Schwertmann et Murad (1983), Cornell *et al.* (1983), Fordham *et al.* (1985, 1986), qui montrent que cet habitus ("acicular") correspond à une croissance rapide suivant l'axe c de cristaux de goethite non ou peu alumineuse.

Notons enfin que ces cristaux aciculaires ne sont jamais observés dans les échantillons jaunes (10YR) prélevés dans différents profils, à la partie supérieure de la saprolite, et où les goethites sont plus fortement substituées (20 à 25% de moles d'AlOOH). Ces résultats sont donc en accord avec ceux obtenus précédemment en DRX et ceux de la littérature: un accroissement des taux de substitution en aluminium de la goethite empêchant le développement des cristaux, particulièrement suivant l'axe c (Norrish et Taylor, 1961; Taylor et Schwertmann, 1978; Schwertmann et Murad, 1983; Schultze et Schwertmann, 1984; Mann *et al.*, 1985).



~ \*

1

FIGURE 8 : [A] MEB, saprolite rouge. Abondants cristaux agencés en rosettes à la surface d'un agrégat de cristallites de kaolinite. [B] Diagramme de RX correspondant, dans le domaine angulaire 38-44°20 CoK $\alpha$ . Noter que le fer n'est pratiquement sous forme que d'hématite.



FIGURE 9: [A]MO, LPA. Altération pseudomorphique d'un grenat par une goethite alumineuse. [B] MEB. Détail du cloisonnement goethitique. [C] MEB. Cristaux de goethite apparaissant au niveau d'un vide fissural inter-cloisons. [D] MEB, détail de C (rectangle). Relation entre les cristaux aciculaires et les cloisons à texture finement grenue.

# 2. Les oxy-hydroxydes de fer associés à l'altération pseudomorphique des grenats

Les analyses en microscopie optique (Figure 9A), au MEB (Figure 9B) et en DRX effectuées sur des grains isolés (Figure 10A) indiquent que l'altération des grenats est une *altération pseudomorphique par cloisonnement goethitique*. Ces cloisons ont une *texture fibreuse compacte* (Figure 9C), et les parois des alvéoles sont parfois mamelonnées (Figures 9A et 9C haut). Cela confirme les observations réalisées précédemment par Rosello *et al.* (1982) et Sarazin *et al.* (1982) sur des échantillons provenant de la couverture latéritique analysée, par Embrechts et Stoops (1982) et Yongué (1985) concernant l'altération de grenats au sein de couvertures similaires (région de Yaoundé), ou par Parisot *et al.* (1983) sur l'altération des grenats d'une couverture latéritique du Brésil. L'altération pseudomorphique des minéraux ferro-magnésiens réalisée par cloisonnement ferrugineux est d'ailleurs un phénomène couramment observé dans les saprolites latéritiques (Bocquier *et al.*, 1984).

Un calcul effectué suivant la procédure Schultze (1984) permet de préciser que la *goethite est alumineuse* (taux de substitution d'environ 15% de moles d'AlOOH). Les analyses quantitatives ponctuelles effectuées en transects précisent que la quantité d'aluminium décroît légèrement du coeur de la paroi vers les alvéoles (12-13% à 6-9% d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Par ailleurs de faibles quantités de silicium (environ 1% de SiO<sub>2</sub>) sont toujours associées à cette goethite.

Il est enfin intéressant de noter que des *cristaux aciculaires*, identiques, à ceux observés précédemment, apparaissent localement au niveau de quelques vides fissuraux intercloisons (Figures 9C et 9D). Ils peuvent également hérisser quelques mamelons, situés au sein des alvéoles, qui présentent alors des golfes de dissolution très nets.

## **3.** Les transferts intercristallins

Si les oxy-hydroxydes de fer précipitent essentiellement et approximativement dans les limites des minéraux parentaux ils peuvent néanmoins s'accumuler, en quantité nettement moindre cependant, au sein des pseudomorphoses de minéraux non ou peu ferrifères (muscovites, feldspaths) ou, d'une manière générale, dans toute porosité intra ou intercristalline. C'est ainsi que des *cristallisations* ont été observées : (1) dans la porosité fissurale de grains de quartz partiellement dissous et situés au voisinage de biotites altérées (Figure 11A), (2) sous forme de grains rougeâtres (rosettes d'hématite), de dimensions inférieures à 2  $\mu$ m, dispersés au sein de la masse kaolinitique issue de l'altération pseudomorphique de certains feldspaths (Figure 11B), (3) entre les lamelles exfoliées de kaolinite issues de l'altération de muscovites (Figures 11C et 11D), (4) entre les lamelles d'un cristallite vermiforme de kaolinite ayant précipité dans un vide (Figures 11E et 11F).

Le fer peut également être associé à de l'aluminium et du silicium pour former des gels qui s'accumulent dans différents vides intercristallins. La Figure 12A est une vue au MEB de l'échantillon ER. Cette Figure et la Figure 12B confirment que le fer, l'aluminium et le silicium peuvent être associés pour former des produits à organisation à courte distance comme le montre les analyses par extraction différentielle et l'ATD de cet échantillon (cf. précédemment).



FIGURE 10 : Diagrammes de RX, dans les domaines angulaires 22-30 et 39-46°20 CoK $\alpha$ , de grenats pseudomorphosés par des oxy-hydroxydes de fer. a = grains prélevés dans la saprolite ; b = grains prélevés dans un nodule ferrugineux à caractères texturaux hérités du gneiss.



FIGURE 11 : [A]MEB. Cristallisations d'oxy-hydroxydes de fer (o) dans la porosité fissurale d'un grain de quartz partiellement dissous (q). [B] MO, LPA. Cristallisations d'oxy-hydroxydes de fer (grains sombres dispersés) dans la masse d'un feldspath kaolinisé ; k = kaolinite. [C] MEB. Cristallisations d'oxy-hydroxydes de fer en rosettes entre les lamelles exfoliées d'une kaolinite (k) issue de l'altération d'une muscovite (m). [D] MEB, détail de C. k = lamelles de kaolinite. [E] MEB. Cristallisations d'oxy-hydroxydes de fer entre les lamelles d'un cristallite vermiforme de kaolinite situé dans un vide. [F] MEB, détail de E. Noter que les cristaux d'oxy-hydroxydes de fer agencés en rosettes écartent ou englobent les lamelles de kaolinite (k).



FIGURE 12 : [A] MEB, échantillon ER. Gel (ge), fissuré sous le faisceau électronique, emplissant des vides inter et intra-cristallins. [B] Diagramme d'analyse qualitative ponctuelle du gel de G.

## 4. En résumé

(1) Les oxy-hydroxydes de fer de la saprolite résultent essentiellement de l'altération pseudomorphique de deux minéraux parentaux: la biotite et les grenats. *Ces oxyhydroxydes de fer ont en grande partie cristallisé dans les limites originelles des grains des minéraux parentaux* : L'hématite s'accumule surtout à la périphérie des kaolinites issues de l'altération des biotites. Une goethite alumineuse réalise la pseudomorphose des grenats par cloisonnement.

(2) Les transferts intercristallins du fer sont très limités. Une faible partie du fer a ainsi précipité dans diverses porosités intercristallines résultant de l'altération de minéraux parentaux non ou peu ferrifères.

(3) La *présence de gels*, constitués de fer, de silicium et d'aluminium, confirme le diagnostic, précédemment établi, d'un complexe "amorphe" Fe-Si-Al.

## V. LES OXY-HYDROXYDES DE FER DES NODULES FERRUGINEUX A CARACTERES TEXTURAUX HERITES DU GNEISS

Ces nodules sont aisément identifiés, macroscopiquement comme en microscopie optique, par leur *foliation héritée du gneiss* (Figure 13A). Les vides intercristallins et les fractures de certains minéraux sont envahis par un produit ferrugineux rouge trés sombre identifié comme étant essentiellement constitué d'*hématite* (voir supra). La Figure 13B montre que ce produit imprègne la masse kaolinique (au centre de la photo ; confirmation obtenue par des analyses quantitatives ponctuelles), emplit les espaces interlamellaires des muscovites (reconnues par leurs teintes de polarisation ; à gauche) ou le réseau de fissuration des quartz (à droite). La Figure 13C est une vue au MEB du remplissage (presque total), par les oxy-hydroxydes de fer, des vides séparant des cristallites de kaolinite et de muscovite.

Des analyses plus détaillées en microscopie optique, mais surtout au MEB, ont permis de préciser la distribution relative des oxy-hydroxydes de fer par rapport aux reliques parentales et aux cristallites de kaolinite, voire, dans un certain nombre de cas, de discuter des relations entre ces oxy-hydroxydes et la kaolinite (Annexe 6bis), ou entre l'hématite et la goethite.

### 1. Les oxy-hydroxydes de fer associés aux phyllosilicates

Comme dans la saprolite (cf. Annexe 1) de grands cristallites (>50µm) de muscovite conservent leurs teintes de polarisation. Ces cristallites sont variablement altérés, essentiellement sur leurs bords ou à leurs extrémités, en kaolinite se présentant sous forme de lamelles compactes et d'éventails (Figure 14A). En microscopie optique, les espaces interlamellaires de la muscovite comme ceux de la kaolinite apparaissent emplis d'*hématite* rouge trés sombre, isotrope. Au MEB l'hématite forme des *cloisons*, à structure globulaire, adossées aux lamelles de muscovite (Figure 14B) ou prises "en sandwich" entre les lamelles exfoliées de la kaolinité (Figure 14C). Des vues à plus fort grandissement permettent de constater: (1) que le coeur de nombreux cristallites de muscovite apparaît fortement aléèré, des vides recoupant la texture lamellaire du mica, les *lamelles résiduelles étant* entièrement recouvertes, voire *pseudomorphosées par l'hématite* (Figure 14D), alors que (2) les lamelles de kaolinite issue de l'altération des mêmes



FIGURE 13 : [A]MO, LPNA. Nodules ferrugineux à caractères texturaux hérités du gneiss (foliation oblique) séparés par un réseau de fissures (f) et de vides irréguliers (v). [B] MO, LPA, détail. Les oxy-hydroxydes de fer (o) ont envahi toutes les porosités inter et intra-cristallines. k = kaolinite; m = muscovite; q = quartz. [C] idem B au MEB. Oxy-hydroxydes de fer (o) dans la porosité intercristalline séparant des cristallites de kaolinite (k) et de muscovite (m).



**FIGURE 14** : [A] MEB, nodule à caractères texturaux hérités du gneiss. Cristallites de kaolinite, en éventail, provenant de l'altération et en continuité avec une lamelle de muscovite (m). [B] MEB, détail de l'extrémité du cristallite de muscovite (m). Cloisons d'hématite (he) à structure globulaire adossées aux lamelles du mica (m). [C] MEB, détail de A (rectangle). Cloisons d'hématite (he) prises en "sandwich" entre les lamelles de kaolinite (k). [D] MEB, détail du coeur très altéré du cristallite de muscovite. Vides recoupant les lamelles résiduelles du mica, entièrement recouvertes d'hématite.



FIGURE 15 : [A] MO, LPA. Quartz (q), fragmenté par dissolution, au sein d'une matrice nodulaire (fm) isotrope. Noter que tous les grains présentent une extinction unique. [B] MO, LPNA, détail. Double cloison ferrugineuse (fs) dans les vides de dissolution transminéraux. [C] MEB. Quartz (q) partiellement dissous. "Ponts ferrugineux" (fs) reliant les grains de quartz aux parois des vides de dissolution périphériques. [D] MEB. Grains de quartz (q), subarrondis, au sein d'un système de doubles cloisons ferrugineuses orthogonales (fs).

cristallites de muscovite, et restant en relation avec eux, demeurent intactes (continues) au contact de l'hématite (Figure 14C et observations à des grandissements de x 30000).

## 2. Les oxy-hydroxydes de fer associés aux quartz

Les quartz apparaissent fissurés, fragmentés et "flottent" dans leur cavité de dissolution. Leur surface présente de nombreuses figures de dissolution, progressant suivant certains plans du réseau cristallin ("marches d'escaliers", "etchpits"). Ces caractéristiques ont été maintes fois décrites, particulièrement dans des environnements latéritiques (Delvigne, 1965; Krinsley et Margolis, 1969; Fauck, 1970; Jackson *et al.*, 1971; Eswaran et Raghu Mohan, 1973; Leneuf, 1973; Eswaran *et al.*, 1975; Schmidtlorenz, 1976; Eswaran *et al.*, 1977b; Nahon *et al.*, 1977; Le Ribault, 1977; Douglas et Platt, 1977; Little *et al.*, 1978; Eswaran et Stoops, 1979; Muller *et al.*, 1980-81; Flageollet, 1980-81; Rosello *et al.*, 1982; Chauvel *et al.*, 1983; Boulangé, 1984).

Une extinction unique de grains voisins au microscope polarisant (Figure 15A) témoigne que ces grains proviennent de l'altération in situ d'un même cristal initial (Nahon et al., 1977). Les vides fissuraux transminéraux sont le siège d'accumulations ferrugineuses identiques à celles décrites par Nahon et al. (1977) et Muller et al. (1980-81). Elles constituent fréquemment une double cloison (Figure 15B) et/ou des "ponts ferrugineux" (Muller et al., 1980-81) ou "incrustations" (Fritsch, 1984) (Figure 15C), qui relient les grains de quartz aux parois des vides de dissolution périphériques.

La Figure 15D montre que dans un système de doubles cloisons orthogonales, les grains de quartz, "flottant" dans les cavités délimitées par ces cloisons, ont des contours émoussés. Ces faits montrent que si le cloisonnement ferrugineux est postérieur à une première phase de dissolution-fragmentation des quartz, cette dernière s'est poursuivie après l'accumulation "absolue" (D'Hoore, 1954) des oxy-hydroxydes de fer. Cependant, la présence de revêtements argilo-ferrugineux jaunes sur certains de ces grains de quartz ou sur les parois de leurs vides de dissolution (Annexe 11, Figure 29), tendent à montrer que la dissolution des (ou de certains) quartz est stoppée. Cette hypothèse a d'ailleurs été émise par Muller *et al.* (1980-81).

Ces cloisons ferrugineuses présentent fréquemment une forte biréfringence et une teinte jaune-orangé caractéristiques de la goethite. Une analyse au MEB et à fort grandissement (Figure 16C) montre que ces cloisons sont souvent constituées de *rubannements superposés et disjoints, à texture fibro-radiée*, témoignant de *plusieurs épisodes de cristallisation de goethite*. D'autres cloisons apparaissent au contraire isotropes en microscopie optique. Il est possible que cette isotropie soit liée à l'accumulation d'hématite. Mais elle pourrait également résulter de la juxtaposition de microdomaines (5µm environ), fortement anisotropes, constitués par l'association en *faisceaux de lattes de goethite* (de 0,2µm de diamètre) (Figures 16A et 16B), mais orientés entre eux de manière aléatoire de telle sorte que la cloison apparaisse toujours éteinte au microscope polarisant.

## 3. Les oxy-hydroxydes pseudomorphosant les grenats

Dans la saprolite l'altération pseudomorphique des grenats s'effectue uniquement par cloisonnement goethitique. Dans les nodules ferrugineux à caractères texturaux hérités de la roche un produit rouge très sombre et isotrope a envahi partiellement la porosité alvéolaire délimitée par les cloisons goethitiques (Figure 17A). Au MEB (Figure 17B), les cloisons goethitiques sont reconnues par leur texture fibreuse, le produit rouge formant un



**FIGURE 16 : [A]** MEB. Autre cloison ferrugineuse, mamelonnée et à texture fibroradiée. **[B]** MEB, détail des mamelons de E. Microdomaines orientés et juxtaposés résultant de l'association, en faisceaux, de lattes de goethite. **[C]** MEB, autre cloison ferrugineuse formée de la superposition de rubannements à texture fibreuse.



**FIGURE 17**: **[A]** MO, LPA. Pseudomorphose d'un grenat au sein d'un nodule ferrugineux à caractères texturaux hérités de la roche. Noter la forte biréfringence des cloisons goethitiques à texture fibreuse (go) et le remplissage partiel du vide alvéolaire (v) par un assemblage hématitique isotrope (he). **[B]** idem A au MEB. Noter l'absence de relation entre la cloison goethitique à texture fibreuse (go) et l'assemblage hématitique à faciès globuleux (he). **[C]** MO, LPNA. Feldspath entièrement kaolinisé (kf) et partiellement envahi par des oxy-hydroxydes de fer (o); q = quartz.



FIGURE 18 : [A] MEB, nodule à caractères texturaux hérités de la roche. Distribution ordonnée, du coeur de la matrice nodulaire vers le vide, d'un large cristallite de kaolinite (k) dont les espaces interlamellaires sont partiellement emplis d'hématite, d'un assemblage compact et microcristallin de kaolinite et d'hématite (k+he), et d'un assemblage de cristaux de goethite (go) en faisceaux orientés plus ou moins orthogonalement aux parois du vide. [B] MEB, détail de A. Faisceaux de cristaux de goethite à habitus aciculaires ou en lattes.

assemblage globuleux apparemment sans relation avec ces cloisons. Ce produit, identifié en DRX sur des microprélèvements (Figure 10b), est de l'hématite.

#### 4. Les oxy-hydroxydes de fer associés aux feldspaths kaolinisés

L'envahissement progressif par les oxy-hydroxydes de fer de la masse kaolinique issue de l'altération pseudomorphique des feldspaths est décrit dans l'Annexe 5. Cette ferruginisation progresse de la périphérie vers le centre et à partir des vides fissuraux développés au niveau des plans de clivage du feldspath originel (Figure 17C). Elle est trés probablement hématitique (teinte rouge très sombre).

## 5. Les relations de distribution entre l'hématite et la goethite associées aux assemblages microcristallins de kaolinite

## a. Les transitions entre les matrices à hématite et les matrices à goethite au sein des nodules

Les analyses en DRX révèlent que de faibles quantités de goethite alumineuse sont toujours associées à l'hématite peu alumineuse, qui "imprègne" les assemblages microcristallins de kaolinite, et qui est responsable de la quasi isotropie de nombreuses plages au sein des nodules (centre de la Figure 13B). Ces oxy-hydroxydes de fer, à la différence de ceux emplissant la porosité associée aux reliques parentales, sont étroitement associés entre eux et à la kaolinite. Compte tenu de la taille des cristaux ou des assemblages cristallins (<0.5 $\mu$ m; cf. Annexe 10), les cristaux d'hématite, de goethite ou de kaolinite ne peuvent être distingués individuellement au MEB. On ne dispose donc pas à cette échelle d'informations sur leur mode d'association. Une exception concerne cependant les phases ferrugineuses situées en bordure de certains vides.

La goethite y forme en effet un *rubannement jaune*, anisotrope en microscopie optique (nicols croisés). Une distribution ordonnée des assemblages minéraux est mise en évidence au MEB (Figure 18A) (Muller et Bocquier, 1986; Annexe 8). Du coeur de la matrice nodulaire rouge vers les vides on observe une transition progressive entre (1) des cristallites de kaolinite, de plusieurs dizaines de microns de large, dont les espaces interlamellaires sont plus ou moins occupés par de l'hématite, (2) un assemblage compact et microcristallin de kaolinite et d'hématite, et (3) un assemblage de cristaux de goethite organisés en faisceaux orientés plus ou moins orthogonalement aux parois des vides. Ces cristaux de goethite sont aciculaires (2 à 4µm de longueur et <0,2µm de largeur) ou en "lattes" (Amouric *et al.*, 1986) (Figure 18B). Ils peuvent présenter également un habitus légèrement ovoïde à lenticulaire (Fey et Dixon, 1981), leur largeur à mi-longueur étant plus importante qu'à leurs extrémités. *Ces faisceaux de goethite sont toujours reliés par leur base à la matrice hématitique* (Figure 18A; contact go/k+he).

Un calcul des paramètres de maille de la goethite a été réalisé pour un nodule entièrement jaune, prélevé à la base de l'ensemble nodulaire du profil E, et caractérisé au MEB par une extrême abondance de cristaux aciculaires de goethite (échantillon BR, Tableau 3). Le taux de substitution en aluminium de la goethite, calculé suivant la procédure Schultze (1984) à partir des valeurs du paramètre c, est de 2 à 3% de moles d'AIOOH. On vérifie ainsi que cette goethite aciculaire n'est, comme celle de la saprolite (cf. précédemment), que trés faiblement substituée en aluminium.



FIGURE 19 : [A]MEB, vue d'ensemble. Vides vésiculaires (v) à la périphérie d'un nodule à caractères texturaux hérités de la roche. [B] MEB, détail de la paroi du vide (v) A. Noter son aspect mamelonné. [C] MEB, autre détail (coupe) de la paroi du vide (v) de A. Texture fibro-radiée des mamelons.

.

Une variante morphologique de ces accumulations de goethite situées en bordure des vides est observée dans des parties de nodules plus compactes (périphérie de nodules) où la foliation du gneiss est moins apparente (Figure 19A). Cette goethite, identifiée par une analyse en DRX d'échantillons microprélevés, constitue des mamelons ou agrégats hémisphériques de cristaux aciculaires (Figure 19B) observés par d'autres auteurs, et notamment par Stoops (1970), Eswaran (1972) et Schmidt-Lorenz (1976) ("spherulitic", "amygdoïdal" structure). En coupe (Figure 19C), ces mamelons présentent une texture fibreuse compacte. Mais on note toujours, à l'échelle d'un mamelon, que les "fibres" de goethite tendent à s'organiser en faisceaux prenant leur origine en quelques points de la matrice hématitique rouge foncé. Cette goethite est par ailleurs légèrement plus alumineuse que la précédente (environ 10% de moles d'AlOOH).

b. Les transitions entre les matrices nodulaires à hématite et les matrices internodulaires à goethite:

Deux types de transition sont observés entre les matrices nodulaires à hématite dominante, et les matrices des matériaux meubles emballant ces nodules et contenant un mélange d'hématite et de goethite.

(1) Dans une majorité de cas les nodules présentent une *limite diffuse* avec les matériaux qui les emballent (Figure 20A). Des volumes ferrugineux rouges aux limites également diffuses peuvent apparaître isolés au sein de ces matériaux. Des transects d'analyses quantitatives ponctuelles (transect XY de la Figure 20B par exemple) mettent en évidence une diminution rapide mais progressive des teneurs en fer et une diminution sensible du rapport Si/AI des matrices nodulaires vers les matrices périnodulaires (Figure 20D). Cette dernière est en accord avec les données obtenues en DRX, les goethites des matériaux meubles étant plus alumineuses que les goethites et les hématites des nodules ferrugineux (cf. précédemment).

Dans les profils du type B, cette transition progressive concernant les quantités, la nature des oxy-hydroxydes, ainsi que les degrés de substitution de la goethite, correspond également à une diminution de la taille des kaolinites et une augmentation de leur substitution en fer (Muller et Bocquier, 1987 ; Annexe 9). A la base de l'ensemble nodulaire de ces profils, mais surtout au sein de l'ensemble nodulaire des profils du type A on constate par contre que de grands cristallites de kaolinite font, comme certains quartz, saillie en bordure des nodules (Figure 20B). Ils peuvent également être isolés au sein des matrices périnodulaires, à proximité des nodules, et n'être que partiellement enveloppés (protégés ?) d'une matrice ferrugineuse discontinue en relation avec la matrice nodulaire (Figure 20C). De tels grands cristallites de kaolinite en saillie à la limite des nodules ou "libérés" à leur périphérie ont été décrits par Muller *et al.* (1980-81).

(2) Moins fréquents sont les nodules présentant à leur bordure un *liseré jaune pâle discontinu* (Figure 21A). Le contact entre ce liseré et les matrices internodulaires est net et continu, alors que des transitions plus diffuses et discontinues caractérisent la limite entre ce liseré et la matrice nodulaire rouge. Des volumes micrométriques de cette matrice rouge peuvent en effet être isolés au sein du liseré.

Un transect d'analyses quantitatives ponctuelles (Figure 21C ; transect XY de la Figure 21A) nous enseigne: (1) que ce liseré est moins ferrugineux ( $\approx 5\%$  Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) que les matrices périnodulaires ( $\approx 15\%$  Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), (2) que les variations relatives des teneurs en SiO<sub>2</sub> et en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont une amplitude plus faible que celles des teneurs en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, et (3) que les rapports SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont les plus importants au niveau de ce liseré. On en déduit que *la kaolinite de ce liseré est associée à de faibles quantités de goethite peu alumineuse*.





FIGURE 20 : Limites entre des nodules ferrugineux à caractères texturaux hérités du gneiss et les matériaux non indurés qui les emballent.[A] MO, LPNA. Limite diffuse entre les matrices nodulaire ferrugineuse (fn) et internudulaire non ferrugineuse (rm). [B] MO, LPA. Grand cristallite de kaolinite (k) et grain de quartz (q) faisant saillie en bordure d'un nodule ferrugineux ; fn = nodule ferrugineux, rm = matrice rouge internodulaire, XY = transect d'analyses ponctuelles. [C] MO, LPA. Grand cristallite de kaolinite (k) "libéré" dans la matrice rouge internodulaire (rm) ; fm = matrice ferrugineuse du nodule. [D] Diagramme d'analyses quantitatives ponctuelles effectuées le long du transect XY de B.



**FIGURE 21**: [A] MO, LPNA. Matrice jaune (ym) formant un liseré discontinu en bordure d'un nodule ferrugineux (fn), à caractères texturaux hérités du gneiss ; q = quartz, rm = matrice rouge emballant le nodule. [B] Idem A en LPA. Noter la forte anisotropie du liseré, liée à la présence de grands cristallites de kaolinite. [C] Diagramme d'analyses quantitatives ponctuelles effectuées le long du transect XY de A.

## 6. En résumé

(1) Les nodules ferrugineux à caractères texturaux hérités du gneiss se distinguent, outre leur texture, par une *importante accumulation de fer, essentiellement sous forme d'hématite*. L'hématite, et dans une moindre mesure la goethite, a envahi (partiellement ou totalement) toutes les porosités intercristallines résultant d'une altération préalable des minéraux parentaux (espaces interlamellaires des cristallites de micas et de kaolinite issue de l'altération de ces micas, vides alvéolaires délimités par les cloisons goethitiques assurant la pseudomorphose des grenats, vides fissuraux transminéraux résultant de l'altération des quartz).

(2) Cette accumulation a pu se réaliser en plusieurs épisodes.

(3) L'altération des minéraux parentaux résiduels (muscovites, quartz) a pu se poursuivre postérieurement à l'accumulation ferrugineuse. Mais *la kaolinite ayant* cristallisé antérieurement à l'accumulation d'hématite (cf. éventails de kaolinite) n'est pas affectée par cette accumulation (simple juxtaposition de phases).

(4) Deux accumulations de goethite peu alumineuse (<10% de moles d'AlOOH) sont distinguées, essentiellement sur des critères quantitatifs et de distribution:

- Une forte accumulation de goethite à *habitus aciculaire* ou formant des *rubannements à texture fibreuse ou fibro-radiée* est associée à des vides intra-nodulaires

- Une faible accumulation de goethite à *habitus non identifié*, constitue, avec la kaolinite, *un liseré périnodulaire*.

(5) Les transitions progressives entre les nodules et les matériaux emballants peuvent correspondre, parallèlement à la diminution des teneurs en fer et au *passage d'une hématite peu alumineuse à une goethite trés alumineuse*,

- soit à une diminution de la taille des cristallites de kaolinite (profil B notamment),

-soit à une "libération" de cristallites de kaolinite de grande taille dans les matériaux non indurés périphériques.

## VI. LES OXY-HYDROXYDES DE FER DES NODULES FERRUGINEUX A TEXTURE DE SOL

Les nodules ferrugineux à texture de sol, subarrondis à arrondis, ont des limites généralement très nettes, fréquemment soulignées par une fissure périnodulaire (Figure 22A). Ils sont, dans leur tèés grande majorité, constitués d'un assemblage de kaolinite en fines particules (<1-2 $\mu$ m) associées à de l'hématite (Muller et Bocquier, 1986; Annexe 8). Ils apparaissent ainsi isotropes en microscopie optique (Figure 22B) et tèés denses au MEB (Figure 22C). Au MEB, et à fort grandissement, la matrice nodulaire présente une texture granuleuse (grains plus ou moins subarrondis de 0,2 à 0,5 $\mu$ m) et compacte (Figure 22D) résultant de l'association étroite entre des micro-cristallites de kaolinite et d'hématite. La porosité est essentiellement vésiculaire (Figures 22B et 22C). Une partie de ces vésicules pouvant provenir d'une dissolution totale des quartz. Cette dissolution très importante des quartz au sein des nodules à texture de sol a été mentionnée par divers auteurs (cf. bibliographie dans Nahon et al., 1979).



FIGURE 22 : Nodules ferrugineux à texture de sol. [A] MO, LPNA. Nodules (fn) cernés d'une fissure périnodulaire (f) ; rm = matrice internodulaire rouge, ym = matrice internodulaire jaune. [B] MO, LPA, détail. Noter la quasi isotropie de la matrice nodulaire ferrugineuse, la porosité vésiculaire (v) et la rareté des quartz (q) "flottants" dans leur cavité de dissolution. [C] MEB. Noter le densité de la matrice nodulaire ; v = vides vésiculaires, q = quartz. [D] MEB, détail de la matrice nodulaire de C. Texture granuleuse compacte résultant de l'association étroite entre la kaolinite et l'hématite.



**FIGURE 23**: **[A]** MEB. Grand cristallite de kaolinite (k) au sein d'une matrice nodulaire (fm) (nodule de la Figure 19C), et en bordure d'un vide vésiculaire. **[B]** MEB, détail de A (rectangle). Domaine orienté en continuité avec le grand cristallite de kaolinite. **[C]** MEB. Autre domaine orienté (d) au sein de la matrice nodulaire. Noter ses limites diffuses avec la matrice isotrope.

Des analyses détaillées, effectuées en microscopie optique, au MEB et à la microsonde, ont permis: (1) d'étudier certaines relations de distribution entre la kaolinite et l'hématite, (2) de mettre en évidence des domaines orientés au sein des matrices nodulaires, et (3) d'analyser des accumulations de goethite associées à des vides intranodulaires ou situées à la périphérie des nodules (cortex). Ces diverses caractéristiques nous aideront ultérieurement à discuter de la genèse et de l'évolution de ce type de nodules.

## **1.** Les domaines orientés

Des domaines orientés sont observés en micoscopie optique au sein de la matrice nodulaire (Figure 23C ; et Annexe 1, Figure 10B), ou autour des vides (Annexe 1, Figure 10A). Les Figures 23A et 23B montrent que ces domaines peuvent à la fois présenter une orientation conforme à la paroi d'un vide et être en continuité avec un grand ( $20\mu$ m) cristallite de kaolinite, proche du vide mais dont les plans 001 sont presque orthogonaux à sa paroi. Par ailleurs, la Figure 14 de l'Annexe 8 suggère que certains de ces domaines pourraient correspondrent à des kaolinites en éventail, situées en bordure de muscovites, telles que celles montrées à la Figure 14.

#### 2. Les cortex goethitiques

Deux types de cortex goethitiques sont distingués: Les uns sont associés à une porosité intranodulaire, les autres sont périnodulaires.

#### a. Les cortex associés à des vides intranodulaires

De la goethite, reconnaissable à ses teintes de polarisation jaune orangé, s'est accumulée en bordure de certains vides vésiculaires intranodulaires. Elle forme des *rubannements superposés et fortement anisotropes*. Sur la Figure 24A deux rubannements de goethite sont nettement différenciés en bordure d'un seul vide. Une analyse plus détaillée en lumière réfléchie met en évidence une zonation en fait plus complexe comprenant d'autres rubannements, dont certains présentent une coloration blanche et brillante caractéristique de l'hématite, et qui apparaissent vers le coeur du nodule (Figure 24B).

Une vue au MEB (Figure 24C) montre que ces rubannements ont une *texture fibreuse compacte* et qu'ils peuvent correspondre à des couches superposées et discontinues de goethite.

Des analyses quantitatives ponctuelles, réalisées sur lames minces en transects perpendiculaires aux parois des vides, montrent une augmentation régulière des teneurs en aluminium de la matrice anisotrope  $(2\% d'Al_2O_3)$  vers la bordure du vide  $(10\% d'Al_2O_3)$  (Muller et Bocquier, 1986 ; Annexe 8, Figure 15). De la silice est toujours présente en quantités faibles mais peu variables  $(1-2\% SiO_2)$ . Aux couches internes constituées d'hématite peu alumineuse (environ  $2\% d'Al_2O_3$ ) se superposent donc des couches de goethite de plus en plus alumineuse vers le vide (12% d'AlOOH en bordure du vide).

De tels revêtements de goethite sur les parois des vides (ou "cutanes", "goethanes", Brewer, 1964) ont été observés, en microscopie optique comme au MEB (Rutherford, 1969; Schmidt-Lorenz, 1976; Comerma *et al.*, 1977; Eswaran *et al.*, 1977a; Eswaran *et al.*, 1979b; Eswaran et Daud, 1980; Zauyah et Bisdom, 1983; Fritsch, 1984; Latham,



FIGURE 24 : [A] MO, LPA. Cortex goethitique (gc) en bordure d'un vide vésiculaire (v). 2 rubannements superposés sont visibles ; fm = matrice nodulaire ferrugineuse et isotrope, q = quartz. [B] MO, détail de A, lumière réflèchie. Zonation complexe à goethite et hématite. [C] MEB. Cortex goethitique (gc) en bordure d'un vide vésiculaire. Noter la discontinuité fissurale entre 2 rubannements (flèche), la texture fibreuse de ces rubannements et la transition progressive entre le rubannement interne et la matrice nodulaire ferrugineuse hématitique (fm).

1986). Notons cependant que Fritsch (1984) et Latham (1986) constatent une diminution des teneurs en aluminium de la masse rouge isotrope vers le vide.

#### b. Les cortex périnodulaires

Une *cortification* des nodules à texture de sol, discontinue ou continue, est notée à la partie supérieure de l'ensemble nodulaire, et plus rarement à sa base, dans certains profils où cet ensemble est profondément pénétré par des glosses subverticales de matériau argileux jaune et meuble (profil C; Annexe 1, Figure 2). Ce *cortex*, *jaune orangé*, est constitué de *goethite alumineuse* (16-18% de moles d'AlOOH; calculs d'après DRX de 5 échantillons microprélevés).

Les analyses en microscopie optique (Figure 25A) et au MEB (Figure 26A) précisent que ce cortex se différencie du coeur hématitique et des matrices emballantes par son extrême densité, la très faible proportion de quartz, sa faible anisotropie, et parfois l'alternance de couches discontinues jaunes et rouges (Figure 25A) et/ou de fissurations discontinues et concentriques (Figure 26A, flèches).

Des phases fortement anisotropes ne sont observées qu'en bordure de microvides. La Figure 26B est une vue au MEB d'une microfissure conforme à la discrète zonation du cortex de la Figure 26A. Une vue à plus fort grandissement permet de distinguer des faisceaux de goethite, orientés perpendiculairement à la paroi du vide, présentant une structure fibro-radiée et disposés en assemblage très compact. D'autres microvides subarrondis sont tapissés d'amas granuleux de goethite (Figure 26E). Les kaolinites bordant certains de ces vides sont orientées concentriquement au vide (Figure 26D).

Plusieurs transects d'analyses quantitatives ponctuelles ont été effectués sur lames minces des matrices rouge sombre et isotropes du coeur du nodule, aux matrices non indurées internodulaires. Les résultats obtenus pour l'un d'eux sont présentés à la Figure 25B. On constate que les teneurs en fer (% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) diminuent rapidement du coeur hématitique au bord interne du cortex, fluctuent peu (entre 50-60%) dans la partie jaune du cortex (claire sur la photo), augmentent au niveau d'une écaille rouge sombre périphérique avant de chuter brutalement dans les matrices internodulaires (20 à 10-12% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en s'éloignant du nodule).

Les taux de substitution des oxy-hydroxydes des matrices nodulaires ont été évalués par calcul. En l'absence de gibbsite dans ces cortex, et de quartz aux points d'impact du faisceau électronique, toute la silice a été attribuée à la kaolinite et les excès d'aluminium, par rapport à une composition idéale d'une kaolinite, ont été considérés comme étant de l'aluminium substitué au fer dans le réseau des oxy-hydroxydes de fer. Les résultats obtenus sont les suivants: les taux de substitution varient de 1.5 a 4% de moles d'Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pour les matrices hématitiques rouge sombre (25 analyses) ; ils fluctuent peu, et d'une manière apparemment aléatoire ; ils varient entre 14.6 et 16.5 % de moles d'AlOOH pour les cortex goethitiques jaunes (45 analyses). Compte tenu du fait que 1à 2% du silicium est susceptible de ne pas faire partie du réseau de la kaolinite ou du quartz (cf. précédemment), et qu'une partie de l'aluminium des kaolinites peut être remplacée par du fer (cf. Annexe 3), on peut considérer que ces taux sont légèrement sous-évalués. Les résultats de ces calculs seraient donc conformes à ceux obtenus à partir des données de la DRX (1à 6% de moles d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour l'hématite, tableau 3 ; 17-18% de moles d'AlOOH pour la goethite). Notons que les taux de substitution en aluminium de la goethite des cortex périnodulaires sont légèrement supérieurs à ceux de la goethite formant les cortex zonés à la périphérie des vides intra-nodulaires (cf. ci-dessus). Les taux de substitution de la goethite des matrices internodulaires ne peuvent être calculés à partir des données


FIGURE 25 : [A] MO, LPA. Cortex goethitique périnodulaire (gc). fm = matrice nodulaire hématitique isotrope, v = vides vésiculaires, rm = matrice rouge périnodulaire. [B] Diagramme d'analyses quantitatives ponctuelles effectuées le long du transect XY de A.



FIGURE 26 : [A] MEB. Coeur hématitique (hc) et cortex goethitique (gc) d'un nodule à texture de sol. Le rubannement du cortex est souligné par des fissurations concentriques discontinues (flèches) ; v = vide. [B] MEB, détail du vide (v) de A = microfissure conforme à la discrète zonation du cortex. [C] MEB, détail de B. Faisceaux de goethite à texture fibro-radiée très compacte. [D] MEB. Microvide subarrondi au sein d'un cortex goethitique. La goethite (go) se présente sous forme d'amas granuleux. Noter l'orientation concentrique des microparticules de kaolinite situées au sein de la matrice ferrugineuse (fm). [E] MEB, détail de D. Transition progressive entre la matrice argilo-ferrugineuse compacte du cortex et les amas granuleux tapissant les parois du microvide.

d'analyses ponctuelles, les teneurs en fer étant trop peu importantes eu égard à celles du silicium et de l'aluminium. Rappelons cependant que ces taux de substitution déterminés à partir des données de la DRX sont de l'ordre de 18-22% pour les matériaux rouges jouxtant les nodules, et de 22 à 30% pour les matériaux jaunes. Une augmentation régulière des taux de substitution de la goethite est donc constatée du coeur des nodules rouges aux cortex goethitiques, puis aux matériaux internodulaires non indurés, rouges, puis jaunes.

## 3. En résumé

Ces analyses de nodules ferrugineux à texture de sol complètent les résultats déjà acquis lors de précédentes études (Muller et Bocquier, 1986, Annexe 8 ; Annexe 1).

(1) Ces nodules sont caractérisés, outre leur texture, par une association trés étroite de microparticules de kaolinite et d'hématite, non identifiées individuellement au MEB. Les matrices nodulaires sont constituées d'un assemblage très compact de grains subarrondis, de dimensions  $< 5\mu$ m, isotrope en microscopie optique.

(2) Des *domaines orientés* sont observés au sein des matrices nodulaires. Ils peuvent être associés à de grands cristallites de kaolinite ou de muscovite.

(3) La goethite alumineuse constitue essentiellement:

- des cortex intranodulaires zonés, à texture fibreuse, à la périphérie de certains vides vésiculaires

- des *cortex périnodulaires*, à zonation plus discrète, très denses, différenciés autour de nodules situés à la partie supérieure de l'ensemble nodulaire, dans des secteurs de la couverture où ce dernier est profondément pénétré par des matériaux non indurés jaunes.

(4) Les taux de substitution de la goethite constituant les cortex de vide sont inférieurs à 12% (de moles d'AlOOH). Ceux de la goethite des cortex périnodulaires sont voisins de 18%; ils sont donc intermédiaires entre ceux de la goethite associée à l'hématite du coeur des nodules et ceux de la goethite des matériaux non indurés emballant ces nodules.

## VII. LES OXY-HYDROXYDES DE FER DES MATERIAUX NON INDURES A TEXTURE DE SOL

Les analyses *macroscopiques* et *minéralogiques* (DRX) nous ont appris: (1) que les matériaux non indurés les plus rouges (7.5R-10R), se situent au coeur de l'ensemble nodulaire, (2) que les matériaux non indurés deviennent rouge-jaunâtre (2.5YR) vers la base (horizon II') et le sommet de l'ensemble nodulaire, et jaunâtres vers le sommet de l'ensemble meuble supérieur (5YR dans les profils du type A, 7.5YR dans les profils du type B), et (3) que les transitions d'un matériau à un autre sont, à l'échelle d'un profil ou d'un ensemble, relativement progressives mais discontinues, tout matériau d'une teinte déterminée contenant en son sein des volumes isolés plus rouges (et généralement plus denses), de dimensions micrométriques à centimétriques.

Les analyses effectuées par ailleurs en *microscopie optique* précisent que les matériaux rouges peuvent être anisotropes et présenter des hétérogénéités de teinte aux échelles micrométriques, mais que les matériaux jaunes sont le plus généralement isotropes et relativement homogènes (cf. Annexe 1, tableau 1). A cette échelle, on distingue en effet, au sein des matériaux les plus rouges, des *domaines orientés* généralement plus jaunes que les matrices isotropes environnantes (Annexe 1, Figure 11C).

Enfin, les analyses réalisées au *MEB* ont montré que l'hématite et/ou la goethite formaient avec la kaolinite des assemblages polycristallins de dimensions inférieures au micron. Il n'est donc pas possible d'analyser, à cette échelle, les relations entre la kaolinite et les oxy-hydroxydes de fer, ou entre l'hématite et la goethite (cf. aussi Annexe 10).

Sachant que les matériaux les plus rouges contiennent plus d'hématite que de goethite, et que les matériaux jaunes sont surtout colorés par la goethite, les relations hématite-goethite au sein des matériaux meubles seront donc discutées à partir de données recueillies au niveau des transitions matrices rouges-matrices jaunes et qui sont donc de deux types: (1) les transitions matrices rouges isotropes-matrices jaunes isotropes, qui caractérisent le passage des matériaux rouges de l'ensemble nodulaire aux matériaux jaunâtres de l'ensemble supérieur ou de la base de l'ensemble nodulaire, et (2) les transitions matrices rouges isotropes, qui caractérisent les hétérogénéités de teinte, observées aux échelles micrométriques, au sein des matériaux les plus rouges.

## 1. Les transitions matrices rouges isotropes - matrices jaunes isotropes

L'analyse a plus particulièrement porté, à la base de l'ensemble meuble supérieur et à la base de l'ensemble nodulaire (horizon II'), sur les transitions entre des volumes rouges (10R) à rouge-jaunâtre (2.5YR), denses, et les matériaux plus jaunes (5YR-7.5YR), meubles, qui les emballent.

> 11. 201

#### a. A la base de l'ensemble meuble

#### Deux types de transition sont observés:

(1) Le cas le plus fréquent correspond à une *transition progressive* (matrices rouge, orangée, puis jaune dans un sens centrifuge).

Des analyses quantitatives ponctuelles ont été réalisées sur plusieurs transects recoupant ces diverses matrices. Sur l'un d'eux, présenté à la Figure 27 et correspondant à un passage rapide d'une matrice rouge à une matrice jaune, on constate que le rapport SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et les teneurs en fer diminuent légèrement des matrices rouges vers les matrices jaunes. Les taux de substitution en aluminium des oxy-hydroxydes de fer augmentent dans le même sens. La goethite étant plus abondante que l'hématite dans la matrice rouge (cf. Figure 2, échant. 2) et l'hématite étant peu alumineuse (Tableau 4) il est raisonnable de penser que cette variation correspond à un *accroissement des taux de substitution des goethites des matrices rouges vers les matrices jaunes*. Ce résultat est donc en accord avec les résultats plus globaux obtenus en DRX (cf. Figure 5b, échantillons de la base de l'ensemble III).

(2) Un cas moins fréquent est celui de volumes rouges, subarrondis et présentant des limites nettes avec les matrices jaunâtres emballantes (nodules non indurés). De tels volumes sont surtout localisés dans des profils présentant un fort contraste entre un



FIGURE 27 : Diagramme d'analyses quantitatives ponctuelles, effectuées le long d'un transect recoupant la limite diffuse d'un nodule non induré rouge situé au sein d'un matériau jaune, dans l'ensemble meuble supérieur.



FIGURE 28 : Diagramme de RX, dans le domaine angulaire 38-50° 20 CoK $\alpha$ , d'un liseré liseré jaune pâle (b) à la périphérie d'un nodule non induré rouge (a) situé au sein d'un matériau jaune très meuble (c). Noter le dédoublement des raies 111, 121, et 140 de la goethite (Go) ; He = hématite, K = kaolinite, q = quartz.

ensemble nodulaire très rouge et un ensemble meuble et jaune jusqu'à sa base et dont les matériaux pénètrent, sous forme de "glosses", dans l'ensemble nodulaire (profil C; Annexe 1, Figure 2). Les volumes rouges forment alors fréquemment des nodules non indurés, épars dans la masse argileuse jaune, présentant un *liseré périphérique*, plus ou moins continu, *plus jaune (10YR) que les matériaux emballants* (5YR-7,5YR) (Figure 28, encart).

Une analyse en DRX effectuée sur un échantillon de ce liseré (microprélèvement) fait apparaître un dédoublement des raies 111, 121 et 140 de la goethite (Figure 28). Janot *et al.* (1971) ont déjà mis en évidence un tel dédoublement dés la réflexion (121), dans une latérite bauxitique, et avaient conclu à la présence de 2 goethites, variablement alumineuses. Cette conclusion nous semble la plus plausible en ce qui concerne ce liseré jaune. Les taux de substitution, calculés à partir des seules valeurs d(111), sont respectivement de 23 et 33% de moles d'AlOOH. Ce dernier taux est le plus proche de celui déterminé pour la goethite du matériau meuble emballant (29%).

## b. A la base de l'ensemble nodulaire

Le contraste entre les volumes rouges (10R) et denses et les matériaux emballants (5YR) est le plus accusé dans les profils du type A, c'est à dire dans des profils où l'horizon II' est relativement proche de la surface topographique. Les transitions volumes rouges-matériau jaune rougeâtre emballant sont généralement progressives.

Des transects d'analyse quantitatives ponctuelles ont été effectués sur des échantillons provenant du profil G. Ils révèlent que les rapports SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> augmentent légèrement alors que les teneurs en fer restent sensiblement constantes (ou diminuent également légèrement) des matrices rouges vers les matrices jaunes. Cette observation permet de conclure à une *légère diminution des taux de substitution de la goethite des matrices rouges vers les matrices jaunes* . Ce résultat est également en accord avec les données globales obtenues en DRX (cf. Figure 5a, échantillons de l'horizon II').

## 2. Les transitions matrices rouges isotropes - matrices jaunes anisotropes

L'anisotropie locale au sein des matériaux rouges est liée à la présence de *domaines* orientés jaunâtres. Ces domaines sont les plus abondants et les plus contrastés au sein des matériaux rouge foncé (7.5R) qui emballent les nodules ferrugineux des profils A et qui sont donc situés à une profondeur relativement faible. Ils diminuent en nombre et en contraste dans les profils du type B où ces matériaux sont localisés à plus grande profondeur.

Ces domaines orientés peuvent apparaître au sein même des matrices rouges (Figure 29) ; ils peuvent être associés à des vides fissuraux ou tubulaires (Figure 30) ou à des volumes micrométriques rouges et subarrondis (Figure 31), et longer localement des quartz (Figure 31F).

## a. Les domaines orientés au sein des matrices rouges

La Figure 29A est une vue d'un domaine orienté, millimétrique et contrasté, isolé au sein d'une matrice très rouge (coeur de l'ensemble nodulaire du profil A). Les orientations, parallèles aux limites de ce domaine, sont visibles sur des vues de détail (Figure 29B) Au MEB (Figure 29C) la transition entre ce type de domaine orienté et la matrice rouge apparaît progressive. La texture de ces domaines est toujours très fine et homogène (aspect



FIGURE 29 : [A] MO, LPNA. Domaine orienté jaune (d) au sein d'une matrice très rouge (rm). [B] MO, LPA, détail de A. Limite entre le domaine orienté et la matrice rouge environnante. [C] MEB. Domaine orienté (d) identique à A. Noter ses limites diffuses la matrice non orientée. [D] Diagramme d'analyses quantitatives ponctuelles effectuées le long du transect XY de B.

continu), alors que des cristallites de kaolinite de dimensions supérieures à  $10\mu m$  sont épars dans la matrice rouge.

Des transects d'analyses quantitatives ponctuelles (transect XY de la Figure 29D localisé sur la Figure 29B) montrent que le passage des matrices rouges aux domaines orientés correspond: (1) à une diminution sensible des teneurs en fer (% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), (2) à une augmentation légèrement plus rapide des teneurs en silicium (%SiO<sub>2</sub>) que des teneurs en aluminium (%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), et (3) à un accroissement du rapport Si/Al de 0.92 à 0.99. Les teneurs en oxy-hydroxydes de fer et le taux de substitution en Al de ces oxy-hydroxydes sont donc plus faibles dans les domaines orientés que dans les matrices rouges isotropes. Les quantités d'hématite étant sensiblement égales à celles de la goethite dans les matrices rouges, et cette hématite étant peu substituée (Tableau 4), on peut envisager que cette baisse des taux de substitution en aluminium des oxy-hydroxydes de fer dans les domaines orientés correspond à une baisse des substitutions en aluminium de la seule goethite.

## b. Les domaines orientés associés à des vides

La Figure 30A est une photo d'un domaine, jaune et fortement anisotrope, orienté concentriquement à un vide tubulaire. Sur une vue au MEB (Figure 30B) un domaine identique (d1) apparaît recoupé par une fissure secondaire. Si l'orientation des particules de kaolinite du domaine d1 n'est pas modifiée le long de cette fissure, de nouvelles orientations conformes aux parois de la fissure (domaine orienté d2), donc orthogonales aux précédentes, apparaissent en bordure de la matrice rouge isotrope. Ainsi plusieurs phases d'orientation peuvent se succéder.

La Figure 30C représente les variations des teneurs en fer, silicium et aluminium et celles du rapport Si/Al enregistrées le long du transect XY localisé sur la Figure 30A. Les variations sont identiques à celles présentées à la Figure 29D. La goethite des domaines orientés de bordure de vide est donc, comme celle des domaines précédents, à la fois moins alumineuse et moins abondante que celle des matrices rouges.

#### c. Les domaines orientés associés à des micronodules

Localement, des domaines fortement biréfringents (LPA) et jaunes cernent plus ou moins des microvolumes (100-200µm de diamètre) subarrondis, rouges (Figure 31A). Ces volumes présentent les mêmes caractéristiques optiques que la matrice rouge environnante, isotrope et continue. Un micro-réseau de vides fissuraux, plus ou moins anastamosés, contourne et tend à isoler les entités formées par ces microvolumes et les domaines orientés périphériques (Figure 31C) (Muller, 1977).

Au MEB (Figure 31B) les microparticules ( $<0.5\mu$ m) de kaolinite, enrobées d'oxyhydroxydes de fer, sont orientées de manière quelconque au sein des microvolumes rouges, disposées face contre face et orientées concentriquement autour de ces microvolumes, et/ou parallèlement aux bords des vides fissuraux.

De nombreux transects d'analyses quantitatives ponctuelles (cf. par exemple les impacts du faisceau éléctronique à la Figure 31E) ont été effectués du coeur de ces microvolumes rouges à la bordure externe des domaines orientés périphériques. Ces microanalyses (environ 160) montrent, comme dans les exemples précédents: (1) que les matrices jaunes orientées sont moins ferrugineuses que les microvolumes rouges (14 à 22% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, moyenne 16%, pour les microvolumes rouges ; 7 à 17% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, moyenne 10%, pour les microvolumes), et (2) que la goethite des matrices jaunes est moins alumineuse que celle des microvolumes rouges.



**FIGURE 30**: **[A]** MO, LPA. Domaine orienté (d) à la périphérie d'un vide tubulaire (v), au sein d'une matrice rouge isotrope (rm). **[B]** MEB. Domaines orientés (d1) à la périphérie d'un vide tubulaire (v) et (d2) en bordure d'une fissure (f) recoupant d1. Noter que l'orientation des particules de kaolinite de d1 n'est pas modifiée en bordure de la fissure. **[C]** Diagramme d'analyses quantitatives ponctuelles effectuées le long du transect XY de A.



FIGURE 31 : [A] MO, LPA. Domaines orientés (d), fortement biréfringents et jaunes, à la périphérie de micronodules rouges (rm), quasi isotropes. v = vides fissuraux intermicronodulaires. [B] MEB, identique à A. Noter la distribution ordonnée (face contre face) des particules des domaines orientés (d) et celle, quelconque, des particules du coeur des micronodules (rm). [C] MO, LPA, détail. Micronodule rouge (rm), pratiquement isolé de la matrice rouge continue par un microvide fissural périphérique (v). [D] MEB. Micronodule ferrugineux dense apparaissant en relief sur le front de coupe, le domaine orienté périphérique (d) formant une coque à structure en "pelure d'oignon". [E] MO, LPNA. Contraste entre le coeur rouge des micronodules (rm) et les domaines orientés jaunes périphériques (d). Points sombres = impacts des analyses à la microsonde. [F] MEB. Domaine orienté (d) en bordure d'un quartz (q); rm = matrice rouge isotrope.

Ces différences de teneurs en fer entre les microvolumes rouges et les domaines orientés périphériques justifient l'adjectif "micronodulaire" proposé par Chauvel et al. (1977) pour ce type de microstructure. Ces différences s'expriment d'ailleurs lors de la fragmentation de micro-agrégats, les micronodules denses, non fractionnés, constituant des microreliefs hémisphériques, les domaines orientés périphériques formant des structures en "pelure d'oignon" (Figure 30D).

## **3.** Les accumulations ferrugineuses à la limite des matériaux non indurés rouges et jaunes

Dans la majorité des profils, les transitions entre les matériaux non indurés rouges et les matériaux non indurés jaunes sont progressives. Lorsqu'elles sont nettes (cf. supra), elles ne correspondent pas nécessairement à une différenciation périphérique ferrugineuse. Une telle accumulation ferrugineuse, sombre et isotrope en microscopie optique, apparaît surtout à la partie supérieure de l'ensemble nodulaire, dans quelques profils caractérisés par une limite trés nette entre un ensemble nodulaire essentiellement constitué de matériaux rouges, indurés (nodules) ou non, où domine l'hématite, et un ensemble supérieur meuble et jaunâtre (7.5YR-5YR). Ce type de distribution est observé par exemple dans les profils A (Annexe 1, Figure 1) et C (Annexe 1, Figure 2). Un *cortex* (cf. Annexe 1) ferrugineux apparaît alors (1) à la périphérie de volumes rouges subarrondis ("nodules non indurés" ; Annexe 11, Figure 1) isolés au sein de la masse jaune, à la base de l'ensemble meuble, et (2) au sein de l'ensemble nodulaire, en bordure des matériaux jaunes pénétrant cet ensemble sous forme de glosses centimétriques à décimétriques et subverticales (très développées dans le profil C par exemple).

Les matrices rouges peuvent être de nature différentes sur le plan microstructural ou minéralogique. Elles sont par exemple denses et isotropes sur la Figure 32A, contiennent de la gibbsite sur la Figure 32B (cf. détails Annexe 11, §IV et Figure 17), ou présentent une structure micronodulaire sur la Figure 33. Mais le cortex ferrugineux qui les borde est toujours caractérisé par une limite franche avec la matrice jaune externe et une limite progressive avec la matrice rouge. En outre des quartz (ou micas) faisant saillie au niveau de ces cortex ne sont pas recouverts d'oxy-hydroxydes de fer à leur contact avec la matrice jaune, alors que le cortex ferrugineux est continu tout au long de la matrice rouge (Figure 33A; et Annexe 11, §IV-1 et Figure 18).

Un gradient identique de concentration en oxy-hydroxydes de fer a été observé au niveau de matrices à structure micronodulaire:

(1) Les domaines orientés cernant les micronodules situés au coeur de la matrice rouge sont fortement anisotropes et jaune pâle (Figure 33A). Un transect de microanalyses quantitatives ponctuelles montre une diminution des teneurs en fer du coeur du micronodule au microvide fissural périphérique (Figure 33B).

(2) Un microcortex ferrugineux de quelques  $\mu$ m d'épaisseur, sombre et isotrope, apparaît en bordure des domaines orientés cernant des micronodules plus proches de la limite de la matrice rouge (Figure 33C). Les analyses quantitatives ponctuelles montrent effectivement un net accroissement des teneurs en fer au niveau de ce microcortex (Figure 33D), mais la partie interne du domaine orienté périphérique conserve sa forte anisotropie.

(3) Ce microcortex s'est développé aux dépens des domaines orientés autour des micronodules situés en bordure de la limite matrice rouge-matrice jaune. L'ensemble du micronodule apparaît ainsi isotrope (Figure 33E). Un accroissement progressif mais très



**FIGURE 32** : **[A]** MO, LPNA. Cortex ferrugineux (fc) à la limite entre une matrice rouge (rm) et une matrice jaune (ym), toutes deux isotropes. Noter que le quartz (q), faisant saillie, n'est pas recouvert d'oxy-hydroxydes de fer à son contact avec la matrice jaune ; v = vide. **[B]** MO, LPA. Cortex ferrugineux (fc) à la limite entre une matrice rouge pâle à gibbsite (gm), fortement anisotrope, et une matrice jaune (ym) ; q = quartz.



FIGURE 33 : Matrice rouge à structure micronodulaire bordée d'un cortex ferrugineux. [A] MO, LPA. Micronodules du coeur non ferruginisé de la matrice rouge ; rm = coeur rouge et isotrope des micronodules, d = domaines orientés périphériques, v = vides fissuraux péri-micronodulaires. [B] Diagramme d'analyses quantitatives ponctuelles effectuées le long du transect UV de A. [C] MO, LPNA. Micronodule (rm) situé en bordure interne du cortex ferrugineux. Noter la légère ferruginisation (fc) à la périphérie du domaine orienté (d). [D] Diagramme d'analyses quantitatives ponctuelles effectuées le long du transect WX de C. [E] MO, LPNA. Micronodules (rm) situés à proximité du bord externe du cortex ferrugineux. Noter le développement de la ferruginisation périphérique des micronodules (fc) masquant totalement les domaines orientés. [F] Diagramme d'analyses quantitatives ponctuelles effectuées le micronodules (fc) masquant totalement les domaines orientés. [F] Diagramme d'analyses quantitatives ponctuelles effectuées le micronodules (fc) masquant totalement les domaines orientés. [F] Diagramme d'analyses quantitatives ponctuelles effectuées le micronodules (fc) masquant totalement les domaines orientés. [F] Diagramme d'analyses quantitatives ponctuelles effectuées le long du transect YZ de E.

net des teneurs en fer est mis en évidence du coeur à la périphérie des micronodules (Figure 33F).

## 4. En résumé

(1) <u>Dans l'ensemble meuble</u>, la transition diffuse des matériaux rouges et discontinus vers les matériaux jaunes et continus qui les emballent correspond, à toutes les échelles, à une diminution des teneurs en fer, et à une augmentation des taux de substitution de la goethite.

(2) Certains de ces matériaux rouges sont cernés d'un *liseré* plus jaune que les matériaux emballants. *Deux goethites*, différemment substituées en aluminium, sont détectées au niveau de ce liseré.

(3) <u>A la base de l'ensemble nodulaire</u>, la transition diffuse des matériaux rouges et discontinus vers les matériaux plus jaunes et continus qui les emballent correspond, à toutes les échelles, à une diminution des teneurs en fer, mais également à une diminution apparente des taux de substitution de la goethite.

(4) Un cortex ferrugineux apparaît localement à la limite des matériaux rouges et jaunes, <u>à la partie supérieure de l'ensemble nodulaire</u> de certains profils. A ce cortex correspond un gradient continu de concentration en fer (et donc d'induration) du coeur des matériaux rouges vers les matériaux jaunes. Ce cortex se surimpose à des microstructures variées.

(5) Au sein des matériaux très rouges, tout particulièrement ceux situés <u>au coeur de</u> <u>l'ensemble-nodulaire</u>, la transition des matrices rouges et isotropes aux domaines orientés de différents types (localisés dans la masse ou associés à des vides et des structures micronodulaires) correspond à une diminution des teneurs en fer et à une diminution des taux de substitution de la goethite.

## VIII. DISCUSSION

L'étude des paragénèses à oxy-hydroxydes de fer repose sur une analyse pétrologique détaillée de l'échelle des profils à celle des assemblages minéraux. Les données recueillies permettent tout particulièrement de discuter, par référence aux données de la littérature: (1) de la nature des oxy-hydroxydes de fer, (2) des relations entre l'hématite et la goethite et de la stabilité relative de ces deux minéraux, (3) des mobilisations du fer, (4) de la genèse des domaines orientés jaunes au sein des matériaux rouges. Ces données rendent donc possible, comme celles relatives aux paragénèses à kaolinite (Annexes 1 à 5) et à gibbsite (Annexe 11), une nouvelle approche du problème des relations génétiques et chronologiques entre phases minérales, entre matrices, entre matériaux et entre ensembles au sein d'un même profil latéritique.

## **1.** La nature des oxy-hydroxydes de fer

Les oxy-hydroxydes de fer se présentent, comme dans toutes les latérites, sous deux formes cristallines principales, pratiquement toujours associées, la goethite et l'hématite Ces minéraux présentent des distributions ordonnées et sont variablement substitués en *aluminium*, d'une matrice ou d'un matériau à l'autre. L'emploi du pluriel (goethites et hématites alumineuses) exprimera ces propriétés.

Les taux de substitution en aluminium des goethites varient de quelques % à 33% de moles d'AlOOH. Ceci confirme que ces taux de substitution peuvent être très variables et importants comme cela a été maintes fois montré, et par des méthodes variées (DRX, spectrométries Mössbauer et infra-rouge, analyses chimiques), aussi bien: (1) lors d'*expérimentations* (Thiel, 1963 ; Jonas et Solymar, 1970 ; Taylor et Schwertmann, 1978 ; Franz, 1978 ; Golden *et al.*, 1979 ; Bowen, 1979 ; Fleish *et al.*, 1980 ; Fey et Dixon, 1981 ; Goodman et Lewis, 1981 ; Fysh et Clarke, 1982a ; Fysh et Fredericks, 1983 ; Schultze, 1984 ; Schultze et Schwertmann, 1984), que (2) dans divers *milieux naturels* (Norrish et Taylor, 1961 ; Petit *et al.*, 1964 ; Janot *et al.*, 1968 ; Solymar, 1970 ; Janot *et al.*, 1971 ; Solymar et Jonas, 1971 ; Bronevoi et Furukawa, 1975 ; Davey *et al.*, 1975 ; Bigham *et al.*, 1978a ; Mendelovici *et al.*, 1979a ; Johnston et Norrish, 1981 ; Muller *et al.*, 1981 ; Fitzpatrick et Schwertmann, 1982 ; Bronger *et al.*, 1983 ; Didier *et al.*, 1983, 1985 ; Cantinolle *et al.*, 1984 ; Vandenberghe *et al.*, 1986).

L'analyse de la distribution des goethites alumineuses nous amène à constater que la goethite associée à la gibbsite, dans les matériaux non indurés rouges du profil A (cf. Annexe 11), n'est que moyennement alumineuse. Son taux de substitution en aluminium est en effet intermédiaire entre celui de la goethite des nodules ferrugineux et celui de la goethite des matériaux non indurés jaunes (Figure 5). Il n'est donc pas vérifié dans ce modèle naturel que le degré de substitution en aluminium de la goethite est maximum (ou très élevé), quand apparaît la gibbsite (Fitzpatrick et Schwertmann, 1982; Cantinolle et al., 1984; Didier et al., 1985; Schwertmann et Latham, 1986). Ces résultats sont par contre en accord avec ceux de Curi et Franzmeier (1984), qui présentent une relation inverse entre le taux de substitution en aluminium de la goethite et les teneurs en gibbsite des matériaux.

Les taux de substitution des <u>hématites</u> varient de 1 à 8% de moles d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mais sont en majorité *inférieurs à 5%*. Ceci confirme: (1) que l'hématite, comme la goethite, peut être substituée en aluminium, qu'il s'agisse d'*hématites de synthèse* (Forestier et Chaudron, 1925; Richards et White, 1954; Pouillard, 1955; Caillère *et al.*, 1960; Périnet et Lafont, 1972b; Schwertmann *et al.*, 1979; Fysh et Clarke, 1982b; Fysh et Fredericks, 1983), ou d'*hématites naturelles* (Bigham *et al.*, 1978a; Bronger *et al.*, 1983; Didier, 1983; Ambrosi, 1984; Didier *et al.*, 1985; Vanderberghe *et al.*, 1986), et (2) que l'hématite des milieux naturels est moins alumineuse que la goethite qui lui est associée dans les profils d'altération (Nahon *et al.*, 1977; Bigham *et al.*, 1978a; Torrent *et al.*, 1980; Ambrosi *et al.*, 1986).

Des composés ferrugineux qualifiés d'"<u>amorphes</u>" (ou "facilement mobilisables") ont été extraits, par différents traitements chimiques, de divers "sols ferralitiques" (= matériaux non indurés) (Herbillon et Tran Vinh An, 1964; Segalen, 1968; Parfitt, 1972; Krishna Murti *et al.*, 1976; Biermans et Baert, 1977; Fey et Le Roux, 1977). La plupart des auteurs constatent que ces quantités de fer "amorphe" sont inférieures à celles d'aluminium et de silicium "amorphes" extraites par les mêmes méthodes (ou par d'autres méthodes), ou encore qu'elles sont négligeables (Fieldes *et al.*, 1952; De Villiers, 1969; Fey et Le Roux, 1977). Certains auteurs envisagent également que ce fer "amorphe" pourrait être du fer issu d'une dissolution partielle de minéraux cristallisés par les réactifs utilisés (Tan *et al.*, 1970; Parfitt, 1972).

Aucune phase uniquement ferrugineuse et à organisation à courte distance (du type "ferrihydrite"; Chukrov *et al.*, 1973; Schwertmann et Taylor, 1973) n'a été mise en évidence dans les matériaux que nous avons analysés. Par contre, les extractions

chimiques ont révélé: (1) qu'une partie (env. 20%) du fer d'un échantillon rouge de saprolite était associé à de l'aluminium et du silicium dans des composés se présentant sous forme de gels, (2) que l'hématite est dissoute plus rapidement que la goethite, et (3) que cette dernière est d'autant plus difficilement solubilisée qu'elle est alumineuse. Le premier point suggère que dans de rares microsites la précipitation du fer est contrariée par la présence d'inhibiteurs de cristallisation (notamment silicium; cf. discussion de l'Annexe 11, § IX-3b). Le second point corrobore les résultats obtenus par Herbillon et Tran Vinh An (1964). Ces auteurs remarquent en effet que le fer le plus mobilisable est celui des profils rouges de sommet de pente. Cela renforce également l'hypothèse que le fer "amorphe" dosé par divers auteurs serait issu d'une dissolution partielle d'hématite.

En résumé, il peut être considéré, à de rares exceptions près, que le fer non inclus dans le réseau de la kaolinite (Annexe 3), et dans une moindre mesure dans celui de la gibbsite (Annexe 11), a précipité sous forme de *goethites et hématites alumineuses*. De ce point de vue, la couverture latéritique analysée n'est donc pas différente de la grande majorité des latérites examinées dans la littérature. La banalité de ce constat renforcera d'autant le degré de généralité des discussions suivantes.

## 2. Les relations entre l'hématite et la goethite à diverses échelles et la stabilité relative de ces deux minéraux

Le problème des relations génétiques et chronologiques entre l'hématite et la goethite est toujours largement débattu dans la littérature et fait l'objet d'hypothèses contradictoires. Ce problème peut être abordé ici suivant les différentes échelles auxquelles ont été obtenus les résultats analytiques présentés précédemment.

Rappelons que, du point de vue de la nature et des propriétés des oxy-hydroxydes de fer, 5 grands niveaux superposés ont été observés dans les profils d'altération. Du bas vers le haut dominent successivement (et schématiquement) (Figure 37): (1) Une <u>hématite</u> <u>peu alumineuse</u> (associée à une goethite peu alumineuse ; saprolite de la base des profils), (2) une goethite très alumineuse (associée à une hématite peu alumineuse ; horizon II'), (3) une <u>hématite peu alumineuse</u> (associée à une goethite peu alumineuse ; ensemble nodulaire), (4) une <u>goethite trés alumineuse</u> (associée à une goethite peu alumineuse ; ensemble supérieure de l'ensemble argileux meuble), et (5) une <u>goethite peu alumineuse</u> (partie supérieure de l'ensemble meuble). Ces alternances de niveaux, où s'accumulent préférentiellement l'hématite ou la goethite , posent déjà à cette échelle le problème des relations génétiques entre les oxy-hydroxydes de fer le long des profils d'altération, et donc celui de leur stabilité relative.

Différentes hypothèses générales concernant les relations entre les goethites et les hématites peuvent être formulées: (1) une "transformation" des goethites en hématites, (2) une "transformation" des hématites en goethites, et (3) une absence de relations génétiques entre les goethites et les hématites: dans ce dernier cas ces minéraux cristalliseraient dans des conditions géochimiques différentes au fur et à mesure de l'enfoncement du front d'altération.

La discussion peut être organisée en considérant et en "testant" successivement ces trois hypothèses déjà envisagées dans la littérature.

### a. L'hypothèse de la "transformation" de la goethite en hématite

Pour de nombreux géologues et pédologues des relations génétiques et chronologiques entre l'hématite et la goethite sont déduites uniquement des distributions de ces minéraux le long des profils d'altération : un oxy-hydroxyde déterminé au sein d'un ensemble (ou horizon) est censé provenir de la "transformation", "réorganisation" ou "maturation" de (ou des) l'oxy-hydroxyde(s) de l'ensemble (ou horizon) sous-jacent. De telles "transformations" de la goethite en hématite ont ainsi été envisagées à cette échelle par Sherman (1952), Mohr et Van Baren (1954 ; page 301-302), Gokhole (1961), Hamilton, 1964a; Nahon et al. (1977), Gilkes et Suddhiprakaran (1979), Morris (1980), Boulangé (1984). C'est également à l'échelle des profils que sont établies des "filiations" entre des matériaux à goethite et des matériaux à hématite, qui laissent présager une telle transformation, même si les auteurs n'y font pas explicitement référence (Muller et al. ,1980-81). Pour ces différents auteurs la cristallisation d'hématite pourrait succéder à une dissolution de la goethite. Humbert (1948), Sherman et al. (1953), Perinet et Lafont (1972b), Gallaher et al. (1974), Schmidt-Lorenz (1976), envisagent pour leur part un simple phénomène de *déshydratation* de la goethite. Un processus similaire est invoqué pour expliquer la "rubéfaction" de certains sols des zones tempérées (Bresson, 1976).

A notre connaissance, aucune preuve directe (relations structurales définies entre des cristaux) de la "transformation" de goethite en hématite dans les conditions de la surface n'a été apportée.

Certains raisonnements fondés sur des considérations thermodynamiques (diagrammes de stabilité des minéraux construits en fonction de l'activité de l'eau et de la température), suggèrent qu'à une température donnée, qui peut être la température ambiante, des réactions de déshydratation peuvent avoir lieu si l'activité de l'eau diminue. La goethite pourrait ainsi se "transformer" en hématite dans les conditions de la surface (Trolard et Tardy, 1987).

Pour Langmuir (1971) et Langmuir et Whittemore (1971) cette transformation pourrait être facilitée par la taille très réduite des particules de goethite. Cette taille exercerait en effet un contrôle majeur sur les stabilités absolues et relatives des oxyhydroxydes de fer, les particules de très petite taille (<0.1µm) de goethite des sols étant plus facilement solubilisables que les grosses. On peut donc penser qu'un taux de substitution en aluminium croissant dans les goethites, induisant une diminution de la taille des particules (Norrish et Taylor, 1961 ; Thiel, 1963 ; Taylor et Schwertmann, 1978 ; Schwertmann, 1984a), pourrait accentuer l'instabilité de ce minéral. Or Yapp (1983), en se fondant sur des considérations également thermodynamiques montre que *la solution solide d'AlOOH dans la goethite peut augmenter la stabilité thermodynamique de cette goethite par rapport à celle de l'hématite*. Cet auteur en déduit que, même sous forme de grains de très petite taille, les particules de goethite alumineuse des sols peuvent être thermodynamiquement stables. Ce faisant il s'oppose aux conclusions de Langmuir (1971).

Les résultats des expériences de dissolution en milieu acide menées par Sidhu et al. (1981) et Schwertmann (1984a), comme nos propres expériences de cinétique de dissolution (Figure 3), corroborent d'ailleurs la conclusion émise par Yapp (1983). Ces expériences montrent en effet: (1) que la goethite se dissout plus lentement que l'hématite, et que la vitesse de dissolution de ce minéral diminue quand augmente son taux de subtitution en aluminium, et (2) que la solubilité de la goethite est inférieure à celle de l'hématite.

Par ailleurs, plusieurs auteurs pensent que l'énergie nécessaire pour une simple déshydratation de phase solide est telle que ce type de transformation ne peut se produiredans les conditions de la surface (Van Houten, 1961; Taylor et Graley, 1967; Torrent *et al.*, 1980; Kampf et Schwertmann, 1983).

Enfin, d'autres travaux expérimentaux conduisent également à admettre l'impossibilité d'une transformation de goethite en hématite dans les conditions de la surface. Ainsi, plusieurs auteurs établissent qu'une transformation de la goethite en hématite peut se réaliser par un simple réarrangement des atomes de fer en phase solide (transformation topotactique et pseudomorphique), les deux phases présentant entre elles une relation structurale définie avec une sous-structure commune (Figure 34) (Goldsztaub, 1931; Bernal et al., 1959; Francombe et Rooksby, 1959; McKay, 1960; Rooksby, 1960; Watari et al., 1983). Mais ces auteurs, et d'autres (Tunnell et Posnjak, 1931; Smith et Kidd, 1949), précisent également que cette transformation topotactique de goethite en hématite ne s'effectue qu'à des températures relativement élevées (températures expérimentales variant de 130 à 250°). Berner (1969) montre par ailleurs que que si la goethite finement cristallisée est thermodynamiquement instable relativement à l'hématite, cette instabilité ne se manifeste qu'à des températures supérieures à 85°C et des pressions relativement élevées. Ces conditions de transformation de la goethite en hématite sont alors plus précisément celles de la diagénèse tardive (ou du métamorphisme). Et c'est effectivement dans des gisements de fer, dont l'histoire comporte un épisode diagénétique avancé, qu'une déshydratation de la goethite en hématite peut être formellement invoquée (Van Houten, 1968; Torres-Ruiz, 1983).

En résumé: (1) Au niveau des profils d'altération, l'hypothèse d'une transformation de goethite en hématite a été déduite des seules distributions de ces minéraux, (2) aucune relation directe entre la goethite et l'hématite, à l'échelle des assemblages minéraux, prouvant la transformation de goethite en hématite n'a été observée, (3) les hypothèses concernant les stabilités relatives de la goethite et de l'hématite fondées sur des considérations thermodynamiques paraissent contradictoires, (4) des expériences de solubilisation montrent que la goethite se dissout plus lentement et présente une solubilité plus faible que l'hématite, et (5) les expériences de transformation de goethite en hématite par déshydratation révèlent que cette réaction nécessite des températures (et/ou des pressions) élevées. Ces données expérimentales tendent donc à prouver que la goethite est stable dans les conditions de la surface (température ambiante et pression atmosphérique).

Toutes ces données (ou l'absence de certaines autres) nous paraissent suffisantes pour ne pas admettre l'hypothèse d'une transformation de goethites variablement alumineuses en hématites peu alumineuses dans la couverture latéritique analysée. En conséquence, et plus particulièrement, nous considérons comme improbable une filiation entre la goethite alumineuse de la partie supérieure de la saprolite (horizon II') et l'hématite de l'ensemble nodulaire sus-jacent.

## b. L'hypothèse de la "transformation" de l'hématite en goethite

C'est également sur des critères de distribution que des "transformations" d'hématite en goethite ont été envisagées par de nombreux auteurs à l'échelle des profils (Schwertmann, 1971; Melfi *et al.*, 1976; Nahon *et al.*, 1977; Comerma *et al.*, 1977; Gilkes et Suddhiprakaran, 1979; Morris, 1980; Fritsch, 1984; Fabris *et al.*, 1986). Les causes invoquées pour expliquer cette dernière transformation sont diverses. Pour la plupart des auteurs, cette transformation, qui est le plus souvent présumée à la partie supérieure des profils d'altération, est liée à un changement de régime hydrique ou, d'une manière plus générale, de "pédoclimat". Par exemple, pour Schwertmann (1971) un climat plus froid et plus humide aurait pour effet d'accroître le taux de matières organiques



FIGURE 34 : Relations structurales entre les réseaux de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hématite),  $\alpha$ -FeOOH (goethite) et Fe(OH)<sub>2</sub> (sous-structure commune à l'hématite et la goethite). D'après Francombe et Rooksby, 1959.

susceptibles de réduire et/ou complexer le fer de l'hématite qui reprécipiterait sous forme de goethite. C'est également sur des critères de distribution que sont émises des hypothèses relatives à l'évolution des taux de substitution des goethites qui en dérivent. Pour Nahon *et al.* (1977) une goethite relativement alumineuse (16-22% de moles d'AlOOH) succède à une hématite moins alumineuse (13% de moles d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); suivie elle-même d'une goethite (non alumineuse) dans cette "séquence évolutive".

Si aucune transformation de goethite en hématite n'a été analysée *in-situ* dans le milieu naturel, des croissances de cristaux aciculaires de goethite ont été observés sur des cristaux altérés d'hématite (Bédarida *et al.*, 1973). Ces cristaux de goethite s'agrègent en rangées le long de directions cristallographiques de l'hématite. De telles transformations pourraient être influencées par des gradins de croissance et des dislocations affectant les cristaux d'hématite (Bedarida et Pedemonte, 1971). Ces dislocations, ou des spirales de croissance, apparaissent tardivement ou à trés basse sursaturation (Sunagawa, 1960, 1961, 1962).

S'il est envisagé ainsi, que la "transformation", par dissolution-cristallisation, d'hématite en goethite semble possible, il reste à établir l'existence d'une telle transformation au niveau des profils étudiés et à en déterminer l'ampleur. Nous discuterons pour cela les différents cas de figures mis en évidence par l'analyse pétrographique et qui peuvent être regroupés sous deux rubriques principales: (1) les transitions des matériaux rouges, indurés ou non, aux matériaux jaunes non indurés, et (2) les accumulations de goethite associées aux nodules hématitiques.

#### - <u>LES TRANSITIONS DES MATERIAUX ROUGES, INDURES OU NON, AUX</u> <u>MATERIAUX JAUNES NON INDURES</u>:

Trois types de transition ont été observés entre des matériaux rouges, indurés ou non, contenant de l'hématite en quantité appréciable, et les matériaux jaunes, non indurés et à goethite alumineuse, situés à leur périphérie (Figure 35):

(1) <u>Un contact trés brutal entre des nodules hématitiques à texture de sol et les</u> <u>matériaux non indurés qui les emballent</u>: La limite trés nette des nodules est fréquemment soulignée par une fissure périnodulaire (Figures 22A et 35A). Dans ce cas il est impossible de déterminer l'existence, passée ou actuelle, de relation génétique entre l'hématite et la goethite.

(2) <u>Une transition progressive entre, d'une part les nodules ferrugineux à caractères</u> <u>texturaux hérités de la roche ou les matériaux rouges non indurés, et. d'autre part, les</u> <u>matériaux non indurés jaunes</u> (Figure 35B). Aux gradients de teinte (rouge --> jaune) correspond une diminution des teneurs en fer, une disparition de l'hématite au profit de la goethite et une augmentation des taux de substitution en Al des goethites. Ces gradients permettent d'envisager une évolution centripète des nodules, ou des volumes non indurés rouges, qui débuterait par une dissolution de l'hématite et se poursuivrait par des cycles de dissolution-précipitation de goethites de plus en plus alumineuses. L'aluminium des goethites pourrait provenir du réseau des hématites, certes peu alumineuses mais en quantités supérieures à celles des goethites. L'aluminium se concentrerait ainsi dans le réseau des oxy-hydroxydes résiduels au cours de cette évolution déferruginisante.

Mais une autre hypothèse peut être également envisagée: celle d'une variation des conditions géochimiques d'altération au cours de l'enfoncement ou de la progression du



FIGURE 35 : Les différents types de transitions entre les matériaux rouges, indurés ou non, et les matériaux non indurés jaunes qui les emballent.

٠

.

j.

front d'altération conduisant des matériaux à goethite alumineuse aux matériaux, sousjacents ou voisins, à hématite (Muller et Bocquier, 1987 ; Annexe 9).

(3) <u>Un liseré périnodulaire, jaune pâle et peu ferrugineux, sépare les nodules rouges</u> <u>des matériaux jaunes qui les emballent</u> (Figure 35C). Ce liseré cerne aussi bien certains nodules ferrugineux indurés à caractères texturaux hérités de la roche que des nodules non indurés et rouges isolés dans des matériaux non indurés jaunâtres.

Nous rappelerons les caractéristiques de ces liserés: (a) Ils apparaissent surtout à la périphérie de nodules relativement proches de la surface et/ou dans des profils dont l'ensemble meuble est essentiellement constitué de matériaux jaunes pouvant pénétrer profondément l'ensemble nodulaire sous-jacent ; (b) ils sont moins ferrugineux et plus jaunes (10YR) que les matériaux non indurés emballant ces nodules ; (c) ils présentent des limites nettes avec les matériaux emballants mais plus diffuses et souvent discontinues avec le coeur rouge des nodules ; (d) la goethite qui les teinte est moins alumineuse que celle des matériaux rouges du coeur des nodules ou celle des matériaux non indurés emballant ces nodules (Figure 21) ; (e) deux goethites différemment substituées en aluminium peuvent être associées au sein de ces liserés (Figure 28).

Toutes ces caractéristiques paraissent témoigner d'un développement du liseré aux dépens des nodules et tout particulièrement d'une déferruginisation partielle et périphérique de ces nodules. L'hématite serait dissoute lors de cette déferruginisation (disparition de la couleur rouge), et une partie du fer pourrait reprécipiter sous forme d'une goethite relativement peu alumineuse. L'aluminium de cette goethite proviendrait de l'hématite peu alumineuse initiale. La goethite alumineuse préexistante résisterait à cette dissolution (cf. discussion précédente), et il en résulterait le mélange de deux générations de goethite, mis en évidence en DRX.

Une déferruginisation plus diffuse et une "transformation" de l'hématite en goethite peu alumineuse pourrait également expliquer le fait que les matériaux non indurés et les plus jaunes de la base de l'ensemble nodulaire (horizon II') contiennent une goethite moins alumineuse que les matériaux non indurés les plus rouges (Figure 5a et §VII-1b).

Les deux derniers types de transition peuvent être observés dans des sites trés voisins, à un même niveau des profils d'altération. Les deux hypothèses de la "transformation" de l'hématite en une goethite, soit plus alumineuse, soit moins alumineuse que celle qui est originellement associée à l'hématite sont donc apparemment opposées. Mais l'analyse des seules caractéristiques des phases ferrugineuses à l'échelle des matrices ne nous permet pas de vérifier l'une ou l'autre, voire ces deux hypothèses.

#### - LES ACCUMULATIONS DE GOETHITE ASSOCIEES AUX NODULES HEMATITIOUES:

Deux types d'accumulations de goethite ont été distingués sur des critères pétrographiques: Les cortex goethitiques périnodulaires et les cortex de goethite en bordure des vides intranodulaires.

(1) Des <u>cortex périnodulaires goethitiques</u> ont été fréquemment observés dans des formations latéritiques, ou d'autres formations supergènes, ou sédimentaires, caractérisées par une accumulation discontinue d'oxy-hydroxydes de fer. Ces cortex ont été interprétés de deux manières différentes dans la littérature:

- Pour certains auteurs ils résultent d'une cortification par dégradation centripète d'un nodule hématitique (Folster, 1964 ; Jones, 1965 ; Nicolas et Bildgen, 1972 ; Doronsoro et Delgado, 1973 ; Nahon *et al.*, 1977, 1980 ; Muller *et al.*, 1980-81 ; Bhattacharyya et Kakimoto, 1982 ; Fritsch, 1984). A partir de la périphérie du nodule, l'hématite plus ou moins alumineuse est dissoute et le fer recristallise sur place, avec réorientation, sous forme de goethite alumineuse. Un cortex goethitique rubanné se développe ainsi de manière centripète aux dépens du coeur du nodule à matrice hématitique continue (Nahon, 1976). La transformation minéralogique des oxy-hydroxydes de fer en un état plus substitué est à l'origine de restructurations concentriques centripètes, qui des nodules vont conduire à des concrétions ou pisolites (Bocquier *et al.*, 1984). Pour Didier *et al.* (1983, 1985) un tel changement serait contrôlé par des changements de la taille des pores et donc de l'activité de l'eau.

- Pour d'autres auteurs, il s'agit d'une **cortification par accrétion centrifuge** (Lacroix, 1914 ; Du Preez, 1954 ;Sherman et Kanehiro, 1954 ; Brückner, 1957 ; Alexander et Cady, 1962 ; Fenske, 1964 ; Frankel et Bayliss, 1966 ; Ojanuga et Lee, 1973 ; Eswaran et Raghu Mohan, 1973 ; Mitsuchi, 1976 ; Furukawa *et al.*, 1976 ; Eswaran *et al.*, 1977b). Le nodule accroît son volume en s'adjoignant à sa périphérie une ou plusieurs couches corticales aux dépens des matériaux non indurés qui l'entourent. Pour Boulangé et Bocquier (1983) et Boulangé (1984), des migrations centrifuges de fer à la périphérie de nodules organisent des zones corticales concentriques aux dépens des matériaux moins ferrugineux de la périphérie du nodule.

L'hématite du coeur des nodules analysés est peu alumineuse (1 à 6 % de moles de  $Fe_2O_3$  en moyenne, cf. Tableau 4), alors que la goethite des cortex contient environ 16-18% de moles d'AlOOH. Mais les cortex apparaissent moins ferrugineux et sont plus denses que le coeur des nodules (Figure 25 et 26A). Il est donc raisonnable de penser, dans l'hypothèse d'une cortification par dégradation centripète, que tout l'aluminium de l'hématite originelle entre dans le réseau de la goethite. Cette dernière, quantitativement moins abondante que l'hématite est en conséquence plus alumineuse. Cette interprétation n'exclut cependant pas l'hypothèse d'une cortification par accrétion centrifuge.

Des cristallisations anisotropes à structure fibreuse très compacte apparaissent en bordure de quelques vides situés au sein de ces cortex (Figures 26B et 26C). Aucune cristallisation de gibbsite n'a été notée dans ces vides, contrairement aux observations de Fritsch en Guyane (1984 ; p. 89). Ces cristallisations résultent probablement de réorganisations (ou "réorientations", Nahon, 1976) de l'assemblage ferrugineux isotrope, l'aluminium restant intégré au réseau de cette goethite alumineuse ultime.

(2) Les cortex de goethite en bordure des vides intranodulaires: Alors que les goethites des cortex périnodulaires contiennent environ 17-18% de moles d'AlOOH et sont associées à des quantités appréciables de kaolinite (20 à 30%; Figure 22), la goethite qui s'accumule en bordure de quelques vides intranodulaires est relativement peu alumineuse et pratiquement pure (non associée à de la kaolinite). Elle se présente sous différentes formes: Des faisceaux de cristaux aciculaires (Figure 18), des mamelons à texture fibroradiée (Figure 19) ou des rubannements superposés à texture fibreuse (Figure 24). Dans tous les cas, des cristaux aciculaires sont reconnus, soit séparés (faisceaux), soit jointifs (mamelons et rubannements). Le taux de substitution en aluminium (quelques % à 12%) de ces goethites augmente avec la compacité de l'assemblage de ces acicules.

Ces accumulations de bordure de vides (Fritsch, 1984 ; Muller et Bocquier, 1986) sont, comme les cortex goethitiques précédents, les plus fréquentes dans les nodules des ensembles nodulaires fortement pénétrés par les matériaux non indurés jaunes. Compte tenu (1) de la distribution de ces cristallisations à l'échelle des nodules comme à celle des profils, (2) de la transition relativement progressive entre les matrices nodulaires hématitiques et les rubannements de goethite (Figures 24B et 24C), et (3) de la croissance radiale des cristaux de goethite (perpendiculairement aux parois des vides), il y a tout lieu de penser que *le fer précipitant sous forme de goethite provient de la dissolution partielle de l'hématite voisine* (Rutherford, 1969; Schmidt Lorenz, 1976; Fritsch, 1984; Muller et Bocquier, 1986; Amouric *et al.*, 1986). Il est possible cependant que les discontinuités que présentent certains rubannements (Figure 24C, flèche) traduisent plusieurs apports successifs de fer (Eswaran *et al.*, 1979b). Mais les transferts de fer s'effectueraient sur des distances très courtes (à l'échelle du nodule).

Ces cristaux aciculaires de goethite correspondent à une croissance rapide suivant l'axe z à partir d'un nucleus qui pourrait être un cristal d'hématite lorsque ces acicules croissent perpendiculairement aux parois (hématitiques) des vides. Il est également probable que la croissance des cristaux peu substitués en aluminium, associés en gerbes ou faisceaux, se soit effectuée dans des milieux relativement purs (Laudise, 1970).

Les rubannements à texture fibreuse pourraient résulter d'intercroissances multiples par nucléation secondaire et croissance sur les faces (010). Ces faces sont en effet favorables à un tel phénomène en raison de groupes actifs OH pouvant agir comme germes de nucléation (épitaxie) (Cornell *et al.*, 1983). Ces intercroissances seraient liées également à la présence de plusieurs domaines (Smith et Eggleton, 1983 ; Cornell et Giovanoli, 1985). Les nucléations se feraient au niveau de sortes de décrochements entre ces domaines (Figure 36), la croissance s'effectuant ensuite surtout suivant l'axe z. Ces domaines, et donc, ces intercroissances se développeraient quand la croissance cristalline est trés rapide ou quand des espèces adsorbées bloquent des sites appropriés de nucléation (Mann *et al.*, 1985 ; Cornell et Giovanoli, 1986), et lorsque les taux de substitution de la goethite sont relativement faibles (Schwertmann, 1984a ; Schultze et Schwertmann, 1984 ; Mann *et al.*, 1985).

Il a été d'autre part constaté que les accumulations zonées de goethite contiennent toujours des quantités faibles mais constantes de silicium (§VI-3a). Schwertmann et Taylor (1972) et Schwertmann et Thalmann (1976) ont montré que des oxydes de synthèse pouvaient retenir de faibles quantités de silicium difficiles à extraire. Des analyses en spectroscopie infra-rouge ont révélé que le silicium s'associait au fer pour former des groupements Si-O-Fe (Schwertmann et Fischer, 1973 ; Henmi *et al.*, 1980 ; Carlson et Shwertmann, 1981). Pour Fordham *et al.* (1984) ce silicium fortement retenu par chimiosorption à la surface des oxy-hydroxydes pourrait faciliter l'agrégation entre des microcristaux (ponts de Si), qui, autrement, se repousseraient en raison de leur charge. Cette interprétation pourrait, avec celle des intercroissances, expliquer les textures fibreuses des accumulations de goethite en bordure des vides.

En résumé, l'hypothèse d'une dissolution de l'hématite et d'une reprécipitation du fer sous forme de goethite paraît vraisemblable. Mais les données relatives aux seuls oxyhydroxydes de fer, collectées de l'échelle des profils à celle des matrices, ne permettent pas (1) de prouver cette filiation entre l'hématite et la goethite, et (2) dans l'affirmative, de préciser le type de goethite qui résulte de ce processus (la goethite très alumineuse des matériaux non indurés jaunes, ou celle, peu à moyennement alumineuse, des cortex ou liserés péri et intranodulaires ?).

#### c. L'hypothèse d'une absence de relations génétiques entre la goethite et l'hématite

De nombreux auteurs ont donc envisagé des filiations entre l'hématite et la goethite, à l'échelle des matériaux comme à celle des ensembles (ou horizons), sur la base des distributions relatives de ces deux minéraux. Rares sont par contre ceux qui envisagent que les superpositions de zones (ou horizons) à hématite et à goethite puissent



FIGURE 36 : Représentation schématique d'un cristal à multidomaines. La divergence aux limites des domaines a été exagérée. D'après Cornell et Giovanoli, 1986.

1

correspondre à des changements d'environnements physico-chimiques et climatiques ("pédoclimatiques") au cours du développement (approfondissement) des profils d'altération. Kampf et Schwertmann (1983) défendent cette idée pour des sols (latérites meubles) du Brésil. Ambrosi (1984), en envisageant que la mise en place d'une cuirasse latéritique de Haute Volta s'effectue selon "deux voies de ferruginisation dont le développement est simultané et juxtaposé", l'une à hématite et l'autre à goethite, admet implicitement l'absence de relations génétiques entre l'hématite et la goethite, verticalement le long des profils d'altération comme latéralement d'un matériau à l'autre à chaque niveau de ces profils.

Paradoxalement, de telles corrélations entre la nature des oxy-hydroxydes de fer et l'environnement climatique et/ou l'âge des matériaux (souvent déterminé par l'âge des "surfaces d'érosion") sont plus fréquemment évoquées pour expliquer des distributions régionales de sols rouges (à hématite) et de sols jaunes (à goethite) (Taylor et Graley, 1967 ; Schwertmann, 1969 ; Folster *et al.*, 1971a ; Lamouroux, 1972 ; Fauck, 1974 ; Davey *et al.*, 1975 ; Torrent *et al.*, 1980 ; Schwertmann *et al.*, 1982 ; Volkoff, 1983 ; Schwertmann et Latham, 1986). Les cristallisations d'hématite ou de goethite sont alors expliquées par des variations (actuelles ou passées) de température, de pluviométrie, de pH. La cristallisation d'hématite serait favorisée par les températures les plus élevées, les climats les plus secs, une décomposition rapide de la matière organique, alors que celle de la goethite serait avantagée au contraire par un excès d'humidité, un taux élevé de matière organique et un pH bas.

Nous avons considéré précédemment (1) qu'il était possible que les goethites trés alumineuses des matériaux non indurés constituant l'ensemble meuble supérieur aient cristallisé dans des conditions géochimiques différentes de celles qui ont déterminé l'accumulation sous-jacente d'hématite, et (2) l'improbabilité d'une filiation entre la goethite alumineuse de l'horizon II' et l'hématite de l'ensemble nodulaire sus-jacent. Nous pouvons donc envisager, à la suite de Kampf et Schwertmann (1983), que *les alternances* d'accumulations prédominantes de goethites variablement alumineuses et d'hématites peu alumineuses observées verticalement dans les profils (et rappelées au début de ce §2) résultent de variations des conditions physico-chimiques ayant présidé à la cristallisation de ces oxy-hydroxydes au cours de l'enfoncement du front d'altération.

Il reste à définir ces conditions d'altération. Nous ne disposons pas de données permettant de discuter des équilibres géochimiques à l'échelle des microsites. Il n'est d'ailleurs pas évident que des analyses des solutions, percolant actuellement à travers les différents matériaux qui constituent les profils d'altération analysés, nous renseignent sur la nature et le sens des relations entre les phases minérales associées au sein de ces matériaux. Il est en effet très probable que nombre de ces associations soient héritées d'altérations et de pédogénèses anciennes (cf. Annexes relatives aux paragénèses à kaolinite et à gibbsite). Les données très globales obtenues par ailleurs par Sarazin *et al.* (1982), et concernant l'aval de la toposéquence étudiée, ne nous renseignent pas davantage sur les équilibres hématite-goethite. Quant aux modélisations fondées sur des considérations théoriques, nous avons vu qu'elles conduisaient à des hypothèses contradictoires entre elles et avec certaines des données d'observation. Nous sommes donc réduits à formuler des hypothèses sur la base d'expérimentations qui ont permis de mesurer quelques paramètres contrôlant la "compétition" entre les cristallisations d'hématite et de goethite.

Les diverses expériences de cristallisation à partir de "gels" ou de solutions montrent que l'hématite et la goethite sont pratiquement toujours associées dans les produits de cristallisation, mais qu'il y a "compétition" entre les réactions de polymérisations conduisant à l'un ou à l'autre de ces oxyhydroxydes (Schwertmann et Murad, 1983). La cristallisation de l'hématite est favorisée par: (1) une augmentation de la température (températures expérimentales variant de 25 à 90°C) (Fisher et Schwertmann, 1966; Lewis et Schwertmann, 1979b; Torrent *et al.*, 1982), (2) une faible activité de l'eau (Torrent et Guzman, 1982; Torrent *et al.*, 1982) (associée à une faible porosité d'après les calculs de Didier *et al.*, 1983 et Tardy et Nahon, 1985), (3) une forte concentration en Al dans le précurseur "ferrihydrite" ou dans la solution (Lewis et Schwertmann, 1979b; Torrent *et al.*, 1982), (4) une forte concentration en Fe<sup>3+</sup> ou en "suspension colloïdale" de ferrihydrite (Fisher et Schwertmann, 1966; Hsu et Wang, 1980), (5) un pH proche de la neutralité (Schwertmann et Murad, 1983), (6) la présence de silicates (Cornell *et al.*, 1987) ou d'aluminium relâché par les argiles (Schwertmann, 1979).

La goethite est au contraire favorisée par une forte concentration en OH (Lewis et Schwertmann, 1979b) et un pH acide (pH=4) ou très alcalin (pH>11) (Schwertmann et Murad, 1983 ; Cornell et Giovanoli, 1985). Par ailleurs, les morphologies des cristaux d'hématite et de goethite sont fortement influencées par les pH des solutions (Schwertmann et Murad, 1983 ; Cornell et Giovanoli, 1985) et la matière organique (Schwertmann *et al.*, 1968). Ces constatations ont amené certains des auteurs précédemment cités à envisager que l'hématite et la goethite cristallisent dans des environnements différents.

#### Ainsi, en considérant:

Ģ

(1) l'absence apparente de filiations entre les oxy-hydroxydes qui prédominent dans les 5 grands niveaux superposés dans les profils d'altération (cf. début de ce §2),

(2) que parmi les paramètres qui contrôlent la "compétition" entre l'hématite et la goethite, la température et l'activité de l'eau, qui sont d'importants paramètres caractérisant le "pédoclimat" des altérations et des sols, paraissent jouer un grand rôle,

(3) que les profils d'altération latéritique de cette région du Cameroun peuvent être âgés d'environ 200.000 ans (Boulad et al., 1977),

(4) que de fortes variations climatiques entraînant d'importants changements de végétation en Afrique de l'Ouest et en Afrique Centrale (disparition et réapparition de la couverture forestière) ont pu se produire durant cette période, et notamment durant les 30 derniers millénaires (Hamilton, 1976 dans Faure, 1985; Maley, 1985, 1986),

## l'hypothèse d'une influence des variations climatiques sur la "compétition" entre l'hématite et la goethite au cours de l'enfoncement du front d'altération, conduisant à l'accumulation prédominante de l'un ou l'autre de ces oxy-hydroxydes de fer, nous semble pouvoir être envisagée.

Une telle hypothèse de l'influence de changements climatiques sur la différenciation des profils latéritiques a déjà été envisagée par Nye (1955a), Bigarella et De Andrade (1965; dans Isbell et Field, 1977), Watson (1965), Folster *et al.* (1971a et b), Hopley (1973) et Ojanuga (1978). Des corrélations entre l'"horizonation" des profils latéritiques et l'histoire climatique du quaternaire ont d'autre part été tentées par Brückner (1955) et Delvigne et Grandin (1969). Mais tous ces auteurs ne font pas référence aux seules variations verticales de la nature des oxy-hydroxydes de fer. Ils se sont en effet attachés à expliquer la mise en place de l'ensemble des matériaux constituant chaque horizon (ou zone).

## 3. Les autres transformations minérales au sein de la phase ferrugineuse

La nature et la distribution des oxy-hydroxydes de fer à différentes échelles permettent d'envisager deux autres types de transformations:

## a. La cristallisation d'hématite ou de goethite à partir de produits "amorphes"

Nous avons vu, dans un unique échantillon (ER), que le fer associé à de l'aluminium et du silicium pouvait se présenter sous forme de gels facilement extractibles (§III.3b et c et Figure 12A). Il n'a cependant pas été observé, au MEB, de cristallisations à partir de ce gel.

Par contre, des rosettes d'hématite ou des goethites aciculaires ont été observées sur la face externe et en relation avec des revêtements ferrugineux continus et d'aspect amorphe au MEB ou finement granuleux. On peut donc penser que l'hématite, aussi bien que la goethite, peuvent cristalliser directement à partir d'une phase ferrugineuse à organisation à courte distance enveloppant les kaolinites issues de l'altération pseudomorphique des biotites, et formée à partir du fer exsudé de ces biotites.

#### b. La transformation des goethites alumineuses en goethite

Sur la Figure 5 une nette diminution des taux de substitution en aluminium des goethites apparaît à la partie supérieure de l'ensemble meuble, et plus particulièrement dans la zone d'accumulation des matières organiques. Cette variation est constatée dans tous les profils. Deux hypothèses peuvent alors être émises: (1) cette variation témoigne d'un changement des conditions d'altération de la roche (héritage ; cf. discussion précédente, §VIII.2c), (2) cette variation résulte d'une transformation de goethites alumineuses en goethites peu alumineuses. Une telle transformation est envisagée par Nahon (1976) et Nahon *et al.* (1979) pour expliquer la présence de goethite non ou peu alumineuse à la partie supérieure d'ensembles ferrugineux cuirassés.

Sur les Figures 9C et 9D une goethite aciculaire (non ou très peu alumineuse) paraît se développer aux dépens des cloisons à goethite alumineuse (15% de moles d'AlOOH) assurant la pseudomorphose d'un grenat. Cette vue, certes *rare*, tend donc à montrer que la goethite alumineuse peut être trés localement instable. *L'hypothèse de la transformation de goethites alumineuses en goethites non alumineuses paraît donc plausible*. Et en ce qui concerne la partie supérieure des profils analysés le rôle de la matière organique pourrait alors être invoqué pour expliquer cette transformation (Schwertmann *et al.*, 1968). Cependant aucune accumulation d'aluminium conséquente à la dissolution des goethites alumineuses n'a été mise en évidence. Nous considérons donc que cette question n'est pas résolue, tout au moins à l'échelle du profil ou d'un ensemble.

## 4. Les mobilisations de fer

## a. Les données de la bibliographie

Le problème de l'accumulation du fer a été, comme celui des relations entre l'hématite et la goethite, largement débattu et fait toujours l'objet d'hypothèses plus ou moins contradictoires. Il s'est agi, tout particulièrement, de déterminer les mécanismes à l'origine des importantes concentrations d'oxy-hydroxydes de fer qui caractérisent une majorité de formations latéritiques et qui se présentent sous différents faciès structuraux variablement indurés, continus ou massifs (cuirasses) ou fragmentaires (nodules, concrétions, pisolites) (Bocquier et al., 1984). A l'échelle des profils et à celle des paysages, les matériaux indurés et non indurés sont distribués de façon ordonnée. Diverses successions verticales ou latérales de faciès ont été ainsi décrites. Et c'est sur ces bases qu'ont été établies des filiations entre faciès, reliées des évolutions structurales et minéralogiques, et reconstituées des évolutions géochimiques.

Pour certains auteurs, ces accumulations de fer ne sont que "relatives" (D'Hoore, 1954), c'est-à-dire qu'elles ne résultent que de l'élimination sélective d'autres éléments que le fer, lors de l'altération des roches (Leprun, 1972, 1979; Leprun et Nahon, 1973; Latham, 1975). Les migrations de fer ne seraient alors que très localisées au sein de certains horizons (Blot *et al.*, 1976, 1978).

Une majorité d'auteurs admet par contre que le fer puisse migrer et que les importantes hétérogénéités de distribution du fer constatées à différentes échelles témoignent en grande partie de dissolutions de minéraux ferrifères (minéraux primaires et/ou oxy-hydroxydes de fer), suivies de *transferts* et d'accumulations "absolues" (D'Hoore, 1954) de ce fer. Les distances et le sens des transferts ont été le plus souvent déduits de la distribution des faciès. Ainsi les migrations du fer ("lessivages", "redistributions", "transports"), sont-elles considérées comme s'effectuant (1) *verticalement* (Nye, 1955a et b ; Harden et Bateson, 1963 ; Norton, 1973 ; Faure, 1975 ; Nahon, 1976 ; Chauvel et Pedro, 1978 ; Grubb, 1979 ; Sastry et Sastri, 1982), (2) latéralement , c'est à dire le long des pentes (Maignien, 1954b et 1956 ; Lamotte et Rougerie, 1956, 1962 ; Hamilton, 1964a ; Frankel et Bayliss, 1966 ; Ojanuga *et al.*, 1976 ; Boulet *et al.*, 1977 ; Ojanuga, 1978 ; Lévêque, 1978 ; Eswaran, 1979b), ou (3) à la fois *verticalement et latéralement* (Maignien, 1954a ; Folster *et al.*, 1971 a et b). Ces redistributions pourraient également être très localisées (Boulangé et Bocquier, 1983 ; et cf. "accrétion centrifuge", §2 ci-dessus).

Quelques auteurs rendent compte d'un *double mécanisme d'accumulations* successives "relative" et "absolue" pour expliquer certaines concentrations de fer (Bocquier et al., 1983). Ces mécanismes peuvent être mis en jeu séparément dans l'espace (ex: accumulations relative en haut et absolue en bas de toposéquence ; Delvigne, 1967), ou se succèder en un même lieu (accumulation absolue puis relative ; Nahon, 1976 ; et cf. les relations entre les paragénèses à oxy-hydroxydes de fer et à kaolinite, Annexe 7). Plusieurs types d'accumulation pourraient également se succéder par exemple lorsque sont envisagées des "transformations" complètes d'une couverture d'altération en une autre (Boulet, 1978 ; Millot, 1981).

#### b. Les accumulations absolues de fer après transfert

a,

L'analyse pétrologique que nous avons effectuée de l'échelle des assemblages minéraux à celle des profils nous fournit, à l'échelle des matrices, plusieurs preuves d'accumulations absolues de fer après transfert. Nous en examinerons successivement les principaux aspects, dans les 4 cas suivants, déjà analysés.

#### - LES NODULES GROSSIERS A CARACTERES TEXTURAUX HERITES DU GNEISS:

Ces nodules contiennent de 20 à 45% de fer total (poids en % de  $Fe_2O_3$ ) alors que la roche ne contient que 7% de fer total (cf. Annexe 1 ; §III-6). Ce fer a partiellement envahi toutes les porosités intercristallines, aussi bien celles issues de la dissolution partielle des minéraux parentaux non ferrifères (quartz, muscovite), que celle ménagée par

les assemblages de kaolinites issues de l'altération pseudomorphique des biotites, des feldspaths et d'une partie des muscovites. Ces faits nous paraissent suffisants pour affirmer qu'une partie des oxy-hydroxydes de fer de ces nodules résulte d'une accumulation absolue après transfert centripète du fer, même si la porosité de ces nodules est importante.

La structure rubannée de certaines cloisons ferrugineuses associées aux quartz (Figure 16C) et la comparaison de l'habitus des quartz et de la géométrie de ces cloisons (Figure 15D) pourraient témoigner: (1) de la succession de plusieurs phases d'accumulation du fer, et (2) d'une alternance de ces cycles d'accumulation avec des cycles de dissolution des minéraux primaires.

Les kaolinites issues de l'altération des muscovites sont exfoliées (Figures 14A et 14C). L'hématite, qui comble tous les vides intercristallins voisins, a cristallisé aussi entre les lamelles de ces kaolinites. Cela signifie que l'accumulation du fer est, au moins partiellement, postérieure à la cristallisation des kaolinites (Nahon, 1976; Muller et al., 1981; Fritsch, 1984).

Au sein de ces nodules, la pseudomorphose des grenats est assurée, comme dans la saprolite, par des oxy-hydroxydes de fer. Mais dans les nodules, les alvéoles délimités par les cloisons goethitiques sont partiellement emplis d'hématite (Figures 17 et 10b). Cette juxtaposition de goethite et d'hématite n'est observée qu'au sein de ce type de nodules. Il est donc probable que l'hématite résulte, comme celle qui occupe les porosités intracristallites des phyllites voisines, d'une accumulation absolue de fer après transfert. Ainsi, l'accumulation d'hématite dans les alvéoles est-elle postérieure à l'altération pseudomorphique des grenats par la goethite. D'une manière générale, cela pourrait signifier qu'une accumulation relative de fer sous forme de goethite précède une accumulation absolue de fer sous forme d'hématite .

Enfin, comme le montrent les Figures 13, 14, 17 et 18, l'hématite a cristallisé dans des vides dont la taille peut varier de quelques dizaines d'Angströms à 10µm. Il n'est donc pas vérifié par cette analyse que la taille des pores, et donc l'activité de l'eau, puisse déterminer à elle seule la nature des oxy-hydroxydes et que l'"hématite cristallise essentiellement dans des micro-environnements dans lesquels la kaolinite était initialement abondante" et donc caractèrisés par une porosité trés fine (Didier et al., 1983, 1985; Tardy et Nahon, 1985; Trolard et Tardy, 1987).

#### - LES NODULES SPHERIOUES A TEXTURE DE SOL:

Certains de ces nodules présentent en leur sein des domaines orientés (Figure 21 ; Annexe 1, Figures 10A et 10B ; Annexe 8, Figure 14). Ces diverses figures montrent que ces domaines peuvent, comme ceux des matrices meubles, être isolés dans la masse ou associés à des vides. Ils sont parfois en continuité avec de grands cristallites de kaolinite ou de muscovite.

Il est difficilement envisageable que ces orientations puissent apparaître au sein de matrices très ferrugineuses (cf. discussions de l'Annexe 1, §V-2, et de cette Annexe, §VII-4, concernant la génèse des domaines orientés). Ces domaines orientés se sont donc probablement différenciés dans des matrices meubles, préalablement à l'envahissement de ces dernières par du fer qui, comme dans les précédents nodules, a migré dans un sens centripète et cristallisé sous forme d'hématite.

## - <u>Les cortex ferrugineux a la limite entre materiaux non indures</u> <u>Rouges et jaunes</u>:

La formation de ces cortex est discutée dans deux autres documents: Annexe 1 (présentation des faits au §IV-2b et Figures 10D et 10E ; discussion au § V-2) et Annexe 11 (présentation des faits au §IV-1 et Figure 17 ; discussion au §IX-3b). Les données ont été interprètées comme le résultat d'une *redistribution centrifuge du fer*. Cette analyse renforce cette interprétation en apportant des informations complémentaires concernant la ferruginisation (centripète) des micronodules (§VII-3, Figure 33). Celle-ci augmente en effet des micronodules situés au coeur des matrices rouges à ceux situés à proximité de la limite matrices rouges - matrices jaunes, donc dans un sens centrifuge.

#### - LA SAPROLITE:

Si les mobilisations de fer, suivies d'accumulations absolues sous forme d'hématite, ont pu être importantes au sein de l'ensemble nodulaire, elles sont par contre très limitées dans la saprolite. Nous avons vu en effet au §IV que les oxy-hydroxydes de fer avaient précipité essentiellement et approximativement dans les limites des minéraux parentaux ferrifères et que les transferts intercristallins étaient corrélativement limités. Cette distribution est peu modifiée de la base des profils à la partie supérieure de la saprolite, à l'exception d'un cortex ferrugineux qui peut apparaître à la partie supérieure et en bordure de la saprolite dans quelques profils situés vers l'aval (profil D, Annexe 1). En outre, l'ensemble saprolitique est plus ou moins séparé de l'ensemble nodulaire par l'horizon II', qui est essentiellement constitué de matériaux non indurés et non affectés par des redistributions de fer. Ces matériaux emballent de rares nodules ferrugineux indurés.

En résumé: Des transferts de fer, mis en évidence à l'échelle des matrices, ont donc participé à la différenciation des nodules ferrugineux. Cette nodulation s'est effectuée aussi bien aux dépens de volumes à caractères texturaux hérités de la roche que de volumes à texture de sol. Mais elle est limitée à l'ensemble nodulaire : A quelques exceptions près, aucune caractéristique des matériaux non indurés de la base de l'ensemble nodulaire (horizon II') ou de la partie supérieure de la saprolite n'indique que cette nodulation par accumulation absolue s'est poursuivie (ou se poursuit) à la base de l'ensemble nodulaire. L'horizon II' constitue plutôt une discontinuité entre cet ensemble et la saprolite sousjacente (cf. discussion de l'Annexe 1). Il n'y aurait donc pas, dans la couverture latéritique étudiée, d'enfoncement géochimique (Nahon et Millot, 1977) de l'ensemble nodulaire dans la saprolite sous-jacente.

#### c. Les conditions de la mobilisation et de l'accumulation du fer

Les données collectées ne permettent pas de discuter de l'origine du fer qui s'accumule de manière "absolue", à l'exception du fer constituant les cortex ferrugineux pour lequel il est parfois possible d'associer une zone de départ à la zone d'accumulation (Annexe 11, § IV-1 et IX-3b). Ces données permettent par contre de discuter des conditions favorables à la fois à un transfert et une accumulation de fer . De telles conditions sont réunies, par exemple, dans la zone de battement de nappe phréatique où alternent des conditions d'oxydation et de réduction. Il est donc possible que ces transferts de fer, à l'origine des nodules ferrugineux de l'ensemble nodulaire, se soient effectués dans une zone temporairement saturée en eau . Cette interprétation est d'ailleurş celle communément admise dans la littérature (Maignien, 1954a ; Oades, 1963 ; Hamilton, 1964a ; Frankel et Bayliss, 1966 ; Sanchez Furtado, 1968 ; Flach et al., 1969 ; Daniels et al., 1971 ; Ojanuga et Lee, 1973 ; Eswaran, 1979 ; Chauvel et al., 1983 ; cf. aussi bibliographie dans Eswaran et al., 1977b). Rappelons ici que l'analyse des substitutions

en  $Mn^{2+}$  des kaolinites nous avait déjà conduit à émettre cette hypothèse d'une nodulation associée au battement d'une nappe (Annexe 4, §IV-4). Dans cette zone saturée en eau, et dans des conditions réductrices ne serait-ce que temporaires, le fer pourrait être transféré sous forme d'ion Fe<sup>2+</sup>; ce qui n'exclut pas d'autres modes de transfert, par exemple sous forme de complexes tels que ceux envisagés à l'Annexe 11 (complexes ferri-siliciques, §IX-3b).

Dans les profils examinés l'ensemble nodulaire n'est cependant pas en relation avec une zone d'argile tachetée (ou "red mottled zone") sous jacente. Dans les modèles naturels analysés par la plupart des auteurs cités ci-dessus, comme à l'aval de la couverture analysée, celle-ci assure une continuité entre le front d'altération de la roche et l'ensemble nodulaire (ou une carapace ou cuirasse ferrugineuse). Elle témoigne de gradients d'humectation-dessication continus du toit d'une nappe, alors observée, vers la zone d'accumulation des oxy-hydroxydes de fer.

L'épaisse saprolite, meuble et continue, qui conserve, par l'arrangement relatif des kaolinites et des oxy-hydroxydes de fer, les caractères texturaux du gneiss, s'est très probablement différenciée dans des conditions géochimiques totalement différentes de celles qui ont présidé à la différenciation de l'ensemble nodulaire. Il est en effet peu probable que la distribution des oxy-hydroxydes de fer dans une saprolite saturée en eau reflète aussi fidèlement celle des minéraux parentaux ferrifères. La différenciation de l'ensemble nodulaire au cours de la longue histoire du développement de ces profils latéritiques. Cela renforce l'hypothèse d'une altération différentielle de la roche proposée dans l'Annexe 1 (§V-3b).

# 5. La génèse des domaines orientés jaunes au sein des matériaux non indurés rouges

Ces domaines orientés sont essentiellement situés au sein de l'ensemble nodulaire, comme l'ont déjà remarqué Beaudou et Chatelin (1978) dans d'autres latérites d'Afrique Centrale. Plus précisément, l'analyse de profils échelonnés en séquence dans la partie amont de la couverture nous a permis de constater que *ces domaines orientés étaient les plus abondants et les plus différenciés* (anisotropie, contraste de teinte) *dans les matériaux non indurés rouges situés à proximité de la surface topographique* [matériaux non indurés trés rouges emballant les nodules de l'ensemble nodulaire subaffleurant dans les profils du type A (Annexe 1, Figure 1)].

Des domaines orientés identiques à ceux observés lors de cette analyse ont été décrits par de nombreux auteurs (Bennema *et al.*, 1970 ; Beaudou *et al.*, 1977 ; Buol et Eswaran, 1977 ; Isbell, 1979 ; Buol, 1980 ; Eswaran, 1983).

Pour la plupart des observateurs les domaines associés à des vides (tubulaires, fissuraux, inter-micronodulaires) tels que ceux présentés aux Figures 28 et 29, sont interprétés comme des revêtements ("cutanes", coatings") résultant d'un transfert ("illuviation", "lessivage", "translocation") de particules d'argile ("argilans", "illuvial clay") recouvertes d'oxy-hydroxydes de fer ( Laruelle, 1956 ; Frei, 1964 ; Rutherford, 1964 ; Stoops, 1968 ; Hill, 1970 ; Eswaran, 1971, 1972 ; Eswaran et Banos, 1972 ; Verheye et Stoops, 1974, 1975 ; Lepsch et Buol, 1974 ; Pidgeon, 1976 ; Sehgal *et al.*, 1976 ; Eswaran et Sys, 1976 ; Comerma et Chirinos, 1977 ; McKeague *et al.*, 1978 ; Ojanuga, 1978 ; Beaudou et Chatelin, 1978 ; Eswaran, 1979 ; Eswaran et Sys, 1979 ; Eswaran et al., 1979c ; Eswaran et Daud, 1980).

Des domaines orientés situés au sein de la masse argileuse tels que ceux présentés à la Figure 29 sont généralement interprétés comme des fragments des précédents domaines ("papules", "entrapped cutans") incorporés dans la masse à la suite de tensions liées à des phénomènes de gonflement et retrait (Stoops, 1968; Eswaran, 1971; Mermut et Pape, 1971; Lepsch et Buol, 1974; Isbell, 1979).

Brewer (1964), Chauvel et al. (1977) et Muller (1977) ont interprété ces divers domaines orientés comme résultant d'une réorganisation sur place de l'agencement des constituants minéraux. Récemment, Chauvel et al. (1983) ont précisé, pour des sols du Brésil, que les domaines orientés situés à la périphérie de micronodules (ou "micropeds") peuvent résulter de l'action conjuguée de trois mécanismes: physico-chimique ("désionisation" du matériau), physique (variations de volume liées à l'alternance d'humectations-dessications), et biologique.

Quelle que soit l'hypothèse émise pour expliquer la différenciation des domaines orientés (transferts de particules sur des distances plus ou moins importantes, ou réorganisation sur place des assemblages minéraux), seules des transformations microstructurales sont envisagées par tous ces auteurs. Aucun ne fait référence à des transformations chimiques et/ou minéralogiques.

Les microanalyses de divers domaines orientés situés au sein des matrices rouges de l'ensemble nodulaire du profil A (Figures 29C, 30C et 33A) nous ont conduit à constater que ces différents domaines présentaient en fait *plusieurs caractéristiques microstructurales, chimiques et minéralogiques communes* : (1) leurs limites avec les matrices rouges sont très progressives (analyse MEB), (2) ils sont moins ferrugineux que les matrices rouges (teneurs en fer total  $\leq 10\%$  Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), (3) leur teinte jaune témoigne de la quasi absence d'hématite, et (4) leur goethite est moins alumineuse que celle des matrices rouges.

Ces caractéristiques et celles concernant leur distribution permettent d'envisager que ces domaines résultent d'une réorganisation sur place des kaolinites à la suite de déferruginisations localisées qu'accompagnent une dissolution de l'hématite et une cristallisation de goethite peu alumineuse.

Cette déferruginisation et donc l'orientation des particules de kaolinite sont probablement favorisées par une microporosité fissurale préexistante. Mais il est également probable que ces mécanismes, qui correspondent à une perte de matière (de fer) et à un assemblage plus compact des particules de kaolinite au niveau des domaines orientés (empilement face contre face des particules) soient à leur tour générateurs de microvides. Le microréseau de fissures plus ou moins anastamosées et tendant à isoler les micronodules (Figures 31A et 31C) pourrait en être l'illustration.

## IX. CONCLUSIONS

Les oxy-hydroxydes de fer se présentent sous deux formes cristallines, pratiquement toujours associées, la goethite et l'hématite. La goethite est variablement substituée en aluminium (quelques % à 33% de moles d'AlOOH) ; l'hématite est toujours faiblement substituée en aluminium (4% de moles de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en moyenne). L'analyse des distributions des goethites et hématites à différents niveaux d'organisation, complétée par celle des données de la littérature, nous conduit à émettre plusieurs hypothèses concernant les



FIGURE 37 : Représentation synthétique et schématique des variations de la nature, des quantités relatives et des taux de substitution en aluminium des oxy-hydroxydes de fer, le long des profils d'altération.

relations génétiques entre les goethites et des hématites et à envisager trois modes successifs d'accumulation des oxy-hydroxydes de fer.

## 1. Les relations entre les goethites et les hématites

Les résultats de cette étude et les discussions afférentes nous amènent:

(1) à envisager l'hypothèse de changements des conditions physico-chimiques (liés à des changements climatiques ?) présidant à la cristallisation des oxy-hydroxydes de fer au cours de l'enfoncement du front d'altération. Ces changements se traduisent, à l'échelle des profils d'altération, par des alternances de niveaux où prédominent des accumulations de goethites variablement alumineuses ou d'hématites peu alumineuses.

(2) à ne pas admettre l'hypothèse d'une "transformation" des goethites en hématite.

(3) à considérer comme vraisemblable la dissolution d'une partie de l'hématite et la reprécipitation de tout ou partie du fer sous forme de goethite. Cette "transformation" pourrait conduire:

- soit à des goethites peu alumineuses: liserés et cortex goethitiques associés à des nodules, domaines orientés jaunes au sein des matériaux non indurés rouges, transitions entre matériaux hématitiques indurés ou non et matériaux goethitiques non indurés des ensembles nodulaire et saprolitique. Ces goethites peu alumineuses seraient ainsi associées à des goethites plus alumineuses préexistantes.

- soit à des goethites trés alumineuses: transition des matériaux hématitiques aux matériaux goethitiques de l'ensemble argileux meuble supérieur.

## 2. Les trois modes successifs d'accumulation des oxy-hydroxydes de fer

(1) le premier est une accumulation "relative" et peu importante ( $\leq 10\%$  Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) d'oxy-hydroxydes de fer résultant de l'altération des minéraux parentaux. caractéristiques cristallochimiques (substitutions Fe/Al, ordre cristallin) de ces oxyhydroxydes pourraient fluctuer du bas vers le haut des profils, les conditions géochimiques d'altération pouvant avoir varié au cours de l'enfoncement du front d'altération. *Il semble cependant que cette première accumulation soit* essentiellement goethitiquécf. par exemple l'altération pseudomorphique des grenats).

(2) le second est une abondante *accumulation "absolue" d'hématite* au cours d'un épisode intermédiaire du développement des profils, à l'origine de la différenciation de l'ensemble nodulaire. Aucune preuve de l'enfoncement géochimique de l'ensemble nodulaire dans la saprolite ne peut en effet être apportée.

(3) le troisième est une **accumulation "relative" de goethite** par "transformation" partielle de l'hématite, qui apparaît comme l'oxy-hydroxyde le moins stable.

En d'autres termes, il peut être envisagé: (1) à l'échelle des profils, une relative indépendance des différentes paragénèses à oxy-hydroxydes de fer qui caractérisent chacun des ensembles, et (2) à l'échelle des ensembles, une filiation entre une partie de l'hématite et certaines goethites ("transformation" hématite ---> goethite).
Cependant, les seules données relatives aux oxy-hydroxydes de fer, obtenues lors de cette étude, sont insuffisantes pour établir formellement cette absence de relations à certaines échelles et ces filiations à d'autres échelles. C'est pourquoi il apparaît nécessaire de complèter ces informations par des données relatives (1) aux relations entre les paragénèses à oxy-hydroxydes de fer et à kaolinite, de l'échelle des profils à celle des matrices (Annexe 7), et (2) aux relations entre l'hématite, la goethite et la kaolinite à l'échelle des minéraux et de leurs assemblages (analyses MET, Annexe 10).

## **IX. REFERENCES**

- Alexander, L.T. et Cady, J.G. (1962) Genesis and hardening of laterite in soils : Soil Conserv. Serv., U.S.D.A., Washington, 1282 D.C., 90pp.
- Ambrosi, J.P. (1984) Pétrologie et Géochimie d'une séquence de profils latéritiques cuirassés ferrugineux de la région de Diouga, Burkina Fasso : Thèse 3ème cycle, Université de Poitiers, 223pp.
- Ambrosi, J.P., Nahon, D. et Herbillon, A. (1986) The epigenic replacement of kaolinite by hematite in laterite. Petrographic evidence and the mechanisms involved: *Geoderma* 37, 283-294.
- Amouric, M., Baronnet, A., Nahon, D. et Didier, P. (1986) Electron microscopic investigations of iron oxi-hydroxides and accompanying phases in lateritic ironcrust pisolites. *Clays Clay Miner*. 34, 45-62.
- Beaudou, A.G. et Chatelin Y. (1978) La pedoplasmation dans certains sols ferrallitiques rouges de savane en Afrique Centrale: *Cahiers ORSTOM Pédologie* 17, 3-8.
- Beaudou, A.G., Chatelin, Y., Collinet, J., Martin, D. et Sala, G.H. (1977) Notes sur la micromorphologie de certains sols ferrallitiques jaunes de régions équatoriales d'Afrique: *Cahiers ORSTOM Pédologie* 15, 361-379.
- Bedarida, G., Flamini, F., Grubessi, O. et Pedemonte, G.M. (1973) Hematite to goethite surface weathering scanning electron microscopy: Amer. Miner. 58, 794-795.
- Bedarida, F. et Pedemonte, G.M. (1971) Hematite to goethite surface weathering: Amer. Miner. 56, 1469-1476.
- Bennema, J., Jongerius, A. et Lemos, R.C. (1970) Micromorphology of some oxic and argillic horizons in South Brazil in relation to weathering processes: *Geoderma* 4, 333-355.
- Bernal, J.D., Dasgupta, D.R. et Mac Kay, A.L. (1959) The oxides and hydroxides of iron and their structural relationship: *Clay Miner. Bull.* 21, 15-30.
- Berner, R.A. (1969) Goethite stability and the origin of red beds: *Geochim. Cosmochim.* Acta 33, 267-273.
- Bhattacharyya, D.P. et Kakimoto, P.K. (1982) Origin of ferriferous ooïds. An SEM study of ironstone ooïds and bauxite pisoïds: J. Sedim. Petrol. 52, 849-858.
- Biermans, V. et Baert, L. (1977) Characterization of amorphous Al, Fe and Si oxides in sesquioxydic soils: *Pedologie* 27, 313-322.
- Bigarella, J.J. et De Andrade, G.O. (1965) Contribution to the study of the brazilian quaternary: in *International Studies on the Quaternary*, H.E. Wright and D.G. Frey, eds., Geol. Soc. Amer. Spec. Pap. 84, 433-451.
- Bigham, J.M., Golden, D.C., Bowen, L.H., Buol, S.W. et Weed, S.B. (1978a) Iron oxide mineralogy of well-drained ultisols and oxisols I. Characterization of iron oxides in soil clays by Mössbauer spectroscopy, X-ray diffractometry, and selected chemical tehcniques: Soil. Sci. Soc. Amer. J. 42, 816-825.

- Bigham, J.M., Golden, D.C., Buol, S.W. Weed, S.B. et Bowen, L.H. (1978b) Iron oxide mineralogy of well-drained ultisols and oxisols II. Influence on color, surface area, and phosphate retention: Soil Sci. Soc. Amer. J. 42, 825-830.
- Bigham, J.M., Golden, D.C., Bowen, L.H., Buol, S.W. et Weed, S.B. (1978c) Mössbauer and X-ray evidence for the pedogenic transformation of hematite to goethite: Soil Sci. Soc. Amer. J. 42, 979-986.
- Blot, A., Leprun, J.C. et Pion, J.C. (1976) Originalité de l'altération et du cuirassement des dykes basiques dans le massif de granite de Saraya (Sénégal Oriental): Bull. Soc. Géol. Fr. 18, 45-49.
- Blot, A., Leprun, J.C. et Pion, J.C. (1978) Corrélations géochimiques entre les cuirasses ferrugineuses et les roches du socle cristallin au Sénégal et en Haute-Volta. Lithodépendance et héritage géologique: C.R. Acad. Sci. Paris D 19, 1331-1334.
- Bocquier, G., Boulangé, B., Ildefonse, Ph., Nahon, D., et Muller, D. (1983) Transfers, accumulation modes, mineralogical transformations and complexity of historical development in lateritic profiles: in *Proc. Sem. on Lateritization Processes, Sao Paulo, Brazil*, A.I. Melfi et A. Carvalho, eds, Sao Paulo, 331-343.
- Bocquier, G., Muller, J.P. et Boulangé, B. (1984) Les latérites. Connaissances et perspectives actuelles sur les mécanismes de leur différenciation: in *Livre Jubilaire Cinquantenaire AFES*, A.F.E.S. ed., 123-138.
- Boudeulle, M. et Muller, J.P. (1987) Hematite end goethite structural characters and interrelationships with kaolinite in a laterite (Cameroon). TEM investigations: *Bulletin Minéralogie* (sous presse).
- Boulad, A.P., Muller, J.P. et Bocquier, G. (1977) Essai de détermination de l'âge et de la vitesse d'altération d'un sol ferrallitique camerounais à l'aide de la méthode du déséquilibre radioactif uranium-thorium: *Sci. Geol. Mem.* 30, 175-188.
- Boulangé, B. (1984) Les formations bauxitiques latéritiques de Côte d'Ivoire. Les faciès, leur transformation, leur distribution et l'évolution du modelé : Trav. et Docum. ORSTOM 175, 363 pp.
- Boulangé, B. et Bocquier, G. (1983) Le rôle du fer dans la formation de pisolites alumineux au sein des cuirasses bauxitiques latéritiques: Sci. Géol. Mém. 72, 29-36.
- Boulet, R. (1978) Existence de systèmes à forte différenciation latérale en milieu ferrallitique guyanais. Un nouvel exemple de couvertures pédologiques en déséquilibre: *Science du Sol* 2, 75-82.
- Boulet, R., Bocquier, G. et Millot, G. (1977) Géochimie de la surface et formes du relief. Déséquilibre pédobioclimatique dans les couvertures pédologiques de l'Afrique Tropicale de l'Ouest et son rôle dans l'aplanissement des reliefs: *Sci. Géol. Bull.* 30, 235-243.
- Bowen, L.H. (1979) Mössbauer spectroscopy of ferric oxides and hydroxides: Möss. Effect Ref. Data J. 2, 76-94.

Bresson, L.M. (1976) Rubéfaction récente des sols sous climat tempéré humide. Séquence évolutive sur fluvio-glaciaire calcaire dans le Jura Méridional (Etude de microscopie intégrée): Sci. Sol 1, 3-22.

Brewer, R. (1964) Fabric and Mineral Analysis of Soils : Wiley, New-York, 470pp.

- Bronevoi, V.A. et Furmakova, L.N. (1975) Formation conditions for aluminogoethites in bauxites: Zap. Uses Mineral. Obshchest. 104, 461-466. (Chem. Abstr. 84, 62427).
- Bronger, A. et al. (1983) Rubification of Terrae Rossae in Slovaki. A Mössbauer effect study: *Clays Clay Miner*. 31, 269-276.
- Brückner, W.D. (1955) The mantle rock ("laterite") of the Gold Coast and its origin: Sonder. Geol. Runds. 43, 307-327.
- Brückner, W.D. (1957) Laterite and bauxite profiles of West-Africa as an index of rythmical climatic variations in the tropical belt: *Ecolog. Geol. Helv.* 50, Lausanne, 239-256.
- Buol, S.W. (1980) Morphological characteristics of Alfisols and Ultisols: in Soils with Variable Charge, B.K.G. Theng ed., New Zealand Soc. Soil Sci., 3-16.
- Buol, S.W. et Eswaran, H. (1978) Micromorphology of Oxisols: in *Proc. 5th Intern. Meet. Soil Micromorphology , Grenade*, 1977, M. Delgado, ed., Departamento de Edafologia, Univ. de Grenada, Espana, I, 325-347.
- Caillère, S., Gatineau, L. et Henin, S. (1960) Préparation à basse température d'hématite alumineuse: C.R. Acad. Sci. Paris 250, 3677.
- Cantinolle, P., Didier, P., Meunier, J.D., Parron, C., Guendon, J.L., Bocquier, G. et Nahon, D. (1984) Kaolinites ferrifères et oxy-hydroxydes de fer et d'alumine dans les bauxites des Canonettes (S.E. de la France): *Clay Miner*. 19, 125-135.
- Carlson, L. et Schwertmann, U. (1981) Natural ferihydrites in surface deposits from Finland and their association with silica: *Geochim. Cosmochim. Acta* 45, 421-429.
- Cases, J.M., Lietard, O., Yvon, J. et Delon, J.F. (1982) Etude des propriétés cristallochimiques, morphologiques, superficielles de kaolinites désordonnées: *Bull. Miner.* 105, 439-455.
- Chauvel, A., Bocquier, G. et Pedro, G. (1978) La stabilité et la transformation de la microstructure des sols rouges ferrallitiques de Casamance (Sénégal). Analyse microscopique et données expérimentales: in Proc. 5th Intern. Working-Meet. Soil Micromorph., Granada, Spain, 1977, M. Delgado, ed., Departamento de Edafologia; Univ. Granada, Espana, 779-813.
- Chauvel, A., Boulet, R., Join, P. et Bocquier, G. (1983) Aluminum and iron oxihydroxide segregation in nodules of latosols developped on tertiary sediments (Barreiras Group), Near Manaus (Amazon Basin), Brazil: in *Proc. IId Intern. Seminar on Laterisation Processes, Sao Paulo, Brazil*, 1982, A.J. Melfi et A. Carvalho, eds, I.A.G., Univ. Sao Paulo, Brazil, 508-526.

- Chauvel, A. et Pedro, G. (1978) Genèse des sols beiges (ferrugineux tropicaux lessivés) par transformation de sols rouges (ferrallitiques) de Casamance (Sénégal). Modalités de leur propagation: *Cahiers ORSTOM Pédologie* 16, 231-249.
- Chauvel, A., Soubies, F. et Melfi, A. (1983) Ferrallitic soils from Brazil. Formation and evolution of structure: *Sci. Geol. Mém.* 72, 37-46.
- Chukrov, F.V., Zvyagin, B.B., Gorhkov, A.J., Ermilova, L.P. et Balashova, V.V. (1973) Ferrihydrite: Intern. Geol. Rev. U.S.A. 16, 1131-1143.
- Comerma, J. et Chirinos, A. (1977) Characteristicas de algunos suelos con y sin horizonte argilico en las mesas orientales de Venezuela: Agronomico Tropical 27, 181-206.
- Comerma, J.A., Eswaran, H. et Schwertmann, U. (1977) A study of plinthite and ironstone from Venezuela: in CLAMATROPS, Conf. on Classif. and Manag. of Tropical Soils, Kuala Lumpur, Malaysia, 1977, K.T. Joseph, ed., Malaysian Soc. Soil Sci., 27-36.
- Cornell, R.M. et Giovanoli, R. (1985) Effect of solution conditions on the proportions and morphology of goethite formed from ferrihydrite: *Clays Clay Miner*. 33, 424-432.
- Cornell, R.M. et Giovanoli, R. (1986) Factors that govern the formation of multidomainic goethites: Clays Clay Miner. 34, 557-564.
- Cornell, R.M., Giovanolli, R. et Schindler, P.W. (1987) Effect of silicate species on the transformation of ferrihydrite into goethite and hematite in alkaline media: *Clays Clay Miner*. 35, 21-28.
- Cornell, R.M., Mann, S. et Skarnulis, A.J. (1983) A high-resolution electron microscopy examination of domain boundaries in crystals of synthetic goethite: J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 2679-2684.
- Curi, N. et Franzmeier, P. (1984) Toposequence of oxisols from the Central Plateau of Brazil: Soil Sci. Soc. Amer. J. 48, 341-346.
- Daniels, R.B., Gamble, E.E. et Cady, J.G. (1971) The relation between geomorphology and soil morphology and genesis: *Adv. in Agron.* 23, 51-88.
- Davey, B.G., Russel, J.D. et Wilson, M.J. (1975) Iron oxide and clay minerals and their relation to colours of red and yellow podzolic soils near Sydney, Australia: *Geoderma* 14, 125-138.
- De Endredy, A.S. (1963) Estimation of free iron oxides in soils and clays by a photolytic method: *Clay Miner*. 5, 209-217.
- Delvigne, J. (1965) Pédogénèse en zone tropicale. La formation des minéraux secondaires en milieu ferrallitique. Mem. ORSTOM 13, 117 pp.
- Delvigne, J. (1967) Bilans géochimiques de l'altération des roches basiques en Côte d'Ivoire ferrallitique: Rev. Geog. Phys. Geol. Dyn. 9, 311-320.
- Delvigne, J. et Grandin, G. (1969) Etude des cycles morphogénétiques et tentative de chronologie paléoclimatique dans la région granitique de Tournodi, en Côte d'Ivoire: C. R. Acad. Sci. Paris 269D, 1372-1375.

- De Villiers, J.M. (1969) Pedosesquioxides. Composition and colloïdal interactions in soil genesis during the quaternary: *Soil Sci.* 107, 456-461.
- D'Hoore, J. (1954) L'accumulation des sesquioxydes libres dans les sols tropicaux: INEAC Publ., sér. Sci. 62, Bruxelles, 132 pp.
- Didier, P. (1983) Paragénèses à oxydes et hydroxydes de fer dans les cuirasses ferrugineuses : Thèse 3ème cycle, Université Poitiers, 150pp.
- Didier, P., Nahon, D., Fritz, B. et Tardy, Y. (1983) Activity of water as a geochemical controlling factor in ferricretes. A thermodynamic model in the system kaolinite Fe - Al oxi-hydroxides: Sci. Geol. Mem. 71, 35-44.
- Didier, P., Perret, D., Tardy, Y. et Nahon, D. (1985) Equilibres entre kaolinites ferrifères, goethites alumineuses et hématites alumineuses dans les systèmes cuirassés. Rôle de l'activité de l'eau et de la taille des pores: *Sci. Geol. Mem.* 38, 383-397.
- Dorronsoro, C. et Delgado, M. (1974) Iron compounds in the coarse sand fraction of some Spanish soils: in 4th Working Meeting Soil Micromorphology, Kingston, Ontario, 1973, G. Rutherford, ed., The Limestsone Press, Kingston, 4, 682-693.
- Douglas, L.A. et Platt, D.W. (1977) Surface morphology of quartz and age of soils: Soil Sci. Soc. Amer. J. 41, 641-645.
- Dudas, M.J. et Harward, M.E. (1975) Weathering and authigenic halloysite in soil developped in Mazama ash: Soil Sci. Soc. Am. Proc. 39, 561-566.
- Du Preez, J.W. (1954) Notes on the occurence of oolithes and pisolithes in Nigerian laterites: in *Proc. 19th Intern. Geol. Cong., Alger, 1952*, 163-169.
- Embrechts, J. et Stoops, G. (1982) Microscopical aspects of garnet weathering in a humid tropical environment: J. Soil Sci. 33, 535-545.
- Eswaran, H. (1971) Electron scanning studies of the fabric of fracture surfaces: Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 35, 787-790.
- Eswaran, H. (1972) Micromorphological indicators of pedogenesis in some tropical soils derived from basalt from Nicaragua: *Geoderma* 7, 15-31.
- Eswaran, H. (1979a) Micromorphology of oxisols: in Proc. 2nd Int. Workshop on Soil Classification, Thaïland, 61-72.
- Eswaran, H. (1979b) Micromorphology of Alfisols and Ultisols with low activity clays: in *Proc. 2nd Intern. Workshop on Soil Classification, Thaïland*, 53-76.
- Eswaran, H. (1983) Characterization of domains with the scanning electron microscope: *Pédologie* 38, 41-54.
- Eswaran, H. et Banos, C. (1972) Related distribution patterns in soils and their significance: An. Edafol. Agrobiol. 35, 33-45.
- Eswaran, H., Comerma, J. et Sooryanarayanan, V. (1979b) Scanning electron microscopic observations on the nature and distribution of iron minerals in plinthite

and petroplinthite: in Proc. Intern. Seminar on Laterization Processes, Trivandrum, India, 335-341.

- Eswaran, H. et Daud, N. (1980) A scanning electron microscopy evaluation of the fabric and mineralogy of some soils from Malaysia: Soil Sci. Soc. Amer. J. 44, 855-861.
- Eswaran, H., Lim, C.H., Sooryanarayanan, V. et Daud, N. (1978) Scanning electron microscopy of secondary minerals in Fe-Mn glaebules: in *Proc. 5th Intern. Meet. Soil Micromorph., Grenade*, 1977, M. Delgado, ed., Departamento de Edafologia, Univ. de Granada, Espana, 851-885.
- Eswaran, H. et Raghu Mohan, N.G. (1973) The microfabric of petroplinthite: Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 37, 79-82.
- Eswaran, H. et Stoops, G. (1979) Surface texture of quartz in tropical soils: Soil Sci. Soc. Amer. J. 43, 420-424.
- Eswaran, H., Stoops, G. et Sys, C. (1977b) The micromorphology of gibbsite forms in soils: J. Soil Sci. 28, 136-143.
- Eswaran, H. et Sys, C. (1970) An evaluation of the free iron in tropical basaltic soils: *Pedologie* 20, 62-85.
- Eswaran, H. et Sys, C. (1976) Micromorphological and mineralogical properties of the Quoin Hill toposequence: *Pedologie* 16, 280-291.
- Eswaran, H. et Sys, C. (1979) Argillic horizon with LAC soils formation and significance to classification: *Pedologie* 19, 175-190.
- Eswaran, H., Van Wambeke, A. et Beinroth, F.H. (1979c) A study of some weathered soils of Puerto Rico. Micromorphological properties: *Pedologie* 19, 139-162.
- Fabris, J.D., Resende, M., Allan, J. et Coey, J.M.D. (1986) Mössbauer analysis of brazilian oxisols: *Hyperfine Interactions* 29, 1093-1096.
- Fauck, R. (1970) Evolution des quartz dans les sols rouges ferrallitiques développés sur les roches sableuses et gréseuses de l'Afrique Occidentale: C.R. Acad. Sci. Paris 271-D, 2273-2276.
- Fauck, R. (1974) Les facteurs et les mécanismes de la pédogénèse dans les sols rouges et jaunes ferrallitiques sur sables et grès en Afrique: *Cahiers ORSTOM Pédologie* 12, 69-73.
- Faure, H. (1985) Aspects généraux du tertiaire et du quaternaire: in Sem. "Evolution Géologique de l'Afrique", C.I.F.E.G. ed., pub. 1985/4, 293-305.
- Faure, P. (1975) Les associations de sols rouges et jaunes au Nord-Ouest Dahomey. Caractères des sols et des séquences: *Cahiers ORSTOM Pédologie* 13, 119-157.
- Fenske, P.R. (1964) The origin and sigificance of concretions: *Dissert. Abstr.* 15, 408-409.
- Fey, M.V. et Dixon, J.B. (1981) Synthetises and properties of poorly cristalline hydrated aluminous goethites: *Clays Clay Miner*. 29, 91-100.

- Fey, M.V. et Le Roux, J. (1977) Properties and quantitative estimation of poorly crystalline components in sesquioxidic soil clays: *Clays Clay Miner*. 25, 285-294.
- Fieldes, M., Swindale, L.D. et Richardson, J.P. (1952) Relation of colloïdal hydrous oxides to the high cation exchange capacity of some tropical soils of the Cook Islands: Soil Sci. 74, 197-205.
- Fischer, W.R. et Schwertmann, U. (1975) The formation of hematite from amorphous iron (III) hydroxide: *Clays Clay Miner*. 23, 33-37.
- Fitzpatrick, R.W. et Schwertmann, U. (1982) Al-substitued geothite. An indicator of pedogenic and other weathering environments in South Africa: *Geoderma* 27, 335-347.
- Flach, K.W., Nettleton, W.D., Gile, L.H. et Cady, J.G. (1969) Pedocementation. Induration by silica, carbonates, and sesquioxides in the quaternary: *Soil Sci.* 107, 442-453.
- Flageollet, J.C. (1980-81) Aspects morphoscopiques et exoscopiques des quartz dans quelques sols ferrallitiques de la région de Cechi (Côte d'Ivoire): *Cahiers ORSTOM Pédologie* 18, 111-121.
- Fleisch, J., Grimm, R., Grubler, J. et Gütlich, P. (1980) Determination of aluminum content of natural and synthetic aluminogoethite using Mössbauer spectroscopy: J. *Phys., Coll. C1*, suppl. 41, 169-170.
- Folster, H. (1964) Die veiteilung von hämatit und goethit in pisolith lateriten der equatoria provinz, Republik Sudan: in 8th Intern. Cong. Soil Sci., Bucharest, III, 1325-1330.
- Folster, H. Kalk, E. et Moshrefi, N. (1971a) Complex pedogenesis of ferrallitic savanna soils in south Sudan: *Geoderma* 6, 135-150.
- Folster, H., Moshrefi, N. et Ojanuga, A.G. (1971b) Ferrallitic pedogenesis on metamorphic rocks in south west Nigeria: *Pedologie* 21, 95-124.
- Fordham, A.W., Merry, R.H. et Norrish, K. (1984) Occurence of microcrystalline goethite in an unusual fibrous form: *Geoderma* 34, 135-148.
- Forestier, H. et Chaudron, G. (1924) Points de transformation des solutions solides d'alumine ou de sesquioxydes de chrome dans le sesquioxyde de fer: C.R. Acad. Sci. Paris 180, 1264-1266.
- Francombe, M.H. et Rooksby, H.P. (1959) Structure transformations effected by the dehydratation of diaspore, goethite and delta ferric oxide: *Clay Miner. Bull.* 4, 1-14.
- Frankel, J.J. et Bayliss, P. (1966) Ferruginized surface deposits from Natal and Zumland, South Africa: J. Sedim. Petrol. 36, 193-201.
- Franz, E.D. (1978) Synthetic solid solutions between goethite and diaspore. *Miner. Mag.* 42, 159.
- Frei, E. (1964) Eisenoxyd konkretionen und Schlierenbildung in einigen Tropenboden Ecuadors: in Proc. 2nd Intern.Working-Meeting in Soil Micromorphology,

Arnheim, The Nederlands, 1964, A. Jongerius, ed., Elsevier Publ., Amsterdam, 291-294.

- Fritsch, E. (1984) Les transformations d'une couverture ferrallitique: Analyse minéralogique et structurale d'une toposéquence sur schistes en Guyane Française : Thèse 3ème cycle, Univ. Paris 7, 188 pp.
- Furukawa, H. Handawella, J., Kuyma, K. et Kawaguchi, K. (1976) Chemical, mineralogical and micromorphological properties of glaebules in some tropical lowland soils: S.E. Asian Stud., Jap. 14, 365-388.
- Fysh, S.A., Cashion, J.D. et Clark, P.E. (1983) Mössbauer effect studies of iron in kaolin II. Surface iron: *Clays Clay Miner*. 31, 293-298.
- Fysh, S.A. et Clark, P.E. (1982a) Aluminous goethite. A Mössbauer study: Phys. Chem. Miner. 8, 180-187.
- Fysh, S.A. et Clark, P.E. (1982b) Aluminous hematite. A Mössbauer study: *Phys. Chem. Miner.* 8, 257-267.
- Fysh, S.A. et Fredericks, P.M. (1983) Fourier transform infrared studies of aluminous goethites and hematites: *Clays Clay Miner*. 31, 377-382.
- Gallaher, R.N., Perkins, H.F. et Tan, K.H. (1974) Chemical and mineralogical changes in glaebules and enclosing soil with depth in a plinthic soil: *Soil Sci.* 117, 136-142.
- Gallaher, R.N., Perkins, H.F., Tan, H.K. et Radcliffe, D. (1973) Soil concretions. Mineralogical analysis: Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 37, 469-473.
- Gangas, N.H., Simopoulos, A., Kosiikas, A., Yassoglou, N.J. et Filippakis, S. (1973) Mössbauer studies of small particles of iron oxides in soil: *Clays Clay Miner*. 21, 151-160.
- Gheith, M.A. (1952) Differential thermal analysis of certain iron oxides and oxide hydrates: Amer. J. Sci. 250, 677-695.
- Gilkes, R.J. et Suddhiprakarn, A. (1981) Mineralogical and chemical aspects of laterisation in Southwestern Australia: in *Proc. Intern. Seminar on Lateritization Processes, Trivandrum, India, 1979*, V.S. Krishnaswamy, ed., A.A.Balkema, Rotterdam, 34-44.
- Gokhole, K.V.G.K. (1961) Studies on the oxidation of goethite: *Econ. Geol.* 56, 963-971 et 1058-1062.
- Golden, D.C., Bowen, L.H., Weed, S.B. et Bigham, J.M. (1979) Mössbauer studies of synthetic and soil-occuring aluminum substitued goethites: Soil Sci. Soc. Amer. J. 43, 802-808.
- Goldsztaub, S. (1931) Déshydratation des hydrates ferriques naturels: C.R. Acad. Sci. Paris 193, 533-535.
- Goodman, B.A. et Lewis, D.G. (1981) Mössbauer spectra of aluminous goethite: J. Soil Sci. 32, 351-363.

- Gorbunov, N.J., Dzyadevitch, G.S. et Tunik B.N. (1961) Methods of determining nonsilicate amorphous and crystalline sesquioxides in soils and clays: Sov. Soil Sci. 11, 1252-1259.
- Grubb, P.L.C. (1979) Genesis of bauxite deposits in the lower Amazon Basin and Guianas Coastal Plain: *Econ. Geol.* 74, 735-750.
- Hamilton, R. (1964a) Microscopy on laterite formation: in Proc. 2nd Working-Meeting on Soil Micromorphology, Arnhem, The Nederlands, 1964, A. Jongerius, ed., Elsevier, Amsterdam, 269-276.
- Hamilton, R. (1964b) A short note on droplet formation in iron crusts: In Proc. 2nd Working-Meeting on Soil Micromorphology, Arnhem, The Nederlands, 1964, A. Jongerius, ed., Elsevier, Amsterdam, 277-278.
- Harden, G. et Bateson, J.H. (1963) A geochemical approach to the problem of bauxite genesis in British Guiana: *Econ. Geol.* 58, 1301-1308.
- Henmi, T. (1980) Effect of SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio on the thermal reactions of allophane: *Clays Clay Miner*. 28, 92-96.
- Henmi, T. Wells, N., Childs, C.W. et Parfitt, R.L. (1980) Poorly-ordered iron-rich precipitates from springs and streams on andesitic volcanoes: *Geochim. Cosmochim. Acta* 44, 365-372.
- Herbillon, A.J. et Tran Vinh An, J. (1964) Etude de la fraction amorphe colloïdale de quelques sols tropicaux: in Proc. 8th Intern. Cong. Soil Sci., Bucarest, Roumanie, Bucarest Publ. House of the Academy of the Socialist Rep. of Romania, 3, 1191-1201.
- Hill, I.D. (1970) Quantitative micromorphological evidence of clay movement: in *Tech.* Monog. 2 Agric. Res. Counc., D.A. Osmond and P. Bullock, eds., Soile Surv. G.B., Harependen, Herts, 33-42.
- Hopley, D. (1973) Geomorphic evidence for climatic change in the late quaternary of northeast Queensland, Australia: J. Trop. Geogr. 36, 20-30.
- Hsu, P.H. et Wang, M.K. (1980) Crystallization of goethite and hematite at 70°C: Soil Sci. Soc. Amer. J. 44, 143-149.
- Humbert, R.P. (1948) The genesis of laterite: Soil Sci. 65, 281-290.
- Hurst, U.J. (1977) Visual estimated of iron in saprolite: Geol. Soc. Amer. Bull. 88, 174-176.
- Isbell, R.F. (1979) Low activity clay Alfisols, Ultisols and Oxisols in Tropical Australia and New Guinea: in Proc. 2nd Intern. Soil Classif. Workshop, Part I, Malaysia, F.H. Beinroth and S. Paramananthan, eds., Land Dev. Dept., Bangkok, 123-154.
- Isbell, R.F. et Field, J.B.F. (1977) A comparison of some red and yellow earths in tropical Queensland and northeast Brazil: *Geoderma* 18, 155-175.
- Jackson, M.L., Levelt, T.W.M., Syers, J.K., Rex, R.W., Clayton, R.N., Sherman, G.D. et Uehara, G. (1971) Geomorphological relationships of tropospherically derived quartz in the soils of the Hawaiian Islands: Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 35, 515-525.

- Janot, C., Chabanel, M. et Herzog, E. (1968) Etude d'une limonite par effet Mössbauer: Bull. Soc. Fr. Meneral. Cristallog. 91, 166-171.
- Janot, C., Gibert, H., De Grammont, X. et Biais, R. (1971) Etude des substitutions Al-Fe dans les roches latéritiques: *Bull. Soc. Fr. Miner. Cristallogr.* 94, 367-380.
- Johnston, J.M. et Lewis, D.G. (1983) A study of the transformation of ferrihydrite to hematite in aqueous media at 92°C: *Geochim. Cosmochim. Acta* 47, 1823-1831.
- Johnston, J.M. et Norrish, K. (1981) A <sup>57</sup>Fe Mössbauer spectroscopic study of a selection of Australian and other goethites: *Aust. J. Soil Res.* 19, 231-237.
- Jonas, K. et Solymar, K. (1970) Preparation, X-ray, derivatographic and infrared study of aluminum-substituted goethites: *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* 66, 383-394.
- Jones, H.A. (1965) Ferruginous oolites and pisolites : J. Sedim. Petrol. 35, 838-845.
- Kampf, N. et Schwertmann, U. (1982) The 5-M-NaOH concentration treatment for iron oxides in soils: *Clays Clay Miner*. 30, 401-408.
- Kampf, N. et Schwertmann, U. (1983) Goethite and hematite in a climosequence in southern Brazil and their application in classification of kaolinitic soils: *Geoderma* 29, 27-39.
- Krinsley, D. et Margolis, S.V. (1969) A study of quartz sand grain surface textures with the scanning electron microscope: in *Trans. of the New York Academy of Sciences II*, 31, 457-497.
- Krishna Murti, G.S.R., Sarma, A.K. et Rengasamy, P. (1976) Amorphous ferrialuminosilicates in some tropical ferruginous soils: *Clay Miner*. 11, 137-146.
- Kubiena, W.L. (1956) Red earth formation and lateritization. Their differenciation by micromorphological characteristics: in *6ème Congr. Intern. Sci. Sol*, *Paris*, Congr. InterN. Sci. Sol, Paris, 247-249.
- Kuhnel, R.A., Roorda, H.J. et Steensma, J.J. (1975) The crystallinity of minerals as new variable in pedogenetic process. A study of goethite and associate silicates in laterites: *Clays Clay Miner*. 23, 349-354.
- Kulp, J.L. et Trites, A.F. (1951) Differential thermal analysis of natural hydrous ferric oxides: Amer. Miner. 36, 23-44.
- Lacroix, A. (1914) Les latérites de la Guinée et les produits d'altération qui leur sont associés: Nouv. Arch. Mus. Hist. Nat. Paris 5, 255-356.
- Lamotte, M. et Rougerie, G. (1956) Genèse de certaines cuirasses ferrugineuses en Afrique Occidentale: in Proc. 18eme Cong. Intern. Géogr., Rio, 270-277.
- Lamotte, M. et Rougerie, G. (1962) Les apports allochtones dans la genèse des cuirasses ferrugineuses: *Rev. Géomorph. Dyn.* 13, 145-160.
- Lamouroux, M. (1972) Etat et comportement du fer dans les sols formés sur roches carbonatées du Liban: Sci. Sol 1, 85-101.

- Lamouroux, M., Loyer, J.Y., Bouleau, A. et Janot, C. (1977) Formes du fer des sols rouges et bruns fersialitiques. Application de la spectrométrie Mössbauer: *Cahiers* ORSTOM Pédologie 15, 199-210.
- Langmuir, D. (1971) Particle size effect on the reaction goethite = hematite + water: Amer. J. Sci. 271, New-Haven, 147-156.
- Langmuir, D. et Wittemore, D.O. (1971) Variations in the stability of precipitated ferric oxyhydroxides: in *Non-equilibrium Systems in Natural Water Chemistry*, Adv. in Chem. series 106, R.F. Gauld, ed., Amer. Chem. Soc., New-york, 209-234.
- Laruelle, J. (1956) Quelques aspects de la microstructure des sols du Nord-Est du Congo Belge: *Pedologie* 6, 38-67.
- Latham, M. (1975) Les sols d'un massif de roches ultrabasiques de la Côte Ouest de Nouvelle Calédonie, le Boulinda. II Les sols à accumulation ferrugineuse relative: *Cahiers ORSTOM Pédologie* 13, 159-172.
- Latham, M. (1986) Altération et pédogénèse sur roches ultrabasiques en Nouvelle-Calédonie. Genèse et évolution des accumulations de fer et de silice en relation avec la formation du modelé : Etudes et Thèses, ORSTOM ed., 331pp.
- Laudise, R. (1970) The growth of single crystals : Prentice Hall. Inc.
- Leneuf, N. (1973) Observations stéréoscopiques sur les figures de corrosion du quartz dans certaines formations superficielles: *Cahiers ORSTOM Pédologie* 11, 43-51.
- Lepsh, I.F. et Buol, S.W. (1974) Investigations in an oxisol-ultisol toposequence in Sao Paulo State, Brazil: Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 38, 491-496.
- Leprun, J.C. (1972) Cuirasses ferrugineuses autochtones et modelé des bas-reliefs des pays cristallins de Haute-Volta orientale: C. R. Acad. Sci. Paris 275D, 1207-1210.
- Leprun, J.C. (1977) Géochimie de la surface et formes du relief. IV La dégradation des cuirasses ferrugineuses. Etude et importance du phénomène pédologique en Afrique de l'Ouest: Sci. Géol. Bull. 30, 265-273.
- Leprun, J.C. (1979) Les cuirasses ferrugineuses des pays cristallins de l'Afrique de l'Ouest sèche. Genèse, transformation, dégradation : Sci. Géol. Mém. 58, 224pp.
- Leprun, J.C. et Nahon, D. (1973) Cuirassements ferrugineux autochtones sur deux types de roches: Bull. Soc. Géol. Fr. 15, 356-361.
- Le Ribault, L. (1977) L'exoscopie des quartz : Masson. Techniques et Méthodes Sédimentologiques, 150 pp.
- Lévêque, A. (1978) Les concentrations du fer dans les sols développés sur le socle granito gneissique au Togo: Cahiers ORSTOM Pédologie 16, 3-22.
- Lewis, D.G. et Schwertmann, U. (1979a) The influence of Al on the formation of iron oxides. Part. III. Preparation of Al Goethites in M KOH: Clay Miner. 14, 115-126.
- Lewis, D.G. et Schwertmann, U. (1979b) The influence of aluminum on the formation of iron oxides IV. The influence of [A1], [OH] and temperature: *Clays Clay Miner*. 27, 195-200.

- Little, I.P., Armitage, T.M. et Gilkes, R.J. (1978) Weathering of quartz in dune sands under subtropical conditions in Eastern Australia: *Geoderma* 20, 225-238.
- Mackay, A.L. (1960) Some aspects of the topochemistry of the iron oxides and hydroxides: in *Proc. 4th Intern. Symp. Reactivity of Solids, Amsterdam*, 571-583.
- Mackenzie, R.C. et Berggren, C. (1970) Oxides and hydroxides of higher valency elements: in *Differential Thermal Analysis 1*, R.C. Mackenzie, ed., Academic Press, New-York, 271-302.
- MacKenzie, R.C., Follett, E.A.C. et Meldau, R. (1971) The oxides of iron, aluminium and manganese: in *Electron Opt., Invest. Clays*, London Mineral. Soc., 315-344.
- Mackensie, R.C. et Meldau, R. (1959) The ageing of sesquioxyde gels I. Iron oxide gels: *Miner. Mag.* 32, 153-165.
- Maignien, R. (1954a) Différents processus de cuirassement en A.O.F.: in *Proc. 2ème Conf. Intern. Afric. Sols*, *Léopoldville*, 1954, Dir. Agric. Forêts et Elevage du Ministère des Colonies, Bruxelles, 1468-1486.
- Maignien, R. (1954b) Formation des cuirasses de plateaux, région de Labé (Guinée française): in *Proc. 5ème Cong. Intern. Sci. Sol*, *Léopoldville*, 13-18.
- Maignien, R. (1956) De l'importance du lessivage oblique dans le cuirassement des sols en A.O.F.: in *6ème Cong. Intern. Sci. Sol*, *Paris*, Congr. Intern. Sci. Sol, ed., 463-466.
- Maley, J. (1985) Modifications des environnements climatiques d'un domaine de mousson (Afrique de l'Ouest) au cours des 30 derniers millénaires: in Sem. "Climat et Développement", ORSTOM Paris, 1985, ORSTOM ed., coll. "Séminaires et colloques ORSTOM" (à paraître).
- Maley, J. (1986) Fragmentation et reconstitution de la forêt dense humide ouest-africaine au cours du quaternaire récent. Hypothèse sur le rôle des upwellings: in Symp. INQUA-IUQS "Changements globaux en Afrique durant le quaternaire", Dakar, Sénégal, 1986 (à paraître).
- Mann, S., Cornell, R.M. et Schwertmann, U. (1985) High resolution transmission electron microscopic (HRTEM) study of aluminous goethites: *Clay Miner*. 20, 255-262.
- McKeague, J.A., Brydon, J.E. et Miles, M.N. (1971) Differenciation of forms of extractable iron and aluminum in soils: Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 35, 33-38.
- McKeague, J.A., Guertin, R.K., Page, F. et Valentine, K.W.G. (1969) Macro and micromorphology of ten reddish soils from the Atlantic provinces: Can. J. Soil Sci. 49, 53-63 et 65-78.
- McKeague, J.A. et Day, J.H. (1966) Dithionite and oxalate extractable Fe and Al as acids is differentiating various classes of soils: *Can. J. Soil Sci.* 46, 13.
- Melfi, A.J., Pedro, G., Nalovic, Lj. et Queiroz Neto, J.P. de (1976) Etude sur l'altération géochimique des itabirites du Brésil. Dissolution du quartz et instabilité de l'hématite primaire en conditions tropicales hydrolysantes: Cahiers ORSTOM Pédologie 14, 179-192.

- Mendelovici, E., Yariv, Sh. et Willalba, R. (1979) Aluminum bearing goethite in Venezuelan laterites: Clays Clay Miner. 27, 368-372.
- Mendelovici, E., Yariv, S., Villalba, R. et Boussidan, F. (1981) Differential thermal analysis (DTA) of Venezuelan laterites: in Proc. Intern. Seminar on laterization Processes, Trivandrum, India, 1979, V.S. Krishnaswany, ed., A.A. Balkema, Rotterdam, 342-345.
- Mermut, A.R. et Pape, Th. (1971) Micromorphology of two soils from Turkey, with special reference to in-situ formation of clay cutans: *Geoderma* 5, 271-281.
- Mestdagh, M.M., Vielvoye, L. et Herbillon, A. (1980) Iron in kaolinites. The relationships between kaolinite crystallinity and iron content: *Clay Miner*. 15, 1-14.
- Millot, G. (1982) Weathering sequences. "Climatic" planations. Leveled surfaces and paleosurfaces: in *Proc.7th Intern. Clay Conf., Bologne et Pavie, 1981*, Develop. in Sedim. 35, H. Van Olphen et F. Veniale, eds., Elsevier, Amsterdam, 585-593.
- Mitchell, B.D., Farmer, V.C. et Mc Hardy, W.J. (1964) Amorphous inorganic materials in soils: Adv. Agron. 16, 327-383.
- Mitsuchi, M. (1976) Characteristics and genesis of nodules and concretions occuring in soils of the R. Chinit area, Kompong Thom Province, Cambodia: Soil Sci.<sup>4</sup>Plant Nutr. 22, 409-421.
- Mohr, J. et Van Baren, F. (1954) Tropical soils : Interscience Pub., London, 498pp.
- Morris, R.C. (1980) A textural and mineralogical study of the relationship of iron ore to banded iron-formation in the Hamersley Iron Province of Western Australia: *Econ. Geol.* 75, 184-209.
- Muller, D., Bocquier, G., Nahon, D. et Paquet, H. (1980-81) Analyse des différenciations minéralogiques et structurales d'un sol ferrallitique à horizons nodulaires du Congo: *Cahiers ORSTOM Pédologie* 18, 87-109.
- Muller, J.P. (1977) Microstructuration des structichrons rouges ferrallitiques à l'amont des modelés convexes (Centre Cameroun). Aspects morphologiques: *Cahiers ORSTOM Pédologie* 15, 25-44.
- Muller, J.P. et Bocquier, G. (1986) Dissolution of kaolinites and accumulation of ironoxides in lateritic-ferruginous nodules. Mineralogical and microstructural transformations: *Geoderma* 37, 113-136.
- Muller, J.P. et Bocquier, G. (1987) Textural and mineralogical relationships between ferruginous nodules and surrounding clayey matrices in a laterite from Cameroon: in *Proc. Intern. Clay Conf.*, 1985, Denver, L.G. Schultz, H. Van Olphen, et F.A. Mumpton, eds, Clay Miner. Soc., Bloomington, Indiana, 186-196.
- Munsell Colour Chart (1954) Munsell soil color charts : Munsell Color Company, Baltimore, Maryland.
- Nahon, D. (1976) Cuirasses ferrugineuses et encroûtements calcaires au Sénégal Occidental et en Mauritanie. Systèmes évolutifs: Géochimie, structures, relais et coexistence : Sci. Geol. Mem. 44, 232pp.

- Nahon, D., Carozzi, A.V. et Parron, C. (1980) Lateritic weathering as a mechanism for the generation of ferruginous ooids: J. Sedim. Petrol. 50, 1287-1298.
- Nahon, D., Janot, C., Karpoff, A.M., Paquet, H. et Tardy, Y. (1977) Mineralogy, petrography and structures of iron crusts (ferricretes) developped on sandstones in the western part of Nigeria: *Geoderma* 19, 263-278.
- Nahon, D., Janot, C., Paquet, H., Parron, C. et Millot, G. (1979) Epigenie du quartz et de la kaolinite dans les accumulations et cuirasses ferrugineuses superficielles. La signification des goethites et hématites alumineuses: *Sci. Geol. Bull.* 32, 165-180.
- Nahon, D. et Millot, G (1977) Géochimie de la surface et formes du relief. V Enfoncement géochimique des cuirasses ferrugineuses par épigénie du manteau d'altération des roches mères gréseuses. Influence sur le paysage: Sci. Géol. Bull. 30, 275-282.
- Nicolas, J. et Bildgen, P. (1972) Observations sur la genèse des pisolites des formations bauxitiques à mur karstique du S.E. de la France, en liaison avec les phénomènes de déferrification qui les affectent. Exemple des Alpilles (Bouches du Rhône): C.R. Acad. Sci. Paris 274-D, 3496-3499.
- Norrish, K. et Taylor, R.M. (1961) The isomorphous replacement of iron by aluminum in soil goethites: J. Soil Sci. 12, 294-306.
- Norton, S.A. (1973) Laterite and bauxite formation: *Econ. Geol.* 68, 353-361.
- Nye, P.H. (1955a) Some soil forming processes in the humid tropics II. The development of the upper-slope members of the catena: J. Soil Sci. 6, 51-62.
- Nye, P.H. (1955b) Some soil forming processes in the humid tropics III. Laboratory studies on the development of a typical catena over granitic gneiss: J. Soil Sci. 6, 64-83.
- Oades, J.M. (1963) The nature and distribution of iron coumpounds in soils: Soils Fertilizers 26, 69-80.
- Ojanuga, A.G. (1978) Genesis of soils in the metamorphic forest region of southern Nigeria: *Pedologie* 18, 105-117.
- Ojanuga, A.G. et Lee, G.B. (1973) Characteristics, distribution, and genesis of nodules and concretions in soils of the Southwestern Upland of Nigeria: *Soil Sci.* 116, 282-291.
- Ojanuga, A.G., Lee, G.B. et Folster, H. (1976) Soils and stratigraphy of mid to lower slopes in the southwestern uplands of Nigeria: *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 40, 287-292.
- Parfitt, R.L. (1972) Amorphous material in some Papua New Guinea soils: Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 4, 683-686.
- Parisot, J.C., Delvigne, J. et Groke, M.C.T. (1983) Petrographical aspects of the supergene weathering of garnet in the "Sierra dos Carajas" (Para, Brazil): Sci. Geol. Mem. 72, 141-148.

- Pawluk, S. (1972) Measurement of crystalline and amorphous iron removal in soils: Can. J. Soil Sci. 52, 119-123.
- Perinet, G. et Lafont, R. (1972a) Sur les paramètres cristallographiques des hématites alumineuses: C.R. Acad. Sci. Paris 275, 1021-1024.
- Perinet, G. et Lafont, R. (1972b) Sur la présence d'hématite alumineuse désordonnée dans les bauxites du Var: C.R. Acad. Sci. Paris 274, 272-274.
- Petit, J.C., Baker, L. et Herzog, E. (1964) Traitement alcalin de goethite substituée: C.R. Acad. Sci. Paris 58, 4993-4994.
- Pidgeon, J.D. (1976) Contemporary pedogenetic processes in a ferrallitic soil in Uganda. Identification: *Geoderma* 15, 425-436.
- Pouillard, E. (1950) Sur le comportement de l'alumine et de l'oxyde de titane vis à vis des oxydes de fer: Annal. Chim. 2, Paris, 164-189.
- Richards, R.G. et White, J. (1954) Phase relationships of iron-oxide containing spinels I. Relationships in the system Fe-Al-O: *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 53, 233-270.
- Rooksby, H.P. (1960) Transformations in oxides of aluminum and iron: *Silicates Ind.* 25, 335-339.
- Rosello, V., Muller, J.P., Ildefonse, Ph. et Bocquier, G. (1982) Analyse de transformations structurales et minéralogiques, par altération et pédogénèse, d'une migmatite de l'Est du Cameroun: Ann. Fac. Sci., Yaoundé, Cameroun, 4, 7-34.
- Rutherford, G.K. (1964) Observations on the origin of cutans in the yellow brown soils of the highlands of New Guinea: in Proc. 2nd Intern. Worshop Meeting on Soil Micromorphology, Arnhen, The Nederlands, A. Jongerius, ed., Elsevier, Amsterdam, 237-240.
- Rutherford, G.K. (1972) Initial study of the genesis of a laterite from Guyana using micromorphology and the electron microprobe: in *Proc. 3th Intern. Working-Meeting Soil Micromorphology, Wroclaw, 1969, Paristwowe Wydawnictiva Naukowe, Varsovia, 387-397.*
- Sanches Furtado, A.F.A. (1968) Altération des granites dans les régions intertropicales sous différents climats: in *Proc. 9th Intern. Congr. Soil Sci., Adelaïde, 1968*, J.W. Holmes, ed., Angus and Robertson, Sydney, 4, 403-409.
- Sarazin, G., Ildefonse, Ph. et Muller, J.P. (1982) Contrôle de la solubilité du fer et de l'aluminium en milieu ferrallitique: Geochim. Cosmochim. Acta 46, 1267-1279.
- Sastri, G.G.K. et Sastry, C.S. (1982) Chemical characteristics and evolution of the laterite profile in Hazaridadar Bauxite Plateau, Madhya Pradesh: *Econ. Geol.* 77, 154-161.
- Schmidt-Lorenz, R. (1976) Evidence from south-Indian laterites (Buchanan 1807), corrobared by phenomena observed in Africa, south-America and in Europe too, substantiates the conclusion that lateritization alias plinthitization is a specific soil forming process: Joint Meeting of Comissions, I, IV, V, VI of Intern. Soc. Soil Sci., "Savannah soils of the subhumid and semi-arid regions of Africa an their management", Ghana.

- Schulze, D.G. (1984) The influence of aluminum on iron oxides VIII. Unit cell dimensions of Al-substitued goethites and estimation of Al from them: *Clays Clay Miner*. 32, 36-44.
- Schulze, D.G. et Schwertmann, U. (1984) The influence of aluminum on iron oxides X. Properties of Al- substitued goethites: *Clay Miner*. 19, 521-539.
- Schwertmann, U. (1964) Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch Extraktion mit Ammoniumoxalat-Lösung: Z. Pflanzenernähr Bodenkd. 105, 194-202.
- Schwertmann, U. (1969) Die Bildung von Eisenoxidmineralen: Fortschr. Miner. 46, 274-285.
- Schwertmann, U. (1971) Transformation of hematite to goethite in soils: Nature 232, 624-625.
- Schwertmann, U. (1973) Use of oxalate for Fe extraction from soils: Can. J. Soil Sci. 53, 244-246.
- Schwertmann, U. (1979) The influence of aluminum on iron oxides V. Clay minerals as sources of aluminum: *Soil Sci.* 128, 195-200.
- Schwertmann, U. (1984a) The influence of aluminum on iron oxides IX. Dissolution of Al-goethites in 6M-HCL: *Clay Miner*. 19, 9-19.
- Schwertmann, U. (1984b) The double dehydroxylation peak of goethite: *Thermochim*. Acta 78, 39-46.
- Schwertmann, U. et Fischer, W.R. (1966) Zur Bildung von a-FeOOH und a-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aus amorphem Eisen (III)- hydroxid III: Z. Anorg. Allg. Chem. 346, 137-142.
- Schwertmann, U. et Fischer, W.R. (1973) Natural "amorphous" ferric hydroxide: Geoderma 10, 237-247.
- Schwertmann, U., Fisher, W.R. et Papendorf, H. (1968) The influence of organic coumpounds on the formation of iron oxides: in *Trans. 9th Intern. Cong. Soil Sci.*, *Adelaïde*, 1968, J.W. Holmes, ed., Angus and Robertson, Sydney, 1, 645-655.
- Schwertmann, U., Fitzpatrick, R.W. et Le Roux, J. (1977) Al substitution and differential disorder in soil hematites: *Clays Clay Miner*. 25, 373-374.
- Schwertmann, U., Fitzpatrick, R.W., Taylor, R.M. et Lewis, D.G. (1979) The influence of aluminum on iron oxides II. Preparation and properties of Alsubstituted hematites: *Clays Clay Miner*. 27, 105-112.
- Schwertmann, U. et Latham, M. (1986) Properties of iron oxides in some New Caledonian oxisols: *Geoderma* 39, 105-123.
- Schwertmann, U. et Lentze, W. (1966) Bodenfarbe und Eisenoxidform: Z. Pflanzenernähr. Bodenkd. 115, 209-214.
- Schwertmann, U. et Murad, E. (1983) Effect of pH on the formation of goethite and hematite from ferrihydrite: *Clays Clay Miner*. 31, 277-284.
- Schwertmann, U., Murad, E. et Schulze, D.G. (1982) Is there holocene reddening (hematite formation) in soils of axeric temperate areas ?: *Geoderma* 27, 209-224.

- Schwertmann, U. et Taylor, R.M. (1972) The influence of silicate on the transformation of lepidocrocite to geothite: *Clays Clay Miner*. 20, 151-164.
- Schwertmann, U. et Taylor, R.M. (1977) Iron oxides: in *Minerals in Soil Environments*, J.B. Dixon and S.B. Weed, eds., Madison, Wisconsin, Soil Sci. Soc. of Amer., 145-180.
- Schwertmann, U. et Thalmann, H. (1976) The influence of [Fe(II)], [Si] and pH on the formation of lepidocrocite and ferrihydrite during oxidation of aqueous FeCl<sub>2</sub> solutions: *Clay Miner*. 14, 189-200.
- Searl, P.L. et Daly's, B.K. (1977) The determination of aluminum, iron, manganese and silicon in acid oxalate soil extracts by flame emission and atomic absorption spectrometry: *Geoderma* 19, 1-10.
- Segalen, P. (1968) Note sur une méthode de détermination des produits minéraux amorphes dans certains sols à hydroxydes tropicaux: *Cahiers ORSTOM Pédologie* 6, 105-125.
- Segalen, P. et Robin, F. (1969) Couleur des sols à sesquioxydes de la zone intertropicale: Sols jaunes et sols rouges: Cahiers ORSTOM Pédologie 7, 225-236.
- Sehgal, J.L., Gombeer, R. et D'Hoore, J. (1976) Clay migration in the formation of argillic horizons in soils developped under varying moisture regimes: J. Indian Soc. Soil Sci. 24, 20-28.
- Sherman, G.D. (1952) The genesis and morphology of alumina-rich laterite clays: in Problems of Clays and Laterite Genesis, A.I.M.E. Symposium, New-york, 154-161.
- Sherman, G.D. et Kanehiro, Y. (1954) Origin and development of ferrugineous concretions in Hawaiian latosols: Soil Sci. 77, 1-8.
- Sherman, G.D., Kanehiro, Y. et Matsusaka, Y. (1953) The role of dehydratation in the development of laterite: *Pacific Sci.* 7, 438-446.
- Sidhu, P.S., Gilkes, R.J., Cornell, R.M., Posner, A.M. et Quirk, J.P. (1981) Dissolution of iron oxides and oxihydroxides in hydrochloric and perchloric acids: *Clays Clay Miner*. 29, 269-276.
- Smith, B.F.L. et Mitchell, B.D. (1984) Characterization of x-ray amorphous material in a Scottish soil by selective chemical techniques: *Clay Miner*. 19, 737-744.
- Smith, K.L. et Eggleton, R.A. (1983) Botryoidal goethite. A transmission electron microscope study: Clays Clay Miner. 31, 392-396.
- Smith, F.G. et Kidd, D.J. (1949) Hematite goethite relations in neutral and alkaline solutions under pressure: Amer. Miner. 34, 403-412.
- Smykatz-Kloos, W. (1975) The DTA determination of the degree of (dis)-order of kaolinites. Method and application to some kaolin deposits of Germany: in Proc. Intern. Clay Conf., Mexico, 1975, S.W. Bailey, ed., Applied Publishing, Wilmette, Illinois, 429-438.

- Soileau, J.M. et Mc Cracken, R.J. (1967) Free iron and coloration in certain well-drained coastal plain soils in relation to their properties and classification: *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 31, 248-255.
- Solymar, K. (1970) L'aluminogoethite dans les bauxites de Hongrie. Détermination de la teneur en aluminium incorporé au réseau de la goethite des bauxites de Hongrie et sa signification: Ann. Inst. Géol. Publ. Hungar. 3, 359-373 (Trad. Fr. ORSTOM).
- Solymar, K. et Jonas, K. (1971) Aluminum inclusions in the goethite lattice and their importance for the Hungarian bauxites: *Banyasz. Kohasz. Lapok* 104, 226-235. (Chem. Abstr. 75, 51320).
- Stoops, G. (1968) Micromorphology of some characteristics soils of lower Congo (Kinshasa): *Pedologie* 18, 110-149.
- Stoops, G. (1970) Scanning electron microscopy applied to the micromorphology study of a laterite: *Pedologie* 20, 268-280.

Sunagawa, I. (1960) Growth history of hematite: Amer. Miner. 45, 566-575.

Sunagawa, I. (1961) Step height of spirals on natural hematite crystals: Amer. Miner. 46, 1216-1226.

Sunagawa, I. (1962) Mechanism of growth of hematite: Amer. Miner. 47, 1139-1155.

- Suzuki, S. et Satoh, T. (1980) Effect of iron on-the exothermic peak temperature of allophane from a Misotsuchi weathered pumice bed: *Soil Sci. Plant. Nutr.* 26, 441-445.
- Tan, K.H., Perkins, H.F. et Mc Creery, R.A. (1970) The nature and composition of amorphous material and free oxides in some temperate region and tropical soils: *Comm. Soil Sci. Plant. Anal.* 1, 227-238.
- Tardy, Y. et Nahon, D. (1985) Geochemistry of laterites, stability of Al-goethite, Alhematite, and Fe<sup>3+</sup>-kaolinite in bauxites and ferricretes. An approach to the mechanism of concretion formation: *Amer. J. Sci.* 285, 865-903.
- Taylor, R.M. (1959) Amorphous iron oxides in soils: J. Soil Sci. 10, 309-315.
- Taylor, R.M. (1982) Colour in soils and sediments. Review: in Proc. 7th Intern. Clay Conf., Bologna and Pavia, 1981, H. Van Olphen and F. Veniale, eds., Elsevier, Amsterdam, 705-761.
- Taylor, R.M. et Graley, A.M. (1967) The influence of ionic environment on the nature of iron oxides in soils: J. Soil Sci. 18, 341-348.
- Taylor, R.M. et Schwertmann, U. (1978) The influence of aluminum on iron oxides I. The influence of Al on Fe oxide formation the fe (II) system: *Clays Clay Miner*. 26, 373-383.
- Thiel, R. (1963) Zum system a FeOOH- a AlOOH: Z. Anorg. Allg. Chem. 326, 70-78.
- Torrent, J. et Guzman, R. (1982) Crystallization of Fe (III) oxides from ferrihydrite in salt solutions. Osmotic and specific ion effects: *Clay Miner*. 17, 463-469.

- Torrent, J., Guzman, R. et Parra, M.A. (1982) Influence of relative humidity on the crystallization of Fe (III) oxides from ferrihydrite: *Clays Clay Miner*. 30, 337-340.
- Torrent, J., Schwertmann, U., Fechter, H. et Alferez, F. (1983) Quantitative relationships between soil color and hematite content: Soil Sci.. 136, 354-358.
- Torrent, J., Schwertmann, U. et Schulze, D.G. (1980) Iron oxide mineralogy of some soils of two river terrace sequences in Spain: *Geoderma* 23, 191-208.
- Torres-Ruiz, J. (1983) Genesis and evolution of the Marquesado and ajacent iron ore deposists, Granada, Spain: *Econ. Geol.* 78, 1657-1673.
- Towe, K.W. et Bradley, W.F. (1967) Mineralogical constitution of colloidal hydrous ferric oxides: J. Colloid Interface Sci. 24, 384-392.
- Trolard, F. et Tardy, Y. (1987) The stabilities of gibbsite, boehmite, aluminous goethites and aluminous hematites in bauxites, ferricretes and laterites as a function of water activity, temperature and particle size: *Geochim. Cosmochim. Acta* 51, 945-957.
- Tunnell, G. et Posnjak, E. (1931) The stability relations of goethite and hematite: *Econ. Geol.* 26, 337-343.
- Udagawa, S., Nakada, T. et Nakahira, M. (1969-70) Molecular structure of allophane as revealed by its thermal transformation: in *Proc. 3rd Intern. Clay Conf., Tokyo*, 1969, L. Heller and J.J. Friapiat, eds., Israel Univ. Press, Jerusalem, 1, 151-159.
- Vanderberghe, R.E., De Grave, E., De Geyter, G. et Landuyt, C. (1986) Characterization of goethite and hematite in a tunisian soil profile by Mössbauer spectroscopy: *Clays Clay Miner*. 34, 275-280.
- Van Houten, F.B. (1961) Climatic significance of red beds: in *Problems in Paleoclimatology*, A.E.M. Nairm, ed., Interscience, 89-139.
- Van Houten, F.B. (1968) Iron oxides in red beds: Bull. Geol. Soc. Amer. 79, 399-416.
- Van Oosterhout, G.W. (1964) The structure of goethite: in Proc. 5th Intern. Conf. on Magnetism., Nottingham, 529-532.
- Vegard, L. (1921) Die Konstitution der Mischkristall und die Raumfüllung der Atome: Z. *Physik* 5, 17-26.
- Verheye, W. et Stoops, G. (1974) Micromorphological evidences for the identification of an argillic horizon in Terra Rossa soils: in Proc. 4th Intern. Working-Meeting on Soil Micromorphology, Kingston, Ontario, 1973, G.K. Rutherford, ed., Limestone Press, 817-831.
- Verheye, W. et Stoops, G. (1975) Nature and evolution of soils developped on the granite complex in the subhumid tropics (Ivory Coast) II. Micromorphology and mineralogy: *Pedologie* 25, 40-55.
- Volkoff, B. (1983) Iron constituents of the latosolic cover in Northeast Brazil: in Proc. 2nd Intern. Seminar on Laterisation Processes, Sao Paulo, Brazil., 1982, A.J. Melfi and A. Carvalho, eds., I.A.G. Sao Paulo, Brazil, 527-540.

- Waegemanns, G. et Henrys, S. (1954) La couleur des latosols: in C.R. 5ème Congr. Intern. Sci. Sol, Leopoldville, 1954, Secretary General, Bruxelles, 2, 384-389.
- Watari, F., Delavignette, P., Van Laduyt, J. et Amelinckx, S. (1983) Electron microscopic study of dehydratation transformations III. High resolution observation of the reactions process FeOOH-αFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: J. Solid State Chem. 48, 49-64.
- Watson, J.P. (1965) A soil catena on granite in Southern Rhodesia: J. Soil Sci. 16, 158-169.
- William, D.E. (1964) *LCR2 Fortran lattice constant refinement program* : U.S. Atom. Energy Comm. Report, IS 1052.
- Yapp, C.J., (1983) Effects of AlOOH-FeOOH solid solution on goethite-hematite equilibrium: *Clays Clay Miner*. 31, 239-240.
- Yongue, R. (1985) Contribution à l'étude pétrologique de l'altération et des faciès de cuirassement ferrugineux des gneiss migmatitiques de la région de Yaoundé : Thèse 3ème cycle, Université de Yaoundé, 214pp.
- Zauyah, S. et Bisdom, E.B.A. (1983) SEM-EDXRA investigation of tubular features and iron nodules in lateritic soils from Malaysia: *Geoderma* 30, 219-232.



# ANNEXE 7

# LES RELATIONS ENTRE LES PARAGENESES A KAOLINITE ET LES PARAGENESES A OXY-HYDROXYDES DE FER,

DE L'ECHELLE DES PROFILS A CELLE DES ASSEMBLAGES MINERAUX

# PLAN

## I - INTRODUCTION - ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE

1 - Les états de'association entre la kaolinite et les oxy-hydroxydes de fer 2 - Les interactions entre la kaolinite et les oxy-hydroxydes de fer

#### II - LES RELATIONS ENTRE LES OXY-HYDROXYDES DE FER ET LA KAOLINITE DANS LES PROFILS LATERITIQUES ETUDIES

- 1 A l'échelle des profils
- 2 A l'échelle des ensembles
- 3 A l'échelle des matériaux
- 4 A l'échelle des assemblages minéraux
  - a La saprolite
  - b Les nodules à caractères texturaux hérités du gneiss
  - c Discussion

**III - CONCLUSIONS** 

**IV - REFERENCES** 

# I. INTRODUCTION - ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE

Les recherches sur les relations entre les oxy-hydroxydes de fer et les argiles (et tout particulièrement la kaolinite) sont très nombreuses. Menées sur des objets naturels ou expérimentales, elles se rapportent essentiellement aux "sols", c'est-à-dire et pour de nombreux auteurs, à la partie supérieure, meuble et à texture de sol, des profils d'altération (= ensemble meuble supérieur de cette étude). Deux grands objectifs ont été poursuivis: (1) celui de définir l'état d'association des constituants, et (2) celui de mettre en évidence d'éventuelles *interactions* entre ces constituants.

#### **1.** Les états d'association entre la kaolinite et les oxy-hydroxydes de fer

Une majorité d'auteurs a tenté d'appréhender l'état d'association des oxyhydroxydes de fer et de la kaolinite par des *tests de comportement*, donc des *mesures indirectes*. Il s'agit:

(1) d'évaluation de la résistance des échantillons à la déferrification par différents extractifs chimiques (Fripiat et Gastuche, 1952; Fripiat et al., 1953; Gastuche, 1953; D'Hoore et al., 1954; Deshpande et al., 1968; Lamouroux, 1972; Jefferson et al., 1975; Herbillon et al., 1976; Angel et Vincent, 1978),

(2) d'analyses granulométriques qui ont permis de définir par leur taille ("pseudolimons", "pseudo-sables", "silt-size clusters", "micronodules", "stable micropeds") les assemblages résistants à différents traitements de déferrification (D'Hoore et Croegaert, 1954; Arca et Weed, 1966; Herbillon *et al.*, 1966; Chauvel et Pedro, 1967; Chauvel et Monnier, 1967; Towsend et Reed, 1971; Asamoa, 1973; D'Hoore, 1974; Pedro *et al.*, 1976; Moberg et Mmikonga, 1977; Isbell, 1979; Isbell et Field, 1977; Guedez et Langohr, 1978),

(3) de tests de "stabilité structurale" (Chesters et al., 1957; Combeau et Monnier, 1961; Deshpande et al., 1964a et b; Mitchell et al., 1964; Van Wambeke, 1974; Volkoff, 1976; Pedro et al., 1976; Chauvel et al., 1976, 1977; Krishna Murti et al., 1977),

(4) de mesures de *porosité, perméabilité* et *surface spécifique* afin d'obtenir des informations sur le *mode d'arrangement spatial* des particules (McIntyre, 1956; Deshpande *et al.*, 1968; Cambier et Prost, 1981; Oades, 1984; Cambier, 1986).

Par ailleurs plusieurs auteurs ont testé expérimentalement la possibilité et les conditions (pH, température) de "fixation" ("retention", "adsorption") d'oxy-hydroxydes de fer sur la kaolinite. Une hydrolyse du fer est effectuée pour cela en présence de kaolinite et le précipité est soumis à l'un ou l'autre des tests de comportement précédents (Barbier, 1938; Gastuche, 1953; Greenland et Oades, 1968; El-Swaify, 1970; Blackmore, 1973; Fordham, 1973; El-Swaify et Emerson, 1975; Krishna Murti et Richards, 1976; Robert *et al.*, 1983). Des observations directes (MEB) du changement de comportement des associations kaolinite- oxyhydroxydes de fer ont été réalisées par Robert *et al.* (1981, 1983).

Ces diverses observations et expériences ont permis: (1) de reconnaître qu'une partie des oxy-hydroxydes de fer était *difficile à extraire*, (2) de mettre en relief le rôle des oxyhydroxydes de fer comme *agents d'agrégation* ("ciment", "liant", "bonding action"), (2) de constater qu'une partie seulement de ces oxy-hydroxydes de fer jouait un *rôle "actif*" sur le comportement des assemblages qu'ils forment avec la kaolinite (Deshpande *et al.*, 1968 ; Chauvel *et al.*, 1976), (3) de mettre en évidence l'existence d'une *relation entre cette* "activité" et la "saturation" (Gastuche, 1953) ou la "ferritisation" (Pedro *et al.*, 1976) de la surface de la kaolinite. La plupart des auteurs précédemment cités ont ainsi conclu qu'une **relation étroite** pouvait s'établir entre la kaolinite et les oxy-hydroxydes de fer.

Plusieurs travaux ont eu pour objectif de déterminer la nature de cette relation, sinon les paramètres physico-chimiques (pH notamment) susceptibles de la conditionner. Certaines des recherches précédemment citées, et d'autres relatives aux propriétés de charge de la kaolinite et des oxy-hydroxydes de fer, ont ainsi conduit leurs auteurs à envisager une adsorption spécifique, , qui serait la plus forte à bas pH (pH=3), d'espèces ioniques hydrolysées à la surface des particules de kaolinite (Barbier, 1938; Sumner, 1963; Deshpande et al., 1964 a et b, 1968; Sumner et Davitz, 1965; Geenland et Oades, 1968; Fordham, 1973; Blackmore, 1973; Herbillon, 1974; Babanin et al., 1975; Wakatsuki et al., 1975; Greenland, 1975; Chauvel et al., 1976; Saleh et Jones, 1984). Mais les opinions semblent diverger en ce qui concerne les sites d'adsorption. Pour Follet (1965) la sorption se ferait sur les faces basales et seule la couche tétraédrique serait attractive. Pour Fordham (1973), qui a utilisé des éléments radioactifs pour localiser les sites d'adsorption, le fer serait adsorbé en bordure des particules. Bien qu'il reconnaisse que des oxy-hydroxydes de fer puissent recouvrir la surface des particules, cet auteur pense qu'à quelques exceptions près, (divers défauts de surface) la précipitation est initiée en bordure.

Enfin, des analyses directes, au MET, de la distribution relative des oxy-hydroxydes de fer et de la kaolinite ont été réalisées soit sur des échantillons naturels (Greenland *et al.*, 1968 ; Greenland et Wilkinson, 1969 ; Eswaran et Sys, 1970 ; Lamouroux, 1972 ; Felipe Morales et Russel, 1972 ; Jefferson *et al.*, 1975 ; Fordham et Norrish, 1979, 1983), soit sur des précipités de synthèse (Follet, 1965 ; Greenland et Oades, 1968 ; Saleh et Jones, 1984 ; Jones et Saleh, 1986). Les images obtenues ont permis d'observer des *dépôts* de petites particules ("pellets" de 50 à 200 Å de diamètre) ou des revêtements continus et irréguliers ("crust-like formation") d'oxy-hydroxydes de fer sur les faces ou les bords des particules de kaolinite. Certains de ces dépôts, observés sur des échantillons de sols, peuvent résister aux traitements chimiques d'extraction du fer (Fordham et Norrish, 1983) ; d'autres, réalisés expérimentalement, peuvent être par contre facilement solubilisés (Deshpande *et al.*, 1968).

S'il est ainsi constaté que ces dépôts peuvent "adhérer" fortement à la kaolinite, aucune relation structurale entre la kaolinite et les oxy-hydroxydes de fer n'a été mise en évidence au cours des rares analyses en microdiffraction (Schwertmann, 1979; Jones et Saleh, 1986). Tout particulièrement, Schwertmann (1979) n'observe pas de croissance préférentielle des oxy-hydroxydes de fer à la surface des argiles dans des précipités obtenus expérimentalement. Cet auteur en déduit que les argiles n'exercent pas d'influence sur la formation des oxy-hydroxydes à travers leur surface ("template effect").

#### 2. Les interactions entre la kaolinite et les oxy-hydroxydes de fer

Les interfaces solide-solution peuvent influencer la polymérisation des solutions ferriques et la croissance cristalline des oxy-hydroxydes de fer. Des effets d'induction de polymérisation et une accélération de la précipitation d'oxydes de fer sont constatés par Torrez-Sanchez (1983) aux interfaces kaolinite-solutions ferriques et Gennen (1984) aux interfaces particules de silice-solutions ferriques. Fordham (1970) observe que si le type et la solubilité des produits ferrugineux ne sont pas influencés par la présence de kaolinite en suspension, cette dernière accélère le taux de croissance cristalline des oxy-hydroxydes. Le précipité enrobe ainsi le solide dont la surface a déclenché la polymérisation. Pour Babanin *et al.* (1975) des précurseurs de goethite ("goethite" Fe structures) pouvant constituer des nucleï de goethite se formeraient lors de l'adsorption de fer par la kaolinite.

L'analyse pétrologique d'une couverture latéritique cuirassée du Sénégal a conduit Nahon (1976) et Nahon et al. (1979) à envisager que les accumulations ferrugineuses étaient absolues puis relatives. Elles résulteraient "d'épigénies successives du quartz et de la kaolinite par l'hématite". Ce mécanisme d'accumulation ferrugineuse par épigénie est par la suite invoqué par Fritsch (1984) et Ambrosi (1984), et avec certaines restrictions par Muller et Bocquier (1986), pour expliquer les différenciations d'autres accumulations ferrugineuses. Pour Tardy et Nahon (1985) il s'agit d'un mécanisme primordial de la nodulation: "The nodule formation taking place within a kaolinite soil-matrix is always made up of Al-hematite which replaces the clay through epigenetic relation". Herbillon et Stone (1985) et Ambrosi et al. (1986) formalisent ce couplage entre l'accumulation d'hématite et la destruction de kaolinite par une séquence d'hydrolyses d'ions ferriques présentant une analogie avec le processus de ferrolyse décrit par Brinkman (1979), dans Herbillon et Stone, 1985). Des protons sont libérés lors de la polymérisation des espèces ferriques (Brinkmann 1970; Herbillon et Stone, 1985). Ces protons peuvent avoir une action corrosive vis à vis des argiles comme cela a été observé in-situ par Brinkman et al. (1973) et Cailler et al. (1984) ou expérimentalement par Gerstl et Banin (1980) et Espiau et Pedro (1983).

En résumé, nous retiendrons trois principaux enseignements de cette analyse bibliographique:

(1) Il a été établi, par de nombreux *tests de comportement*, réalisés sur des matériaux naturels meubles ou des précipités de synthèse, que la kaolinite et une partie des oxy-hydroxydes de fer associés pouvaient être étroitement liés. Mais *la nature de cette relation n'est pas formellement reconnue*, et en particulier, aucune relation structurale directe n'a été mise en évidence entre la kaolinite et la goethite ou l'hématite.

(2) Des analyses de distribution des phases minérales de l'échelle des profils à celle des assemblages minéraux ont conduit plusieurs auteurs à envisager une relation entre la précipitation des oxy-hydroxydes de fer et la dissolution de la kaolinite. Tout particulièrement un mécanisme d'accumulation ferrugineuse par épigénie de la kaolinite par l'hématite pourrait conduire à la nodulation et/ou au cuirassement latéritique.

(3) A de rares exceptions près (Cantinolle *et al.*, 1984; Ambrosi, 1984), ces analyses ont eu pour objectif de caractériser la nature des relations entre la kaolinite et les oxy-hydroxydes de fer dans des matériaux isolés, c'est-à-dire extraits de leur contexte naturel.

# **II. LES RELATIONS ENTRE LES OXY-HYDROXYDES DE FER ET LA KAOLINITE DANS LES PROFILS LATERITIQUES ETUDIES**

Cantinolle *et al.* (1984) et Ambrosi (1986) ont recherché des relations entre des suites paragénétiques à kaolinite et oxy-hydroxydes de fer dans des *profils latéritiques* 

"cuirassés". Cantinolle et al. ont ainsi, et par exemple, établi que "la cristallinité des kaolinites, leur taille, leur degré de substitution en fer et leur disparition sont étroitement liés à l'apparition et au développement des oxy-hydroxydes d'alumine et de fer, mais aussi au degré de substitution de la goethite".

C'est en se situant dans cette perspective d'une recherche de relations d'ordre génétique et chronologique entre des paragénèses à kaolinite et à oxy-hydroxydes de fer que nous pouvons discuter nos propres résultats à plusieurs niveaux d'organisation.

# 1. A l'échelle des profils

En comparant les variations, en fonction de la profondeur, des données analytiques obtenues pour les différents matériaux des profils A et B et concernant

(1) les <u>oxyhydroxydes de fer</u>: teneurs (% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Figure 1 de l'Annexe 6), nature (Figure 2 de l'Annexe 6 et Tableau 1 de l'Annexe 3), et taux de substitution des goethites et de l'hématite (mole % AlOOH et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Figure 5 et Tableau 4 de l'Annexe 6),

(2) les <u>kaolinites</u>: taille des particules (Annexe 1), indices de désordre structural  $[(DI)_{XR}$  et  $(DI)_{IR}$ , Figures 4 et 8 de l'Annexe 2], largeur à mi-hauteur  $[WWH(^{\circ}2\theta)]$  de la réflexion (001) (Figure 3 de l'Annexe 2), rapport des intensités des raies (001) et (002) [I(001)/I(002)], Figure 6 de l'Annexe 2], concentrations en fer substitué [S(I)] et S(II), Figures 6 et 8 de l'Annexe 3], concentrations en défauts (Figures 9 et 10 de l'Annexe 4),

on constate que les teneurs en oxy-hydroxydes de fer et les concentrations en défauts des kaolinites sont les seuls paramètres de l'une et l'autre phase qui varient simultanément, et approximativement dans le même sens, *de bas en haut des profils* (Figures 9, 10 et 13 de l'Annexe 4) ; encore ne s'agit-il pas d'une variation continue le long des profils d'altération puisque la relation qui lie ces 2 paramètres distingue surtout les nodules ferrugineux de l'ensemble médian des matériaux meubles de ce même ensemble et des ensembles sous et sus-jacents.

En ce qui concerne les autres paramètres, nous rapellerons: (1) que les teneurs en fer augmentent fortement de la partie supérieure de la saprolite à la partie supérieure de l'ensemble nodulaire et diminuent brusquement à la limite entre cet ensemble et l'ensemble meuble, (2) que les taux de substitution en Al des goethites varient selon une courbe en double "S", alors que (3) les valeurs des paramètres (DI)<sub>XR</sub>, (DI)<sub>IR</sub>, S(I), S(I) et WWH qui caractérisent la kaolinite varient de manière progressive de la saprolite à l'ensemble meuble. Aux importants et brusques changements structuraux liés à l'accumulation discontinue des oxy-hydroxydes de fer dans l'ensemble nodulaire, s'oppose donc une variation continue, du bas vers le haut des profils, des principaux paramètres structuraux et cristallochimiques caractérisant les kaolinites.

Il n'est donc pas observé, de bas en haut des profils, de variations simultanées, progressives et ordonnées de tout ou partie des paramètres caractérisant la kaolinite d'une part et les oxy-hydroxydes de fer d'autre part: A l'échelle des profils, les suites paragénétiques à kaolinite et à oxy-hydroxydes de fer paraissent indépendant.

## 2. A l'echelle des ensembles

Une comparaison plus détaillée de ces mêmes données analytiques nous conduit à différencier:

- la <u>partie supérieure des profils</u> (ensemble meuble et partie supérieure de l'ensemble nodulaire pénétrée par les matériaux non indurés jaunes), où sont constatées des variations ordonnées, simultanées et progressives de plusieurs paramètres des phases kaolinique et ferrugineuse. A une profondeur déterminée et des matériaux les plus rouges aux matériaux les plus jaunes, il est toujours noté : une diminution des teneurs en oxy-hydroxydes de fer (et particulièrement des teneurs en hématite), une augmentation des taux de substitution en aluminium des goethites, une diminution de la taille des particules de kaolinite et de leur concentration en centres de défauts, une augmentation du désordre et des substitutions en fer de ces kaolinites (cf. aussi Muller et Bocquier, 1987).

- de la <u>partie médiane des profils</u> (ensemble nodulaire et partie supérieure de la saprolite pénétrée par les matériaux non indurés à texture de sol ou horizon II') où ces variations ordonnées n'apparaissent plus. En particulier, une hématite aux caractéristiques sensiblement constantes (cf. §VII-C-3-b) est associée à des kaolinites différenciées au sein des nodules. De même, dans l'horizon II' où la goethite peut être plus abondante que l'hématite (Tableau 1, Annexe 3), les goethites les plus alumineuses sont associées aux kaolinites les moins ferrifères au sein des matériaux les plus rouges, et vice versa dans les matériaux les plus jaunes.

Dans l'<u>ensemble saprolitique</u> continu, les variations progressives enregistrées de haut en bas sont discrètes et ne sont significatives que pour 3 paramètres: augmentation des teneurs relatives en hématite, diminution des taux de substitution des goethites, accroissement des substitutions en fer en site II du réseau des kaolinites.

Cette analyse comparative, menée à l'échelle des ensembles, nous amène donc à constater un couplage des paragénèses à oxy-hydroxydes de fer et à kaolinite à la partie supérieure des profils (ensemble meuble et ses prolongements dans l'ensemble nodulaire), et dans une moindre mesure dans la saprolite, et une indépendance de ces paragénèses dans la partie médiane des profils (ensemble nodulaire et ses prolongements dans l'ensemble saprolitique ou horizon II'). Notons que ce couplage mis en évidence à la partie supérieure des profils est identique à celui observé par Cantinolle *et al.* (1984), en ce qui concerne les variations de la taille des cristallites de kaolinite et les paramètres structuraux et cristallochimiques définissant ces kaolinites et les goethites (cf. citation ci-dessus). Mais, comme cela a déjà été signalé dans l'Annexe 3 (§VIII.1), l'augmentation des valeurs de ces paramètres ne correspond pas, dans les profils latéritiques que nous avons étudiés, à une ferruginisation progressive mais au contraire à une diminution des teneurs en fer des matériaux.

L'analyse des centres de défauts de ces kaolinites nous a conduit à rejeter l'hypothèse d'une relation génétique entre les kaolinites des matériaux rouges et celles des matériaux jaunes (Muller et Calas, 1987 ; Annexe 4). Ce couplage entre les variations des caractéristiques des oxy-hydroxydes de fer et celles des kaolinites nous paraît alors devoir être interprété, non comme le résultat d'une transformation progressive des matériaux rouges en matériaux jaunes, mais comme celui d'une **modification progressive (ou** "dérive") des conditions physico-chimiques d'altération au cours de l'enfoncement du front d'altération : d'abord favorables à la génèse des matériaux jaunes de la partie supérieure des profils (goethites très alumineuses + kaolinites ferrifères très désordonnées), ces conditions sont devenues progressivement propices à la formation des matériaux rouges sous-jacents (hématite peu alumineuse + kaolinites peu ferrifères et ordonnées). Cette interprétation exclut l'hypothèse d'une formation de la goethite alumineuse aux dépens de l'hématite, c'est à dire l'une des deux hypothèses précédemment émises pour expliquer la transition progressive entre les matériaux rouges et les matériaux jaunes (Annexe 6, §VIII-2-b).

Cette interprétation nous amène également à proposer une hypothèse différente de celle de Périnet et Lafont (1972) pour expliquer la présence d'hématite désordonnée au sein des matériaux non indurés rouges situés entre les nodules à caractères texturaux hérités de la roche (à hématite ordonnée), et les matériaux jaunes (à goethite alumineuse désordonnée) (Annexe 9, Figure 1C). Cette hématite n'aurait pas "conservé la mémoire de la goethite qui l'a précèdée" (Périnet et Lafont ; cf. ci-dessus §2a), mais aurait précipité dans un *milieu géochimique intermédiaire entre celui favorable à la précipitation de goethite* (matériau jaune) *et celui favorable à la précipitation d'hématite* (nodule ferrugineux hématitique). La "métastabilité" de la goethite et de l'hématite dans un tel milieu pourrait expliquer la coexistence de ces deux minéraux au sein des matériaux rouges non indurés.

#### 3. A l'échelle des matériaux

Plusieurs types de <u>matrices jaunes à goethite</u> ont été identifiées <u>dans les nodules</u> <u>ferrugineux</u>: Des liserés périnodulaires deferruginisés (Annexe 6, Figures 21 et 28), des accumulations de goethite associées à des vides (Annexe 6, Figures 18, 19 et 24), et des cortex périnodulaires (Annexe 6, Figures 22 et 23).

Une analyse en LPA des <u>liserés</u> bordant les nodules ferrugineux à caractères texturaux hérités du gneiss (Annexe 6, Figure 21B) révèle un assemblage anisotrope de grands cristallites de kaolinite de tailles équivalentes à celles des cristallites de kaolinite observés au MEB (Annexe 6, Figure 13C) au sein de la matrice nodulaire rouge. Les cristallites de kaolinite des matrices internodulaires, de dimensions plus réduites, forment au contraire un assemblage quasi isotrope. Cette donnée texturale renforce donc l'hypothèse du développement des liserés aux dépens des nodules et démontre que les transformations à l'origine de ces liserés ne concernent que la phase ferrugineuse.

Une analyse des substitutions en fer et des défauts des kaolinites des cortex périnodulaires goethitiques a été réalisée pour 9 échantillons microprélevés après dissolution des oxy-hydroxydes de fer par la méthode De Endredy (1963). Les valeurs de S(I) et S(II), proportionnelles aux concentrations en fer substitué dans le réseau des kaolinites (cf. Annexe 3), sont comprises respectivement entre 50 et 90 ua (unités arbitraires) et 200 et 500 ua (inédit). Celles de S(Å), proportionnelles à la concentration en centres de défauts (cf. Annexe 4), sont comprises entre 17 et 60 ua (Annexe 4 ; Figure 13). Ces différentes valeurs sont donc du même ordre de grandeur que celles enregistrées pour l'ensemble des nodules hématitiques à texture de sol (Annexes 3 et4). Rappelons pour mémoire que les valeurs de S(I) et de S(A) calculées pour les kaolinites des matériaux non indurés emballants les nodules ferrugineux à texture de sol sont, dans la très grande majorité des cas, respectivement supérieures et nettement inférieures à celles déterminées pour les kaolinites de ces nodules (Annexe 3, Figure 6 et Annexe 4, Figure 12). Ces données cristallo-chimiques relatives aux kaolinites des cortex apportent donc la preuve que les cortex goethitiques périnodulaires résultent d'une cortification par centripète des nodules hématitiques.

Il est à noter que des domaines orientés peuvent également être observés dans les cortex goethitiques. La Figure 26D de l'Annexe 6 montre par exemple des kaolinites orientées concentriquement autour d'un microvide. Ces orientations sont probablement héritées d'une matrice kaolinique initialement meuble (cf. précédemment). Cet héritage signifie que la distribution relative des kaolinites n'a pas été modifiée lors de la cortification par dégradation centripète. Les changements de nature minéralogique et structurale qui conduisent à la différenciation des cortex périnodulaires concernent donc la seule phase férrugineuse.

Il peut être rappelé ici que ces nodules à cortex sont, comme les nodules précédents cernés d'un liseré jaune, les plus abondants et différenciés au sein de matériaux jaunes non indurés pénétrant l'ensemble nodulaire (Annexe 6, §VI-3b). Les mêmes mécanismes de déferruginisation et dissolution de l'hématite suivis d'une cristallisation de la goethite pourraient donc être à l'origine des liserés et des cortex. Ces derniers, développés aux dépens de matériaux plus ferrugineux, resteraient eux mêmes plus ferrugineux.

Enfin, de grands cristallites de kaolinite peuvent apparaitre "libèrés" dans les matrices périnodulaires non indurées (Annexe 6, Figures 20B et 20C). Il est probable que cela témoigne d'une déferruginisation de certains nodules à caratères texturaux hérités de la roche, progressant dans un sens centripète. Là encore la transformation ne concerne que la phase ferrugineuse.

Tous ces faits nous amènent donc à penser que l'indépendance des paragénèses à oxy-hydroxydes de fer et à kaolinite constatée dans la partie médiane des profils pourrait en partie résulter d'un "découplage" de ces paragénèses, lors des déferruginisations et/ou des transformations, qui ont affecté la phase ferrugineuse postérieurement à son accumulation.

### 4. A l'échelle des assemblages mineraux

Les analyses des matériaux à texture de sol (nodules argilomorphes, matériaux non indurés argileux) réalisés au MEB ont montré que l'hématite et/ou la goethite formaient avec la kaolinite des assemblages polycristallins de dimensions inférieures au micron (Annexes 1 et 6). Il n'est donc pas possible d'analyser, à cette échelle, les relations entre la kaolinite et les oxy-hydroxydes de fer, ou entre l'hématite et la goethite. Une telle analyse des relations entre les phases kaoliniques et ferrugineuses, à l'échelle du micron, peut par contre être entreprise en ce qui concerne la saprolite et les nodules ferrugineux à caractères texturaux hérités du gneiss.

#### a. La saprolite

La Figure 1A est une vue au MEB d'un agrégat de cristallites larges de kaolinite, agencés face contre face. Alors que les lamelles de kaolinite sont continues et forment un assemblage compact aux extrémités de cet agrégat (gauche et droite de la photo), elles paraissent légèrement exfoliées et fragmentées en cristallites plus petits (2-5 µm de diamètre), séparés par un réseau de fissuration perpendiculaire aux plans basaux, dans la partie centrale de l'agrégat. A l'échelle de l'agrégat, cette région centrale est également la seule où apparaissent des cristaux d'oxy-hydroxydes de fer agencés en rosettes. L'échantillon correspondant étant entièrement rouge il est supposé qu'il s'agit (comme à la Figure 8 de l'Annexe 6) de rosettes de cristaux d'hématite. Sur une vue de détail (Figure 1B), où les rosettes d'hématite sont réparties à la surface des petits cristallites de kaolinite, on constate que les bords des lamelles composant ces cristallites sont légèrement ourlés, mais que l'empilement de ces lamelles est régulier (parois rectilignes de la fissure inter-cristallites). Aucune figure de dissolution, discordante sur la texture lamellaire de la kaolinite, n'est donc distinguée à cette échelle.



FIGURE 1: [A] MEB. Agrégat de larges cristallites de kaolinite agencés face contre face. Noter l'assemblage compact des lamelles de kaolinite aux extrémités de l'agrégat et leur exfoliation et fissuration en son coeur. [B] MEB, détail de A (rectangle). Petits cristallites de kaolinite séparés par des fissures perpendiculaires aux plans basaux et recouverts de cristaux d'oxy-hydroxydes de fer agencés en rosettes. [C] MEB. Large cristallite de kaolinite constitué par l'empilement de grandes lamelles compactes séparées par de petits cristallites. [D] MEB, détail de C. Noter que les petits cristallites présentent des bords irréguliers et émoussés (comparer à B); o = oxy-hydroxydes de fer à texture grenue. [E] MEB. Mica (m) altèré en kaolinite (k, exfloliée). Noter que les faces basales sont formées de larges lamelles continues, alors que le coeur est constitué d'empilements de fines plaquettes associées à des cristaux aciculaires de goethite. [F] MEB. Figures de dissolution d'un cristallite de kaolinite dans un micromilieu dépourvu d'oxy-hydroxydes de fer.

Au niveau d'un autre grand cristallite de kaolinite (100  $\mu$ m de long environ ; Figure 1C, vue partielle), éloigné du précédent de quelques dizaines de microns, on observe: (1) que la fissuration verticale affecte l'ensemble du cristallite, (2) que ces fissures sont plus larges et irrégulières que dans l'exemple précédent, (3) que les petits cristallites (de 2 à 5  $\mu$ m de diamètre) présentent des bords trés émoussés, mais que (4) les oxy-hydroxydes de fer, qui apparaissent sous forme de grains sur la surface externe des cristallites (Figure 1D), sont relativement peu abondants (analyse qualitative ponctuelle).

Les Figures 11D et 11F de l'Annexe 6 permettent de constater, lorsque les oxyhydroxydes de fer précipitent entre les lamelles des cristallites de kaolinite, que la croissance cristalline des cristaux en rosettes a pour effet de déformer ces lamelles, ou de les englober. Mais ces lamelles de kaolinite ne montrent pas, à très fort grandissement, de figures d'altération au contact des oxy-hydroxydes de fer . Dans ces deux cas il n'est cependant pas possible de définir la nature de l'oxy-hydroxyde de fer ayant cristallisé après transfert du fer dans un micromilieu très poreux. En effet, dans de tels milieux, des assemblages polycristallins de goethite peuvent également prendre un habitus en rosette (Sarazin et al., 1982).

La Figure 1E représente un mica altéré en kaolinite (exfoliée) à une de ses extrémités. Alors que de larges lamelles continues constituent les bases du cristallite, le coeur est formé d'empilements de plaquettes de très petites dimensions (<1 $\mu$ m). Une analyse à trés fort grandissement et une analyse qualitative ponctuelle indiquent que du fer, partiellement sous forme de goethite aciculaire, n'est détecté qu'en bordure de ce cristallite, au niveau des fines plaquettes.

Enfin, l'observation fine de cristallites de kaolinite formant un assemblage lâche au sein d'un microvolume blanc (dépourvu d'oxy-hydroxydes de fer) a permis la mise en évidence d'*habitus particuliers incontestablement liés à une dissolution* (Figure 1F). Cette dissolution, localisée à la périphérie de certains cristallites, se manifeste par des contours lobés des lamelles de kaolinite et un réseau de microfissures découpant le bord des lamelles et se développant à partir des creux. Ces figures rappellent celles déjà décrites à l'Annexe 5 (Figure 4b).

#### En résumé:

(1) Des cristallites de kaolinite de petite taille ( $<5\mu m$ ) sont observés préférentiellement dans des micromilieux où s'accumulent des oxy-hydroxydes de fer.

(2) Lorsque des assemblages polycristallins d'oxy-hydroxydes de fer sont en contact avec des cristallites de kaolinite, *aucune figure de dissolution n'apparait sur la kaolinite* au niveau de ce contact.

(3) Par contre, des cristallites de kaolinite situés dans des micromilieux dépourvus d'oxy-hydroxydes de fer peuvent présenter de nettes figures de dissolution.

#### b. Les nodules à caractères texturaux hérités du gneiss

Dans les nodules à caractères texturaux hérités du gneiss, les vides intercristallins sont partiellement ou totalement envahis par de l'hématite. C'est particulièrement le cas des espaces interlamellaires des phyllosilicates (muscovite et kaolinite ; Figure 14, Annexe 6). Des analyses à fort grandissement des relations entre ces phyllosilicates et l'hématite ont permis de constater: (1) que le coeur de nombreux cristallites de muscovite apparaît fortement altéré, des vides recoupant la texture lamellaire du mica, et les lamelles résiduelles étant entièrement recouvertes (voire pseudomorphosées) par l'hématite (Figure 14D, Annexe 6), alors que

(2) les lamelles de la kaolinité issue de l'altération de ces mêmes cristallités de muscovite, et restant en relation avec eux, demeurent intactes (continues) au contact de l'hématite (Figure 14C, Annexe 6, et observations à des grandissements de X 30000).

#### c. Discussion

Deux conclusions peuvent être directement tirées de ces observations: (1) L'accumulation d'oxy-hydroxydes de fer en général, et d'hématite en particulier, à proximité ou au contact de la kaolinite et postérieurement à la cristallisation de cette phase, ne s'accompagne pas d'une dissolution de la kaolinite, et donc d'un remplacement de la kaolinite par l'hématite ("épigénie"), et (2) par contre une dissolution partielle de la kaolinite peut apparaître dans des micromilieux pratiquement dépourvus d'oxy-hydroxydes de fer. Ce dernier point confirme les conclusions déjà émises à propos de l'altération des kaolinites issues de l'altération pseudomorphique des feldspaths (Annexe 5). En d'autres termes, et dans les profils latéritiques étudiés, la kaolinite reste stable lors de l'accumulation absolue d'hématite, mais peut être instable dans des milieux non ou peu ferrugineux.

Si les cristallites de kaolinite ne présentent pas de figures de dissolution lorsqu'ils sont associés à des oxy-hydroxydes de fer, il n'en demeure pas moins que, dans la saprolite, les grands cristallites de kaolinite issus de l'altération pseudomorphique des micas sont observés dans des microsites non ou peu ferrugineux (les oxy-hydroxydes de fer ayant cristallisé à la périphérie du grain originel de mica, Figures 6B et 6C de l'Annexe 6), alors que des cristallites de taille plus réduite apparaissent associés à des oxyhydroxydes de fer (Figures 1A et 1E). La précipitation locale d'oxy-hydroxydes de fer étant liée à une sursaturation en fer des solutions, il pourrait donc exister une relation entre la taille des cristallites de kaolinite issus de l'altération d'un minéral primaire déterminé (et corrélativement le taux de substitution en fer de cette kaolinite ; cf. Annexe 3) et les teneurs en fer (impuretés) des solutions d'altération de ce minéral. La taille des particules de kaolinite, et le degré de substitution en fer de la kaolinite, pourraient ainsi être déterminés, dès l'altération des minéraux parentaux, par la concentration en fer des solutions d'altération. En corollaire, les variations de taille des particules de kaolinite (et celles du taux de substitution en fer) indiqueraient, à différentes échelles, des variations des conditions géochimiques d'altération.

Notons que la zonation subhorizontale présentée par les profils d'altération recoupe la schistosité du gneiss (oblique par rapport à la surface topographique). Rappelons également que les variations de la taille des particules de kaolinite sont ordonnées et progressives de bas en haut des profils, et d'un matériau à l'autre au sein de chaque ensemble. La variation de taille des particules de kaolinite ne peut donc pas être associée à une variation spatiale de la granulométrie du matériau parental.

Par ailleurs, les cristallites de kaolinite de petite taille sont fréquemment observés au coeur d'agrégats (Figure 1A) ou de particules issues de l'altération d'un unique cristallite de mica (Figure 1E). Cela suggère des variations de perméabilité à l'échelle du microsystème d'altération et/ou l'existence d'un gradient de concentration en fer des solutions d'altération, croissant lors de la progression de cette altération de la périphérie vers le coeur du minéral parental. Ce fer pourrait être aussi bien du fer libéré par l'altération du minéral parental, alors non évacué du micromilieu d'altération, que du fer exogène apporté en solution lors de la phase ultime d'altération, celle du coeur du minéral

parental. Quelle que soit l'origine de ce fer, cela pourrait signifier que les conditions physico-chimiques de l'altération des minéraux parentaux, en l'occurence des micas, ont pu varier au cours du temps.

Cette dernière proposition est confortée par l'analyse des grains résiduels de muscovite dans les nodules. En effet, si des cristallites de kaolinite en éventails témoignent d'une dissolution incongruente de la muscovite à sa périphérie (Figures 14A et 14C de l'Annexe 6), une porosité discordante sur la texture lamellaire au coeur de ces mêmes muscovites (Figure 14D de l'Annexe 6) résulte incontestablement d'une dissolution congruente . Ce changement de mode d'altération nous paraît ne pouvoir être interprété qu'en terme de changement de conditions d'altération . Les grains de muscovite situés au sein de nodules sont en outre, et comme les kaolinites qui en dérivent, envahies par de l'hématite. Il semble donc que la muscovite soit instable dans ces milieux ferrugineux, alors que la kaolinite présente une remarquable stabilité . Cela peut aussi signifier qu'à une accumulation absolue d'hématite , résultant d'un transfert de fer en solution, pourrait succéder une accumulation relative de cette hématite, non par dissolution de la kaolinite, mais par dissolution des minéraux parentaux relictuels.

# **III. CONCLUSIONS**

Plusieurs enseignements peuvent être tirés de cette analyse menée à différentes échelles, concernant les relations entre les paragénèses à kaolinite et à oxy-hydroxydes de fer:

(1) Les paragénèses à kaolinite sont caractérisées par des changements relativement progressifs des principaux paramètres (taille et arrangement des particules, ordre-désordre et substitution en fer des réseaux) le long des profils d'altération. Au contraire, les paragénèses à oxy-hydroxydes de fer se distinguent par l'existence de 5 niveaux d'accumulation, où prédominent alternativement des goethites relativement alumineuses et des hématites peu alumineuses. L'un de ces niveaux, constitué par l'ensemble nodulaire résultant d'une importante accumulation d'hématite, introduit même une discontinuité structurale dans la partie médiane des profils.

(2) Un certain couplage entre les paragénèses à kaolinite et à oxy-hydroxydes de fer apparaît dans des matériaux peu ferrugineux (non indurés) : (a) les caractéristiques des kaolinites et des oxy-hydroxydes de fer varient simultanément, progressivement et de manière ordonnée de bas en haut de l'ensemble meuble ; (b) une relation entre la taille des particules de kaolinite de la saprolite et la présence ou l'absence d'oxy-hydroxydes de fer est observée dans la saprolite à l'échelle des microsites. Ces variations simultanées et cette relation sont interprétées comme le résultat de changements des conditions physicochimiques d'altération, à différentes échelles, dans le temps et dans l'espace.

(3) A l'opposé, les paragénèses à kaolinite et à oxy-hydroxydes de fer apparaissent totalement indépendantes dans les matériaux ferrugineux (nodules indurés) : (1) les hématites des nodules à caractères texturaux hérités du gneiss et celles des nodules à texture de sol sont très peu différentes, alors que les kaolinites de ces deux matériaux diffèrent très nettement par la taille des cristallites, leur arrangement, le degré de désordre et les taux de substitution en fer du réseau ; (2) l'accumulation absolue d'hématite après transfert du fer (accumulation centripète), ou la dissolution ultérieure de ce minéral et la reprécipitation du fer sous forme de goethite peu ou non alumineuse, ne s'accompagne pas, à quelques exceptions près (domaines orientés), de modifications des caractéristiques des kaolinites ou de leur assemblage.
(4)Si la kaolinite reste stable lors de la précipitation des oxy-hydroxydes de fer, et tout particulièrement de l'hématite, elle peut par contre être instable dans des micromilieux non ferrugineux.

### **IV. REFERENCES**

- Ambrosi, J.P. (1984) Pétrologie et géochimie d'une séquence de profils latéritiques cuirassés ferrugineux de la région de Diouga, Burkina Fasso : Thèse 3ème cycle, Université de Poitiers, 223pp.
- Ambrosi, J.P., Nahon, D. et Herbillon, A. (1986) The epigenic replacement of kaolinite by hematite in laterite. Petrographic evidence and the mechanisms involved: *Geoderma* 37, 283-294.
- Angel, B.R. et Vincent, W.E.I. (1978) Electron spin resonance studies of iron oxides associated with the surface of kaolins. *Clays Clay Miner*. 26, 263-272.
- Arca, M.N. et Weed, S.B. (1966) Soil aggregation and porosity in relation to contents of free iron oxide and clay: *Soil Sci.* 101, 164-170.
- Asamoa, G.K. (1973) Particle size and free iron oxide distribution in some latosols and groundwater laterites of Ghana: *Geoderma* 10, 285-298.
- Babanin, V.F., Voronin, A.D., Karpachevskiy, L.O., Manucharov, A.S., Opalenko, A.A. et Pochatkova, T.N. (1975) Some modes of transformation of Fe compounds in soils: Soviet Soil Sci. 1, 83-88.
- Barbier, G. (1938) Conditions et modalités de fixation de l'hydrate de fer colloïdal par l'argile du sol: Ann. Agron. 8, 34-43.
- Blackmore, A.V. (1973) Aggregation of clays by the product of iron (III) hydrolysis: Aust. J. Soil Res. 11, 75-82.
- Brinkman, R. (1970) Ferrolysis, a hydromorphic soil forming process: Geoderma 3, 199-206.
- Brinkman, R., Jongmans, A.C., Miedema, R. et Maaskant, P. (1973) Clay decomposition in seasonaly wet, acid soils. Micromorphological, chemical and mineralogical evidence from individual argillans: *Geoderma* 10, 259-270.
- Cailler, M., Gury, M. et Guillet, B. (1984) Dissolution d'oxy-hydroxydes de fer et altération différentielle de minéraux phylliteux en milieu hydromorphe: *Pédologie* 34, 43-66.
- Cambier, P. (1986) Organisation des constituants et interactions physico-chimiques au sein des micro-agrégats de sols. Application au système ferrallitique kaolinite-oxydes de fer : Thèse, Université Paris 6, 140pp.

۰.

- Cambier, P. et Prost, R. (1981) Etude des associations argile-oxyde. Organisation des constituants d'un matériau ferrallitique: Agronomie 9, 713-722.
- Cantinolle, P., Didier, P., Meunier, J.D., Parron, C., Guendon, J.L., Bocquier, G. et Nahon, D. (1984) Kaolinites ferrifères et oxy-hydroxydes de fer et d'alumine dans les bauxites des Canonettes (S.E. de la France): *Clay Miner*. 19, 125-135.
- Chauvel, A., Bocquier, G. et Pedro, G. (1978) La stabilité et la transformation de la microstructure des sols rouges ferrallitiques de Casamance (Sénégal). Analyse microscopique et données expérimentales: in Proc. 5th Intern. Working-Meet. Soil Micromorph., Granada, 1977, M. Delgado, ed., Departamento de Edafologia, Univ. Granada, Spain, 779-813.
- Chauvel, A. et Monnier, G. (1967) Sur la signification générale de l'analyse granulométrique en pédologie ; examen des problèmes posés par la caractérisation de la texture de certains sols tropicaux: C. R. Acad. Sci. Paris 164D, 1969-1972.
- Chauvel, A. et Pedro, G. (1967) Considérations sur l'analyse granulométrique et le problème de la détermination de la constitution minéralogique élémentaire de certains sols tropicaux ; nécessité et limites de la déferrification: C. R. Acad. Sci. Paris 264-D, 2089-2092.
- Chauvel, A., Pedro, G. et Tessier, D. (1976) Rôle du fer dans l'organisation de matériaux kaoliniques. Etudes expérimentales: Sci. Sol 2, 101-114.
- Chesters, G., Attoe, O.J. et Allen, O.N. (1957) Soil aggregation in relation to various soil constituants: Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 26, 466-469.
- Combeau, A. et Monnier, G. (1961) Méthodes d'étude de la stabilité structurale. Application aux sols tropicaux: African Soils 6, 5-62.
- De Endredy, A.S. (1963) Estimation of free iron oxides in soils and clays by a photolytic method: *Clay Miner*. 5, 209-217.
- Deshpande, T.L., Greenland, D.J. et Quirk, J.P. (1964a) Changes on iron and aluminum oxides in soils: in *Trans. 8th Intern. Congr. Soil Sci. Soc. Bucarest, 1964*, Bucarest Publ. House of the Acad. of the Socialist Rep. of Romania, 3, 1213-1225.
- Deshpande, T.L., Greenland, D.J. et Quirk, J.P. (1964b) Role of iron oxides in the building of soil particles: *Nature* 201, 107-108.
- Deshpande, T.L., Greenland, D.J. et Quirk, J.P. (1968) Changes in soil properties associates with the removal or iron and aluminum oxides: J. Soil Sci. 19, 108-122.
- D'Hoore, J. (1974) Clay dispersion, particle size distribution and colloïd stability in hightly weathered ferrallitic soils: *Pedologie* 14, 178-190.
- D'Hoore, J., Fripiat, J.J. et Gastuche, M.C. (1954) Les argiles tropicales et leur oxyde de fer de recouvrement: in C. R. 2ème Congr. Intern. Sci. Sol, Léopoldville, 1954, Dir. Agric. Forêts et Elevage du Ministère des Colonies, Bruxelles, 1, 250-257.
- D'Hoore, J. et Groegaert, J. (1954) Signification de la fraction limoneuse dans quelques sols congolais: in C. R. 2ème Congr. Intern. Sci. Sol, Léopoldville, 1954, Dir. Agric. Forêts et Elevage du Ministère des Colonies, Bruxelles, 2, 1105-1112.

- El-Swaify, S.A. (1970) The stability of satured soil aggregates in certain tropical soils as affected by solution composition: *Soil Sci.* 109, 197-202.
- El-Swaify, S.A. et Emerson, W.W. (1975) Changes in physical properties of soil clays due to precipited aluminum and iron hydroxides I. Swelling and aggregate stability after drying: Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 39, 1056-1063.
- Espiau, P. et Pedro, G. (1983) Etude du phénomène de ferrolyse par voie expérimentale, production d'acidité d'échange et mise en évidence du rôle catalytique des minéraux argileux: *Sci.Sol* 3/4, 173-184.
- Eswaran, H. et Sys, C. (1970) An evaluation of the free iron in tropical basaltic soils: *Pedologie* 20, 62-85.
- Felipe-Morales, C. et Russel, A. (1972) Observations sur le fer libre des fractions argileuses des sols à l'aide du microscope electronique: *Pédologie* 22, 238-245.
- Follet, E.A.C. (1965) The retention of amorphous coloïdal "ferric hydroxide" by kaolinite: J. Soil Sci. 16, 334-341.
- Fordham, A.W. (1970) Sorption and precipitation of iron on kaolinites III. The solubility of iron (III) hydroxides precipitated in the presence of kaolinites: *Aust. J. Soil Res.* 8, 107-122.
- Fordham, A.W. (1973) The location of Iron 55, Strontium 85 and Iodide 125 sorbed by kaolinite and dickite particles: *Clays Clay Miner*. 21, 175-184.
- Fordham, A.W. et Norrish, K. (1979) Electron microprobe and electron microscope studies of soil clay particles: Aust. J. Soil Res. 17, 283-306.
- Fordham, A.W. et Norrish, K. (1983) The nature of soil particles particularly those reacting with arsenate in a series of chemically treated samples: *Aust. J. Soil Res.* 21, 455-477.
- Fripiat, J.J. et Gastuche, M.C. (1952) Etude physico-chimique des surfaces des argiles. Les combinaisons de la kaolinite avec les oxydes de fer trivalent : Pub. INEAC, Bruxelles, 54, 60 pp.
- Fripiat, J.J., Gastuche, M.C. et Couvreur, J. (1953) Quelques caractéristiques thermiques des complexes synthétiques kaolinite-oxydes de fer trivalent: *Bull. Gr. Fr. Argiles* 5, 42-53.
- Fritsch, E. (1984) Les transformations d'une couverture ferrallitique: Analyse minéralogique et structurale d'une toposéquence sur schistes en Guyane Française : Thèse 3ème cycle, Univ. Paris 7, 188 pp.
- Gastuche, M.C. (1953) La combinaison de la kaolinite avec les oxydes de fer trivalent: *Pédologie* 3, 20-29.
- Gennen (1984) Rétention d'ions ferriques et d'oxy-hydroxydes ferriques par la silice: Thèse Faculté des Sciences, Louvain-La-Neuve.

- Gerstl, Z. et Banin, A. (1980) Fe<sup>2+</sup>-Fe<sup>3+</sup> transformation in clay and resin ion-exchange systems: *Clays Clay Miner*. 28, 335-344.
- Greenland, D.J. (1975) Charge characteristics of some kaolinite-iron hydroxide complexes: Clay Miner. 10, 407-416.
- Greenland, D.J. et Oades, J.M. (1968) Iron hydroxides and clay surfaces: in *Proc. 9th Intern. Congr. Sci. Sol, Adélaïde,* J.W. Holmes, ed., Angus and Robertson, Sydney, I, 657-668.
- Greenland, D.J., Oades, J.M. et Sherwin, T.W. (1968) Electron microscope observations of iron oxides in some red soils: J. Soil Sci. 19, 123-126.
- Greenland, D.J. et Wilkinson, G.K. (1969) Use of electron microscopy of carbon replicas and selective dissolution analysis in the study of surface morphology of clay particles from soils: in *Proc. 3rd Proc. Intern. Clay Conf., Tokyo, 1969*, L. Heller and J.J. Fipiat, eds., Israel Univ. Press, Jerusalem, 1, 861-870.
- Guedez, J.E. et Langhor, R. (1978) Some characteristics of pseudo-silts in a soil toposequence of the Llanos Orientales (Venezuela): *Pedologie* 28, 118-131.
- Herbillon, A.J. (1974) Modifications des propriétés de charge provoquées par l'altération chimique. Rôle du processus de désilicification: *Pédologie* 24, 100-118.
- Herbillon, A.J., Mestdagh, M.M., Vielvoye, L. et Derouane, E.G. (1976) Iron in kaolinite with special reference to kaolinite from tropical soils: *Clay Miner*. 11, 201-220.
- Herbillon, A., Pecrot, A. et Vielvoye, L. (1966) Aperçu sur la minéralogie des fractions fines de quelques grands groupes de sols du Vietnam: *Pédologie* 16, 5-16.
- Herbillon, A.J. et Stone, W.E.E. (1985) Du rôle de l'hydrolyse des cations ferriques induite par des interfaces dans les phénomènes de latérisation: Géo. Eco. Trop. 8, 63-72.
- Isbell, R.F. (1979) Low activity clay Alfisols, Ultisols and Oxisols in Tropical Australia and New Guinea: in Proc. 2nd Intern. Soil Classif. Workshop, Part I, Malaysia, F.H. Beinroth and S. Paramananthan, ed., Land Dev. Dept., Bangkok, 123-154.
- Isbell, R.F. et Field, J.B.F. (1977) A comparison of some red and yellow earths in tropical Queensland and northeast Brazil: *Geoderma* 18, 155-175.
- Jefferson, D.A., Tricker, M.J. et Winterbottom, A.P. (1975) Electron microscopic studies of iron-stained kaolinite minerals: *Clays Clay Miner*. 23, 355-360.
- Jones, A.A. et Saleh, A.M. (1986) Electron diffraction and the study of ferrihydrite coatings on kaolinite: *Clay Miner*. 21, 85-92.
- Krishna Murti, G.S.R. et Richards, S.J. (1976) Some effects of sesquioxydes in soil structure: Indian J. Agron. 19, 141-147.
- Krishna Murti, G.S.R., Singh, G. et Rengasamy, P. (1977) The nature of soils clays and the stability of microaggregates: Aust. J. Soil Res. 15, 115-120.

- Lamouroux, M. (1972) Etat et comportement du fer dans les sols formés sur roches carbonatées du Liban: Sci. Sol 1, 85-101.
- McIntyre, D.S. (1956) The effect of free ferric oxide on the structure of some Terra Rossa and Rendzina soils: J. Soil Sci. 7, 302-306.
- Mitchell, B.D., Farmer, V.C. et Mc Hardy, W.J. (1964) Amorphous inorganic materials in soils: Adv. Agron. 16, 327-383.
- Moberg, J.P. et Mmikonga, A.A. (1977) Content of stable micropeds in tropical soils: in *CLAMATROPS, Conf. on Classif. and Manag. of Tropical Soils, Kuala Lumpur, Malaysia, 1977, K.T. Joseph, ed., Malaysian Society of Soil Sci., 124-131.*
- Muller, J.P. et Bocquier, G. (1986) Dissolution of kaolinites and accumulation of ironoxides in lateritic-ferruginous nodules. Mineralogical and microstructural transformations: *Geoderma* 37, 113-136.
- Muller, J.P. et Bocquier, G. (1987) Textural and mineralogical relationships between ferruginous nodules and surrounding clayey matrices in a laterite from Cameroon: in *Proc. Intern. Clay Conf.*, 1985, Denver, Schultz, L.G., Van Olphen, H. et Mumpton, F.A., eds, Clay Miner. Soc., Bloomington, 186-196.
- Muller, J.P. et Calas, G. (1987) Kaolinite paragenesis in a laterite (Cameroon). Tracing kaolinites through their defect centers: *Econ. Geol.* (soumis).
- Nahon, D. (1976) Cuirasses ferrugineuses et encroûtements calcaires au Sénégal Occidental et en Mauritanie. Systèmes évolutifs: Géochimie, structures, relais et coexistence : Sci. Geol. Mem. 44, 232pp.
- Nahon, D., Janot, C., Paquet, H., Parron, C. et Millot, G. (1979) Epigenie du quartz et de la kaolinite dans les accumulations et cuirasses ferrugineuses superficielles. La signification des goethites et hématites alumineuses: *Sci. Geol. Bull.* 32, 165-180.
- Oades, J.M. (1984) Interactions of polycations of aluminum and iron with clays: Clays Clay Miner. 32, 49-57.
- Pedro, G., Chauvel, A. et Melfi, A.J. (1976) Recherches sur la constitution et la génèse des Terra Roxa Estructurada du Brésil. Introduction à une étude de la pédogénèse ferrallitique: Ann. Agron. 27, 265-294.
- Perinet, G. et Lafont, R. (1972) Sur la présence d'hématite alumineuse désordonnée dans les bauxites du Var: C.R. Acad. Sci. Paris 274, 272-274.
- Robert, M., Berrier, J., Veneau, G. et Vicente, M.A. (1982) Action of amorphous coumpounds on clay particle associations: in *Proc. 7th Intern. Clay Conf., Bologne* and *Pavie*, 1981, Developments in Sedimentlogy 35, H. Van Olphen and F. Veniale, eds., Elsevier, Amsterdam, 411-422.
- Robert, M., Veneau, G. et Hervio, M. (1983) Influence des polycations du fer et de l'aluminium sur les propriétés des argiles: *Sci. Sol*, 3-4, 235-251.
- Saleh, A.M. et Jones, A.A. (1984) The cristallinity and surface characteristics of synthetic ferrihydrite and its relationships to kaolinite surface: *Clay Miner*. 19, 745-755.

- Sarazin, G., Ildefonse, Ph. et Muller, J.P. (1982) Contrôle de la solubilité du fer et de l'aluminium en milieu ferrallitique: Geochim. Cosmochim. Acta 46, 1267-1279.
- Schwertmann, U. (1979) The influence of aluminum on iron oxides V. Clay minerals as sources of aluminum: Soil Sci. 128, 195-200.
- Sumner, M.E. (1963) Effect of iron oxides on positive and negative charges in clays and soils: *Clay Miner. Bull.* 5, 218-226.
- Sumner, M.E. et Davidtz, J.C. (1965) Positive and negative charges in some Natal soils: S. Afr. J. Agric. Sci. 8, 1045-1050.
- Tardy, Y. et Nahon, D. (1985) Geochemistry of laterites, stability of Al-goethite, Alhematite, and Fe<sup>3+</sup>-kaolinite in bauxites and ferricretes. An approach to the mechanism of concretion formation: *Amer. J. Sci.* 285, 865-903.
- Torres Sanchez, R.M. (1983) Etude de l'association entre la kaolinite et les oxydes de fer : Thèse Fac. Sci., Louvain-la-Neuve, 140pp.
- Towsend, E.C. et Reed, L.W. (1971) Effects of amorphous constituents on some mineralogical and chemical properties of a panamaian latosol: *Clays Clay Miner*. 19, 303-310.
- Van Wambeke, A. (1974) Management properties of ferralsols: Soils Bulletin 23, F.A.O. Rome ed., 129pp.
- Volkoff, B. (1975) Caracterização dos horizontes de alguns solos ferralliticos do estado de Bahia atravês do seu indice de instabilidade estructural: in Annals 15th Brazilian Congr. Soil Sci., Campinas, 1975, Brazilian Soc. Soil Sci., ed., 381-384.
- Wakatsuki, T., Furukawa, H. et Kawaguchi, K. (1975) Specific adsorption of cation on kaolin and kaolinitic soil clays: Soil Sci. Plant Nutrit. 21, 351-360.

# ANNEXE 8

# ANNEXE S

# DISSOLUTION OF KAOLINITES AND ACCUMULATION OF IRON OXIDES IN LATERITIC-FERRUGINOUS NODULES

# MINERALOGICAL AND MICROSTRUCTURAL TRANSFORMATIONS

Geoderma 37: 113-136.

Jean-Pierre MULLER

O.R.S.T.O.M., UR 605, et Laboratoire de Pédologie, U.E.R. Sciences Physiques de la Terre, Université Paris 7, 2 place Jussieu, 75251 Paris Cedex 05

## **Gérard BOCQUIER**

Laboratoire de Pédologie, U.E.R. Sciences Physiques de la Terre, Université Paris 7, 2 place Jussieu, 75271 Paris Cedex O5 Geoderma, 37 (1986) 113–136 Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam – Printed in The Netherlands

#### DISSOLUTION OF KAOLINITES AND ACCUMULATION OF IRON OXIDES IN LATERITIC-FERRUGINOUS NODULES: MINERALOGICAL AND MICROSTRUCTURAL TRANSFORMATIONS

#### JEAN-PIERRE MULLER and GÉRARD BOCQUIER

O.R.S.T.O.M., Centre de Bondy, U.R. 605, Pétrologie de la Surface, 70-74, Route d'Aulnay, 93140 - Bondy (France)

Université Paris 7, U.E.R. Sciences Physiques de la Terre, 2, place Jussieu, 75251 - Paris Cedex 05 (France)

(Received February 11, 1985; accepted after revision November 12, 1985)

#### ABSTRACT

Muller, J.-P. and Bocquier, G., 1986. Dissolution of kaolinites and accumulation of iron oxides in lateritic-ferruginous nodules: mineralogical and microstructural transformations. Geoderma, 37: 113-136.

In-situ geochemical and structural microanalysis of non-disturbed samples of laterite and mineralogical identifications of microsamples demonstrate an orderly succession of mineralogical and structural transformations. These transformations result in the formation of Fe-nodules. They start from a micaceous phase whose micropores are occupied by hematite. Because the source of iron is external to micas this hematite corresponds to an absolute accumulation (in the meaning of Brewer, 1964). The following transformations constitute a succession of three mineral phases corresponding to relative accumulations with the removal of some components and in-situ reutilization of residual materials.

(1) Phase of Fe-kaolinite accumulation during which the structures inherited from micas are preserved.

(2) Phase of Al-hematite accumulation resulting from a dissolution of Fe-kaolinite, with development of pedoplasma and vesicular porosity.

(3) Phase of accumulation of more or less aluminous goethite which ultimately results in the crystallization of geodes at the borders of voids.

#### INTRODUCTION

In most of the lateritic formations of Central Africa, under humid tropical climate and forest cover, residual accumulations of iron oxi-hydroxides are discontinuous usually in the form of nodules (Martin, 1967; Stoops, 1968; Ojanuga and Lee, 1973; Bocquier et al., 1984). They form a nodular zone composed of some indurated nodular facies packed in a ferruginousclay S-matrix. This nodular zone is situated between an underlying weathering zone (or saprolite) and an overlying loose ferruginous-clay zone.

0016-7061/86/\$03.50 © 1986 Elsevier Science Publishers B.V.

Many petrographic observations have been made on ferruginous and indurated nodules in such a context, especially on a microstructural point of view (Hamilton, 1964; Stoops, 1968; Schmidt Lorenz, 1964; Eswaran et al., 1979). Moreover, it is well known that the main mineralogical components of these nodules are kaolinite and iron oxides together with resistant primary minerals such as quartz and muscovites (Herbillon, 1980). All these studies essentially deal with the nature and the distribution of the constituents.

The objective of this paper is to assess the structural and historical relations between these constituents or their associations (plasmas; according to Brewer, 1964). So, an attempt is made to define some of the transformations which take place in the course of Fe-nodule formation and the succession of mechanisms responsible for these transformations.

#### MATERIALS AND METHODS

#### Materials

The samples analysed come from a soil toposequence in the Central-East Cameroon (Sarazin et al., 1982; Rosello et al., 1982). At the upper part of this toposequence the profiles show an orderly development of three main horizons from the bottom to the top (Fig. 1).

(1) A lower weathering horizon (or saprolite) in which the weathering products assume a replica texture and structure of the original rock (gneiss). These secondary products are mainly macrocrystalline kaolinite, hematite and goethite (10% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) associated with stable primary grains (quartz, muscovite). This horizon has a low consistency and is very porous. In the upper part of the horizon, volumes of saprolite are isolated in a ferruginous clay material characterized by the disappearence of the original rock texture and structure and composed of microcrystalline kaolinite associated with iron oxides ( $\simeq 10\%$  Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). A gradual transition can be observed between: (a) a discontinuous red and compact matrix generally associated with the saprolite, in which hematite is more abundant than goethite; (b) a continuous and loose yellow matrix in which goethite is the dominant or the only iron oxide.

(2) An intermediate glaebular horizon in which two great types of indurated glaebules (Brewer, 1964) can be described.

(a) The coarser (20-80 mm in diameter) are irregular ferruginous lithorelicts characterized by a more or less preserved rock structure and texture. They are mainly composed of macrocrystalline kaolinite associated with hematite (20-40%  $Fe_2O_3$ ). These glaebules present a gradual transition with the surrounding matrix. They are more abundant in the central part of the frizon.

(b) The finer (less than 20 mm in diameter) are subrounded argillomorphous nodules characterized by the disappearance of the rock structure



Fig. 1. Schematic representation of a profile: A. weathering horizon; B. glaebular horizon; C. loose ferruginous clay horizon; 1 = saprolite with inherited rock structure and texture; 2 = red and compact matrix; 3 = yellow and friable matrix; 4 = ferruginous lithorelict; 5 = argillomorphous nodules; 6 = yellow and compact matrix; 7 = organic matter accumulation.

(clayey facies). They are mainly composed of microcrystalline kaolinite associated with hematite  $(40-60\% \text{ Fe}_2\text{O}_3)$ . These glaebules are discordant to the surrounding matrices. They are the more abundant, and even exclusive, in the upper part of the horizon.

The interglaebular matrices have the same general characteristics as the ferruginous clay matrices of the underlying horizon. But the red matrix becomes more abundant and very compact. Hematite can be the only iron oxide of this matrix. Inversely the yellow matrix is reduced to a tubular network and becomes very loose.

(3) An upper loose ferruginous clay horizon. The matrices present similar characteristics as the interglaebular matrices of the underlying horizon. But from the bottom to the top of the horizon the yellow matrix is again more abundant: the red matrix becomes progressively discontinuous and then disappears at about 1 m depth. At the same time the yellow matrix becomes more compact. The upper part of this horizon is affected by organic matter accumulation.

The constitution of the saprolite and the ferruginous lithorelicts and their relations with the red and yellow matrices have been reported elsewhere (Muller, 1985). The analysis presented here will only deal with the argillomorphous nodules, especially those located in the upper part of the glaebular horizon.

#### Methods

Undisturbed samples were impregnated with epoxy resin and thin-sectioned for petrographic examination. Fracture surfaces of clods were coated with gold and examined in a JEOL JSM 20 Scanning Electron Microscope (SEM, 20kV).

Two methods of in-situ chemical analysis were performed on the samples: (1) quantitative analyses on thin sections using an electron microprobe (Camebax connected with a EDS ORTEC multiline analyser); and (2) semi-quantitative analyses of clods previously observed by means of SEM.

X-ray powder diffraction (XRD) data were obtained using Cok $\alpha$  radiation (40kV, 40mA) with a Philips PW 1730 goniometer, with a slow-scan of 0.25 or 0.125° 2 $\theta$ /min. Measurement of the substitution rate in hematite was made, using Mossbauer spectrometry. Information on crystal—chemical characteristics of kaolinites (rate of iron substitution, crystallinity indices) was obtained by combining different methods such as X-ray diffraction, ESR and IR spectrometry.

#### **RESULTS AND DISCUSSION**

The matrix of the nodules analyzed is principally composed of ferruginous-clay plasmas, with some skeletal grains and numerous vesicular voids (Fig. 2).



Fig. 2. Lateritic nodule with clayey ("argillomorphous") facies (SEM): P = nodular plasmas bearing kaolinite, hematite and muscovite; Q = quartz grains in their dissolution cavity; V = vesicular porosity.

15 15 15

 $\beta_{i}^{h}$ 



Fig. 3. Absolute accumulation of hematite (H) partially filling the intracrystalline (or interlamellar) pores (V) of muscovite (M) (SEM).

Skeletal grains, which are relics of weathered material, consist of some cracked, strongly-weathered quartz grains within the dissolution cavities (Nahon, 1976; Eswaran and Stoops, 1979; Muller et al., 1981) and of some muscovite that retains polarization colors. The fissural micropores of quartz and the interlamellar pores of muscovite are partially filled by hematite (Fig. 3). Hematite developed before weathering of minerals and thus corresponds to an absolute accumulation in the meaning of Brewer (1964) because origin of iron is external to the minerals.

#### Consitution of nodular plasma

Three types of plasmas in the nodules can be differentiated according to their mineralogy and microstructure.

(A) Well crystallized plasma, composed of Fe-kaolinite related to muscovite weathering and hematite accumulation.

Kaolinite is found as macrocrystallites (10-50  $\mu$ m, Fig. 4). These crystallites originate from muscovite weathering. In fact, direct relationships are observed under the microscope as the optical continuity of these two minerals in the same crystallite. In addition microchemical analysis identifies residual mica laminae in these macrokaolinites (Fig. 13, a and b). This kaolinite is distinctive because of its nature: weakly Fe-rich. ESR spectra have peaks at g = 4.2 and g = 4.9 that are assigned to structural iron in the octahedral position (Meads and Malden, 1975; Angel et al., 1977; Bonnin et al., 1982) (Fig. 5,A.1); the amount of iron substitution is less than 1%; because of its crystallinity: relatively well-ordered; on the IR spectra (Fig. 5,A.2), the 3695, 3672, 3655 and 3620 cm<sup>-1</sup> absorption bands corresponding to the stretching vibrations of the structural OH groups are well resolved; moreover, the 938 cm<sup>-1</sup> peak, which occurs on the high frequency part of the 915 cm<sup>-1</sup> band has a marked inflection (Farmer, 1974; Van der Marel and Krhoner, 1969; Giese and Datta, 1973; Cases et al., 1982); only one doublet occurring at 4.35-4.16 Å is well marked between 23 and 25°  $2\theta$  (CoK $\alpha$ ) on the X-ray patterns (Hinckley, 1963); because of its crystalline texture: characterized by arrangement of crystallites according to a three-directional order, thus preserving the phyllitic texture of the original mica.



Fig. 4. Macrocrystal of Fe-kaolinite within a red nodular isotic plasma (SEM).



Fig. 5. A. Plasma composed of Fe-macrokaolinites originating from mica weathering and absolute accumulation of hematite. B. Isotic plasma composed of Fe-microkaolinites and of predominant Al-hematite. 1. ESR spectra. 2. IR spectra of kaolinites (in optical density) for high frequencies  $(3695 - 3620 \text{ cm}^{-1})$  and low frequencies  $(915 \text{ cm}^{-1})$ .

Associated *hematite* is microcrystalline. It partially fills the intracrystalline (or interlamellar) micropores of macrokaolinites. Microsampling could not be done corresponding to these interlamellar points, because sufficient material was available only for detailed mineralogical work (such as crystallinity and rate of Al substitution). Nevertheless, observations under the petrographic microscope in natural, polarized and reflected light as well as Xray analyses of several microsamples could be made on this plasma which is characterized by pinpoint porosity and macrokaolinites. According to Didier et al. (1985), hematite is considered to be a unique crystallized ferruginous phase in these kaolinite clay micro-environments with low porosity.

(B) Poorly crystallized plasma with Fe-richer kaolinite and Al-hematite, the latter being predominant.

This plasma comprises most of the nodular matrix. Under the microscope, it is very dark-red and quasi-isotropic or isotic (Brewer, 1964), its opacity being linked to iron oxide. Observation by scanning electron microscopy shows microfacies which are either compact and glomerular (Fig. 6) or globular at the edges of some voids (Fig. 14). Chemical microanalyses



Fig. 6. Isotic plasma with compact glomerular facies (SEM).



Fig. 7. Chemical microanalyses of the isotic plasma composed of Fe-microkaolinites and Al-hematite.

by microprobe indicate that this plasma is composed of 70-90% iron oxide and 10-30% silica and alumina (Fig. 7).

Kaolinite is present as microcrystallites, generally smaller than  $1 \mu$ . This kaolinite can be differentiated from that in macrocrystals by its nature: more Fe-rich according to the intensity of peaks at g = 4.2 (Fig. 5,B.1) from which the degree of iron substitution may be semi-quantitatively estimated (Herbillon et al., 1976); this is confirmed by some STEM micro-analyses on ultra-thin sections that indicate a degree of iron substitution higher than 2%; by its crystallinity: very disordered; on IR spectra (Fig. 5,B.2) the disappearance of the 3672 cm<sup>-1</sup> vibration band is preceded by inversion of the intensities of the 3655 and 3672 cm<sup>-1</sup> bands and is accompanied by transformation of the 938 cm<sup>-1</sup> deformation band to a simple shoulder (Cases et al., 1982); on X-ray patterns, the triplet occurring at 4.35, 4.19 and 4.12 Å is not resolved, and on ESR spectra, the surface of the internal peak at g = 4.2 is very important (Herbillon et al., 1976; Mestdagh et al., 1980); by its crystalline texture: characterized by a disordered and random arrangement of microcrystallites.

Al-hematite is the only crystallized ferruginous phase of this plasma: the d(110) reflection of goethite occurring at 4.18 Å is not present; in contrast, well defined d(hkl) reflections are observed at 3.67, 2.70, 2.51, 2.20, 1.84, 1.69, 1.60, 1.48 and 1.45 Å. Mössbauer spectrometry and microprobe data suggest that the hematite has a low amount of Al substitution (about 5%  $Al_2O_3$ ).

This isotic plasma corresponds to a new type of arrangement of these two substituted constituents on a microcrystalline scale: its microfacies becomes compact and glomerular or globular when the amounts of Fekaolinite decrease and those of Al-hematite increase correspondingly.

(C) Well crystallized plasma with goethite more or less Al-substituted at the edges of voids.

Numerous, irregular and mammillated to regular and subrounded, rarely interconnected voids produce vesicular porosity (Fig. 2). In a majority of them and especially in the large ones, these voids originate from quartz dissolution (as mentioned above). But some of them and particularly the smallest ones do not show any evidence for such dissolution.

Under the binocular microscope, the walls of > 50  $\mu$  voids (resolution limit) appear as blackish and bright. Under crossed nicols, these walls are seen as very birefringent, orange-yellow plasma, made of zoned cutans (Brewer, 1964).

Observation by scanning electron microscopy shows that these cutans are composed of superimposed bands with fibrous fabric perpendicular to the walls of voids (Fig. 8). This yellow and birefringent plasma can thus be easily distinguished from the red isotic one under the microscope and by scanning electron microscopy.

X-ray diffraction analyses of microsamples of material from the walls of these voids indicate the occurrence of goethite with various amounts of Al (Norrish and Taylor, 1961; Thiel, 1963).



Fig. 8. Zoned cutan of Al-goethite (C) at the edge of a vesicular void (V) and in direct structural affiliation with the isotic plasma composed of predominant Al-hematite and of Fe-microkaolinites (P) (SEM). a. Global view. b. Detail.

These three types of plasmas in which Fe-kaolinite, Al-hematite and variable Al-goethite alternately predominate are always sequentially distributed relative to intranodular voids. In order to specify whether or not this mineralogical succession, beginning with a micaceous mineral and ending with crystallization of goethite geodes (in the meaning of Pettijohn, 1953), correspond to a succession of transformations in situ, it is necessary to point out structural and geochemical relations between these three plasmas and their mineralogical components within the plasmas themselves (what will be called "nodular plasmic mass") and at the edges of intranodular voids.

#### Mineralogical and microstructural relations within the nodular plasmic mass

(A) Structural relations between nodular plasmas of types 1 and 2.

Observation by scanning electron microscopy brings out progressive transitions between muscovite and macrocrystals of Fe-kaolinites (including residual micaceous laminae, interlamellar pores of which are filled by hematite), on the one hand, and between these macrocrystals of Fekaolinite and glomerules of Al-hematite prevailing in the isotic plasma,



Fig. 9. Progressive transition between Fe-macrokaolinites whose intracrystalline pores are partially filled by hematite (K) and plasma with glomerular microstructure and predominant Al-hematite (P) (SEM). a. Along the 010 or 100 face of kaolinite. b. Along the 001 face of kaolinite. Note the strong fissuration.

on the other (Fig. 9a). Thus, the micaceous structure is first preserved by Fe-kaolinite and then a structural transformation results in a new glomerular microstructure.

In the latter case, observation along the 001 planes indicates that laminae of the macrocrystals of Fe-kaolinite become fissured and cracked and that glomerules with dominant hematite develop and become predominant at the edges of macrocrystals (Fig. 9b).

Particular cases were analysed on a crystal scale.

(B) Transformations within macrokaolinites.



Fig. 10. Detail of Fig. 3 (SEM). Orderly relationship of four plasmic types within a macrokaolinite: I = laminae of macrokaolinite + helmatite; 2 = microkaolinite + hematite; 3 = plasma with glomerular microstructure; 4 = plasma with globular microstructure.



Fig. 11. In-situ quantitative analyses of phases 1, 2, 3, 4 (see Fig. 9).

÷ ~,1

۰,

(a) In the inner parts of some macrocrystals of Fe-kaolinite originating from mica weathering and whose interlamellar pores are partly filled by hematite, an orderly relationship of four plasmic phases can be observed as follows (Fig. 10): (1) laminae of macrocrystalline Fe-kaolinite on the faces of which hematite has crystallized; (2) arrangement of microcrystalline and more Fe-rich kaolinite in the alignment of the preceding laminae, accompanied by hematite; (3) plasma with glomerular microfabric and Al-hematite in which kaolinitic microcrystals are progressively less numerous and are randomly oriented; (4) plasma with globular microfabric and Alhematite in which kaolinite is no longer discernible.



Fig. 12. Complete pseudomorphic replacement of a macrokaolinite by microkaolinite and hematite (SEM).





Fig. 13. Transformation within macrokaolinite. a. (SEM). Residual laminae of mica (M). Arrangement of Fe-microkaolinite and hematite (K). Plasma with globular microstructure (G). Intracrystalline vesicular porosity (V). b. In-situ semi-quantitative microanalysis of the residual laminae of mica. c. In-situ semi-quantitative microanalysis of plasma with globular microstructure.

. • •

1 197 1

Modifications in the nature and orientation of the voids are associated with this succession (Fig. 10). Mineralogical phases (1) and (2) show an interlamellar porosity oriented along the fabric of the original mica; in phase (3), microporosity is strongly reduced; in phase (4), a new porosity develops which consists of interglobular curved voids uncomformable to the interlamellar porosity. Moreover, in-situ semi-quantitative analyses of these four phases by a microprobe show that a continuous and orderly geochemical progression corresponds to these structural changes (Fig. 11); iron contents increase while percentages of aluminium and silicon decrease from phase (1) to phase (4).

This orderly relationship of microfacies and geochemical stages from a macrokaolinite originating from mica weathering results thus from successive structural transformations together with mineral dissolutions and reprecipitations. These changes represent an evolutionary suite typical of an in-situ differentiation as follows.

(1) Structural changes leading from a crystalline to a plasmic organization. The crystalline organizations are characterized by the preservation of phyllitic textures. In fact, there is a successive pseudomorphic replacement of mica by Fe-macrokaolinites (phase 1) and by Fe-microkaolinites (phase 2), with structural continuity between these two phases. The plasmic organizations are characterized by disappearance of phyllitic textures (phase 3) and structural rearrangement (new textures resulting from association of kaolinite and hematite), giving way to a new system of pores (phase 4). Thus, there is a structural discontinuity between the last two and first two phases.

(2) *Mineralogical changes*, characterized by weathering of residual micas in the presence of hematite resulting in the formation of Fe-kaolinite and progressive but incomplete dissolution of the latter.

Thus, it appears that these structural and mineralogical evolutions are governed by the same geochemical mechanism, i.e. *absolute* accumulation of iron from an extraneous source as hematite in the intracrystalline pores of micas and of the kaolinites originating from the weathering of the latter. This accumulation is accompanied by loss of silica and alumina from Fekaolinites responsible in their turn for a residual iron accumulation (*relative* accumulation, D'Hoore, 1954). Thus, as progressive transformation of kaolinites responsible in their turn for a residual iron accumulation relativeital accumulation, D'Hoore, 1954). Thus, as progressive transformation of

The epigenetic replacement of kaolinite by iron oxide (Nahon, 1976) is only transitory and incomplete in the case studied here. It only takes place during phase (2), i.e. during the initial evolution from macro- to microcrystals of kaolinite, which preserves the crystalline textures, whereas more complete dissolution of kaolinite leads to a breakdown of these textures and to a reorganization of plasma.

(b) Numerous other observations show that this in-situ differentiation is more or less developed and can be limited to phase (2) corresponding to the transformations of macrocrystals to microcrystals (Fig. 12) or more advanced, generating a globular plasma almost entirely composed of iron oxide (Fig. 13, a and c). In the latter case, Fe-kaolinite is completely dissolved; moreover, this plasma which borders a mammillated void 5 to  $10 \,\mu\text{m}$ in diameter, and which is clearly unconformable to the phyllitic texture,



Fig. 14. Orderly affiliation of four phases within the nodular plasmic mass (SEM): 1 = macrokaolinite with residual laminae of mica + hematite; 2 = oriented plasma = arrangement of microkaolinite and of hematite; 3 = plasma with glomerular microstructure; 4 = plasma with globular microstructure. a. View of the ensemble. b. Detail.

1

Ĵ,

argues for an evolution with loss of material resulting in intracrystalline vesicular porosity.

(C) Transformations within nodular plasmic mass.

By extension of these microanalytical data to the scale of the whole nodular plasmic mass, we conclude that this in-situ differentiation is a general phenomenon. Fig. 14 shows an example of orderly relationship between the four phases mentioned above: macrokaolinites + hematite  $\rightarrow$ microkaolinites + hematite  $\rightarrow$  plasma with glomerular microfabric  $\rightarrow$  plasma with globular microfabric. But in this case, the plasma with glomerular microfabric is equivalent to the isotic plasma which comprises most of the nodular matrix and testifies to an incomplete dissolution of Fe-kaolinites. Moreover, the globular plasma here is more abundant than in the preceding examples and the vesicular pores are correspondingly larger in size  $(20-50 \ \mu m)$ .

This in-situ differentiation of nodular plasmas can thus generate intranodular vesicular pores of more than tens of microns.

#### Mineralogical and microstructural relations at the edges of voids

Anisotropic plasmas develop at the edges of voids tens of microns in length. Such plasmas are composed of goethite, more or less Al substituted, in the form of zoned cutans. Observation by scanning electron microscopy shows a direct structural relationship between the plasma with glomerular microfabric and prevailing hematite and the different layers forming the goethitic cutans (Fig. 8).

Quantitative analyses made along a transverse section across one of these zoned cutans show a regular increase of aluminium from the nodular plasma to the void (Fig. 15). The calculated amounts of Al substitution are between 1 and 12% AlO(OH) moles.

In some nodules with more developed porosity, direct relationships (Fig. 16) are observed between the plasma with macrokaolinites whose-intracrystalline micropores are more or less filled with hematite, the plasma with microkaolinites and hematite and an acicular crystalliplasma identified as goethitic (Van Oosterhout, 1960; Eswaran and Raghu Mohan, 1973; Schwertmann and Taylor, 1977).



Fig. 15: Quantitative microanalyses along a traverse across a zoned cutan of Al-goethite.



Fig. 16. Direct affiliation between a plasma composed of macrokaolinite and absolute accumulation of hematite (K), a plasma made of microkaolinite and of hematite (H) and an acicular goethitic crystalliplasma (SEM). a. Global view. b. Detail.

1

The relative distribution of these goethitic plasmas and their direct relationship with the isotic plasma composed of Fe-kaolinite and Al-hematite show that the former originates from evolution of the latter. These plasmas, always related to voids, may thus be considered as final crystallizations of geodes.

#### DISCUSSION AND CONCLUSIONS

A general relation between iron accumulation and destruction of kaolinite

has been documented (Lacroix, 1914; Frankel and Bayliss, 1966; Schmidt Lorenz, 1974). More recently, petrographic observations and mineralogical analyses of the different nodular fabrics observed from the bottom to the top of lateritic profiles suggest that glaebular evolution takes place in situ and principally in a vertical direction. On the basis of evidence of relationships and vertical successions obtained from structural as well as mineralogical and geochemical data, this evolution of glaebular fabrics have been shown to take place in situ as a result of successive transformations (Nahon, 1976; Leprun, 1979; Muller et al., 1981; Boulangé, 1984). These transformations are as follows.

(A) Macrostructural transformations: massive structures of iron crusts evolve into more and more fragmented structures (brecciated, nodular, pisolitic).

(B) Mineralogical transformations: these consist either of increasing iron concentrations by progressive replacement ("épigénie") of kaolinite by Al-hematite (Nahon et al., 1977), or of an evolution: Fe-kaolinite  $\rightarrow$  Al-hematite  $\rightarrow$  Al-goethite (Muller et al., 1981), or of a crystalline disorder accompanying increasing iron substitution in kaolinites and Al-substitution in iron oxi-hydroxides (Cantinolle et al., 1984; Didier et al., 1985).

The analysis presented here may help to better explain such differentiations studied on the scale of profiles and widely developed in lateritic zones. We have shown by microstructural, in-situ geochemical and mineralogical analyses of microsamples an orderly succession of transformations in the course of the formation of lateritic ferruginous nodules. Our study deals with an evolution beginning with a muscovite in order to show that this differentiation takes place in situ and to point out the pre-eminent role of absolute accumulation of iron from extraneous sources. At the same time, we think that the nature and the progression of these structural and mineralogical transformations are similar within authigenic kaolinitic phases in environments where iron is accumulated by different ways.

The in-situ differentiation has the following characteristics (Fig. 17).

(1) During ferruginous nodule formation, minerals resistant to weathering such as micas, whose intracrystalline pores are variously occupied by hematite, are pseudomorphically replaced by Fe-kaolinites.

(2) The Fe-kaolinites are themselves progressively destabilized in the presence of hematite. We propose that an increasing admission of iron in the kaolinitic lattices results in an increasing crystal disorder and in a progressive decrease of the crystal size (Cantinolle et al., 1984).

(3) During this initial transformation, essentially characterized by formation and then destabilization of Fe-kaolinites, the original crystalline organizations are preserved (phyllitic texture of mica), and the epigenetic replacement of kaolinite by hematite is only transitory and very incomplete.

(4) During a second stage of transformation, the crystal organizations of clay minerals are obliterated. New microstructures, typical of pedoplasmas, develop by association of Al-hematite and of more-and-more

3



Fig. 17. Schematic representation of the orderly succession in the transformation of nodular plasmas during ferruginous nodule formation.

관 : 16 문 · 경우

disordered kaolinite. The disappearance of the phyllitic textures is thus related to progressive dissolution of Fe-kaolinites, and a part of residual aluminium is then admitted into the hematite lattice.

(5) This subtractive geochemical evolution thus generates the accumulation of Al-hematite and vesicular transformation porosity due to formation of new glomerular and globular plasmic structures.

(6) Then, a third transformation takes place at the edges of voids created in this way and/or of voids resulting from quartz dissolution. During this stage the dissolution of Fe-kaolinite stops. The dissolution of Al-hematite begins and precedes the recrystallization of the total iron in the form of goethite. Goethite will be aluminous and/or non-Al-substituted, probably according to the type and development of intranodular microporosity vesicular transformation porosity and residual porosity from weathering.

(7) During the first transformation, increased concentration of Fe induces destabilization of kaolinite by progressive Fe substitution in the lattice of the clay mineral. The question is then whether or not during the second transformation, residual aluminium could provoke destabilization of hematite by progressively entering the lattice of this iron oxide up to the formation of goethite.

Thus, the successive mineralogical transformations are characterized by (i) progressive substitutions (Fe, then Al) in the lattices, (ii) destabilization of clay minerals, and (iii) correlative increases of amounts of Fe and Al. In-situ microanalysis seems to be presently the best available method in order to identify these crystalchemical pathways.

(8) In nodules, all these transformations have three important consequences: densification related to ferruginous concentration, development of intranodular vesicular porosity and crystallization of goethitic geodes.

#### ACKNOWLEDGMENTS

We are gratefully indebted to Drs. Calas, Meunier, Nahon, Prost and members of their laboratories for laboratory facilities and helpful discussions, and to Dr. Helene Paquet for translation and editing of the manuscript.

#### REFERENCES

Angel, B.R., Cuttler, H.H., Richard, K.S. and Vincent, W.E.S., 1977. Synthetic kaolinite doped with Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>+3</sup>. Clays Clay Miner., 25: 381-383.

Bocquier, G., Muller, J.P. and Boulangé, B., 1984. Les latérites. Connaissances et perspectives actuelles sur les mécanismes de leur différenciation. In: Livre Jubilaire Cinquantenaire A.F.E.S., Paris, pp. 123-138.

Bonnin, D., Muller, S. and Calas, G., 1982. Le fer dans les argiles kaolinitiques. Etude par spectrométrie R.P.E., Mössbauer, EXAFS. Bull. Miner., France, 105: 467-475.

Boulangé, B., 1984. Les formations bauxitiques latéritiques de Côte d'Ivoire. Les faciès, leur transformation, leur distribution et l'évolution du modelé. Trav. Doc., O.R.S. T.O.M., Paris, 175, 341 pp. Brewer, R., 1964. Fabric and Mineral Analysis of Soils. Wiley, New York, N.Y., 470 pp.

Cantinolle, P., Didier, P., Meunier, J.D., Parron, C. Guendon, J.L., Bocquier, G. and Nahon, D., 1984. Kaolinites ferrifères et oxyhydroxydes de fer et d'alumine dans les bauxites des Canonettes, S.E. de la France, Clay Miner., 19: 125-135.

- Cases, J.M., Liétard, O., Yvon, J. and Delon, J.F., 1982. Etude des propriétés cristallochimiques, morphologiques, superficielles de kaolinites désordonnées. Bull. Miner., 105: 439-455.
- D'Hoore, J., 1954. L'accumulation des sesquioxydes libres dans les sols tropicaux. INEAC, Bruxelles, Bull., 62, 132 pp.
- Didier, P., Perret, D., Tardy, Y. and Nahon, D., 1985. Equilibres entre kaolinites ferrifères, goethites alumineuses et hématites alumineuses dans les systèmes cuirassés. Rôle de l'activité de l'eau et de la taille des pores. Sci. Geol. Bull., Inst. Géol., Strasbourg. In press.
- Eswaran, H. and Raghu Mohan, N.G., 1973. The microfabric of petroplinthite. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 37: 79-82.
- Eswaran, H. and Stoops, G., 1979. Surface texture of quartz in tropical soils. Soil Sci. Soc. Amer. J., 43: 420-424.
- Eswaran, H., Comerma, J. and Sooryanarayanan, V., 1979. Scanning electron microscopic observations on the nature and distribution of iron minerals in plinthite and petroplinthite. In: Proc. Int. Sem. Laterization Processes, Trivandrum, India, pp. 335-341.
- Farmer, V.C. (Editor), 1974. The Infrared Spectra of Minerals. Mineral. Soc., London, 525 pp.
- Frankel, J.J. and Bayliss, P., 1966. Ferruginized surface deposits from Natal and Zumland, South Africa. J. Sediment. Petrol, 36: 193-201.
- Giese, R.F. and Datta, P., 1973. Hydroxyl orientation in kaolinite, dickite and nacrite. Am. Miner., 58: 471-479.
- Hamilton, R., 1964. Microscopy on laterite formation. In: A Jongerius (Editor), Proceedings of the Second Working-Meeting on Soil Micromorphology. Elsevier, Amsterdam, pp. 269-276.
- Herbillon, A.J., 1980. Mineralogy of oxisols and oxic materials. In: B.K.G. Theng (Editor), Soils with Variable Charge, N.Z. Soc. Soil Sci., pp. 109-126.

'4e !

- Herbillon, A.J., Mestdagh, M.M., Vielvoye, L. and Derouane, E.G., 1976. Iron in kaolinite with special reference to kaolinite from tropical soils. Clay Miner., 11: 201-210.
- Hinckley, D.M., 1963. Variability in "cristallinity" values among the kaolin deposits of the coastal plain of Georgia and South Carolina. Clays Clay Miner., 13: 229-235.
- Lacroix, A., 1914. Les latérites de la Guinée et les produits d'altération qui leur sont associés. Nouv. Arch. Mus. Hist. Nat., Paris, Sér. 5, 5: 225-356.
- Leprun, J.C., 1979. Les cuirasses ferrugineuses des pays cristallins de l'Afrique de l'Ouest sèche. Genèse, transformations, dégradation. Mem. Sci. Géol., Inst. Géol., Strasbourg, 58, 224 pp.
- Martin, D., 1967. Géomorphologie et sols ferrallitiques dans le Centre Cameroun. Cah. O.R.S.T.O.M., Sér. Pédol., 5: 189-218.
- Meads, R.E. and Malden, P.J., 1975. Electron spin resonance in natural kaolinites containing Fe<sup>3+</sup> and other transition metal ions. Clay Miner., 10: 313-345.
- Mestdagh, M.M., Vielvoye, L. and Herbillon, A.J., 1980. Iron in kaolinite. The relationship between kaolinite cristallinity and iron content. Clay Miner., 15: 1-14.
- Muller, D., Bocquier, G., Nahon, D. and Paquet, H., 1981. Analyse des différenciations minéralogiques et structurales d'un sol ferrallitique à horizons nodulaires du Congo. Cah. O.R.S.T.O.M., Sér. Pédol., 18: 87-109.
- Muller, J.P., 1985. Microstructural and mineralogical relationships between weathering materials and soil matrices in a laterite, Cameroon. Int. Clay Conf., Denver. In press.

- Nahon, D., 1976. Cuirasses ferrugineuses et encroûtements calcaires au Sénégal Occidental et en Mauritanie. Systèmes évolutifs: Géochimie, structures, relais et coexistence. Mem. Sci. Géol., Inst. Géol., Strasbourg, 44, 232 pp.
- Nahon, D., Janot, C., Karpoff, A.M., Paquet, H. and Tardy, Y., 1977. Mineralogy, petrography and structures of iron crusts (ferricretes) developed on sandstones in the western part of Nigeria. Geoderma, 19: 263-278.

Norrish, K. and Taylor, R.M., 1961. The isomorphous replacement of iron by aluminium in soil goethites. J. Soil Sci., 12: 294-306.

Ojanuga, A.G. and Lee, G.B., 1983. Characteristics, distribution, and genesis of nodules and concretions in soils of the South-Western Upland of Nigeria. Soil Sci., 116: 282-291.

Pettijohn, F.J., 1953. Sedimentary Rocks (2nd ed.). Harper Bros., New-York, N.Y.

Rosello, V., Muller, J.P., Ildefonse, P. and Bocquier, G., 1982. Analyse de transformations structurales et minéralogiques, par altération et pédogenèse, d'une migmatite de l'Est du Cameroun. Ann. Fac. Sci., Yaoundé, Cameroun, 4: 7-33.

Sarazin, G., Ildefonse, P. and Muller, J.P., 1982. Contrôle de la solubilité du fer et de l'aluminium en milieu ferrallitique. Geochim. Cosmochim. Acta, 46: 1267-1279.

Schmidt-Lorenz, R., 1964. Zur Micromorphologie der Eisen- und Aluminiumoxydanreicherung beim Tonmineralabbau in Lateriten Keralas und Ceylons. In: A. Jongerius (Editor), Proceedings of the Second Working-Meeting on Soil Micromorphology. Elsevier, Amsterdam, pp. 279-289.

Schmidt-Lorenz, R., 1974. Lateritisierung. Ein Sonderfall der Ferrallitisierung. Mitt. Dtsch. Bodenkd. Ges., 20: 68-79.

Schwertmann, U. and Taylor, R.M., 1977. Iron oxides. In: J.B. Dixon and S.B. Weed (Editors), Minerals in Soil Environments. Soil Sci. Soc. Am., Madison, Wisc., pp. 145-180.

Stoops, G., 1968. Micromorphology of some characteristic soils of Lower Congo, Kinshasa. Pédologie, 18: 110-149.

Thiel, R., 1963. Zum System FeOOH-AlOOH. Z. Anorg. Allg. Chem., Hamburg, 326: 70-78.

Van der Marel, H.W. and Krhoner, P., 1969. OH stretching vibrations in kaolinite and related minerals. Congr. Mineral. Petrol., 22: 73-82.

Van Oosterhout, G.W., 1960. Morphology of synthetic submicroscopic crystals of  $\alpha$ and  $\gamma$ -FeOOH and of  $\alpha$  -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared from FeOOH. Acta Crystallogr., B 13: 932– 935.



ANNEVE

. \_^ .

·

# . . .

.

·

# ANNEXE 9

.

1

# TEXTURAL AND MINERALOGICAL RELATIONSHIPS BETWEEN FERRUGINOUS NODULES AND SURROUNDING CLAYEY MATRICES IN A LATERITE FROM CAMEROON.

Publié

dans <u>Proceedings of the International Clay Conference, Denver, 1985</u>, L.G. Schultz, H. van Olphen, and F.A.Mumpton, eds., Clay Miner. Soc., Bloomington, USA, 186-196.

## Jean-Pierre MULLER

O.R.S.T.O.M., UR 605, and Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, UA CNRS 09 Universités Paris 6 et 7, 2 place Jussieu 75251 Paris Cédex 05, France.

### **Gérard BOCQUIER**

Laboratoire de Pédologie, Université Paris 7, 2 place Jussieu 75251 Paris Cédex 05, France

# **PLAN**

ABSTRACT

### I - INTRODUCTION

## **II - MATERIALS AND METHODS**

- 1 Materials
- 2 Methods

## **III - RESULTS**

- Petrographic results

   a Ferruginous nodules
   b Clayey matrices

  2 Geochemical results
  3 X-ray powder diffraction results on iron minerals

   a Hematite
   b Clayeite

  - b Goethite
- 4 Infrared spectroscopic results for kaolinite5 Electron spin resonance of Fe-bearing kaolinite

**IV - DISCUSSION AND CONCLUSIONS** 

**V - REFERENCES** 

.
**Abstract** - In lateritic profiles from Cameroon, the relationships between ferruginous nodules, in which the texture has been inherited from the parent rock, and surrounding red and yellow matrices, in which the original rock texture has disappeared, were investigated by optical and scanning electron microscopy and by electron microprobe, X-ray powder diffraction, infrared, and electron spin resonance analyses. An orderly succession of changes was found for kaolinite from the ferruginous nodules to the clayey matrices as follows: (1) successive generations of the clay, each of smaller particle size; (2) concomitant decrease in degree of crystallinity; (3) increase in amount of iron substitution; and (4) decrease in the degree of orientation relative to the foliate texture of the parent gneiss. Correlative changes were also observed for associated iron oxides: (1) progressive decrease in the overall content of iron oxides; (2) decrease in the content of Al-substituted goethite. These data suggest successive transformations from the ferruginous nodules to the surrounding a minor amount of the geochemical conditions of weathering of the original rock.

Key Words - Aluminum, Goethite, Hematite, Iron, Kaolinite, Laterite, Nodules, Texture.

## I. INTRODUCTON

Most laterite formations of central Africa that formed in a humid climate and under forest cover show a consistent pattern of development from the bottom to the top of the profiles (Stoops, 1967; Bocquier et al., 1984) as follows (Figure 1A): (1) a lower saprolite; (2) an *intermediate* nodular horizon composed of indurated ferruginous nodules (according to Brewer, 1964) surrounded by loose and clayey red and yellow matrices; and (3) an upper horizon mainly composed of a yellow clayey matrix.

Weathering of the parent rock apparently takes place with little textural change. Millot and Bonifas (1955) and numerous other authors have shown that the weathering products commonly replicate the texture and structure of the original rock in both the saprolite and in some of the ferruginous nodules in the overlying nodular horizon. The secondary products of these materials are chiefly kaolinite and iron oxides which coexist with resistant primary minerals, such as quartz and muscovite.

In contrast, the clayey matrices are characterized by the absence of original rock texture and structure. the principal mineralogical components of these matrices are also kaolinite and iron oxides (together with stable primary minerals), but these minerals have different crystal chemical characteristics (structural order, substitution rate, etc.) than those found in the saprolite and in the nodules (Herbillon, 1980; Didier *et al.*, 1983; Cantinolle *et al.*, 1984).

The present report compares the textural and crystal-chemical characteristics of ferruginous nodules whose texture and structure are inherited from a parent granite gneiss with the surrounding clayey matrices.

3



FIGURE 1: [A] Schematic representation of a laterite profile, Cameroon; [B] Sketch of the relative distribution of matrices within an impregnated block of material from the nodular horizon; [C] Optical micrograph showing the transition between a ferruginous nodule (note the inherited gneissic texture and the large crystallites of kaolinite) and clayey matrices (note the random texture and the smaller crystallites of kaolinite). a = ferruginous nodule; b = red clayey matrix; c = yellow clayey matrix.

## II. MATERIALS AND METHODS

### 1. Materials

About 100 weathering profiles derived from gneissic granite in a tropical rain forest in central Cameroon have been described in detail by Sarazin *et al.* (1982) and Muller and Bocquier (1986). Seven of them in which the original rock structure and texture are the best preserved in the soil profiles have been selected for the present study. About thirty samples were taken from each profile.

Ferruginous nodules in these profiles are of two chief types (Figure 1):

(1) Large nodules are 20-80 mm in diameter, irregular in shape, have textures more or less inherited from original gneiss that grade into the surrounding matrix. They are the more abundant type of nodule in the profiles studied.

(2) *Small nodules* are less than 20 mm in diameter, oval in shape, have sharp boundaries, and do not display the gneissic rock texture. Only the former are taken into account in this study. The smaller nodules were studied previously by Muller and Bocquier (1986).

The relationships between large nodules having inherited rock texture and surrounding clayey matrices were studied at different levels in the nodular horizon. Indeed, the nodules become more and more indurated and the original rock texture progressively less distinct upward in the horizon.

As shown schematically in Figures 1B and 1C, macroscopic and microscopic sections display an ordered relationship and gradual transition from the ferruginous nodules to a red clayey matrix and to a yellow clayey matrix. Textural, chemical, and mineralogical analyses were carried out on each of these three types of weathered materials.

#### 2. Methods

Samples were impregnated with epoxy resin, and thin sections were prepared for petrographic examination. Fracture surfaces of clods were coated with gold and examined in a JEOL JSM 20 scanning electron microscope (SEM) at 20 kV. Quantitative elemental analyses were obtained on thin sections using an electron microprobe (Camebax) equipped with and EDS ORTEC multiline analyzer. Semiquantitative elemental analyses of clods were also obtained during SEM examination by energy dispersive X-ray techniques (EDX).

X-ray powder diffraction (XRD) data were obtained using CoKa radiation (40 kV, 40 mA) and a Philips PW 1730 vertical goniometer at scanning rates of 0.25 or 0.125°20/min. The degree of Al substitution in the goethite structure was estimated from 111 XRD line shift using Vegard's rule. The degree of Al substitution in the hematite structure was calculated according to the quadratic equation of Perinet and Lafont (1972) after determining the unit-cell parameters by the method of William (1964).

Infrared (IR) absorption spectra were recorded in a FTIR Nicollet DX spectrograph on samples pressed in KBr. Peak intensities were calculated after an automatic baseline correction. Electron spin resonance (ESR) measurements were made at 298 K on an X-band



FIGURE 2 : Scanning electron micrographs of: [A]Slightly inducated ferruginous nodule showing inherited gneissic texture. Q = quartz; K = pseudomorphs of kaolinite; <math>O = iron oxides; V = voids; [B] Detail of a large crystallite of kaolinite apparently pseudomorphous after mica; [C] Large crystallites of kaolinite from a ferruginous nodule. Low magnification micrograph showing close-packed lamellae of kaolinite at edges of aggregate; [D] Detail of outlined rectangle in Figure 2C, showing smaller crystallites of kaolinite and rosettes of hematite (arrow).



**FIGURE 3**: Scanning electron micrograhs of : [A] A ferruginous nodule showing textures of different generations of kaolinite. a = preservation of original phyllitic texture by large lamellae of kaolinite, b = disruption of this texture by zones of smaller crystallites of kaolinite; [B] A ferruginous nodule showing spatial relationship between mica and successive generations of kaolinite. <math>a = mica, b = exfoliated and large crystallite of kaolinite, c = smaller crystallites of kaolinite in random texture; [C] the transition between (a) a ferruginous nodule and (b) the surrounding red clayey matrix showing same spatial relationship between large and small crystallites of kaolinites as in Figure 6F; [D] Red clayey matrix showing "microaggregates" of small crystallites of kaolinites.

Varian CSE 109 spectrometer, using 100 kHz modulation and 40 mW incident microwave power. Calibrated quartz tubes were filled with 50 mg of powdered samples which had been pretreated by the complexing procedure of De Endredy (1963) to remove Fe oxides.

### **III. RESULTS**

## **1.** Petrographic results

### a. Ferruginous nodules

In the central part of the ferruginous nodules, especially the less indurated ones, textures of the parent gneiss were inherited at macroscopic, microscopic, and ultramicroscopic scales. For example, the SEM shown in Figure 2A illustrates the preservation of the original foliation of the gneiss, as defined by lithologic layering and the planar orientation of grain boundaries (Turner and Weiss, 1963). In Figure 2B a large crystallite of kaolinite (150  $\mu$ m in diameter) appears to be pseudomorphous after mica flakes that originally were parallel to the rock cleavage, typical of *in situ* weathering as described by several authors (e.g., Bisdom *et al.*, 1982). Iron oxides occur at the boundaries between the large kaolinite booklets and interparticle voids.

Figure 2C shows another face-to-face packing of large crystallites of kaolinites. Kaolinite lamellae (40  $\mu$ m in diameter) are continuous and close-packed at the edges of the aggregates, but they appear to be split into much smaller crystallites (2-5  $\mu$ m in diameter) separated by cracks perpendicular to basal planes (best seen in Figure 2D) in the central part. Moreover, these smaller kaolinite crystals have been noted only where iron oxide has accumulated in the form of rosettes of intertwinned hematite platelets (see also mineralogy discussed above). Note, however, in Figure 2C that the original phyllitic texture inherited from mica is preserved.

At the periphery of the ferruginous nodules, particularly the more indurated ones, gneissic texture is macroscopically less distinct, and optically the large crystallites of kaolinite appear to be less abundant. In SEM, as in Figure 3A, even smaller kaolinite crystallites (0.5  $\mu$ m in diameter) are less oriented with respect to the larger lamellae of kaolinite (or relict mica). Figure 3B shows an orderly relationship between (a) close-packed lamellae of residual mica (identified by the presence of K in semi-quantitative analysis), (b) exfoliated large crystallites of kaolinite, (c) smaller crystallites of kaolinite, but which are still parallel to the lamellae of the exfoliated kaolinite, and (d) randomly oriented small crystallites of kaolinites. A similar sequence can be seen in Figure 3C that corresponds to the progressive macroscopic transition from ferruginous nodules to surrounding red clayey matrices shown in Figure 1C.

### **b.** Clayey matrices

Both red and yellow clay matrices are characterized by a random arrangement of kaolinite crystallites,  $< 1\mu$ m in diameter, as has been reported elsewhere for similar materials (Eswaran, 1983). The crystal size of the kaolinites is so small in the yellow clayey matrices that these matrices appear almost optically isotropic; however, new textures are apparent, particularly in the red clayey matrices wherein kaolinite crystallites tend to be arranged



**FIGURE 4**: Chemical compositions in terms of Si, Al, and total Fe expressed as  $Fe^{3+}$ . Microprobe analyses.  $\Box$  = ferruginous nodules ; • = red clayey matrix; = yellow clayey matrix; = ideal kaolinite.

concentrically (Figure 3D) in what has been called "microaggregates" (Muller, 1977; Chauvel et al., 1983).

### 2. Geochemical results

In situ quantitative microprobe analyses of the secondary products in thin sections are presented in Figure 4. From these data: (1) the materials apear to be a mixture of kaolinite (Al/Si ratio is constant) and variable amounts of iron oxides ; (2) the amount of iron appears to decrease from the ferruginous nodules (40-90% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) to the red clayey matrix (10-50% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), to the yellow clayey matrix (< 12% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ; and (3) the iron appears to be progressively homogenized from the ferruginous nodules to the yellow clayey matrix, as is shown by a decrese in the scatter of the points in the diagram.

### 3. X-ray powder diffraction results on iron minerals

Hematite and goethite coexist in all the materials examined; however, as the iron content decreases and the color changes from red (5R) to yellow (7.5YR) (Munsell Color Chart, 1954), the iron oxide changes from almost exclusively hematite in the ferruginous nodules to predominantly goethite in the yellow clayey matrix.

#### a. Hematite

The XRD patterns of the hematite in the ferruginous nodules are different from those of hematites in the red clayey matrix (Figures 5a and 5b), as follow: (1) a small shift in the 110 reflection towards lower d-values in the latter materials; (2) a broadening of the 104 and 110 reflections, attributed to a reduced growth of hematite crystals in the Z-direction in the presence of Al (Schwertmann *et al.*, 1979), but which can also be a result of decreased particle size and/or crystallinity; and (3) an inversion of the intensity ratios of the 104 and 110 reflections, which is probably due to a change in the amount of Al in the crystal structure (Schwertmann *et al.*, 1977). (Hematite in the yellow clayey matrices was not examined because of its low concentration and intimate occurrence with goethite and kaolinite).

Using the XRD vs. Al-substitution data developed by Perinet and Lafont (1972), the degree of Al substitution calculed for 15 samples ranges from 3 to 6% in the ferruginous nodules and from 5 to 9% in the red clayey matrices. More quantitative analyses, however, needed to state precisely the scatter in the data points and the overlap of the different populations is in progress, using the procedure of Kampf and Schwertmann (1982) for the concentration of oxides.

#### **b.** Goethite

Although the differences in the properties of goethite may be related to both Al-for-Fe substitutions and structural defects (Schulze and Schwertmann, 1984), the amount of Al substitution may be estimated from the position of the 111 XRD reflection (Schulze, 1984). Data for Al content of goethite in about 20 samples of ferruginous nodules and red and yellow matrices are shown on Figure 6. The Al content of the goethite increases from the ferruginous nodules (7-15%) to the red clayey matrices (13-21%) to the yellow matrices (19-28%). These data agree with those reported by Fitzpatrick and Schwertmann (1982) who found that in lateritic environments Al substitution is much lower in red Plinthite than in



FIGURE 5 : X-ray powder diffraction patterns of (a) ferruginous nodule; (b) red clayey matrix; (c) yellow clayey matrix. (111) = Miller indices of reflection. K = kaolinite; H = hematite; G = goethite; Q = quartz; M = muscovite-2M1.



FIGURE 6 : Plot of Al-substitution rate in goethites of (a) ferruginous nodules; (b) red clayey matrix; (c) yellow clayey matrix; expressed in % AlOOH.

yellow clayey matrices. Moreover, the comparison of the Fitzpatrick and Schwertmann (1982) data with our hematite data shows that in each type of material goethite is more Al rich than the coexisting hematite. These results agree with those reported by Nahon *et al.* (1977).

### **4.** Infrared spectroscopic results for kaolinite

Most methods used to estimate the degree of order or disorder in kaolinite are based on XRD data and are somewhat limited for soil materials such as laterites, that are rich in iron oxides and quartz. IR techniques avoid such limitations (Parker, 1969). Cruz *et al.* (1982) showed that interlamellar cohesion energy increases with the degree of layer stacking disorder. Giese and Datta (1973) showed that this disorder is intimately related to the orientation of inner-surface hydroxyls. Inner-surface hydroxyls, in turn, have been found to give rise to four OH-stretching bands in IR spectra (Rouxhet *et al.*, 1977). Barrios *et al.* (1977) found a wide distribution of the degree of ordering of kaolinites, giving rise to a crystallinity index, defined as C.I. = I(3669 cm-1)/I(3649 cm-1). According to Cases *et al.* (1982), this cristallinity index corresponds well with those based on XRD data, and C.I. decreases with decreasing degree of order.

OH-stretching bands of kaolinites selected from the different materials examined in the present work are presented in Figure 7. The corresponding C.I. values range from 1.15 for ferruginous nodules to 0.75 for yellow clayey matrix. The C.I. of kaolinite from the red clayey matrix is intermediate.

### 5. Electron spin resonance of Fe-bearing kaolinite

Angel and Hall (1973) and Meads and Malden (1975) showed from ESR spectroscopy that small (< 2.5%, according to Mestdagh *et al.*, 1980) and variable amounts of iron substitute in the octahedral layer of kaolinite. Such substitutions produce two components near g = 4 that are related to Fe<sup>3+</sup> occupying two distinct sites in the structure of the kaolinite (centers I and II, Figure 8). The relative intensities of these two components correlate with the crystallinity of the kaolinite as follows: (1) center I is associated with layer stacking disorder; and (2) center II corresponds to domains of greater cristallinity and regular stacking (Jones *et al.*, 1974). The degree of "kaolinite perfection" and the related amount of iron substitution in I sites are closely related (Mestdagh *et al.*, 1980).

From the ESR spectra for kaolinites from the various materials examined here (Figure 8), all the kaolinites appear to be iron bearing, in agreement with Herbillon *et al.* (1976) and Mendelovici *et al.* (1979). Moreover, the relative intensity of the signal from center I with respect to center II increases from the ferruginous nodules (Figure 8a) to the yellow clayey matrices (Figure 8c), suggesting more Fe substitution in the latter. Figure 9 shows a reasonable agreement ( $r^2 = .87$ ) between the integrated area (intensity x square of linewidth peak-to-peak, expressed in arbitrary units (Mestdagh *et al.*, 1980) of the signal from center I [S(I)] and the IR crystallinity index (C.I.).



FIGURE 7 : Infrared OH-stretching vibrations of selected kaolinites. (a) ferruginous nodules ; (b) red clayey matrix ; (c) yellow clayey matrix.



FIGURE 8: Electron spin resonance spectra of selected kaolinites. geff = 4-band splitting into their components I and II. (a) = ferruginous nodule; (b) = red clayey matrix; (c) = yellow clayey matrix.



**FIGURE 9**: Correlaton of infrared crystallinity index (C.I.) and S(I), the area of the internal geff = 4 signal I, expressed in arbitrary units.  $\Box$  = ferruginous nodules; • = red clayey matrix;  $\neq$  = yellow clayey matrix.

ð.

**TABLE 1**: Comparative textural and crystal chemical characteristics of the ferruginous nodules and their surrounding clayey matrices in the nodular horizon.

		Ferruginous nodules	Red clayey matrices	Yellow clayey matrices
Textures		Inherited rock texture	Soil texture	
Iron oxides	Fe <sub>2</sub> 0 <sub>3</sub> %	> 40	10-50	< 12
	Mineralogy	Al - Hematite (3-6 % Al) + Al - Goethite (7-15 % Al)	Al - Hematite (5-9 % Al) + Al - Goethite (13-21 % Al)	Al - Goethite (19-28 % Al)
Kaolinites	I.R. Cristallinity index (C.I.)*	0.95 - 1.15	0.85 - 0.95	0.75 - 0.85
	E.S.R. S(I)**	25-75	50-90	75-130

\* C.I. = I(3669 cm<sup>-1</sup>)/I(3649 cm<sup>-1</sup>)
\*\* S(I) = intensity x square of linewidth peak-to-peak of "I" E.S.R. signal near g = 4.3 (arbitrary
units).

## **IV. DISCUSSION AND CONCLUSIONS**

The gradual transition analyzed at different scales between some lateritic ferruginous nodules and their surrounding loose and clayey matrices corresponds to progressive and correlative changes in textures, geochemistry, mineralogy, and crystal chemistry of both kaolinites and iron oxides (Table 1).

An orderly succession of changes was found for kaolinite from ferruginous nodules to clayey matrices as follows: (1) successive generations of the clay, each of smaller particle size; (2) concomitant decrease in degree of crystallinity; (3) increase in amount of iron substitution; and (4) decrease in the degree of orientation relative to the foliate texture of the parent gneiss.

In the same manner, one observes for the iron oxides: (1) progressive decrease in their overall amount; (2) decrease in the content of hematite, containing a relatively small amount of Al substitution; and (3) an increase in the content of substituted goethite, containing a relatively large amount of Al.

Because of their inherited rock texture, i.e., the size and orientation of kaolinite particles are similar to the precursor, the ferruginous nodules seem to be an earlier stage of weathering than the surrounding matrices. If this is so, successive alterations from the nodule state to the red and then presumably also to the yellow clayey matrix state suggest an *in situ* transformation of minerals in the nodules to related minerals of a different age in the matrices.

We have not proven, however, that the kaolin and iron oxide minerals in the nodules have not actually dissolved and reprecipitated in slightly different form and with different chemical compositions in the matrices, in which case, the minerals could be of similar ages and formed in response to different geochemical conditions that, with time, migrated generally inward toward centers of the nodules and downward in the soil profile.

## **V. REFERENCES**

- Angel, B.R. and Hall, P.L. (1973) Electron spin resonance studies of kaolinite: in *Proc. Int. Clay Conf., Madrid, 1972*, J.M. Serratosa, ed., Div. Ciencias C.S.I.C., Madrid, 47-60.
- Barrios, J., Plançon, A., Cruz, M.J., and Tchoubar, C. (1977) Qualitative and quantitative study of stacking faults in a hydrazine treated kaolinite. Relationships with the infrared spectra: *Clays & Clay Minerals* 25, 422-429.
- Bisdom, E.B.A., Stoops, G., Delvigne, J., Curmi, P., and Altemuller, H.J. (1982) Micromorphology of weathering biotite and its secondary products: *Pédologie* 32, 225-252.

а

Bocquier, G., Muller, J.P., and Boulangé, B. (1984) Les latérites. Connaissances et perspectives actuelles sur les mécanismes de leur différenciation: *Livre Jubilaire Cinquantenaire A.F.E.S.*, Paris, 123-138.

Brewer, R. (1964) Fabric and Mineral Analysis of Soils : Wiley, New-York, 470 pp.

- Cantinolle, P., Didier, P., Meunier, J.D., Parron, C., Guendon, J.L., Bocquier, G., and Nahon, D. (1984) Kaolinites ferrifères et oxyhydroxydes de fer et d'alumine dans les bauxites des Canonettes (S.E. de la France): *Clay Miner*. 19, 125-135.
- Cases, J.M., Lietard, O., Yvon, J., and Delon, J.F. (1982) Etude des propriétés cristallochimiques, morphologiques, superficielles de kaolinites désordonnés: *Bull. Minéralogie* 105, 439-455.
- Chauvel, A., Soubiès, F., and Melfi, A. (1983) Ferrallitic soils from Brazil. Formation and evolution of structure: *Sciences Geol.* 72, 37-46.
- Cruz, M., Sow, C., and Fripiat, J.J. (1982) Etude par spectrométrie infrarouge des kaolinites désordonnées: Bull. Minéralogie 105, 493-498.
- De Endredy, A.S. (1963) Estimation of free iron oxides in soils and clays by a photolytic method: *Clay Miner*. 5, 209-217.
- Didier, P., Nahon, D., Fritz, B., and Tardy, Y. (1983) Activity of water as a geochemical controlling factor in ferricretes. A thermodynamic model in the system kaolinite Fe-Al oxihydroxides: *Sciences Geol.* 71, 35-44.
- Eswaran, H. (1983) Characterization of domains with the scanning electron microscope: *Pédologie* 38, 41-54.
- Fitzpatrick, R.W. and Schwertmann, U. (1982) Al-substituted goethite. An indicator of pedogenic and other weathering environments in South Africa: *Geoderma* 27, 335-347.
- Giese, R.F. and Datta, P. (1973) Hydroxyl orientation in kaolinite, dickite, and nacrite: Amer. Min. 58, 471-479.
- Herbillon, A.J. (1980) Mineralogy of oxisols and oxic materials: in *Soils With Variable Charge*, B.K.B. Theng, ed., N.Z. Soc. Soil Sci., Wellington, 109-126.
- Herbillon, A.J., Mestdagh, M.M. Vielvoye, L., and Derouane, E.G. (1976) Iron in kaolinite with special reference to kaolinite from tropical soils: *Clay Miner*. 11, 201-220.
- Jones, J.P.D., Angel, B.R., and Hall, P.L. (1974) Electron spin resonance studies of doped synthetic kaolinites. II: *Clay Miner*. 10, 257-269.
- Kampf, N. and Schwertmann, U. (1982) The 5-M NaOH concentration treatment for iron oxides in soils: *Clays & Clay Minerals* 30, 401-408.
- Meads, R.E. and Malden, P.J. (1975) Electron spin resonance in natural kaolinites containing Fe<sup>3+</sup> and other transitionmetal ions: *Clay Miner*. 10, 313-345.
- Mendelovici, E., Yariv, S.H., and Villalba, B. (1979) Iron bearing kaolinite in Venezuelan laterites. Infrared spectroscopy and chemical dissolution evidence: *Clay Miner*. 14, 323-331.

- Mestdagh, M.M., Vielvoye, L., and Herbillon, A.J. (1980) Iron in kaolinite. The relationship between kaolinite crystallinity and iron content: *Clay Miner*. 15, 1-14.
- Millot, G. and Bonifas, M. (1955) Transformations isovolumétriques dans les phénomènes de latérisation et de bauxitisation: *Bull. Service Carte Géologique Alsace Lorraine* 8, 3-20.
- Muller, J.P. (1977) Microstructuration des structichrons rouges ferrallitiques, à l'amont des modelés convexes, Centre-Cameroun: Cahiers ORSTOM Pédologie 15, 25-44.
- Muller, J.P. and Bocquier, G. (1986) Dissolution of kaolinites and accumulation of iron oxides in lateritic-ferruginous nodules: Mineralogical and microstructural transformations: *Geoderma* 37, 113-136.
- Munsell Color Chart (1954) Munsell Soil Color Charts : Munsell Color Company, Baltimore, Maryland.
- Nahon, D., Janot, C., Karpoff, A.M., Paquet, H., and Tardy, Y. (1977) Mineralogy, petrography and structures of iron crusts (ferricretes) developed on sandstones in the western part of Senegal: *Geoderma* 19, 263-278.
- Parker, T.W. (1969) A classification of kaolinites by infrared spectroscopy: Clay Miner. 8, 135-141.
- Perinet, G. and Lafont, R. (1972) Sur les paramètres cristallographiques des hématites alumineuses: C.R. Acad. Sci. Paris 275, 1021-1024.
- Rouxhet, P.G., Samudacheata, N., Jacobs, H., and Anton, O. (1977) Attribution of the OH stretching bands of kaolinite: *Clay Miner*. 12, 171-179.
- Sarazin, G. Ildefonse, Ph. and Muller, J.P. (1982) Contrôle de la solubilité du fer et de l'aluminium en milieu ferrallitique: Geochim. Cosmochim. Acta 46, 1267-1279.
- Schulze, D.G. (1984) The influence of aluminum on iron oxides. VIII. Unit-cell dimensions of Al-substituted goethites and estimation of Al from them: *Clays & Clay Minerals* 32, 36-44.
- Schulze, D.G. and Schwertmann, U. (1984) The influence of aluminum on iron oxides. X. Properties of Al-substituted goethites: *Clay Miner*. 19, 521-539.
- Schwertmann, U., Fitzpatrick, R.W., and Le Roux, J. (1977) Al substitution and differential disorder in soil hematites: Clays & Clay Minerals 25, 373-374.
- Schwertmann, U., Fitzpatrick, R.W., Taylor, R.M., and Lewis, D.G. (1979) The influence of aluminum on iron oxides. II. Preparation and properties of Al-substituted hematites: *Clays & Clay Minerals* 27, 105-112.
- Stoops, G. (1967) Le profil d'altération du Bas Congo (Kinshasa): Pédologie 17, 60-105.
- Turner, F.J. and Weiss, L.E. (1963) Structural Analysis of Metamorphic Tectonites : McGraw-Hill, New-York, 525 pp.

William, D.E. (1964) LCR 2 Fortran lattice constant refinement program : U.S. Atom. energy Comm. Report., IS-1052.

 $\sim 10^{\circ}$ 

' '} ''

. .

.

· · ·

·

.

. . .

.

ANNEXE 10

TALVIN LJZALJ – LV

,

.

-

# HEMATITE AND GOETHITE

## STRUCTURAL CHARACTERS

## AND INTERRELATIONSHIPS WITH KAOLINITE

## IN A LATERITE (CAMEROON).

## **TEM INVESTIGATIONS**

Article soumis au Bulletin de Minéralogie

Micheline BOUDEULLE

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, UA CNRS 805, Université Claude Bernard - LYON I 43, Boulevard du 11 Novembre 1918 69622 Villeurbanne Cédex

## Jean-Pierre MULLER

ORSTOM, UR Pétrologie de la Surface and Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, UA CNRS 09, Universités Paris 6 et 7 4, place Jussieu 75252 Paris Cédex 05

## **PLAN**

### ABSTRACT

**I - INTRODUCTION** 

## **II - GENERAL LITHOLOGY AND MATERIALS**

- **III METHODS**
- **IV RESULTS** 
  - 1 Goethite

    - a from yellow and white zones of saprolite
      b From red materials (red saprolite, ferruginous nodules, red clayey matrices)
      c From loose yellow materials with a soil texture
  - 2 Hematite
  - 3 Intermediate phases
  - 4 Intergrowths of oxi-hydroxydes

### **V - DISCUSSION AND CONCLUSION**

- 1 Mineral development
   2 Mineral stability
   3 Petrological implications
- **VI REFERENCES**

## ABSTRACT

TEM investigations on goethite and hematite associated with kaolinite in lateritic weathering profiles (Cameroon) have shown: (1) the variability of goethite habits, at contrary to hematite, according to the sampling place, (2) the occurrence of intermediate phases, native or resulting from a topotactic transformation of hematite into goethite, (3) intergrowths of hematite and goethite, and (4) epitaxy of goethite upon kaolinite.

These data are discussed in terms of growth and genetic relationships between minerals (mineral development and relative stability). petrological implications are considered.

## I. INTRODUCTION

Iron oxy-hydroxides, hematite and goethite, are with kaolinite the main mineralogical components of laterite. A better understanding of lateritisation processes implies a reconstitution of secondary minerals nucleation and growth conditions and stability fields determination.

Various morphologies, texture and spatial arrangments of hematitic and goethitic materials have been described in numerous fields and petrographic studies of metric profiles (see bibliography in Bocquier *et al.*, 1984). Thermodynamical and kinetical modelisations, together with laboratory experiments, have attempted to afford global valuable interpretations of the facts (Schwertmann and Taylor, 1977; Tardy and Nahon, 1985).

However, in the same time, parallel data on the crystallinity (and/or particle sizes) (Kühnel *et al.*, 1975) and Al/Fe substitutions within the lattices of natural samples, deduced from X-Ray diffractometry (Schulze and Schwertmann, 1984), I.R. (Cambier, 1986), ESR (Pinnavaia, 1981) and Mössbauer (Coey, 1980) spectroscopies, emphasized the variability of their structural characters : These characters reflect the initial weathering conditions, but depend also on the subsequent and continuing processes of dissolution and crystallization wich have affected the materials (Muller, 1987a).

Deciphering the part of each phenomenom implies combined studies at different scales: Transmission electron microscopy (CTEM and HRTM) and diffraction, coupled with in situ chemical analyses (EDS), allows morphological and crystallochemical characterizations of particles and aggregates under the micrometer scale (Greenland *et al.*, 1968, Felipe-Morales and Russel, 1972, Jones *et al.*, 1982, Fordham *et al.*, 1984, Amouric *et al.*, 1986).

The present paper reports results of investigations carried on petrographically well defined samples from Cameroon (Muller, 1987a), in order to get more informations about hematite and goethite geneses and their interrelationships with kaolinite



**FIGURE 1**: [A] Synthetic sketch map of a lateritic profile (Muller, 1987), showing the sampling zones. [B] Schematic simplified representation of X-Ray diagrams for hematite and  $g_{22}$  white from reference samples.

## II. GENERAL LITHOLOGY AND MATERIALS

The studied samples come from a soil toposequence in the Central East Cameroon (Muller, 1987b). In the upper zone of the toposequence, the vertical profiles present, from the bottom to the top, *three main zones* (Figure 1A):

(1) A <u>lower weathering zone or saprolite</u>. The weathering products preserve the original texture and structure of the rock (gneiss). The mineralogical heterogeneity of the rock is evidenced on the centimetric scale through the alternating whity layers, with dominant kaolinites and quartz, and iron-coloured red layers. This horizon has a loose consistency.

(2) An <u>intermediate nodular zone</u>, in which two great types of indurated nodules are distinguished: (i) large and red lithorelictual ferruginous nodules with a more or less preserved rock structure and texture, and (ii) small and red argillomorphous nodules, with a soil texture, becoming more abundant from the bottom to the top of the zone. The internodular matrices have the same general characters as the ferruginous matrices of the upper zone.

(3) An <u>upper loose clayey zone</u> with a soil texture, showing upwards a gradual transition from red (mainly hematitic) to yellow (goethitic) matrices, the red one often appearing as non-indurated nodules inside the yellow one.

Seven great types of representative materials have been sampled along weathering profiles (Figure 1A) and characterized.

### **III. METHODS**

The studied samples have been drilled from optically selected materials. Parts were powdered by gentle grinding in agate mortar, in order to record XRD patterns (Figure 1B) using a Philips PW 1730 vertical goniometer with a back monochromator and CuK $\alpha$  radiation. Drops of powder suspensions in methanol were air dried on carbon coated grids. Other parts have been embedded in resin and thin-cut, to preserve the original spatial relations.

A standard Philips EM 300 electron microscope (100 kV) was used for low magnification. A JEOL 1200 EX equiped with a TRACOR EDS system, for high magnification and chemical analyses. Results of HRTEM observations, carried on a JEOL 200 CX, will be used briefly in this paper, and published in details in a next paper.

## IV. RESULTS

### 1. Goethite

Goethite undergoes some destabilization under *prolonged* exposition to the electron beam, which likely modify the crystal aspect. That has to be taken into account when studying the crystal surfaces.

- 7 -



**FIGURE 2**: **[A]** Goethite (Go) crystals upon a large kaolinite (K) flake from a yellow patch in saprolite. **[B]** Complex tridimensional aggregate of goethite crystals. **[C]** individual from the same sample. **[D]** Electron diffraction pattern (SAD) of a goethite crystal parallel to (100). **[E]** Corresponding representation of (100)\*<sub>Go</sub> reciprocal lattice plane.



**FIGURE 3**: **[A]** Leaves of multidomainic goethite crystals from upper red zone of saprolite with kaolinite (K). **[B]** Electron diffraction pattern (SAD) of (021) twin association. **[C]** Corresponding representation of  $(100)^*_{GO}$  reciprocal lattice plane with 2 individuals, I and II.



FIGURE 4 : Goethite laths coating and crack filling.

Goethitic materials present a global variability according to the sampling place in lateritic profiles and local evolution in a very place, in terms of morphology, particle size, crystal association and mineral interrelationships. However, these characters allow to evidence three great types of materials:

### a. From yellow and white zones of the saprolite

When associated with fresh neoformed kaolinites and halloysites, goethite forms *multidomainic almond* or *netting-needle like crystals* with irregular and pitted edges, non symmetrical terminations, and length up to the micrometer (Figure 2A). Individuals (Figure 2C) developped parallely to (100) plane, and are elongated along [001], as shown by selected area electron diffraction (SAD) patterns (Figures 2D and 2E). Normal SAD patterns, representing the (100)\* reciprocal lattice plane of goethite often present anomalous intense (001) reflexions. The reflexions, forbidden on account of goethite space group (Pbnm), could appear through multiple diffraction. However, owing to fuller observations, it seems more likely to invoke some structural disorder. The same effect, for example, is noticeable on patterns from Al-substituted synthetic goethites (Mann *et al.*, 1985).

Complex tridimensional star-shaped aggregates are frequent (Figure 2B). Six armed stars with pseudo-hexagonal symmetry result from multiple twinning with rotation about (100), as previously described on natural and synthetic goethites (Cornell *et al.*, 1983, Cornell and Giovanoli, 1986).

No particular relationships between kaolinite and goethite have been observed in these samples.

### b. From red materials (red saprolite, ferruginous nodules, red clayey matrices)

Different morphologies are evidenced in samples from red materials, where goethite is intimately associated or tied to residual micas, kaolinite and hematite.

(1) Large multidomains plalelets (Figure 3A), showing pronounced intragranular porosity, with irregular outlines, developped parallely to (100) plane in form of leaf. Twin diffraction patterns (Figure 3B) are frequent, with (021) as twin plane (Figure 3C). Patterns don't show spot splitting which would be expected, according to lattice parameters (Sampson, 1969). That indicates a quite perfect lattice match accross the boundaries, which has been confirmed by HRTEM as shown on synthetic crystals by Cornell *et al.* (1983).

(2) Smaller, anhedral dumpy crystals, still developped parallely to (100) plane, with irregular and festooned outlines like oak-leaves (Figure 14). They generally form confuse aggregates or coatings, often associated with hematite.

(3) Laths or acicular crystals, filling voids and cracks (Figure 4), with irregular outlines and terminations.

In some cases, *kaolinite coating* is observed (Figures 5A and 6A). It corresponds actually to an **epitaxial growth of goethite crystals upon kaolinite sheets**, as evidenced by electron diffraction (Figure 5B and Figure 6B). On Figure 5A, a *parallel array of goethite crystals*, with some *star-shaped twins*, gives a characteristic texture pattern (Figure 5B), with single spots from kaolinite and arced (0kl) reflexions from goethite, indicative of some relative desorientation. Texture axis [001] is parallel to (001) plane of kaolinite. Figure 6A display a more complex organisation with three different



**FIGURE 5** : [A] Epitaxial growth of goethite upon kaolinite : Parallel texture with twins. [B] Corresponding electron diffraction texture pattern. Texture axis  $[001]_{Go}$ .



**FIGURE 6**: **[A]** Epitaxial growth of goethite upon kaolinite : Ternary network of goethite crystals (Go) ; K1 = original kaolinite flake, K2 = parallel growth. **[B]** Electron diffraction pattern (SAD) showing the twin-like pattern  $[(100)*_{GO}$  reciprocal lattice plane; inner spots : 110 and 020 type spots from kaolinite].



FIGURE 7 : Epitaxial lattice relationships between kaolinite and goethite. The hexagonal cell refers to kaolinite octahedral layer.



FIGURE 8 : Typical association of goethite (Go), hematite (He) and kaolinite (K) crystallites forming the upper level with soil texture of the lateritic sequence .

directions (120°) of goethite development, inducing a *twin-like pattern*, with again some misorientation (Figure 6B).

The epitaxial relationships (Boudeulle and Muller, 1986) are given by :

	Goethite	Kaolinite	
	(100)	(001)	
<b>b</b> <sub>Go</sub> =9.95 Å	[010]	[200]	$2a_{\rm K} = 10.32$ Å
$3c_{GO} = 9.06 \text{ Å}$	[003]	[010]	<b>b</b> <sub>K</sub> = 8.93 Å

It should be noted that the theoretical discrepancies between the corresponding lattice periods (Figure 7) are not clearly expressed by diffraction patterns (Figure 6B). That could be indicative of some lattice accomodations at the interface, suggesting *more strong interrelationships between the two phases than epitaxy*.

Kaolinite sheet presents a ternary symmetry, while goethite structure parallely to (100) just displays a binary symmetry. As a matter of consequence, *three equivalent directions of development for geothite upon kaolinite are possible*. That corresponds to setting in Figure 6A and would favoured goethite twins formations (Figure 5A). Similar images (SEM) have been published by Triat (1983).

c. From loose yellow materials with a soil texture (Figure 1A, zone I)

X-Ray diffraction identifies goethite as the dominant iron phase (Figure 1B, sample 1). Goethite appears as *rod-shaped particles* or *minute rounded crystallites*, less than 100 Å in diameter, forming *lenticular to framboïdal aggregates* (Figure 8). Similar observations have been frequently done on materials from soils (Jones *et al.*, 1982). The type or degree of interaction within goethite aggregates and between the two phases (Go-K) cannot be assessed: *Goethite is strongly tied to kaolinite plalelets*, as their separation can hardly be achieved even after long ultrasonic shaking of suspensions with a disperser or even with a chemical treatment (Muller and Calas, 1987), precluding good high resolution examination.

### 2. Hematite

Whatever the sampling place (red and loose saprolite, indurated nodules or even red clayey matrices in the top zone), hematitic materials don't display major or significant differences.

Large hematite crystals are not easily characterized, owing to the sample preparation methods : they are either too thick for TEM obsrvation or have took off because of their hardness during cutting. When imaged along [0001] they show sharp edges, with sub-hexagonal outlines.

Smaller crystallites, in the micrometer size range or less, have a typical and reproducible type : the *anhedral platelets* present a *granular aspect*, with some *moire-like constrasts*, and *serrated or stair-like edges* (Figure 9A and 9B). The SAD pattern (Figure 9C) is a typical (0001)\* reciprocal net of hematite single crystals (Figure 9D).



FIGURE 9 : Hematite crystals. [A] Thin cut ; note the moiré effects. [B] Suspension ; note the typical edges. [C] Single crystal electron diffraction pattern. [D] Corresponding reciprocal lattice plane  $(0001)^*$ He.


**FIGURE 10**: [A] Hematite (He), goethite (Go), intermediate phase (IP) and kaolinite in a thin section. [B] Hematite crystal, viewed along [0001], with the corresponding typical hexagonal outline, showing partial dissolution. [C] Detail of B (rectangle) showing the preserved hematite lattice (lattice or wedge fringes) in the dissolution area.

3

Weathering, posterior to growth, seams to be responsible of their aspect, as illustrated by Figure 10, which shows the effects of partial dissolution on a characteristic hexagonal crystal. However, as dissolution processes affect primarily the zones of weakness of crystals, either in terms of lattices defects or growth features, weathering could emphasize an initial subgrained texture.

Crystals of hematite are readily synthesized by ageing precipitates from aqueous Fe(III) solutions (Feitknecht and Michealis, 1962; Atkinson *et al.*, 1968; Schwertmann, 1969). TEM examinations of the reaction products (Fischer and Schwertmann, 1975; Johnston and Lewis, 1983) show that the original ferrihydrite particles coalesce to form hexagonal hematite platelets, which increase to 300-400 Å with ageing. The same process, with a layer-by-layer tridimensional development, would readily explain the observed microstructures of the natural crystals.

Typical rounded residual hematite crystals are imaged in soil materials (Figure 8), generally without interactions with kaolinites. Apart from an only observed case of oriented growth of hematite upon a kaolinite platelet (Figure 15), *direct interrelationships between the two minerals have not been found*. At contrary to hematite, kaolinites of the zones where hematite is present don't display any sign of dissolution or effects.

2

#### 3. Intermediate phases

Some granuleous particles present features like pock-marks or craters ; up to a fifty Angstroms in diameter, quite evenly distributed (Figure 11), which give them a different look, when compared with hematite and goethite crystals. No evolution of this aspect during beam exposure is noticed, indicating that these features are not radiation-induced damages, like in kaolinites, but intrinsic weathering effects.

Different SAD patterns, of *single-crystal type*, have been recorded from that kinds of particles (Figure 12), which contain only iron and a few aluminum, as shown by X-Ray EDS.

The simplest pattern (Figure 12A) exhibits, in addition to the strong reflexions of hematite (0001)\* reciprocal plane (Figure 12B, a), a second weak hexagonal net with a 30° rotation with respect to the other and  $d \approx 2.9$  Å for central spots (Figure 12B, b): they fall midway between two equivalent (1120) type hematite reflexions (d = 2.5 Å). A similar pattern with 2.9 - 3 Å additional reflexions has been described by Amouric *et al.* (1986), for hematite from iron-crust pisolites, and interpretated as topotactic maghemite upon hematite. However, a distinct arcing of the spots, and a radial net contraction, with respect to the hematite net, were noted, which are not obviously seen in the present case.

A more complex diagram (Figure 12B, c) shows additionnal spots with  $d_{hkl} \approx 5$ Å, which can be compared to  $d_{020}$  (4.98Å) for goethite.

As a matter of fact, the observed patterns represent a logical series from  $(0001)^*$  reciprocal net of hematite single crystal to  $(100)^*$  reciprocal net of (021) twinned goethite as shown by Figure 3C.

As the diagrams are different from those describing the dehydration process of goethite into hematite published by Watari *et al.* (1983), *a topotactic and pseudomorphic transformation of hematite into goethite can be considered*. Nevertheless, this process



FIGURE 11: Particles with intermediate structure (see text) showing dissolution indices. [A] Thin cut, and [B] suspension.



**FIGURE 12**: [A] Typical diffraction pattern for intermediate structure. [B] Indexation as hematite superstructure, with doubling of the unit cell basal parameters (Compare with Fig. 9D); (a) hematite normal reflexions; (b) first kind of additional reflexions ( $d \approx 2.9$  Å); (c) second kind ( $d \approx 5$  Å).

ş.,



FIGURE 13 : Structural relationships between hematite and goethite (Bi-dimensional representation): Note the anion common sub-structure and the three equivalent settings for goethite (I, II, III). Stripped area of goethite unit cells correspond to domains in (021) twin position.

implies a *complete reconstruction and expansion of the lattice*, and it seems doubtful that such a transformation would preserve quite perfectly the lattice orientations.

An other interpretation is proposed parallely: Atkinson *et al.* (1968), studying the effect of pH on crystal nucleation in Fe(III) solutions, noted that "intermediate types occur and were difficult to distinguish, since the diffraction patterns for goethite twin crystals and hematite crystal, on [100] and [0001] zone axes respectively, are very similar". The patterns can be indexed as a *superstructure of hematite*, with a doubling of basal cell parameters (Figure 12B). It should be noted that the same samples, studied by means of XRD (Figure 1B), give anomalous intensities for hematite diagrams, interpretated as resulting from structural disorder by Perinet and Lafont (1972).

Goethite and hematite structures are based upon hexagonal close packing layers of oxygen or/and hydroxyl groups, giving a *common sub-lattice*, within which the octahedral vacancy filling scheme differs according to the phase (Goldsztaub, 1931, Bernal *et al.*, 1959, Francombe and Rooksby, 1959). Yet, the anion net retains alike parameters in two directions.

	Hematite	Goethite		
	(0001)	(100)		
8.72 Å 2 <b>b</b> <sub>He</sub> = 10.07 Å	[21.0] [02.0]	[003] [010]	$3c_{Go} = 9.06 \text{ Å}$ $b_{Go} = 9.95 \text{ Å}$	
(0001) : 3-fold symmetry axis		(100) : 2-fo	(100) : 2-fold symmetry-axis	

Because of symmetry (like for kaolinite) three equivalent directions of goethite development from an hematitic nucleus are possible, and actually occur, inducing twin formation (Figure 13). Such particles are probably less stable than hematite ones and would undergo alteration more drastically (Cornell et al., 1974).

# 4. Intergrowths of oxy-hydroxides

As noted above, *intergrowths of hematite and goethite* have been found. The most significant picture, in terms of crystal growth, is presented on Figure 14 which shows at low magnification, upon a large kaolinite platelet, oriented dendrites and a continuous layer of hematite with oriented and random intergrowth of goethite. Composite particles, presenting both an intermediate structure and goethite, have been imaged (Figure 15A and 15B).

# V. DISCUSSION AND CONCLUSION

#### **1.** Mineral development.

The reconstitution of lateritisation processes requires that indicators or references of the different stages, identified as relicts, can be found. Although crystal growth conditions in natural medium differ on many points from experimental ones, some correlations can be drawn. As iron oxy-hydroxides development from aqueous solutions



FIGURE 14 : Intergrowths of hematite (He) and goethite (Go) upon a kaolinite platelet (K): Oriented dendrites (left) and large crystals of hematite and leaf-like association of goethite crystallites.



FIGURE 15: [A] Association of intermediate phase and goethite (Go). [B] Complex electron diffraction patern showing the parallel orientation of the two lattices (the indexations correspond to figures 2E and 12B).

3. 114 has been extensively studied in laboratories, and which is more, in the very purpose to get correlations with the natural phenomena, hematite and goethite morphological studies afford valuable informations.

<u>Hematite</u> morphological characters support the assumption of *formation of hematite from amorphous Fe(III) hydroxides in aqueous system with nucleation*. As these characters seem to be generally observed, whatever the size of the particle and the location of the sample in the lateritic profiles, **the formation process can be considered as unique**.

The diversity of <u>goethite</u> morphologies according to sampling place traduces unambiguously differences in the environmental growth conditions. Unfortunately, the local variability, at a very high scale, precludes realistic correlations with the complex experimental data. Nevertheless, some comments can be drawn.

According to the experiments (Atkinson *et al*, 1968; Cornell and Giovanoli, 1985), goethite development in solutions or gels, proceeds either (i) with a *true nucleation* and associated elongated crystals, or (ii) with a *dissolution and reprecipitation growth mechanism or* **"reconstructive transformation"**, as first proposed by MacKay (1960), inducing more equant habits or twins: *The precursors are ferrihydrite germs or hematite nuclei*.

The observed morphologies and the existence of <u>intermediate forms</u> suggest that *the second process has been the more efficient*, with primary iron compound remnants (micas, garnets,...) playing the role of seeds in the first steps of weathering and goethite development.

<u>Goethite epitaxial growth upon kaolinite</u> would, at first sight, represent another mode of development, with "heterogeneous nucleation". However, the extend of Fesubstitution within kaolinite octahedral layer (and Al in goethite), on one hand, the close structural relations between this layer and hematite layer, on the other hand, lead to consider that the scheme proposed for describing intermediate phase formation (Figures 7 and 13), can be readily transposed: *Iron substituted domains within kaolinite layer could act like nuclei*, inducing definite interrelationships (in fact true bonding) between the minerals.

Iron hydroxides precipitation in the presence of well crystallized reference kaolinites has been studied (Greenland and Oades, 1968; Saleh and Jones, 1984; Jones and Saleh, 1986). Coatings of different types of oxyhydroxides showed only weak association with basal clay surfaces, generally explained in terms of electrostatic interactions. Epitaxial growth depends on the physicochemical parameters of the medium, and among them specially the surface state of the supports. It is believable that this state, for fresh, even still growing kaolinite crystals, in a natural medium, would be drastically different.from the experimental one (Schwertmann, 1979; Robert et al., 1986)

# 2. Mineral stability

At contrary to kaolinite which remains preserved in the same zones, hematite crystals undergo a later weathering and constitute a secondary source of iron. Goethite stability cannot be apprehended directly, no distinctive signs of destabilization being detected.

Parallely, the close associations of hematite and goethite either in a same and one particle (intermediate phase), or as intergrowths, set the problem of the stability field

jointness or overlapping for the two minerals. Nevertheless, it should be recalled that goethite, when asociated to hematite, appears often posterior, and tends to developp in more open sites. Which is more, goethite, in these cases, is associated with hematite or hematite-like particles which present dissolution marks and are *potential precursors for goethite growth, in a* hematite-goethite transformation involving a dissolutioncrystallization mechanism (Bedarida *et al.*, 1973). Such kinetical processes would explanations of the failure of classical thermodynamical approachs to describe iron oxyhydroxide behaviour in lateritization.

# **3.** Petrological implications

At the scale of lateritic profiles, the above data would imply :

(1) A first generation of goethitic material, resulting from *in situ direct weathering* of rock iron-bearing minerals.

(2) Iron transfers via solutions as soon as the intergranular porosity of the weathered rock would allow it, inducing nucleation and growth, as achieved experimentally, of hematite , hematite-goethite and goethite particles.

(3) Next generations of goethite, resulting from dissolution-crystallization processes affecting hematite and intermediate particles.

#### **VI. REFERENCES**

- Amouric, M., Baronnet, A., Nahon, D. and Didier, P. (1986) Electron microscopic investigations of iron oxyhydroxides and accompanying phases in lateritic iron-crust pisolites: Clays and Clay Minerals 34, 45-52.
- Atkinson, R.J., Posner, A.M. and Quirk, J.P. (1968) Crystal nucleation in Fe(III) solutions and hydroxide gels: J. Inorg. Nucl. Chem. 30, 2371-2381.
- Bedarida, F., Flamini, F., Grubessi, O. and Pedemonte, G.M. (1973) Hematite to goethite surface weathering scanning electron microscopy: *Amer. Min.* 58, 794-795.

Bernal, J.D., Dasgupta, D.R. and Mackay, A.L. (1959) The oxides and hydroxides of iron and their structural relationship: *Clay Miner. Bull.* 21, 15-30.

- Bocquier, G;, Muller, J.P. and Boulangé, B. (1984) Les latérites. Connaissances et perspectives actuelles sur les mécanismes de leur différenciation: In *Livre Jubilaire Cinquantenaire AFES*, Assoc. fr. Etude du Sol, ed., Paris, 123-138.
- Boudeulle, M. and Muller, J.P. (1986) Electron microscopy (AEM-HRTEM) of goethite from a laterite : Twinning and epitaxy on kaolinite: In *Proc. IMA 1986, Stanford*, USA, 60.
- Cambier, P. (1986) Infrared study of goethites of varying crystallinity and particle size I. Interpretation of OH and lattice vibration frequencies II. Crystallographic and morphological changes in series of synthetic goethites: *Clay Miner*. 191-210.

÷

- Coey, J.M.D. (1980) Clay minerals and their transformation studied with nuclear techniques. The contribution of Mössbauer spectroscopy: Atomic Energy Rev. 18, 73-124.
- Cornell, R.M., Posner, A.M. and Quirk, J.P. (1974) Crystal morphology and the dissolution of goethite: J. Inorg. Nucl. Chem. 36, 1937-1946.
- Cornell, R.M., Mann, S. and Skarnulis, A.J. (1983) A high-resolution electron microscopy examination of domain boundaries in crystals of synthetic goethite: *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, I, 79, 2679-2684.
- Cornell, R.M. and Giavanoli, R. (1985) Effect of solution conditions on the proportion and morphology of goethite formed from ferrihydrite: *Clays and Clay Minerals* 33, 424-432.
- Cornell, R.M. and Giovanoli, R. (1986) Factors that govern the formation of multidomainic goethites: Clays and Clay Minerals 34, 557-564.
- Cornell, R.M., Giovanoli, R. and Schindler, P.W. (1987) Effect of silicate species on the transformation of ferrihydrite into goethite and hematite in alkaline media: *Clays and Clay Minerals* 35, 21-28.
- Feitknecht, W. and Michaelis, W. (1963) Uber die hydrolyse von eisen (III)-perchlorat-Lösungen: Helv. Chim. Acta, 212-224.
- Felipe-Morales, C. and Russel, A. (1972) Observations sur le fer libre des fractions argileuses des sols à l'aide de la microscopie électronique: *Pédologie* 13, 119-157.
- Fischer, W.R. and Schwertmann, U. (1975) The formation of hematite from amorphous iron (III) hydroxide: *Clays and Clay Minerals* 23, 33-37.
- Fordham, A.W., Merry, R.H. and Norrish, K. (1984) Occurence of microcrystalline goethite in an unusual fibrous form: *Geoderma* 34, 135-148.
- Francombe, M.H. and Rooksby, H.P. (1959) Structure transformations effected by the dehydration of diaspore, goethite and delta ferric oxide: *Clay Miner. Bull.* 4, 1-14.
- Goldsztaub, S. (1931) Déshydratation des hydrates ferriques naturels: C.R. Acad. Sci. Paris 193, 533-535.
- Greenland, D.J. and Oades, J.M. (1968) Iron hydroxides and clay surfaces: In Proc. 9th Intern. Congr. Sol Sci., Adelaïde, Australia, 657-668.
- Greenland, D.J., Oades, J.M. and Sherwin, T.W. (1968) Electron-microscope observations of iron oxides in some red soils: J. Soil Sci. 19, 123-126.
- Johnston, J.H. and Lewis, D.G. (1983) A detailed study of the transformation of ferrihydrite to hematite in an aqueous medium at 92°C: *Geochim. Cosmochim. Acta* 47, 1823-1831.
- Jones, A.A. and Saleh, A.M. (1986) Electron diffraction and the study of ferrihydrite coatings on kaolinite: *Clay Miner*. 21, 85-92.

- Jones, R.C., Hudnall, W.H. and Sakai, W.S. (1982) Some highly weathered soils of Puerto Rico 2. Mineralogy: Geoderma 27, 75-137.
- Kühnel, R.A., Roorda, H.J. and Steensma, J.J. (1975) The crystallinity of minerals. A new variable in pedogenetic processes. A study of goethite and associated silicates in Laterites: *Clays and Clay Minerals* 23, 349-354.
- Mackay, A.L. (1960) Some aspects of the topochemistry of the iron oxides and hydroxides: In Proc. 4th Intern. Symp. Reactivity of Solids, Amsterdam, 571-583.
- Mann, S., Cornell, R.M. and Schwertmann, U. (1985) High resolution transmission electronmicroscopic (HRTEM) study of aluminous goethites: *Clay Miner*. 20, 255-262.
- Muller, J.P. (1987a) Analyse pétrologique d'une formation latéritique meuble du Cameroun. Essai de raçage d'une différenciation supergène par les paragénèses minérales secondaires : Thèse de Doctorat d'Etat, Université Paris VII.
- Muller, J.P. (1987b) Analyse de la différenciation d'une couverture latéritique de l'Est du Cameroun: in *Regional Seminar on Laterite and Lateritic Soils, Douala, Cameroon, 1986*, ORSTOM, ed., (in press).
- Muller, J.P. and Calas, G. (1987) Kaolinite paragenesis in a laterite (Cameroon). Tracing kaolinites through their defect centers (submitted to *Clays and Clay Minerals*).
- Pinnavaia, (1981) Electron spin resonance studies of clay minerals: in Advanced Techniques for Clay Mineral Analysis, J.J. Fripiat, ed., Elsevier, Amsterdam, 139-161.
- Perinet, G. and Lafont, R. (1972) Sur les paramètres cristallographiques des hématites alumineuses: C.R. Acad. Sci. Paris 275, 1021-1024.
- Robert, M., Veneau, G. et Abreu, M.M. (1987) Etudes microscopiques d'associations aluminum-argiles ou fer-argiles: in Proceed. VIIth Intern. Working Meeting on Soil Micromorphology, 1985, Paris, Fedoroff, N., Bresson, L.M. et Courty, M.A., eds, A.F.E.S., Paris, 467-474.
- Saleh, A.M. and Jones, A.A. (1984) The crystallinity and surface characteristics of synthetic ferrihydrite and its relationship to kaolinite surfaces: *Clay Miner*. 19, 745-755.
- Sampson, C.F. (1969) The lattice parameters of natural single crystal and synthetically produced goethite: *Acta Cryst.* B25, 1683-1685.

Schulze, D.G. and Schwertmann, U; (1984) The influence of aluminium on iron oxides. X; The properties of Al-substituted goethites: *Clay Miner*. 19, 521-529.

- Schwertmann, U. (1969) Die Bildung von Eisenoxidmineralen: Fortschr. Miner. 46, 274-285.
- Schwertmann, U. (1979) The influence of aluminium on iron oxides V. Clay minerals as sources of aluminum: *Soil Sci.* 128, 195-200.

- Schwertmann, U. and Latham, M. (1986) Properties of iron oxides in some new caledonian oxisols: *Geoderma* 39, 105-123.
- Schwertmann, U; and Taylor, R.M. (1977) Iron oxides: in *Minerals in Soil environments*, Dixon J.B. and Weed S.B. ed., Madison, Wisconsin, USA, Soil Sci. Soc. Amer., 145-180.
- Tardy, Y. and Nahon, D; (1985) Stability of Al-goethite, Al-hematite and Fe<sup>3+</sup>-kaolinite in bauxites, ferricretes and laterites. An approach of the mechanism of the concretion formation: *Amer. J. Sci.* 285, 865-903.
- Triat, J.M. (1983) Ochrification of the mid-cretaceous glauconitic greensands, in Provence, France: Mineralogical sequences and facies succession: Sci. Géol. Mém. 72, 161-167.
- Watari, F., Delavignette, P., van Landuyt, J. and Amelinckx, S. (1983) Electron microscopic study of dehydration transformations III. High resolution observation of the reaction process FeOOH-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: J. Solid State Chem. 48, 49-64.

·

· · ·

.

ANNEXE 11

----

# ANNEXE 10

J

.

# LES PARAGENESES A GIBBSITE

# PLAN

#### I - CARACTERES GENERAUX DES MATERIAUX A GIBBSITE

- 1 Distribution
- 2 Caractères chimiques et minéralogiques
  - a Analyses chimiques
  - b Analyses minéralogiques
- 3 Résumé

# II - LES CRISTALLISATIONS DE GIBBSITE AU SEIN DES MATRICES

#### III - LES CRISTALLISATIONS DE GIBBSITE ASSOCIEES A DES VIDES

- 1 Les cristallisations de gibbsite associées aux muscovites résiduelles
- 2 Les cristallisations de gibbsite associées aux vides de dissolution des quartz
- 3 Les cristallisations de gibbsite associées à des vides fissuraux
- 4 Les cristallisations de gibbsite associées aux vides vésiculaires 5 - Résumé

#### IV - VARIATIONS ORDONNEES DE L'HABITUS DES CRISTAUX DE GIBBSITE AU SEIN DES MATRICES

- 1 La transition matrice claire cortex ferrugineux
- 2 Les cristallisations de gibbsite au coeur des matrices claires
- 3 Les cristallisations de gibbsite à proximité du cortex ferrugineux
- 4 Résumé

#### V - HABITUS ANOMAUX

#### VI - REVETEMENTS ARGILO-FERRUGINEUX ASSOCIES A DES VIDES

#### VII - TRANSITION ENTRE LES MATRICES NON INDUREES A GIBBSITE ET LES AUTRES MATRICES MEUBLES

# VIII - ANALYSES AU M.E.T.

- 1 Caractères morphologiques et chimiques
  - a Analyses de suspensions
  - b Analyse de coupes ultra-minces
- 2 Relations kaolinite gibbsite

#### IX - DISCUSSION

- 1 Les mécanismes de cristallisation de la gibbsite
  - a Les nucléations homogène et hétérogène
  - b La croissance cristalline de la gibbsite
  - c La formation de gibbsite par dissolution incongruente de kaolinite
  - d Relations entre la gibbsite et les reliques parentales
- 2 Les substitutions en fer dans le réseau cristallin de la gibbsite
- 3 Les transferts de matière au sein des matrices
  - a Les mobilisations d'aluminium

b - Les mobilisations du fer et du silicium
c - Les redistributions de particules de kaolinite (et des oxy-hydroxydes de fer associés)
4 - La stabilité de la gibbsite

**X - CONCLUSIONS** 

**XI - REFERENCES** 

La gibbsite est un minéral commun dans les formations supergènes des zones intertropicales, et dans certaines saprolites des zones tempèrées (cf. références dans des ouvrages de synthèse: Keller, 1964 ; Millot, 1970 ; Segalen, 1973 ; Hsu, 1979). Ce minéral abonde particulièrement dans les formations latéritiques argilo-ferrugineuses (Delvigne, 1965, Bocquier et al., 1984 ; Pedro, 1984) et constitue, avec la boehmite, une phase minérale prépondérante dans tout ou partie des formations latéritiques alumineuses (bauxites ; Valeton, 1972 ; Boulangé, 1984). La littérature est ainsi riche en données relatives à la distribution et à la quantification de ce minéral dans des profils d'altération isolés ou organisés en toposéquences. Ces données résultent le plus généralement d'analyses minéralogiques globales (DRX) accompagnées ou non d'analyses pétrographiques en microscopie optique, et plus rarement au MEB.

C'est le plus souvent des seuls modes de distribution de la gibbsite qu'ont été déduits: Les mécanismes conduisant à l'accumulation de ce minéral (ou à sa disparition), ses relations génétiques avec les autres constituants minéraux (notamment la kaolinite), ainsi que les relations entre les matériaux ou ensembles (horizons, zones,...) contenant de la gibbsite et ceux qui en sont dépourvus.

La gibbsite est l'un des constituants majeurs de certains matériaux de la partie amont de la toposéquence étudiée. Nous nous proposons d'analyser en détail la **distribution** de ce minéral à diverses échelles, ses **relations** avec les autres phases minérales ou leurs assemblages, ainsi que ses **habitus** cristallins. L'objectif est de tenter d'acquérir des données permettant de discuter des **mécanismes de cristallisation** de la gibbsite, de sa **stabilité**, ainsi que des **relations génétiques et chronologiques entre les matériaux** à **gibbsite et les autres matériaux**.

# I. CARACTERES GENERAUX DES MATERIAUX A GIBBSITE

# 1. Distribution

L'analyse de la distribution de la gibbsite dans la partie amont de la couverture latéritique étudiée repose: (1) sur l'observation macroscopique de 42 profils échelonnés du sommet de la toposéquence au profil D (Annexe 1, Figure 1); (2) sur un examen de lames minces provenant d'une trentaine de ces profils; (3) sur l'analyse systématique en diffraction des rayons X des matériaux ordonnés le long des profils A à H (Annexe 1, Figure 1) considérés comme profils de référence (20 à 25 diffractogrammes par profil).

<u>A l'échelle de la couverture</u>, la gibbsite est la plus abondante à l'extrême amont de la toposéquence ("plateau", profils du type A) et est détectée de moins en moins fréquemment vers l'aval, au sein des profils échelonnés le long de la pente (profils du type B) (Annexe 1, Figure 1). Ce caractère de distribution corrobore les observations faites dans d'autres toposéquences (Delvigne, 1967; Moniz et Buol, 1982; Curi et Franzmeier, 1984).

<u>A l'échelle du profil</u>, la gibbsite apparaît dans une *zone intermédiaire* recoupant l'ensemble nodulaire et l'ensemble meuble. Ses limites supérieures et inférieures sont en effet légèrement décalées vers le haut des profils par rapport aux limites de l'ensemble nodulaire (Figure 1A).

<u>A l'échelle d'un ensemble</u>, la gibbsite est surtout concentrée au coeur de l'ensemble nodulaire et n'est observée qu'au sein des **matériaux rouges** (10R à 5R ; Munsell Color Chart,





**FIGURE 1**: [A] Représentation schématique du profil A. [B] Microscopie optique, lumière polarisée non analysée (LPNA). Nodule à gibbsite (gn) situé à la partie supérieure de l'ensemble nodulaire, isolé dans une matrice sans gibbsite, rouge et orientée (d) ; fc = cortex ferrugineux, cernant totalement le nodule ; v = vide. [C] Détail de B (rectangle), lumière polarisée analysée (LPA) ; noter les orientations (d) au sein de la matrice rouge externe et les cristaux de gibbsite (gi) au sein du nodule ; fc = cortex ferrugineux ; m = muscovite résiduelle. [D] Microscopie optique, LPNA. Matrice rouge à gibbsite (gm), englobant des nodules ferrugineux à gibbsite (1) ou non (2) ; s = matrice claire à gibbsite en taches millimétriques ; fc = cortex ferrugineux ; (ym) matrice jaune sans gibbsite; v = vides ; q = quartz fissurés.

1954). Elle est la plus abondante dans les matériaux non indurés, mais denses, emballant les nodules ferrugineux (Figure 1E) ou se présentant sous forme de *nodules non indurés*, irréguliers et subarrondis, de quelques millimètres à 2cm de diamètre (Figure 1C). Ces nodules se situent essentiellement à la partie supérieure de l'ensemble nodulaire ou au sein des matériaux plus jaunes et meubles de la base de l'ensemble meuble supérieur. La gibbsite est également *présente au sein de certains nodules ferrugineux* (Figure 1E). Elle est alors plus abondante au sein des nodules grossiers à caractères texturaux hérités de la roche, les plus poreux, que dans les nodules, plus petits, arrondis et plus indurés, présentant une texture de sol.

<u>A l'echelle de la lame mince</u>, la gibbsite est assez régulièrement répartie au sein des matériaux non indurés, particulièrement ceux formant une gangue quasi continue autour des nodules grossiers de l'ensemble nodulaire des profils du type A. Par contre, elle peut n'être présente qu'au sein d'un ou deux nodules ferrugineux. Sur la Figure 2 par exemple, qui est une vue partielle d'une lame mince où ont été recensés une dizaine de nodules ferrugineux, la gibbsite n'est observée, en abondance, qu'au sein d'un unique nodule à foliation héritée du gneiss. Notons que ce nodule n'est pas cerné par une matrice à gibbsite, et qu'il n'y a donc pas, à cette échelle, une stricte correspondance entre les distributions de gibbsite dans les matériaux indurés et non indurés.

Une analyse plus détaillée à l'échelle des matrices, révèle:

(1) que la gibbsite n'apparaît en cristaux isolés au sein des matrices que lorsque celles ci sont relativement peu ferrugineuses (matériaux non indurés ou microvolumes décolorés au sein des nodules ferrugineux ; cf. analyses totales en fer ; Annexe 6),

(2) que la gibbsite est au contraire abondante dans les vides (Figure 3),

(3) que des gradients de concentration en gibbsite correspondent à des gradients inverses de concentration en fer. De tels gradients se manifestent essentiellement vers le haut de la toposéquence, dans les profils où les matériaux non indurés à gibbsite sont proches de la surface topographique (profils du type A notamment) et, le long de la pente, dans les parties de l'ensemble nodulaire fortement pénétrées par des matériaux jaunes et meubles formant un réseau fissural d'échelle décimétrique et à orientation d'ensemble subverticale (profils du type C; Annexe 1). Des matrices plus claires (7.5R 6-7/8), diffuses et plus riches en gibbsite, apparaissent au sein des matériaux rouges (7.5R4/6). Un cortex ferrugineux diffus, où la gibbsite est rare, apparaît à leur périphérie, en bordure des vides ou au contact des matériaux jaunâtres, meubles et dépourvus de gibbsite (Figure 1D). Ces gradients de teinte et de concentration en gibbsite sont particulièrement marqués au niveau de quelques taches millimétriques subarrondies (Figure 1D, haut et gauche ; détail Figure 17) ou des nodules non indurés à gibbsite isolés dans les matériaux plus jaunes et meubles (Figure 1C).

Ces observations effectuées à l'échelle des matrices nous amèneront ultérieurement à examiner successivement: (1) les cristallisations de gibbsite apparaissant au sein des matrices, (2) les cristallisations de gibbsite associées aux vides, et (3) les variations en relation avec les gradients de concentration en fer.



FIGURE 2 : [A] Microscopie optique, LPNA. Nodules ferrugineux à caractères texturaux hérités du gneiss (1) ou à texture de sol (2) au sein de matrices non indurées ; v = vide. [B] Microscopie optique, idem A en LPA. Noter la forte anisotropie du nodule à caractères texturaux hérités du gneiss (1), liée aux cristaux de gibbsite, et aux quartz et muscovites résiduels, alors que les nodules à texture de sol sont isotropes.



FIGURE 3 : [A] Microscopie optique, LPA. Cristaux de gibbsite (gi) emplissant totalement un vide de dissolution d'un quartz (q) et un vide arrondi au sein d'une matrice rouge homogène à gibbsite (gm). [B] Idem A, MEB. [C] Cristaux de gibbsite (gi) tapissant les parois d'un vide fissural (v).

# 2. Caractères chimiques et minéralogiques

#### a. Analyses chimiques

Quelques analyses globales, réalisées sur poudres, montrent que les trois éléments principaux (silicium, aluminium et fer) sont accompagnées de traces de titane et de potassium (TiO<sub>2</sub> et K<sub>2</sub>O  $\leq$ 1%).

Ces résultats sont confirmés par les analyses quantitatives ponctuelles réalisées sur lames minces. Dans le diagramme triangulaire (Figure 4) on constate que les matrices non indurées (quartz et gibbsite non identifiés optiquement aux points d'impact du faisceau éléctronique) contiennent, à quelques exceptions près, toujours plus d'aluminium que de silicium. Les valeurs Al/Si les plus élevées correspondent aux taches claires. Les analyses pour lesquelles le rapport Al/Si~1 correspondent aux cortex ferrugineux. Les teneurs en fer sont inférieures à 8% dans les matrices claires. Elles fluctuent de 8 à 15% dans les matrices rouges homogènes, et de 15 à 50% dans les cortex ferrugineux.

Les matrices des nodules ferrugineux sont constituées d'un assemblage de kaolinite et d'oxy-hydroxydes de fer légèrement substitués en aluminium. Les teneurs en oxy-hydroxydes mesurées ponctuellement varient de 30 à 90% de fer (% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (cf. Annexe 6 pour plus de détails sur les oxy-hydroxydes de fer).

#### b. Analyses minéralogiques

L'analyse en DRX d'une vingtaine d'échantillons microprélevés montre que les principaux constituants des matériaux non indurés à gibbsite sont, avec la gibbsite, la kaolinite, l'hématite et le quartz, associés à de faibles quantités de goethite et de muscovite.

#### - La gibbsite

L'analyse en spectrométrie infra-rouge fait apparaître 4 bandes de vibrations des OH de la gibbsite à côté de celles de la kaolinite (Figure 5A-1): 2 bandes principales à 3526 et 3445/3456cm<sup>-1</sup> et un doublet d'intensité plus faible à 3375-3395cm<sup>-1</sup>. Les intensités absolues et relatives de ces bandes sont caractéristiques d'une gibbsite bien cristallisée (Frederickson, 1955; Kolesova et Ryskin, 1959; Fieldes *et al.*, 1972; Elderfield et Hem, 1973). On notera que les bandes sont mieux résolues que celles obtenues par ces auteurs, mais que les nombres d'onde déterminés sont légèrement différents.

Sur les spectres RPE des kaolinites un ensemble de résonances centrées à  $g_{eff}=4.2$  correspond à des substitutions en fer (cf. Annexe 3). Deux bandes de résonance ont une intensité maximum pour des champs magnétiques de 1330 et 1510G. L'analyse en RPE des échantillons les plus riches en gibbsite (tri d'après DRX) fait systématiquement apparaître un épaulement sur la première bande. Son maximum d'intensité correspond à un champ magnétique de 1280G (Figure 5C-1). L'analyse en RPE d'une gibbsite filonienne pure fait apparaître 2 bandes de résonances dont l'intensité maximum correspond à des champs de 1280 et 1510G (Figure 5C-2). On en déduit (1) que la gibbsite des matériaux examinés est légèrement ferrifère, et (2) que le fer substitué à l'aluminium peut se situer en 2 sites dont l'un est identique au site de substitution dans la kaolinite qui donne lieu au signal isotrope centré à  $g_{eff}=4.2$  (Annexe 3).



**FIGURE 4** : Représentation dans un diagramme triangulaire Al-Si-Fe<sup>3+</sup> des résultats des analyses quantitatives ponctuelles de diverses matrices à gibbsite, ainsi que des cortex et nodules ferrugineux.



FIGURE 5 : [A] Spectres infra-rouge, dans la région 3300-3800 cm<sup>-1</sup>, d'un matériau non induré à gibbsite prélevé au sein de l'ensemble nodulaire du profil A. (1) échantillon brut ; (2) échantillon chauffé à 390°C. [B] Diagramme de diffraction des rayons X du même matériau à gibbsite, après application du traitement Kampf-Schwertmann. [C] Spectres RPE, dans la région 1100-1700G (g=4), (1) du même matériau à gibbsite que A, (2) d'une gibbsite naturelle (filonienne) de référence.

#### - La kaolinite

Le degré d'ordre-désordre de la kaolinite des nodules ferrugineux a été déterminé par Boudeulle et Muller (Annexe 2), à la fois en DRX et en spectrométrie IR.

En ce qui concerne les matériaux non indurés, plus riches en gibbsite, les bandes de vibration des OH situées à 3669cm<sup>-1</sup> et 3649cm<sup>-1</sup> sont mal résolues en présence de gibbsite (Figure 5A-1). Il a donc été nécessaire de préchauffer les échantillons à une température voisine de 390°, à laquelle la gibbsite est totalement déshydroxylée alors que la kaolinite reste intacte (Figure 5A-2). 10 échantillons provenant de profils de l'amont de la toposéquence (profils du type A) ont été soumis à ce traitement. Les résultats obtenus montrent que les kaolinites des matériaux non indurés à gibbsite sont désordonnées et que les indices de désordre [(DI)<sub>RX</sub> et (DI)<sub>IR</sub>] sont du même ordre de grandeur que ceux des kaolinites des autres matériaux non indurés et rouges, c'est-à-dire intermédiaires entre ceux des kaolinites des matrices meubles et jaunes (Boudeulle et Muller, 1987; Annexe 2, Figures 4 et 8).

Les analyses en RPE montrent d'autre part que ces kaolinites sont également substituées en fer. Leur degré de substitution est aussi intermédiaire entre celui des kaolinites des nodules grossiers et celui des autres matrices meubles [(S)I≈70-80ua ; (S)II≈500ua] (Annexe 3, Figure 5).

.

#### - Les oxy-hydroxydes de fer

Les nodules ferrugineux sont essentiellement hématitiques (Annexe 6). Certains sont cernés de cortex goethitiques ou présentent des revêtements zonés également goethitiques associés à leur porosité. La gibbsite n'a cependant été observée qu'au sein des matrices hématitiques (observations différentes de Fritsch, 1984).

En ce qui concerne les matériaux non indurés, un traitement de dissolution de la kaolinite et de la gibbsite (Kampf et Schwertmann, 1982) a été appliqué à 6 échantillons afin d'apprécier les quantités relatives d'hématite et de goethite dans ces matériaux peu ferrugineux. L'analyse en DRX des oxy-hydroxydes résiduels révèlent que le fer est, comme dans les nodules ferrugineux, essentiellement sous forme d'hématite (Figure 5B).

#### 3. En résumé

(1) Les matériaux à gibbsite sont surtout localisés à l'amont de la toposéquence (profils du type A). La gibbsite est essentiellement concentrée dans des matériaux non indurés et rouges emballant les nodules ferrugineux. Ces matériaux non indurés peuvent se présenter eux-mêmes sous forme de nodules non indurés à gibbsite au sein des autres matériaux meubles ne contenant pas de gibbsite. La gibbsite est également présente, mais en plus faible quantité, dans les nodules ferrugineux. Elle est alors plus abondante dans les nodules à caractères texturaux hérités de la roche, les plus poreux, que dans les nodules à texture de sol.

(2) La gibbsite est surtout associée aux vides. Elle constitue une phase minéralogique majeure avec la kaolinite et l'hématite. Elle est, comme la kaolinite, ferrifère.

(3) Les matériaux les plus alumineux (gibbsite la plus abondante) sont en même temps les moins riches en fer.

# **II. LES CRISTALLISATIONS DE GIBBSITE AU SEIN DES MATRICES**

Qu'ils soient ferrugineux ou non, les matériaux à gibbsite apparaissent, en microscopie optique, trés denses et pratiquement *isotropes* (Figures 3A et 3C). Cette isotropie peut être liée à la forte concentration en oxy-hydroxydes de fer dans les nodules ferrugineux (Annexe 1). Elle témoigne incontestablement de la quasi absence de domaines orientés dans les matrices non indurées. Ces matrices se distinguent donc nettement des autres matrices rouges voisines qui, au sein de l'ensemble nodulaire, présentent souvent une forte anisotropie (Figure 1D et Annexe 1). Une anisotropie locale est liée, exception faite des cristaux de gibbsite, à la présence de quelques cristallites isolés de kaolinite et de muscovite, de quelques dizaines de microns de longueur, et à de rares domaines orientés, micrométriques et jaunâtres, associés à des vides.

Au MEB la texture des <u>matrices non indurées</u> apparaît essentiellement granuleuse (Figure 6A). Les granules ont un diamètre variant de 0,2 à 1 $\mu$ m. Les plus petits sont arrondis. Les plus gros, mamelonnés, paraissent être des agrégats des précédents. Certains présentent des faces légèrement planes, voire des arêtes (Figure 6A, flèches).

Au sein de ces matrices, des cristallites de kaolinite sont reconnus par leur texture lamellaire (Figure 6C). On constate d'autre part une transition progressive entre la texture lamellaire et la texture granuleuse, et une transition également progressive entre l'assemblage de granules et un assemblage de grains plus gros (1-5 $\mu$ m de diamètre), dont certains présentent des arêtes marquées et des faces cristallines plus ou moins planes et rugueuses (flèches).

Les analyses semi-quantitatives ponctuelles confirment qu'à la texture lamellaire correspond une composition chimique de kaolinite (associée à de faibles quantités de fer) (Figure 6D), alors qu'à la texture granuleuse correspond une composition chimique plus alumineuse (et des quantités équivalentes de fer) (Figure 6B).

Au sein du même échantillon (Figure 7A) de petits cristaux, de 1 $\mu$ m de diamètre environ, sont différenciés au niveau d'un autre microsite. Les arêtes sont anguleuses mais les faces cristallines sont rugueuses. Sur la Figure 7A on observe en outre, et localement, une transition progressive entre la masse granuleuse et certains de ces cristaux (flèches). Les analyses qualitatives ponctuelles montrent qu'au développement de ces cristaux correspond un net appauvrissement en silice (Figure 7B)

En augmentant encore de taille (2 à 5 $\mu$ m), les cristaux acquièrent un habitus (au sens de Schneer, 1981) prismatique, caractéristique des cristaux de gibbsite, et des faces cristallines planes et lisses (Figure 7C). Une transition progressive est cependant toujours notée entre ces cristaux et la matrice granuleuse. Une analyse qualitative de ces cristaux montre d'autre part que le silicium ne disparaît pas totalement et que de faibles quantités de fer subsistent toujours (Figure 7D). Au développement progressif de ces cristaux correspond un accroissement local de la porosité, une porosité intercristalline de 0,5 à 1 $\mu$ m de diamètre se substituant à la porosité intergranulaire (de 0,2  $\mu$ m de diamètre en moyenne).

Les cristallisations de gibbsite isolées au sein des <u>matrices indurées</u> sont par contre rares. Quelques monocristaux ont été observés au MEB uniquement dans des microsites peu ferrugineux (analyses qualitatives ponctuelles) au sein de nodules à caractères texturaux hérités de la roche. Si la gibbsite cristallise alors dans des microfissures ou dans les espaces inter-cristallins, elle épouse étroitement les contours de ces vides (Figure 8A) ou les moule totalement en incluant parfois des cristallites de kaolinite (Figure 8B). Mais les monocristaux de gibbsite ne présentent (apparemment) jamais de relations avec les cristallites de kaolinite.



FIGURE 6 : [A] MEB. Texture granuleuse d'une matrice rouge homogène à gibbsite. Quelques granules présentent des faces plus planes et des arêtes anguleuses (flèches). [B] Diagramme d'analyse semi-quantitative ponctuelle de la matrice granuleuse. [C] MEB. Passage progressif de la texture lamellaire d'une kaolinite (k) à la texture granuleuse à grains subarrondis (gr) et à l'assemblage de grains présentant des faces planes et des arêtes marquées (flèches). [D] Diagramme d'analyse semi-quantitative ponctuelle de la kaolinite.



FIGURE 7 : [A] MEB. Petits cristaux de  $1\mu m$  de diamètre développés au sein de la matrice granuleuse ; noter leurs faces rugueuses et la transition progressive entre certains cristaux et la matrice granuleuse (flèches). [B] Diagramme d'analyse semi-quantitative ponctuelle des cristaux de E. [C] MEB. Cristaux prismatiques de gibbsite. Noter les surcroissances à partir des arêtes et sur les faces basales (flèches). [D] Diagramme d'analyse semi-quantitative ponctuelle des cristaux de C.



FIGURE 8 : [A]MEB. Monocristal de gibbsite (gi) épousant les contours d'un vide fissural ; fm = matrice ferrugineuse. [B] MEB. Monocristal de gibbsite emplissant totalement un vide cernant un cristallite de kaolinite ; noter la limite tranchée entre la gibbsite et la kaolinite.

Il faut cependant signaler que les nodules ferrugineux à gibbsite étant relativement peu nombreux et n'étant pas différenciés macroscopiquement de ceux qui n'en contiennent pas à la différence des matériaux non indurés à gibbsite par rapport aux autres matériaux non indurés - les données concernant la gibbsite au sein des nodules ferrugineux ont été recueillies au hasard des recherches plus systématiques concernant les autres phases minérales ubiquistes de ces nodules. Il en résulte que certaines données, relatives notamment aux relations de la gibbsite avec les autres phases minérales ont pu échapper à nos observations.

#### En résumé:

(1) Des cristaux isolés de gibbsite n'apparaissent qu'au sein des matrices non indurées, pratiquement isotropes en microscopie optique et présentant une texture microgranuleuse au MEB.

(2) Des transitions progressives sont observées localement entre des cristallites de kaolinite de plusieurs microns de dimension et l'assemblage granuleux, puis entre cet assemblage et des petits cristaux de gibbsite ( $<2\mu$ m).

(3) L'habitus des cristaux de gibbsite se modifie au fur et à mesure que leur taille augmente. Plusieurs stades intermédiaires sont observés entre le grain de diamètre inférieur au micron et ne présentant que quelques faces cristallines rugueuses et arêtes anguleuses, et les monocristaux de 5 à 20µm à habitus prismatique massif et à faces cristallines planes et lisses.

(4) Au développement progressif des cristaux de gibbsite correspond l'apparition, et le développement également progressif, d'une porosité intercristalline qui se substitue à la porosité plus faible de l'assemblage granuleux.

# **III. LES CRISTALLISATIONS DE GIBBSITE ASSOCIEES A DES VIDES**

Les cristaux de gibbsite tapissent les parois, ou emplissent totalement, des vides associés à des reliques parentales (muscovites et quartz) et des vides fissuraux et vésiculaires.

# 1. Les cristallisations de gibbsite associées aux muscovites résiduelles

D'abondants cristaux de gibbsite sont observés au sein et à la périphérie des cristallites résiduels de muscovite, reconnus en microscopie optique par leurs teintes de polarisation (Figure 9A).

Des analyses au MEB montrent que la grande majorité des cristaux situés dans les espaces interlamellaires n'ont pas de relation avec les lamelles de ce minéral résiduel. La gibbsite se présente soit sous forme de plaquettes continues intercalées entre les lamelles du mica (Figure 9B), soit en cristaux isolés, automorphes et plus ou moins prismatiques, ou xénomorphes à habitus plus complexe lorsqu'ils contournent et enserrent les lamelles de micas (Figure 9C).

Les cristaux de gibbsite situés à la périphérie des cristallites de muscovite apparaissent par contre, et en majorité, *en relation avec la matrice granuleuse*. La croissance, suivant l'axe c, des cristaux bordant les plans [001] du mica s'est alors effectuée orthogonalement à ces plans (Figures 9D et 9E). La croissance, suivant ce même axe, des cristaux situés aux



FIGURE 9 : [A] Microscopie optique, LPA. Cristaux de gibbsite (gi) entre les lamelles d'un cristallite résiduel de muscovite (m) isolé au sein de la matrice à gibbsite (gm), rouge et isotrope. [B] MEB. Plaquette continue de gibbsite (gi) entre des lamelles de muscovite (m). [C] MEB. Cristaux de<sup>3</sup>gibbsite, automorphes et prismatiques (1) entre les lamelles d'une muscovite (m), ou xénomorphe (2) enveloppant ces lamelles. [D] MEB. Vue d'ensemble et en coupe ; cristaux de gibbsite entre les lamelles et à la périphérie d'un cristallite de muscovite. [E] MEB ; détail de D. Cristaux de gibbsite (gi) développés, suivant c, orthogonalement aux plans [001] du mica (m) et liés par leur base à la matrice granuleuse (gr). [F] MEB. Autre détail de D. Cristal de gibbsite (gi) à une extrémité du cristallite de mica (m) ; il est également lié à la matrice granuleuse (gr) mais son développement suivant l'axe c est parallèle aux plans [001] du mica.



**FIGURE 10**: Petit cristal de gibbsite et amas glomérulaires en relation avec des lamelles de muscovite. [A] MEB. Vue d'ensemble. [B] MEB ; vue de détail (rectangle). gi = cristal prismatique de gibbsite ; a = amas glomérulaire; m1 = lamelle compacte de muscovite ; m2 = lamelle à aspect floconneux. [C] Diagramme d'analyse qualitative ponctuelle de m2. [D] Diagramme d'analyse qualitative ponctuelle du petit cristal.

extrémités des cristallites de mica s'est au contraire effectuée parallèlement aux plans [001] du mica (Figures 9D et 9F).

Trés rares semblent les cristaux de gibbsite en relation d'orientation avec la muscovite. La Figure 10 présente l'unique cas observé. La Figure 10A est une vue d'ensemble montrant un cristal prismatique de  $0.8\mu$ m de haut, dont l'axe c est orienté perpendiculairement à une lamelle de mica, voisinant avec des amas glomérulaires dépourvus de formes cristallines. Sur une vue de détail (Figure 10B) on observe une relative continuité entre les lamelles du mica et le cristal ou l'amas voisin. On note en outre (1) que les lamelles de mica présentent à ce niveau un aspect floconneux, alors qu'elles sont compactes et parfaitement planes aux extrémités du cristallite, et (2) que le cristal ne présente une forme cristalline nette qu'à son extrémité libre. Les analyses qualitatives réalisées au niveau des lamelles mettent en évidence la nature alumino silicatée du produit floconneux et la présence de potassium et de fer (Figure 10C). D'autres analyses montrent que le cristal ou les amas sont essentiellement composés d'aluminium (sinon totalement, compte tenu de leurs dimensions, et eu égard au diamètre du faisceau électronique) (Figure 10D).

#### 2. Les cristallisations de gibbsite associées aux vides de dissolution des quartz

Comme dans tous les matériaux des profils latéritiques analysés, les quartz présentent de nombreuses figures de dissolution, sont fissurés et sont cernés d'un vide de dissolution. Ces vides sont le siège d'abondantes cristallisations de gibbsite (Figure 3A). Les cristaux prismatiques tapissant les parois qui bordent la matrice granuleuse se développent alors fréquemment plus ou moins orthogonalement à ces parois (Figure 11A).

Une vue de détail (Figure 11B) met en évidence une relation entre ces cristaux et la matrice granuleuse. Cette figure montre en outre que certains cristaux de grande dimension sont en contact avec le quartz et tendent même à envelopper ce minéral résiduel.

Il ressort des nombreuses analyses effectuées en microscopie optique que la gibbsite des nodules ferrugineux à caractères texturaux hérités de la roche est essentiellement concentrée dans les vides de dissolution des quartz (Figure 11C). Une vue de détail (Figure 11D) montre que la gibbsite peut alors former un véritable *cortex alumineux* autour et en contact avec ces quartz. Des analyses quantitatives ponctuelles réalisées sur des limites quartz-gibbsite confirment ce diagnostic: seuls l'aluminium et la silice apparaissent sur les spectres d'analyse.

Les observations effectuées au MEB précisent que ce cortex peut être effectivement quasi continu et présenter alors fréquemment un habitus fibro-radié (Figure 11E), ou résulter de l'assemblage de monocristaux xénomorphes (Figure 11F). Mais dans tous les cas examinés, aucune relation (continuité) n'a été établie entre la gibbsite et la matrice nodulaire argilo-ferrugineuse.

Des cristaux automorphes, isolés et à habitus prismatique, sont surtout observés au sein du système fissural transminéral. La figure 12A est un exemple montrant, au sein d'une matrice non indurée, l'accolement parfait entre un cristal de gibbsite isolé (non relié à la matrice granuleuse) et un quartz fissuré. Les faces cristallines de ces deux minéraux apparaissent parfaitement lisses et propres, c'est-à-dire non recouvertes de matière pouvant être issue soit de transferts, soit d'une dissolution *in-situ* de l'une ou l'autre de ces phases cristallines. Dans les nodules ferrugineux les fissures transminérales sont fréquemment soulignées par un cloisonnement ferrugineux souvent dédoublé (cf. paragénèses à oxyhydroxydes de fer ; Annexe 6). Les cristaux de gibbsite se situent alors aussi bien entre ces



FIGURE 11 : [A] MEB. Cristaux prismatiques de gibbsite développés orthogonalement aux parois d'un vide périphérique issu de la dissolution d'un quartz (q). [B] MEB. Détail ; cristaux de gibbsite (gi) liés par leur base à la matrice granuleuse (gr) et enveloppant le quartz (q). [C] Microscopie optique, LPA ; nodule à caractères texturaux hérités du gneiss. Abondants cristaux de gibbsite (gi) dans les vides de dissolution des quartz (q) ; fm = matrice ferrugineuse. [D] Microscopie optique, LPA. Idem, détail. La gibbsite (gi) forme un cortex quasi continu autour et au contact du quartz (q) ; fm = matrice ferrugineuse. [E] MEB. Cortex continu de gibbsite (gi), à habitus fibro-radié, à la périphérie d'un quartz (q) présentant de nettes figures de dissolution ; noter la discontinuité entre la gibbsite et la matrice ferrugineuse (fm). [F] MEB. Assemblage de cristaux xénomorphes de gibbsite tapissant le logement d'un quartz.





FIGURE 12 : [A] MEB. Cristal de gibbsite (gi) isolé au sein d'une fissure du quartz (q). Noter l'accolement parfait entre la gibbsite et le quartz, ainsi que les faces propres et lisses des deux cristaux. [B] MEB. Cristaux automorphes prismatiques de gibbsite (gi) dans le système fissural d'un quartz (q) ; fs = cloisons ferrugineuses. [C] MEB. Détail de E (rectangle) ; monocristal de gibbsite (gi) entre et au contact du quartz (q) et d'une cloison ferrugineuse (fs).
cloisons et le quartz (Figure 12B et 12C) qu'entre les deux cloisons ferrugineuses (Figure 12B).

## 3. Les cristallisations de gibbsite associées à des vides fissuraux

Ces vides fissuraux, isolés ou anastamosés, sont essentiellement observés au sein des matrices non indurées. Certaines grandes fissures peuvent recouper des nodules à caractères texturaux hérités du gneiss. Elles sont alors le plus souvent parallèles à la foliation et longent des lits micacés ou quartzeux. La gibbsite est alors concentrée dans des vides associés aux muscovites et aux quartz.

Ces vides fissuraux peuvent être de forme quelconque (Figure 3C). Mais en microscopie optique et en lumière polarisée on distingue souvent des volumes micrométriques isotropes, subarrondis, et cernés de vides emplis de gibbsite (Figure 13A). Au MEB on observe un réseau ramifié, aux formes concaves, délimitant des volumes subarrondis, de 50 à 100 $\mu$ m de diamètre (Figure 13B). Au développement de ce réseau correspond un élargissement (20-50 $\mu$ m de largeur) et une anastomose des vides (Figure 13C). Une vue de détail (Figure 13D) montre que le coeur des volumes micrométriques cernés par ces vides présente une texture granuleuse et que les parois des vides sont tapissées de monocristaux de gibbsite. Des figures semblables sont fréquemment notées sur les parois de vides fissuraux de plus grande dimension (mm). Ces parois sont mamelonnées (Figure 13E), la gibbsite étant concentrée dans les creux (Figure 28A).

Une analyse détaillée et en coupe des parois de ces vides fissuraux, tapissées de monocristaux de gibbsite de grande dimension (10 à 50µm), a été effectuée au niveau de plusieurs microsites. Cette analyse a fait apparaître: (1) que de très nombreux cristaux prismatiques se sont développés, suivant l'axe c, plus ou moins orthogonalement aux parois des vides, et (2) que ces monocristaux étaient liés par leur base à la matrice granuleuse (Figures 14A et 14B). Des analyses semi-quantitatives ponctuelles effectuées le long d'un transect recoupant la transition matrice granuleuse - monocristal de gibbsite confirment que les teneurs en silice et en fer diminuent de la matrice granuleuse vers le vide (Figure 14C).

Une telle relation n'est par contre pas observée pour les cristaux situés au coeur du vide lorsque celui ci est entièrement empli de monocristaux de gibbsite (Figure 14A).

## 4. Les cristallisations de gibbsite associées aux vides vésiculaires

En microscopie optique comme au MEB on constate que la porosité des nodules ferrugineux à texture de sol est essentiellement constituée de vésicules aux contours émoussés ou de vides de dissolution des quartz (Muller et Bocquier, 1986 ; Annexe 8, Figure 2), les premiers pouvant d'ailleurs résulter d'une dissolution totale de ces quartz (cf. paragénèses à oxy-hydroxydes de fer ; Annexe 6). Au sein de ces nodules, la gibbsite n'a été observée qu'associée à ces porosités. Elle est par ailleurs nettement moins abondante que dans les matériaux non indurés ou les nodules à caractères texturaux hérités de la roche.

La Figure 15A est une vue partielle de la paroi d'un vide vésiculaire de dimension millimétrique montrant à la fois la paroi ferrugineuse et des cristaux de gibbsite enchevêtrés au fond d'un creux. Une vue plus détaillée du bord de ce creux (Figure 15B) montre: (1) que la paroi ferrugineuse est constituée de grains subarrondis de 1 à 2  $\mu$ m de diamètre, parfois regroupés en agrégats de plus grandes dimensions, et (2) que les cristaux de gibbsite sont



FIGURE 13 : [A] Microscopie optique, LPA. Vides fissuraux courbes emplis de gibbsite (gi) isolant des volumes subarrondis de matrice à gibbsite (gm), rouge et isotrope. [B] Idem au MEB. Fissures aux formes concaves, aux parois tapissées de gibbsite (gi), délimitant partiellement des volumes subarrondis de matrice rouge à texture granuleuse (gr). [C] MEB. Vides fissuraux plus larges, anastamosés, cernant totalement un microvolume de matrice rouge granuleuse. [D] MEB. Détail de C (rectangle); Abondants cristaux de gibbsite (gi) sur les parois des vides et texture granuleuse (gr) du microvolume de matrice rouge. [E] MEB. Paroi mamelonnée d'une fissure millimétrique; la gibbsite est concentrée dans les creux (cf. détail Figure 28A).



tail de 3P (reattangle). Manageristere en sine etit et til til

FIGURE 14 : [A]MEB, détail de 3B (rectangle). Monocristaux prismatiques de gibbsite emplissant totalement un vide fissural . [B] MEB. Détail de A (rectangle). Cristal prismatique de bordure de fissure, orthogonal à la paroi et lié à la matrice granuleuse ; 1 à 4 = Positionnement des points d'analyse. [C] Diagrammes d'analyses semi-quantitatives ponctuelles aux points 1, 2, 3 et 4 de B.

- 26 -

В



FIGURE 15 : [A] MEB. Vue partielle de la paroi d'une cavité vésiculaire au sein d'un nodule ferrugineux à texture de sol ; gr = matrice ferrugineuse granuleuse, gi =enchevêtrement de cristaux de gibbsite au fond d'un creux. [B] MEB. Détail de la transition matrice granuleuse (gr) - assemblage de cristaux de gibbsite (gi) ; noter l'habitus imparfait des cristaux de gibbsite. [C] Diagramme d'analyse semi-quantitative ponctuelle de la paroi ferrugineuse granuleuse (haut de la Figure B). [D] Diagramme d'analyse semiquantitative ponctuelle de l'assemblage de cristaux de gibbsite (bas de la Figure B). [E] MEB. Détail de la relation entre un cristal de gibbsite (gi), dont les faces paraissent microfissurées, et l'assemblage granuleux (gr) constituant la matrice ferrigineuse. imparfaits et présentent notamment des faces irrégulières, mamelonnées, localement granuleuses, parfois microfissurées. Des distributions similaires de cristaux de gibbsite par rapport aux matrices ferrugineuses granuleuses ont été observées par Fritsch (1984, p.88). Des analyses semi-quantitatives ponctuelles confirment que l'assemblage granuleux est essentiellement ferrugineux (Figure 15C) et que les cristaux irréguliers sont essentiellement alumineux mais que du fer en quantité appréciable est toujours associé à ces cristaux (Figure 15D).

Les monocristaux de gibbsite observés sont le plus généralement en relation avec un assemblage poly-granulaire (Figure 15E), comme cela a été noté fréquemment (cf. précédemment) à propos de la gibbsite tapissant les parois des autres vides. Une analyse à trés fort grandissement de la transition entre l'assemblage de grains ferrugineux et celui de cristaux de gibbsite (Figure 16A) fait apparaître cependant que des grains isolés peuvent présenter quelques faces planes et des arêtes anguleuses à proximité de la zone d'accumulation de gibbsite ; certains de ces grains acquièrent même un habitus de monocristal de gibbsite (flèches). Les spectres d'analyse qualitative ponctuelle de ces grains font effectivement apparaître que l'aluminium est l'élément dominant (Figures 16B et 16C).

D'autres observations de parois de cavités vésiculaires confirment que, quelle que soit leur taille, les cristaux tapissant ces parois présentent toujours des faces cristallines irrégulières. Ce caractère différencie donc ces monocristaux de ceux tapissant les parois des vides fissuraux situés au sein des matériaux non indurés et dont les faces sont apparues fréquemment planes et lisses.

#### 5. En résumé

(1) Les cristallisations de gibbsite sont surtout associées à des vides : vides interlamellaires et périphériques des muscovites résiduelles, vides de dissolution des quartz, vides fissuraux des matrices non indurées et vides vésiculaires des nodules à texture de sol.

(2) Ces vides peuvent être partiellement ou totalement emplis de cristaux automorphes ou xénomorphes de gibbsite ne présentant aucune relation apparente avec les autres phases minérales. Mais une transition progressive est très fréquemment observée entre les cristaux tapissant les parois de ces vides et les matrices granuleuses, alumino-silicatées des matériaux non indurés ou ferrugineuses des nodules. Les cristaux de gibbsite situés au sein des nodules à caractères texturaux hérités du gneiss semblent cependant faire exception à cette règle.

(3) Rares sont par contre les relations d'orientation entre des cristaux de gibbsite et les micas résiduels.

(4) La majorité des cristaux de gibbsite développés dans ces vides présentent des faces planes et lisses, y compris les cristaux situés au sein des vides de dissolution des quartz et accolés aux grains de ce minéral résiduel. Une exception concerne les cristaux situés dans les vides vésiculaires dont les faces cristallines sont plus fréquemment irrégulières.



FIGURE 16 : [A] MEB, Vue partielle de la paroi d'une cavité vésiculaire au sein d'un nodule ferrugineux à texture de sol, détail de la Figure 15B (rectangle). Noter que des grains isolés bordant la matrice granuleuse présentent des faces planes et des arrêtes anguleuses (flèches) ; 1 et 2 = positionnement de microanalyses.[B] Diagramme d'analyse semi-quantitative ponctuelle au site 1 de la Figure A [C] Diagramme d'analyse semiquantitative ponctuelle au site 2 de la Figure A.

,

,

# IV. VARIATIONS ORDONNEES DE L'HABITUS DES CRISTAUX DE GIBBSITE AU SEIN DES MATRICES

L'analyse de la distribution de la gibbsite a conduit à distinguer, particulièrement dans les profils du type A, des matrices claires au sein des matériaux non indurés (cf. § I.1). Ces matrices apparaissent sous forme de taches millimétriques et subarrondies et sont cernées d'un cortex ferrugineux (Figure 17A). Une observation en lumière polarisée (Figure 17B) met en évidence deux traits majeurs de ces matrices : (1) l'extrême abondance de la gibbsite au sein de la matrice claire, par rapport au développement de cette phase minérale dans les matrices rouges, et (2) un fort contraste entre la matrice claire et le cortex ferrugineux rouge trés sombre qui la cerne.

Nous analyserons d'abord la transition matrice claire - cortex ferrugineux puis nous examinerons plus en détail les variations de l'habitus des cristaux de gibbsite situés au sein des vides en fonction de leur distribution à l'échelle des matrices.

#### **1.** La transition matrice claire - cortex ferrugineux

Une analyse détaillée du cortex (Figure 17C) montre que ce dernier présente une limite franche avec la matrice jaune (dépourvue de gibbsite), qui le borde extérieurement. La transition entre ce cortex et la matrice interne et claire à gibbsite correspond au contraire à un gradient progressif de teinte. On remarque en outre qu'un quartz inclus dans ce cortex n'apparaît pas recouvert d'oxy-hydroxydes de fer à son contact avec la matrice jaune alors que le cortex ferrugineux est continu tout au long de la matrice à gibbsite. Par ailleurs, si la gibbsite est trés abondante dans la matrice claire, elle apparaît rare au sein du cortex ferrugineux.

Des micro-analyses quantitatives ponctuelles réalisées le long d'un transect XY (localisé Figure 17B) confirme ces observations. Les teneurs en fer (exprimées en % de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) décroissent progressivement de 50% à la bordure externe du cortex à moins de 10% au sein de la matrice claire (Figure 18). Parallèlement, le rapport Si/Al, sensiblement égal à 1 au niveau du cortex, diminue progressivement vers le coeur de la matrice claire, l'aluminium devenant rapidement excédentaire sur le silicium (par rapport à une composition de kaolinite).

Comme dans les matrices rouges, la gibbsite des matrices claires se présente en cristaux isolés dans la masse ou associés à des vides (fissures, vides de dissolution des quartz, vides interlamellaires des muscovites). Ils peuvent également présenter ou non des relations avec la matrice alumino-silicatée granuleuse. Ces cristaux, et tout particulièrement ceux situés dans les vides fissuraux, peuvent cependant se distinguer de ceux examinés précédemment par leur habitus ; et des différences peuvent apparaître en fonction de l'éloignement des vides par rapport au cortex (ou aux matrices trés meubles et trés poreuses qui le bordent extérieurement). On distinguera donc les cristaux situés au coeur des matrices claires de ceux situés en bordure interne du cortex ferrugineux. Les illustrations présentées concerneront des microsites localisés au sein d'un même échantillon qui, microprélevé, se présente sous la forme d'un nodule subarrondi de 3mm de diamètre (Figure 17D).

## 2. Les cristallisations de gibbsite au coeur des matrices claires

Au coeur des matrices claires la majorité des monocristaux de gibbsite présentent un *habitus hexagonal prismatique parfait* (Figure 19A). L'habitus en plaquettes hexagonales est



**FIGURE 17**: [A] Microscopie optique, LPNA. Détail de la Figure 1E (rectangle); tache millimétrique, subarrondie, de matrice claire à gibbsite (s) au sein d'une matrice non indurée à gibbsite (gm) rouge et homogène; fc = cortex ferrugineux, ym = matrice jaune. [B] Microscopie optique, LPA, détail de A (rectangle). Noter l'abondance de la gibbsite, associée notamment à des vides fissuraux et des vides de dissolution des quartz (q); fc = cortex ferrugineux; XY = transect d'analyses quantitatives ponctuelles . [C] Micoscopie optique, LPNA. Détail du cortex ferrugineux (fc); noter qu'un quartz inclus dans ce cortex (qi) n'est pas recouvert d'oxy-hydroxydes de fer à son contact avec la matrice jaune (ym); q= autres quartz. [D] MEB. Vue d'ensemble d'un volume microprélevé de matrice claire bordée d'un cortex ferrugineux identique à B.

9<u>6</u>



FIGURE 18 : Diagramme d'analyses quantitatives ponctuelles réalisées le long du transect XY de la Figure 17B.



FIGURE 19 : [A] MEB. Monocristaux de gibbsite à habitus prismatique parfait, emplissant un vide fissural situé au coeur de la matrice claire. Noter la relative homogénéité de taille de ces cristaux. [B] MEB. Détail des faces basales de deux monocristaux de gibbsite ; l'un présente des couches de croissance incomplètes (1, flèches), l'autre une surcroissance centrée (2). [C] MEB. Autre détail de surcroissances centrées sur les faces basales . [D] MEB. Monocristal de gibbsite développé sur un quartz (q) ; croissance de type dislocation vis.



FIGURE 20 : [A] MEB. Détail de la face basale d'un monocristal prismatique de gibbsite ; surcroissances en gradins développées à partir des arêtes. [B] MEB. Types plus complexes de croissances à partir des arêtes associées à des surcroissances par germination bidimensionnelle. [C] MEB. Monocristal squelettique et creux de gibbsite ; noter le développement incomplet des faces latérales et basale. [D] MEB. Cristaux de gibbsite dans des vides fissuraux en bordure du cortex ferrugineux ; vue d'ensemble.

rare. Une relative homogénéité de taille est en outre constatée. Les faces structurales sont parfaitement planes, et rares sont les cristaux présentant des couches de croissance incomplètes, lesquelles couches sont uniquement situées à l'extrémité des prismes (Figure 19B).

Un second habitus, assez fréquent, est caractérisé par des surcroissances cristallines centrées sur les faces basales des prismes. Ces surcroissances sont plus ou moins développées suivant certains axes cristallins (Figures 19B et 19C).

Des défauts de croissance cristalline du type *dislocation vis* (Figure 19D) sont aussi observés localement.

## **3.** Les cristallisations de gibbsite situées à proximité du cortex ferrugineux

Plus les microsites de cristallisation de la gibbsite sont proches du cortex ferrugineux, plus variés et complexes sont les habitus des monocristaux de gibbsite et plus hétérogènes sont leurs tailles. Plusieurs types d'habitus sont alors observés.

Le cas le plus fréquent correspond à une croissance à partir des arêtes créant des gradins sur les faces basales des prismes (Figure 20A). Ces croissances peuvent présenter des formes plus complexes et être associées, sur les mêmes faces, à des surcroissances par germination bidimensionnelle (Figure 20B; mécanismes monogermes ou polygermes, Boistelle, 1982b).

A peine moins fréquente est l'apparition de *cristaux squelettiques*. Certains cristaux prismatiques sont creux et présentent des faces latérales incomplètement développées (Figure 20C). D'autres sont emplis d'un matériau finement granuleux (Figures 20D et 21A). Les faces latérales de ces cristaux peuvent former un manchon continu (Figure 21A), ou au contraire présenter des ouvertures (Figure 21C). Cette dernière figure montre également que le matériau finement granuleux situé au coeur du prisme est en continuité avec la matrice à texture granuleuse bordant le vide fissural. On vérifie par des analyses qualitatives ponctuelles que la composition de l'assemblage granuleux à l'extrémité d'un prisme (Figures 21A et 21B) ou à sa base (Figures 21C et 21D) est similaire à celle de la matrice granuleuse environnante (Figure 14C1).

Des dépôts granuleux apparaissent sur les faces de monocristaux de gibbsite situés dans le système fissural longeant le bord interne du cortex ferrugineux (Figure 22A). La plupart de ces cristaux présentent un habitus hexagonal prismatique, mais on note que leurs faces sont localement et partiellement recouvertes de granules de  $0,4\mu$ m de diamètre moyen, plus ou moins regroupés en amas (Figure 22B). Ces faces, aussi bien latérales que basales, sont d'autre part le siège de surcroissances cristallines par germination bidimensionnelles (mécanisme polygerme). La Figure 22C montre que de nombreux cristaux peuvent présenter ces caractéristiques et qu'au niveau d'un même microsite ces cristaux peuvent être associés à des cristaux squelettiques. Une photo de détail (Figure 22D) fait en outre clairement apparaître qu'une surcroissance cristalline peut avoir pour conséquence l'inclusion des granules au sein du monocristal de gibbsite.

Une analyse qualitative des amas granulaires montre qu'ils contiennent de la *silice* et du *fer* (Figure 22E). On ne peut bien entendu dire si l'aluminium dosé est en partie associé à ces deux éléments au sein des granules. Une répétition de ces analyses qualitatives au niveau de plusieurs monocristaux semblent cependant indiquer que pour un taux d'aluminium déterminé

A	ID:HEB 8887/2-HU4 EG&G GATEC Elchente Foundial SI FE Presetit= 2005 Dead Tine:102 Counts/Second: 2549 Full Serie: Sk Limera =-10 keu 10 Eu/CM
J)	B
	Si
<u>5μm</u>	Fe 1. 12 1. 14 14.23
C	IDINES 0007/4-NUP EGGG ORTLE ELEMENTS FOUNDIAL SI FE PRESETILT- 2005 DEAD TIRE:112 COUNTS/SECOND: 1343 FULL SCALE: 4K LINEAR 0-10 KGU 10 CH/CH
2 μm ,	Si

FIGURE 21 : [A] MEB. Détail de la Figure 20D (rectangle) ; cristaux squelettiques de gibbsite formant un manchon autour d'un coeur constitué d'une matrice granuleuse ; 1 = positionnement d'une microanalyse. [B] Diagramme d'analyse semi-quantitative de la matrice granuleuse (site 1 de A). [C] MEB. Autre vue de détail de la Figure 20D (rectangle); ouverture latérale sur un manchon de gibbsite et continuité entre la matrice granuleuse du coeur du prisme et celle bordant le vide ; 2 = positionnement d'une microanalyse. [D] Diagramme d'analyse semi-quantitative ponctuelle de la matrice granuleuse (site 2 de C).



FIGURE 22 : [A] MEB. Vue d'ensemble ; vide fissural (f), tapissé de gibbsite, longeant le bord interne d'un cortex ferrugineux (fc, en relief) ; ym = matrice jaune externe. [B] MEB. Détail d'un monocristal de gibbsite de la fissure de A ; noter la présence d'amas granuleux (1) et de surcroissances par germination bidimensionnelle (2). [C] MEB. Autre détail de la fissure de A ; nombreux cristaux identiques à B, associés à quelques cristaux squelettiques creux (sc). [D] MEB. Détail d'un cristal prismatique de C (rectangle) ; surcroissances par germination bidimensionnelle incluant des granules. [E] Diagramme d'analyse qualitative ponctuelle de l'amas granuleux 1 de B.

les quantités de silice et de fer dosées varient plus ou moins parallèlement. D'autres analyses ponctuelles attestent l'absence de silice et de fer sur les faces planes et lisses.

## 4. En résumé

(1) Des gradients de concentration en fer et en gibbsite sont observés à l'échelle de microsites, au sein des matériaux non indurés: des matrices claires, formant des microtaches peu ferrugineuses, où la gibbsite est très abondante, sont cernées d'un cortex ferrugineux et kaolinique au sein duquel la gibbsite est pratiquement absente.

(2) A ces gradients correspond une séquence radiale de taille et d'habitus des cristaux de gibbsite: (a) au coeur des matrices claires, des cristaux prismatiques de tailles voisines et des surcroissances centrées sur les faces apicales des prismes, (b) en bordure interne du cortex, des cristaux de taille plus hétérogène, souvent squelettiques, présentant des surcroissances à partir des arêtes.

(3) Certains des cristaux situés en bordure du cortex ferrugineux se distinguent également par la présence, sur leurs faces, de revêtements granuleux contenant du fer et de la silice. Ces granules peuvent être inclus dans les monocristaux de gibbsite à la suite de surcroissances.

# V. HABITUS ANOMAUX

Quelques cristaux de gibbsite ou des volumes micrométriques de forme générale prismatique présentent des caractères abérrants par rapport aux habitus précédents ou aux règles de la croissance cristalline.

En un seul site, des volumes aux faces rugueuses ont été observés. La figure 23A localise ces volumes au sein de la matrice granuleuse alumino-silicatée d'un matériau non induré, mais à proximité d'un vide fissural. Des vues de détail montrent des prismes à faces entièrement couvertes de grains de 0,2 à 0,4 $\mu$ m de diamètre (Figure 23B). Cette figure indique également qu'il y a continuité entre l'assemblage des grains recouvrant les prismes et un assemblage granuleux de même aspect bordant le vide. D'autres volumes rappellent par leur forme les cristaux creux emplis de microgranules précédemment décrits (Figure 23C) ; mais outre que le "manchon" périphérique de gibbsite apparaît également granuleux (ou microfissuré), on constate qu'il est affecté de cavités aux bords arrondis discordants sur les plans cristallins.

Des analyses semi-quantitatives ponctuelles indiquent une composition identique pour les surfaces grenues des prismes massifs et pour les assemblages granuleux emplissant les cristaux creux (Figure 23D). Cette composition est voisine de celle des assemblages granuleux analysés précédemment. Par contre l'assemblage granuleux situé en bordure du vide a une composition plus proche de celle d'une kaolinite associée à de faibles quantités de fer (Figure 23E).

Des irrégularités ont été également constatées sur les faces de quelques cristaux de gibbsite situés au sein d'un nodule prélevé à environ 80cm de profondeur dans le profil A.

Dans un cas (Figure 24A) on remarque une sorte de striation très localisée sur un cristal de  $50\mu m$ , automorphe, situé au coeur d'un vide fissural. Une vue à fort



FIGURE 23 : [A] MEB. Cristaux de gibbsite au sein de la matrice granuleuse et à proximité d'un vide fissural ; vue d'ensemble. [B] MEB. Détail de A (rectangle) ; volumes prismatiques à surface entièrement granuleuses ; 1 et 2 = positionnement de microanalyses. [C] MEB. Autre détail de A (rectangle) ; cristaux squelettiques emplis de microgranules et dont le "manchon" de gibbsite est affecté de cavités aux bords arrondis. [D] Diagramme d'analyse semi-quantitative ponctuelle au site 1 de B. [E] Diagramme d'analyse semi-quantitative ponctuelle au site 2 de E.



**FIGURE 24** : [A] MEB. Vue partielle d'un monocristal de gibbsite au sein d'un vide fissural. [B] MEB ; détail de A (rectangle). Excavations aux bords émoussés, tapissées de granules (1) et agrégat micrométrique à texture fibreuse (2). [C] MEB. Cavité semblant recouper les faces d'un autre monocristal de gibbsite (gi). [D] MEB ; détail de C (rectangle). Paroi granuleuse de la cavité. [E] Diagramme d'analyse qualitative ponctuelle de la paroi granuleuse de D.

3. 84

5.24

:- 1.92



FIGURE 25 : [A] MEB. Détail d'un assemblage de cristaux de gibbsite montrant une excavation à paroi granuleuse. [B] MEB. Détail de A (rectangle) ; noter que certains grains tapissant la paroi de l'excavation présentent des faces planes et des arêtes anguleuses (flèches).





**FIGURE 26**: [A] MEB. Excroissances allongées associées à des excavations affectant un monocristal de gibbsite. [B] MEB; détail de A (rectangle). Ces excroissances (2) paraissent en relation avec les granules (1) tapissant le fond des excavations. [C] Diagramme d'analyse qualitative ponctuelle de l'extrémité de l'excroissance (2) de B. grandissement (Figure 24B) fait apparaître des excavations aux bords émoussés et aux parois granuleuses ainsi que des agrégats micrométriques à texture fibreuse. Dans un autre cas (Figure 24C) une cavité de plus grande dimension paraît recouper les faces du monocristal. Ses parois sont également granuleuses (Figure 24D) alors que les faces cristallines restent planes et lisses. Une analyse qualitative de ces différentes parois granuleuses met en évidence la présence de faibles quantités de silice et de fer (Figure 24E).

Dans un vide vésiculaire situé au sein d'un nodule ferrugineux à texture de sol, une excavation aux parois également granuleuses affecte un assemblage polycristallin (Figure 25A). Les analyses qualitatives de ces parois mettent en évidence, comme précédemment, la présence de faibles quantités de fer et de silice. On remarquera cependant sur une vue à fort grandissement (Figure 25B) que certains grains présentent des facettes planes et des arêtes anguleuses, voire une face basale de forme hexagonale (flèche).

Enfin, des excavations similaires sont observées sur un autre monocristal (Figure 26A). Mais dans ce cas des excroissances de forme allongée sont observées. Elles paraissent en relation avec les granules tapissant les parois de ces excavations (Figure 26B). Des analyses qualitatives ponctuelles effectuées à l'extrémité de ces excroissances (orientées perpendiculairement au faisceau) montrent qu'elles sont constituées d'aluminium associé à de faibles quantités de silice et de fer (Figure 26C).

# VI. REVETEMENTS ARGILO-FERRUGINEUX ASSOCIES A DES VIDES

Des revêtements jaunâtres, continus ou non, peu épais (5 à  $10\mu m$ ), sont trés localement observés, en microscopie optique, en bordure de quelques fissures. Leur composition, déterminée par des analyses quantitatives ponctuelles, est celle d'une kaolinite associée à de faibles quantités d'oxy-hydroxydes de fer (5-7% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Au MEB, et à faible grandissement, ces revêtements peuvent former une sorte d'enduit sur les faces mamelonnées des vides fissuraux au sein des matrices non indurées (Figure 27A). Ils peuvent recouvrir des quartz (Figure 27B) ou des cristaux de gibbsite (Figure 27C) et se présenter sous forme de dépôts striés de 20 à  $30\mu$ m d'épaisseur dans quelques vides en forme de gouttière (Figure 27D). Une analyse à plus fort grandissement montre qu'ils sont constitués de fines plaquettes de 0,2 à 0,7 $\mu$ m de longueur empilées face contre face (Figure 27E). Une analyse semi-quantitative de ces revêtements (Figure 27F) confirme qu'il s'agit bien des revêtements essentiellement constitués de kaolinite observés en microscopie optique.

Il a été vu précédemment que les parois de certains vides pouvaient présenter un microrelief mamelonné (Figure 13E). La Figure 28A, qui est une vue détaillée de la paroi du vide de la Figure 13E, montre un revêtement kaolinique associé à un tel microrelief. Le revêtement paraît essentiellement localisé sur les parties convexes alors que la gibbsite des parties concaves apparaît peu recouverte. Une vue plus détaillée, et en coupe, (Figure 28B) précise que le revêtement est effectivement continu et le plus épais au niveau des parties convexes, où affleure surtout l'assemblage granuleux, alors qu'il est discontinu et trés mince au niveau des sites de cristallisation de la gibbsite.

Enfin, la Figure 28C montre que ces revêtements kaoliniques peuvent eux-mêmes être recouverts d'ultimes cristaux de gibbsite sans relation apparente avec eux.



**FIGURE 27**: [A] MEB. Revêtement continu (c) formant un enduit sur les parois mamelonnées d'un vide ; vue d'ensemble. [B] MEB ; détail. Revêtement continu (c) sur un quartz (q) situé en bordure du vide. [C] MEB ; autre détail; revêtement (c) des cristaux de gibbsite au niveau d'un creux. [D] MEB. Dépôt strié dans un vide en gouttière. [E] MEB. Détail en coupe du revêtement ; noter l'empilement face contre face des plaquettes. [F] Diagramme d'analyse semi-quantitative ponctuelle du revêtement.



FIGURE 28 : [A] MEB. Autre vue de détail de la figure 27A (rectangle) ; Le revêtement (c) est continu sur les faces mamelonnées du vide mais laisse apparaître les cristaux de gibbsite (gi) dans les creux ; gr = matrice granuleuse. [B] MEB. Idem à A, en coupe. [C] MEB. Ultimes cristaux de gibbsite sur le revêtement continu.



FIGURE 29 : [A] Microscopie optique, LPNA. Revêtements argilo-ferrugineux (c) autour de quartz (q) flottant dans leur cavité de dissolution ; v = vides. [B] Microscopie optique, LPA ; détail. Cristaux de gibbsite (gi) ultimes recouvrant les revêtements argilo-ferrugineux (c) ; q = quartz, v = vides.

· ·



FIGURE 30 : [A] Microscopie optique, LPA. Limite nette entre un nodule non induré à gibbsite (gm), bordée d'un cortex ferrugineux (fc), et une matrice rouge sans gibbsite à domaines orientés (d) ; f = fissure longeant le bord externe du cortex ferrugineux. [B] Microscopie optique, LPA. Limite tranchée entre une matrice non indurée à gibbsite (gm), presque isotrope, et une matrice rouge à domaines orientés abondants (om). [C] MEB. Idem B ; gi = cristaux de gibbsite au sein d'une matrice granuleuse, d = domaine orienté.

Dans les nodules ferrugineux, est observé localement un film jaunâtre, à extinction ondulante en lumière polarisée, revêtant les parois des cavités de dissolution des quartz et les grains de quartz eux mêmes (Figure 29A).

Des analyses quantitatives ponctuelles permettent de préciser que ces revêtements ont une composition identique aux revêtements argilo-ferrugineux localisés en bordure des vides des matrices non indurées. Trés localement et en microscopie optique on observe des monocristaux de gibbsite en position ultime sur ces revêtements (Figure 29B). Aucune observation du même type n'ayant été effectuée au MEB, on ne peut cependant préciser, comme pour les matériaux non indurés, si ces cristaux de gibbsite présentent ou non une relation avec les revêtements argilo-ferrugineux.

## VII. TRANSITION ENTRE LES MATRICES NON INDUREES A GIBBSITE ET LES AUTRES MATRICES MEUBLES

La limite entre les matrices à gibbsite et les matrices kaoliniques meubles, rouges à jaunes, est généralement nette. A l'amont de la toposéquence (profils du type A), un contact brutal entre les matrices à gibbsite et les matrices rouges est souligné par le cortex ferrugineux précédemment décrit. Lorsque le matériau non induré à gibbsite se présente sous forme de nodules isolés au sein des matériaux meubles kaoliniques, cette limite nette est en outre accentuée par une fissuration longeant la partie extérieure de ce cortex ferrugineux (Figure 30A).

Vers l'aval, lorsque les matrices à gibbsite, isotropes, sont en contact avec les matrices rouges et orientées, la transition est à peine moins nette, même en l'absence de cortex ferrugineux (Figure 30B). Une observation au MEB (Figure 30C) précise que la transition entre ces deux matrices peut s'effectuer sur moins de 5 $\mu$ m. Les limites ne sont réellement plus diffuses que pour quelques nodules rouge jaunâtres (2,5YR), à gibbsite peu abondante, isolés dans des matrices plus jaunes (5YR-7,5YR) au sein de l'ensemble meuble supérieur.

# VIII. ANALYSES AU M.E.T.

Des observations au MET ont été réalisées essentiellement sur des suspensions, dans l'éthanol, de poudres obtenues par broyage d'échantillons microprélevés et déjà caractérisés par d'autres techniques (MEB, DRX, IR,..).

A l'étude en microscopie électronique en transmission conventionnelle s'est ajoutée une série de caractérisations en microscopie à transmission-balayage couplée à l'analyse RX en dispersion d'énergie (EDS), permettant une analyse qualitative ponctuelle des particules ou globale d'un ensemble.

## 1. Caractères morphologiques et chimiques

#### a. Analyses de suspensions

La gibbsite apparaît sous forme de particules à morphologie trés caractéristique ou en recouvrement partiel ou total de cristaux de kaolinite. Il s'agit de monocristaux en plaquettes,



FIGURE 31 : MET, suspensions. [A] Cristal de gibbsite (gi) associé à des cristaux de kaolinite (k) partiellement recouverts d'oxy-hydroxydes de fer (o). [B] Diagramme de microdiffraction du cristal de gibbsite (réflexions hk0). [C] Diagramme de microdiffraction obtenu après déstabilisation d'un cristal de gibbsite sous le faisceau électronique (corindon); noter la forme et l'aspect diffus des spots ainsi que les traînées de diffusion. [D] Particules de kaolinite (k) et de gibbsite (gi) déstabilisées sous le faisceau ; remarquer l'aspect granuleux de la "gibbsite" et les cratères de la kaolinite. [E] Diagramme de microdiffraction montrant les relations d'épitaxie entre la kaolinite et la gibbsite déstabilisée (corindon). [F] Echantillon déferrifié. Assemblage cristallin correspondant au diagramme précédent.



FIGURE 32 : Représentation théorique du diagramme de microdiffraction d'un cristal de gibbsite (réflexions hk0) (cf. Figure 31B).





ł

à contours hexagonaux ou sub-hexagonaux, dont les bords sont particulièrement nets et rectilignes: il est de ce fait assez faciles de les distinguer des kaolinites dont les cristaux ne montrent jamais une telle perfection et ont un contraste différent. Leurs dimensions vont de quelques centaines d'Angströms à plusieurs microns (Figure 31A). Ces cristaux sont en général très "propres" et ne présentent pas, en particulier, de recouvrement partiel par des oxy-hydroxydes de fer. Certains, dans des aggrégats, semblent liés à des particules de kaolinite, mais cela peut résulter du mode de préparation.

Les diagrammes de diffraction électronique réalisés rapidement (avant une déshydroxylation complète de la gibbsite, cf. ci-après) sur des microcristaux isolés montrent la symétrie pseudo-hexagonale attendue (réflexions hk0) : les particules sont développées parallèlement à leur plan (001). Les paramètres cristallins correspondent à la maille théorique du composé, plus petite que celle de la kaolinite (Figures 31B et 32).

Des analyses qualitatives (EDS) ont été réalisées à la fois sur des échantillons bruts et sur des matériaux traités pour enlever les oxydes de fer (cf plus haut). Les éléments caractérisés dans les particules isolées parfaites de gibbsite sont essentiellement l'aluminium et du fer à l'état de traces (Figure 33)

Les particules ayant subi plus longtemps le bombardement du faisceau électronique donnent des diagrammes différents, marqués par des réflexions diffuses, arquées, et marquées aussi par des trainées de diffusion joignant les spots qui indiquent un désordre structural important. Plusieurs diagrammes de symètrie orthorhombique ont été enregistrés avant celui, de symètrie sénaire qui représente le stade ultime du processus (Figure 31C). Ce dernier peut être interprété comme un diagramme de *corindon* avec des paramètres légèrement supérieurs. La gibbsite se déshydrate donc dans les conditions d'observations (vide poussé, et surtout bombardement électronique). Contrairement à ce qui se passe en présence de vapeur d'eau (Deer *et al.*, 1967, Goswani et Gupta, 1978) le produit intermédiaire de déshydratation n'est pas la boehmite, mais vraisemblablement le *diaspore* (analyses en cours).

La déshydratation modifie l'aspect de surface de la gibbsite qui devient grenu (Figure 31D). Cet effet accentue le contraste entre les cristaux de gibbsite et de kaolinite.

Le recouvrement de la kaolinite par la gibbsite peut être limité, sous forme de taches localisées, ou étendu au point de masquer l'ensemble de la particule (Figure 31E). Dans ce cas la superposition des deux phases est révélée par le diagramme de diffraction. Aux spots ponctuels, fins de la kaolinite, s'ajoutent les taches plus diffuses, souvent arquées, aux paramètres plus faibles du produit de déshydratation de la gibbsite (Figure 31F).

#### b. Analyse de coupes ultra-minces

Les observations effectuées sur quelques coupes ultra-minces confirment celles réalisées sur des suspensions. Des cristaux de gibbsite de forme hexagonale parfaite et aux faces cristallines "propres", sont notamment observés au voisinage de cristallites de kaolinite auxquels sont associés des agrégats d'oxy-hydroxydes de fer.

Une analyse de ces coupes a en outre permis la mise en évidence d'agrégats floconneux clairs étroitement associés à des cristallites de kaolinite présentant alors des limites plus diffuses, et semblant résulter de la déstabilisation de ces cristallites (Figures 34A et 34B). Par contre aucune relation entre ces assemblages et des cristaux de gibbsite n'a été mise en évidence.



FIGURE 34 : MET, coupes ultra-minces. [A]et [B] Vues d'ensemble et de détail d'un assemblage floconneux semblant résulter de la déstabilisation de cristallites de kaolínite.

•

. . .

.

1.1

,



FIGURE 35 : Représentation théorique du diagramme de microdiffraction d'une gibbsite déstabilisée (corindon) épitaxiée sur une kaolinite (réflexions hk0) (cf. Figure 31D).



FIGURE 36 : Schéma montrant les relations d'orientation des réseaux de la kaolinite, de la la gibbsite et du corindon dans le phénomène d'épitaxie.

## 2. Relations kaolinite-gibbsite

Le recouvrement des cristaux de kaolinite par la gibbsite pourrait apparaître comme un artefact lié au mode de préparation. L'analyse des diagrammes de diffraction montre que dans certains cas il existe réellement une interaction entre les deux minéraux correspondant à un phénomène d'épitaxie.

Les réseaux de la kaolinite et du corindon montrent en effet une relation d'orientation caractéristique (Figures 31F et 35), avec les plans (001) parallèles. La déshydratation du diaspore est une *réaction topotactique* dans laquelle la perte des atomes d'hydrogène, d'une partie des oxygènes et le réarrangement synchronisé des atomes d'aluminium se fait *avec conservation des directions principales du réseau* (Deflandre, 1932). Les diagrammes enregistrés illustrent les différentes étapes du processus décrit par Francombe et Rooksby (1959). Si le même type de réaction se produit lors de la transition gibbsite-diaspore, ainsi que c'est le cas pour le passage gibbsite -boehmite (Goswani et Gupta,1978), les relations d'orientation entre la kaolinite et la gibbsite s'en déduisent facilement (Figure 36):  $a_k // b_{gi}$ ;  $b_k // a_{gi}$ 

Les observations morphologiques (stricte superposition des cristaux de kaolinite et de gibbsite) et les données structurales (microdiffraction) nous permettent de conclure à l'existence de **croissances épitactiques de cristaux de gibbsite sur des cristaux de kaolinite**. Ces faits, comme les interactions observées par ailleurs entre la kaolinite et la goethite (Boudeulle et Muller, 1987, Annexe 6), mettent en évidence, une fois de plus, les étroites relations structurales entre les minéraux secondaires de cette formation latéritique.

# **IX. DISCUSSION**

L'analyse pétrologique détaillée entreprise de l'échelle de la toposéquence à celle des monocristaux de gibbsite apporte des données nouvelles qu'il convient maintenant d'examiner par référence aux données de la littérature. Ces données permettent tout particulièrement de discuter (1) des mécanismes de cristallisation de la gibbsite, (2) de la substitution d'ions Al par des ions Fe dans le réseau de la gibbsite, (3) des phénomènes de redistributions de matière, et (4) du problème de la stabilité de la gibbsite. Elles rendent ainsi possible une nouvelle approche du problème fondamental des relations génétiques et chronologiques entre phases minérales, entre matériaux et entre ensembles (ou zones) au sein d'un même profil.

## 1. Les mécanismes de cristallisation de la gibbsite

La cristallisation d'un minéral est un phénomène extrêmement complexe régi à la fois par les lois de la thermodynamique et celles de la cinétique . Les deux principales étapes de la cristallisation, **nucléation** et **croissance cristalline** dépendent de plusieurs paramètres parmi lesquels la sursaturation, le solvant, le pH, la température, la vitesse et la direction des flux, la stoechiométrie ainsi que les impuretés jouent un rôle prépondérant (Boistelle, 1982 a et b). Dans le milieu naturel, et tout particulièrement dans des systèmes ouverts tels que celui analysé, l'application de ces lois et la mesure de ces paramètres est extrêmement complexe sinon impossible, surtout si l'on considère des microsites de cristallisation comme ceux examinés au cours de ce travail. C'est pourquoi les cristallographes tentent de modéliser, à partir de synthèses, les conditions de germination, de nucléation et de croissance cristalline de telle ou telle espèce minérale (Ohara et Reid, 1973).

En ce qui concerne les oxy-hydroxydes d'aluminium, de nombreuses expériences de cristallisation par vieillissement de gels ont été réalisées. Elles ont eu pour objectifs de déterminer la nature et l'ordre d'apparition de ces oxy-hydroxydes et tenter de définir certaines conditions de cristallisation de ces phases minérales. Ces études ont ainsi, et par exemple, mis particulièrement l'accent sur le rôle du pH (Herbillon et Gastuche, 1962; Mackenzie et al., 1962 ; Barnhisel et Rich, 1965 ; Hsu, 1966 ; Grubb, 1969 ; McHardy et Thomson, 1971), de la température (Oomes et al., 1960), de la vitesse de circulation des solutions (Pedro et Lubin, 1968; Fouillac et al., 1977), ou du taux d'ions ou impuretés inhibitrices de cristallisation (Herbillon et Gastuche, 1962 ; Luciuk et Huang, 1974 ; Ŵada et Kubo, 1975 ; Hsu, 1979 ; Violante et Violante, 1980). Dans la majorité d'entre elles, relativement anciennes, le suivi du vieillissement des gels a été assuré par la mise en oeuvre des techniques traditionnelles de la minéralogie (ATD, DRX, IR). Lorsque des observations ont été réalisées in situ au MET (imagerie et parfois microdiffraction) elles ont été limitées à une simple identification des phases cristallines. En résumé, ces études n'ont pas abordé les problèmes de cristallogénèse des oxyhydroxydes d'aluminium du point de vue des relations structurales entre phases minérales. En outre, et puisque les produits de départ étaient des gels, les conditions expérimentales de cristallisation étaient exclusivement celles d'une nucléation hétérogène.

Plus récemment, des expériences de cristallisation d'hydroxydes d'aluminium ont été réalisées à partir de solution c'est-à-dire dans des conditions permettant une *nucléation homogène* (Botero *et al.*, 1977, 1980, 1982). En outre des outils plus performants (RMN, diffusion aux petits angles) ont été utilisés pour mettre en évidence les premières organisations à courte distance apparaissant lors de la germination. Mais ces analyses n'abordent, pour l'instant, que les problèmes liés à la formation de polymères (gels) à partir des solutions.

En d'autres termes, si l'analyse des matériaux gibbsitiques réalisée au cours de ce travail, et tout particulièrement celle des habitus de la gibbsite et des relations de cette phase avec les autres phases minérales, apportent des données nouvelles sur les modes de nucléation et certaines conditions de la croissance cristalline, *ces données ne pourront être discutées que par référence à des règles très générales de la cristallogénèse*.

#### a. Les nucléations homogène et hétérogène

Les analyses réalisées en microscopie optique mais surtout au MEB ont montré que la gibbsite pouvait apparaître en cristaux isolés au sein de la masse alumino-silicatée granuleuse mais qu'elle était surtout concentrée dans les vides (vides fissuraux, vides vésiculaires, vides de dissolution des quartz, vides périphériques et interlamellaires des muscovites). Et c'est même exclusivement dans des vides, tout particulièrement ceux issus de la dissolution des quartz, que la gibbsite a été observée au sein des nodules ferrugineux à caractères texturaux hérités du gneiss. Au niveau de chaque microsite on distingue toujours deux types de nucléation:

(1) En bordure des vides, des monocristaux plus ou moins prismatiques sont reliés à la masse granuleuse, alumino-silicatée et variablement ferrugineuse, et croissent, suivant leur axe c, plus ou moins orthogonalement aux parois. La nucléation est donc hétérogène, c'est à dire qu'elle s'est effectuée sur une surface (Nassau, 1981; Boistelle, 1982a). On précise au MET qu'une relation de type épitactique peut s'établir entre la kaolinite et la gibbsite. Il apparaît donc que les particules de kaolinite présentes ont pu servir de support lors de la nucléation, hétérogène, de la gibbsite. Ce phénomène n'exclut pas, par ailleurs, une possible

déstabilisation du cristal (ou cristallite) de kaolinite, conduisant, toujours par réaction topotactique, à un cristal de gibbsite orienté.

(2) Le coeur de ces vides est par contre partiellement ou totalement empli de monocristaux dont certains ne présentent aucune relation avec un support solide, tels que ceux observés également en microscopie électronique en transmission. Dans ce cas il est indéniable que la nucléation s'est effectuée *au sein des solutions* (Bénard, 1960; Nassau, 1981; Boistelle, 1982a) et qu'il a pu s'agir d'une nucléation homogène.

Le net déséquilibre en faveur de l'aluminium au sein des matrices non indurées aluminosilicatées nous conduit à penser que de nombreux germes alumineux coexistent avec des cristallites de kaolinite de très petite taille (<0.1  $\mu$ m) au sein des granules subarrondis . Il est probable qu'une trop grande quantité d'impuretés (fer et silice, cf. ci-après) perturbe, sinon limite, la croissance cristalline (Boistelle, 1982c). Cette contrainte peut s'exercer par le biais de la sursaturation modifiée par la présence d'ions étrangers dans la solution (Sunagawa, 1981), par celui d'interactions entre les impuretés contenues dans les germes cristallins (fer, cf. ci-après) et celles contenues dans les solutions (Khamskii, 1976) et par l'adsorption d'impuretés sur les faces en croissance. Cette hypothèse est d'ailleurs confortée par le fait que les matrices claires, moins ferrugineuses et probablement débarrassées du silicium non minéralisé (cf. ci-après), sont le siège d'abondantes cristallisations de gibbsite.

#### b. La croissance cristalline de la gibbsite

Une analyse des modifications de l'habitus des cristaux de gibbsite n'a, à notre connaissance, jamais été réalisée, aussi bien lors d'études de matériaux naturels qu'expérimentalement. Seuls Eswaran *et al.* (1977a) font allusion à des changements de taille et de forme des cristaux qu'ils relient uniquement à l'espace disponible pour la croissance cristalline. On se réfèrera donc à des données générales de la littérature, relative à la croissance cristalline en solution, pour tenter d'interpréter les variations d'habitus observées, tout en sachant que "dans les systèmes ouverts, où les conditions de croissance peuvent changer rapidement, les variations de forme peuvent entraîner des interprétations erronées" (Boistelle, 1982a).

Si la majorité des monocristaux de gibbsite observés sont prismatiques, massifs et présentent des faces lisses, d'autres habitus ont été notés, tout particulièrement au sein des matrices claires cernées d'un cortex ferrugineux. *Ces changements d'habitus sont la conséquence directe de la variation des vitesses relatives de croissance des faces cristallines*. Parmi les facteurs influençant la cinétique de croissance de ces faces, une importance particulière (Boistelle, 1976) est souvent accordée à deux paramètres, la *sursaturation* (Sunagawa, 1981, 1982) et la *concentration en impuretés* (Sears, 1958; Davey, 1976), deux paramètres que l'analyse pétrographique fine réalisée permet de discuter. Ainsi, et dans les <u>matériaux non indurés</u>:

(1) Les cristaux de gibbsite emplissant les vides situés au coeur des matrices claires présentent une relative homogénéité de taille, un habitus essentiellement massif et prismatique (qui correspond à la forme d'équilibre), des surfaces le plus généralement dépourvues de défauts apparents. Quelques cristaux, épars parmi les précédents, présentent des surcroissances centrées sur leurs faces basales. Tous ces caractères témoignent que la croissance cristalline s'est probablement effectuée dans des conditions de *faible sursaturation*, dans des *solutions relativement pures* et dans un *micromilieu peu turbulent* (Chernov, 1974; Khamskii, 1976; Sunagawa, 1981; Rodriguez-Clemente, 1982).

(2) Au contraire, les cristaux situés en bordure du cortex ferrugineux, c'est-à-dire également à proximité des matrices meubles dépourvues de gibbsite et très poreuses (Figure

17), présentent une plus grande hétérogénéité de taille, ont fréquemment un habitus squelettique (prismes hexagonaux creux notamment), et peuvent présenter des surcroissances cristallines en gradins développées à partir des arêtes. Ces caractères correspondent davantage à des conditions de *croissance cristalline plus rapide* et à une *sursaturation plus élevée* et/ou à des *micromilieux riches en impuretés* (Chernov, 1974 ; Simov, 1976 ; Gornitz, 1981 ; Sunagawa, 1981, 1982 ; Rodriguez-Clemente, 1982 ; Boistelle, 1982c). En outre, la présence de prismes hexagonaux creux présentant une anisotropie de développement des faces homologues (développement inégal, "ouverture" latérale, Figure 21) peut signifier une croissance dans des *conditions de convection* (de turbulence), les caractères hydrodynamiques autour du cristal en croissance créant une anisotropie de transfert de masse (Grigor'ev, 1965, p.84 ; Amoros, 1981).

Ces interprétations sur la croissance cristalline de la gibbsite sont cohérentes avec les observations effectuées à l'échelle des assemblages minéraux ou des matrices : (1) Le coeur des matrices claires correspond à un milieu de croissance à la fois relativement peu poreux, éloigné des grandes voies de circulation des fluides (situées au sein des matrices trés meubles avoisinantes) et probablement le moins riche en impuretés (cf. transferts de matière, ci-après), alors que (2) les vides fissuraux de bordure peuvent communiquer avec ceux des matrices meubles avoisinantes et que les cortex ferrugineux sont des milieux enrichis en impuretés (fer et silice ; cf. transferts de matière, ci-après).

En ce qui concerne la gibbsite des <u>matériaux indurés</u>, on constate également: (1) que les cristaux de gibbsite situés au sein des nodules les plus poreux, c'est-à-dire les nodules à caractères texturaux hérités du gneiss, présentent, dans leur grande majorité, des faces cristallines planes et lisses, alors que (2) au contraire, les cristaux de gibbsite situés en bordure des vides vésiculaires des nodules les plus denses, c'est-à-dire les nodules à texture de sol, présentent des formes cristallines imparfaites. Ces faits suggèrent que la porosité des premiers nodules, la plus élevée et la plus ouverte, est favorable à une élimination des impuretés, alors que celle des seconds nodules, la plus faible et davantage fermée (vésicules) contrarie cette évacuation. La mise en évidence de faibles quantités de fer pratiquement toujours associées aux cristaux de gibbsite situés au sein de ces derniers nodules corrobore cette hypothèse.

En d'autres termes, la croissance cristalline de la gibbsite est contrôlée par des gradients de sursaturation, de concentration en impuretés et de turbulenclesquels augmentent, à l'échelle de micromilieux, du coeur des matrices vers les vides (ou vers les matrices contigues, très poreuses et sans gibbsite). Dans les matériaux examinés ces gradients seraient les plus évidents au sein des matrices claires bordées de cortex ferrugineux.

#### c. La formation de gibbsite par dissolution incongruente de kaolinite

De nombreux auteurs ont envisagé que la cristallisation de gibbsite (comme celle de ses polymorphes ou des oxy-hydroxydes d'aluminium) pouvait résulter d'une dissolution des kaolinites. Ces suggestions reposent aussi bien sur des observations effectuées *in-situ* que sur des expérimentations.

En ce qui concerne le milieu naturel, cette probabilité de dissolution incongruente de la kaolinite est déduite: (1) De l'observation, à l'échelle des profils d'altération, d'une zone (ou horizon) contenant de la gibbsite surmontant une zone ne contenant presqu'exclusivement que des phases, cristallisées ou non, à composition de kaolinite (Mead, 1915, dans Goldman et Tracey, 1946; Harrisson, 1933; Harder, 1949; Allen, 1952; Tamura *et al.*, 1953; Bonifas, 1959; Loughnan et Bayliss, 1961; Harden et Bateson, 1963; Herbillon *et al.*, 1966; Sieffermann *et al.*, 1968; Eswaran et De Conninck, 1971; Gilkes *et al.*, 1973; Comer, 1974; Sadleir et Gilkes, 1976; Dennen et Norton, 1977; Latham, 1977; Grubb, 1979; Sastri et

Sastry, 1982 ; Chauvel *et al.*, 1983 ; Cantinolle *et al.*, 1984 ; Slukin, 1985), et (2) de la coexistence, à l'échelle des matériaux (observations en microscopie optique et au MEB), de kaolinite et de gibbsite (Bates, 1960 ; Uehara *et al.*, 1966 ; Novikoff, 1974 ; Wichrowski et Szpila, 1975 ; Schmidt-Lorenz, 1975 ; Boulangé, 1983).

Expérimentalement, il a été montré qu'une désilicification continue d'un matériau kaolinique pouvait conduire à une accumulation "relative" (D'Hoore, 1954), trés lente, d'aluminium (Coleman, 1962; Pedro, 1969; Pedro et al., 1970).

Au cours de ces études, *aucune observation directe d'une relation génétique entre la kaolinite et la gibbsite n'a été effectuée.* Seuls Boulangé *et al.* (1975) et Boulangé (1983) semblent apporter, à l'échelle des assemblages minéraux, des arguments pétrographiques et géochimiques en faveur de l'accumulation relative de gibbsite par destruction de la kaolinite: Ils constatent en effet un passage latéral de revêtements kaoliniques et ferrugineux de bordure de vides à des revêtements de gibbsite externes. Par des analyses quantitatives ponctuelles ces auteurs mettent en évidence un accroissement des teneurs en aluminium et une diminution de celles de silice et de fer dans le même sens.

Dans ce travail nous avons établi l'existence:

- Au MEB, d'une transition progressive entre des cristallites de kaolinite et des monocristaux de gibbsite par l'intermédiaire d'un assemblage granuleux à composition essentiellement alumineuse,

- Au MET et sur des coupes ultra-minces, d'une relation entre des cristallites de kaolinite et des agrégats floconneux,

- Au MET et sur des suspensions, d'une épitaxie de gibbsite monocristalline sur des cristaux de kaolinite,

Une relation directe et chronologique entre la destruction de la kaolinite et la cristallisation de la gibbsite est ainsi montrée à l'échelle des microsites.

Bien qu'aucune relation topotactique entre la gibbsite et la kaolinite n'ait été imagée, les faits précédents semblent suffisants pour envisager une relation génétique entre ces deux phases minérales.

#### d. Relations entre la gibbsite et les reliques parentales

Les vides associés aux quartz et aux muscovites sont des lieux privilégiés de cristallisation de la gibbsite.

- <u>Relations gibbsite-muscovite</u>: Plusieurs auteurs ont déjà montré, en microscopie optique et/ou au MEB, des cristaux de gibbsite associés aux micas. Il s'agissait surtout de biotites (Wilson, 1966 ; Tzuzuki *et al.*, 1968 ; Wilson, 1975 ; Sidhu et Gilkes, 1977), plus rarement de muscovites (Delvigne et Boulangé, 1974). Les photos produites sont similaires à celles prises à faible grandissement au cours de ce travail. C'est à nouveau sur des critères de distribution, à l'échelle des assemblages cristallins, qu'ont été évoquées des filiations entre des lamelles de mica et des monocristaux de gibbsite. Ces filiations sont considérées comme directes par Boulangé (1984), ou indirectes par Bisdom *et al.* (1982) et Gilkes et Suddhiprakarn (1979) qui supposent respectivement une transformation préalable du mica en kaolinite ou en interstratifiés. En fait, et comme précédemment, on peut s'interroger sur l'existence réelle d'une relation directe entre les micas et la gibbsite.

Les observations effectuées à trés fort grandissement au cours de cette analyse montrent que si une telle relation peut être envisagée (Figure 10) elle n'en reste pas moins exceptionnelle. La trés grande majorité des cristaux observés au contact des lamelles de muscovite résultent en fait de nucléations aléatoires dans les vides périphériques et surtout interlamellaires, ou de nucléations hétérogènes associées à la matrice granuleuse et aluminosilicatée qui inclut les cristallites de mica. Les cristaux de gibbsite associés aux muscovites ne résultent donc pas, dans leur trés grande majorité, de la dissolution de ces micas.

Il faut remarquer cependant que les données de la littérature font surtout référence à des micas situés dans des saprolites. Il est donc possible que, dans des conditions d'altération différentes, la gibbsite puisse résulter d'une dissolution incongruente des micas. Il n'en reste pas moins qu'une relation directe mica-gibbsite, telle que celle présentée à la Figure 10, n'a, à notre connaissance, jamais été établie.

- <u>Relations gibbsite-quartz</u>: Plusieurs auteurs ont fait état du remplissage des vides de dissolution des quartz par de la gibbsite (Frankart *et al.*, 1960 dans Herbillon et Gastuche, 1962 ; Delvigne et Boulangé, 1974 ; Weaver, 1975 ; Boulangé, 1985). Il a été parfois précisé que les cristaux croissaient en direction des grains résiduels de quartz (Schmidt-Lorenz, 1975) ou que des cristaux de gibbsite étaient accolés à ces grains (observations au MEB de Eswaran *et al.*, 1977b). On connait également des cas de précipitation de gibbsite dans des matériaux extrêmement riches en quartz (Loughnan et Bayliss, 1961 ; Clarke et Keller, 1984).

Nos propres observations sont donc une nouvelle preuve que la présence de grains de quartz partiellement dissous n'empêche pas la cristallisation de gibbsite à leur contact, et qu'il n'y a pas d'antagonisme quartz-gibbsite tel qu'il a été déduit de considérations thermodynamiques (stabilité des minéraux, activités des ions) par Harder (1952), Curtiss (1970) et Gardner (1970), Fritz et Tardy (1973). Les analyses quantitatives ponctuelles comme des observations à fort grandissement (x30000) apportent la preuve que le quartz et la gibbsite peuvent ne pas être séparés par un film argilo-ferrugineux, argileux ou ferrugineux (Bocquier, 1976).

Pour expliquer ce contact, on peut penser avec Kittrick (1969), Brydon et McKeague (1971), Lodding (1972) et Weaver (1975) que la cinétique très lente de dissolution du quartz empêche ce minéral de jouer un rôle dominant dans les équilibres minéraux des "sols".

## 2. Les substitutions en fer dans le réseau cristallin de la gibbsite

Par des analyses en DRX, spectroscopie infra-rouge et spectroscopie Mössbauer, plusieurs auteurs ont mis en évidence des boehmites, diaspores et corindons ferrifères naturels (Caillère et Bobequin, 1961, 1962, 1966; Biais *et al.*, 1972; Janot et Gibert, 1970) et/ou ont synthètisé des diaspores et corindons ferrifères (Janot *et al.*, 1970; Biais *et al.*, 1972, 1973). Aucune gibbsite ferrifère naturelle n'a, à notre connaissance, été signalée.

Les travaux expérimentaux de Gastuche *et al.* (1964) et Wolska (1977) laissent penser que la cristallisation de gibbsite et l'accumulation de fer sont deux mécanismes antagonistes. En effet, ces auteurs montrent que les équilibres entre la gibbsite et ses polymorphes (nordstrandite, bayerite) peuvent dépendre de la présence d'ions ferriques dans le gel de départ, la gibbsite étant la premiere forme à disparaître quand la concentration en fer croît. Les résultats de ces expériences sont d'ailleurs conformes aux observations faites ici ou ailleurs (cf. transferts de matière, ci-après) : La gibbsite est la plus abondante dans les matrices claires, c'est-à-dire les moins ferrugineuses, alors qu'elle est quasi absente au sein des matrices nodulaires ferrugineuses ou des cortex ferrugineux différenciés dans les matériaux non
indurés, les matrices non indurées, rouges et compactes, représentant une situation intermédiaire.

Les résultats obtenus en RPE sur des matériaux à gibbsite microprélevés, comparés à ceux obtenus sur de la gibbsite naturelle pure, montrent en fait que **du fer est susceptible de se** substituer à l'aluminium dans le réseau de la gibbsite. Cette subsitution s'effectue probablement, comme dans la kaolinite, *en deux sites distincts par leur degré de symétrie*.

### 3. Les transferts de matière au sein des matrices

L'analyse pétrographique réalisée à l'échelle des minéraux et de leurs assemblages permet d'envisager, d'une part, des mobilisations d'aluminium, de fer et de silicium, et, d'autre part, des redistributions de kaolinite et d'oxyhydroxydes de fer associés.

#### a. Les mobilisations d'aluminium

On peut considérer que les cristaux de gibbsite en relation avec la matrice aluminosilicatée granuleuse, ferrugineuse ou non, résultent d'une *accumulation "relative"* (D'Hoore, 1954) d'aluminium concomittante à la dissolution incongruente de la kaolinite et à l'élimination du silicium.

Le remplissage, partiel ou total, de certains vides par des cristaux de gibbsite automorphes et sans relation avec un support minéral alumino-silicaté, résulte de *transferts* suivis d'une **accumulation "absolue"** (D'Hoore, 1954) de l'aluminium. Ce mode d'accumulation est incontestable quand cette gibbsite envahit les vides issus de la dissolution congruente des quartz ou les espaces interlamellaires de muscovites non altérées.

A ces deux mécanismes géochimiques d'accumulation, relative et absolue, correspondent donc respectivement, et d'un point de vue cristallographique, deux mécanismes de nucléation, l'un hétérogène et l'autre "homogène". En fait, et comme le soulignent Delvigne et Boulangé (1974), il est fréquemment difficile de distinguer, à l'échelle des microsites, les accumulations absolues des accumulations relatives. Un cristal de gibbsite issu d'une accumulation relative peut en effet servir de support à la nucléation (hétérogène?) d'un cristal de gibbsite dont la croissance résulte d'une accumulation absolue d'aluminium.

En ce qui concerne les <u>matériaux non indurés</u>, les cristaux de gibbsite sont strictement localisés dans des matrices essentiellement rouges, compactes et isotropes et sont totalement absents des matrices rouges à jaunes, meubles et anisotropes qui les bordent. La trés forte porosité de certaines de ces matrices constitue pourtant une condition favorable [vitesse de diffusion plus grande des impuretés (Si, Fe,...) et possibilités d'évaporation] à la réalisation d'une forte sursaturation en alumínium, donc à la cristallisation de gibbsite. En outre, les observations au MEB et les analyses quantitatives ponctuelles réalisées sur des transects ont montré que la transition d'un type de matrice à l'autre pouvait s'effectuer sur une dizaine de microns (Figure 30C). On ne met donc pas en évidence, même sur de courtes distances, de transferts d'aluminium des matrices où s'est effectuée la dissolution incongruente des kaolinites vers les matrices meubles voisines. L'accumulation de gibbsite est donc, avec l'isotropie, une caractéristique *intrinsèque* d'un des matériaux non induré. Et *il peut considèré, à l'échelle de ce matériau, que l'accumulation de gibbsite est une* **accumulation relative** 

En ce qui concerne les <u>matériaux indurés</u>, on constate également que la gibbsite ne s'accumule que dans les vides de certains nodules ferrugineux. Ces nodules peuvent par

ailleurs être emballés dans des matériaux meubles et très poreux ne contenant pas de gibbsite (nodule à gibbsite de la Figure 27 par exemple). Dans ces cas il est encore plus difficile d'imaginer un transfert centripète d'aluminium des matériaux non indurés, les plus poreux, vers les matériaux indurés, les plus denses et riches en fer donc en impuretés (cf. stabilité de l'hématite, Boudeulle et Muller ; Annexe 10). Même dans les cas où aucune relation n'a été observée entre les cristaux de gibbsite et la matrice nodulaire, il paraît logique de considérer que la gibbsite résulte d'une accumulation relative d'aluminium à l'échelle du nodule. Il est possible en fait que dans les nodules à caractères texturaux hérités du gneiss, des relations entre des cristaux de gibbsite et la matrice ferrugineuse granuleuse existent (Fritsch, 1984), mais qu'elles aient échappé à notre observation.

Nous confirmons donc, à la suite de plusieurs auteurs (Eswaran et De Conninck, 1971 ; Keller, 1979 ; Boulangé, 1985) que *l'aluminium peut être transféré en solution* et s'accumuler de manière "absolue" sous forme de gibbsite. Ce mode d'accumulation n'est cependant pas unique, comme le suggèrent Eswaran *et al.* (1977a) ; il est au contraire étroitement associé à une accumulation "relative". Sherman (1957), Abbot (1958) et Sherman et Matsusaka (1965) ont présumé des transferts inter-matériaux, Sastri et Sastry (1982), Clarke et Keller (1984) et Boulangé (1984) des transferts d'un ensemble à un autre sous-jacent et Delvigne (1967) des transferts le long des pentes. Les faits rapportés dans cette analyse paraissent au contraire témoigner de **transferts sur des distances très courtes, au sein même des matrices source d'aluminium** ("transferts intra-plasma", Bocquier *et al.* 1983 ; Nahon et Bocquier, 1983 ; Boulangé, 1984).

#### b. Les mobilisations du fer et du silicium

Elles sont mises en évidence dans les matériaux non indurés, au sein des matrices claires cernées d'un cortex ferrugineux, et à deux échelles d'observation.

, <sup>M</sup>. . . . .

- <u>A l'échelle des matrices</u>, la distribution du fer présente trois caractères majeurs (1) cet élément s'accumule pour former des cortex ferrugineux qui sont toujours les plus sombres, denses et épais en bordure des matrices à gibbsite les plus claires ; (2) ces cortex présentent alors des limites internes diffuses mais des limites externes tranchées ; (3) ces cortex sont continus mais ne recouvrent pas les quartz enchassés sur leur bord externe.

Ces faits sont interprétés comme le résultat d'une **redistribution centrifuge du fer**. Une telle "cortification par accrétion centrifuge" (Bocquier *et al.*, 1984) est du même type que celle envisagée pour expliquer l'accroissement en volume des nodules ferrugineux (Du Preez, 1954 ; Sherman et Kanehiro, 1954 ; Brückner, 1957 ; Alexander et Cady, 1962 ; Fenske, 1964 ; Frankel et Bayliss, 1966 ; Mitsuchi, 1976 ; Furukawa *et al.*, 1976 ; Eswaran *et al.*, 1977b ; Fritsh, 1984). Les matrices claires, trés riches en gibbsite, sont donc des *matrices deferruginisées* . Cette relation établie entre la "gibbsitisation" et l'appauvrissement en fer d'une matrice kaolinique corrobore les précédentes observations faites, à différentes échelles, par Harden et Bateson (1963), Schmidt-Lorenz (1964), Stoops (1968), Boulangé *et al.* (1975), Boulangé (1984).

- <u>A l'échelle des monocristaux de gibbsite</u>: L'observation de dépôts granuleux sur les faces lisses des seuls monocristaux prismatiques de gibbsite situés au bord interne du cortex ferrugineux est par contre inédite. Ces granules sont (partiellement ou totalement ?) composés de fer et de silicium, éléments dont les quantités relatives (par rapport à Al) paraissent fluctuer dans le même sens. Ces faits nous paraissent signifier (1) que le fer et le silicium migrent simultanément dans un sens centrifuge, (2) qu'ils peuvent être associés pour former complexe "ferri-silicique".

Il a été montré par Henmi *et al.* (1980), Carlson et Schwertmann (1981) et Childs *et al.* (1982) que le fer et la silice pouvaient être associés dans des dépôts naturels ne présentant qu'une organisation à courte distance et formant des agrégats sensiblement sphériques de 0,1 à  $0,5\mu m$ 

De nombreux auteurs ont par ailleurs montré expérimentalement que le fer et la silice pouvaient s'associer dans des complexes "ferri-siliciques colloïdaux" relativement stables (Demolon et Bastisse, 1938 ; Hazel *et al.*, 1949 ; Trichet, 1963 ; Weber et Stum, 1965 ; Tran-Vinh-An et Herbillon, 1966 ; Schenk et Weber, 1968 ; Dart et Foley, 1972 ; Schindler *et al.*, 1976 ; Schwertmann et Thalmann, 1976 ; Harder, 1977 ; Karim, 1984, 1986), certains de ces auteurs ayant mis en évidence une liaison Fe-O-Si par spectroscopie infra-rouge. Quelques auteurs ont émis l'hypothèse que la silice puisse former un revêtement sur un "noyau" essentiellement (ou totalement) ferrugineux dont la structure est mal définie (Herbillon et Tran-Vinh-An, 1964 ; Nalovic *et al.*, 1973 ; Pyman *et al.*, 1979) et/ou suggèrent que ces complexes ferri-siliciques pourraient favoriser le transport du fer (Demolon et Bastisse, 1938 ; Tran-Vinh-An et Herbillon, 1966 ; Nalovic *et al.*, 1973). Une suggestion identique est d'ailleurs émise par Vuoviren et Carlson (1983) à propos de "ferrihydrites" naturelles.

Les matrices claires ont été précédemment considérées comme des matrices déferruginisées. Il est évident que la gibbsite, alors abondante, ne peut précipiter dans ces matrices que si la silice issue de l'hydrolyse des kaolinites est évacuée. La silice est en effet reconnue comme un inhibiteur prééminent de cristallisation, aussi bien dans le milieu naturel que pour ce qui concerne les expérimentations. Ces matrices claires sont donc également le siège d'une désilicification (Boulangé, 1984; Fritsch, 1984).

Il est bien entendu impossible d'examiner en détail la structure des granules observés. Cependant, leur nature chimique, leur localisation sur des monocristaux de gibbsite situés en bordure d'un cortex ferrugineux résultant d'une redistribution centrifuge de fer, nous amènent à penser, à la lumière des travaux ci-dessus énumérés, que la déferruginisation et la désilicification sont deux mécanismes couplés. Le fer et la silice pourraient migrer ensemble, sous forme de complexe, le second élément favorisant le déplacement du premier. Les auteurs semblent d'ailleurs s'accorder pour penser qu'il suffit de peu de silice pour stabiliser de tels complexes. En bordure des matrices gibbsitiques, c'est-à-dire au niveau des cortex et à proximité des matrices meubles plus poreuses, ces complexes rencontreraient des conditions désionisantes et désaturantes en silice. Ces complexes devenant alors instables (Pedro et Melfi, 1970), le fer précipiterait sous forme d'oxy-hydroxydes et la silice serait évacuée du matériau, puis probablement du profil.

Enfin, ces transferts de silicium et de fer signifient une *perte de matière* dans les microsites où l'aluminium s'accumule relativement. A ces pertes de matière correspond la formation de vides, d'abord intercristallins (Figure 7C), puis fissuraux. Ces derniers, se développent au sein des matériaux non indurés (Figures 13B et 13C) ou en bordure de vides préexistants (Figures 13E et 15A). Ces vides ont pu, ultérieurement, être le siège de nouvelles cristallisations de gibbsite, par accumulation absolue d'aluminium après transfert.

#### c. Les redistributions de particules de kaolinite (et des oxy-hydroxydes de fer associés)

Les observations faites en microscopie optique et au MEB, couplées à des analyses quantitatives et semi-quantitatives ponctuelles, ont révélé des revêtements constitués de particules orientées de kaolinite et d'oxy-hydroxydes de fer sur les parois de quelques vides (Figures 27 à 29). Certes relativement rares, ces revêtements n'en recouvrent pas moins aussi bien les matrices alumino-silicatées granuleuses que des quartz ou des cristaux de gibbsite. Il y a donc bien *redistribution de kaolinite et d'oxy-hydroxydes de fer* liée à la circulation des fluides. De tels revêtements, qualifiés de "cutanes" ou ferriargilanes" (Brewer, 1964) ont été fréquemment observés dans des matériaux meubles latéritiques (cf. bibliographie dans Eswaran, 1979; Eswaran et Sys, 1979; Isbell, 1980).

On peut s'interroger, comme pour l'aluminium, le fer et la silice, sur l'origine des constituants de ces revêtements et les distances de transferts. En microscopie optique, ces dépôts peuvent apparaître continus et épais de quelques dizaines de microns dans quelques vides fissuraux. Mais dans la majorité des cas, ces revêtements ne sont observés qu'au MEB et n'apparaissent relativement épais (20-30 $\mu$ m) qu'au niveau de vides en forme de gouttières (Figure 27D), et continus au niveau de bosses où affleure la matrice alumino-silicatée à texture granuleuse (Figure 28) ; à l'inverse, ils sont trés minces et discontinus au niveau des creux où sont concentrés les cristaux de gibbsite. Ces revêtements paraissent donc résulter d'une simple réorganisation, in-situ et en bordure des vides, des assemblages constitués de d'oxy-hydroxydes de fer(+cristaux de gibbsite de taille <1 $\mu$ m?). Cette réorganisation consisterait en une simple réorientation des particules de kaolinite (parallèlement aux parois des vides) et en des transferts latéraux trés limités de ces particules (Muller, 1977 ; Chauvel, 1977 ; Boulet, 1978 ; Rosello *et al.*, 1982 ; Chauvel *et al.*, 1983). Liée à la circulation des solutions, cette réorganisation serait facilitée par une légère déferruginisation de la matrice granuleuse en bordure des vides.

Ces observations et conclusions sont donc différentes de celles présentées notamment par Delvigne (1965) et Boulangé (1984). Ces auteurs, et d'autres, observent en effet, dans d'autres formations latéritiques, des revêtements argilo-ferrugineux à la fois plus abondants et plus épais et concluent à des transferts sous forme particulaire sur de plus grandes distances (d'un matériau ou d'un ensemble à l'autre au sein d'un profil).

#### 4. La stabilité de la gibbsite

Le problème da la stabilité de la gibbsite a été abondamment discuté dans des travaux relatifs au milieu naturel. De nombreuses formations latéritiques présentent en effet, comme celle analysée ici, un ensemble où s'individualise de la gibbsite, qui surmonte un ensemble saprolitique où ce minéral est absent (ou rare) et qui est surmonté par un ensemble kaolinique et plus ou moins ferrugineux (meuble ou induré) où la gibbsite est également moins abondante, voire absente. C'est particulièrement le cas de nombreuses formations bauxitiques où la concentration en gibbsite atteint un maximum dans une zone intermédiaire des profils et décroît progressivement vers la surface topographique.

£1,,

Pour de nombreux auteurs, de telles séquences pétrographiques et minéralogiques (minéralogie souvent globales en DRX) signifient une dissolution de la gibbsite vers le haut des profils. Quelques-uns parmi ces auteurs ne font allusion qu'à un simple processus de dissolution (Bardossy *et al.*, 1978 ; Muller *et al.*, 1980-81 ; Lucas *et al.*, 1986). Mais la majorité d'entre eux en déduisent une "silicification", "resilication" ou "kaolini(ti)zation" de la gibbsite. L'origine de la silice n'est souvent pas discutée (Harrisson, 1933 ; Allen, 1952 ; Abbott, 1958 ; Glenn et Nash, 1964 ; Watson, 1962, 1965 ; Young et Stephen, 1965 ; Buschinsky, 1968 ; Grubb, 1970 ; Wichrowski et Szpila, 1974 ; Chauvel *et al.*, 1983 ; Dangic, 1985). Dans d'autres travaux la silice est supposée provenir soit des ensembles surmontant la zone d'accumulation de gibbsite (sédiments ou matériaux d'altération), comme dans le cas de certaines bauxites (Goldman et Tracey, 1946 ; Goldman, 1955 ; Keller et Clarke, 1984), soit de la décomposition de la matière organique (Eswaran et Sys, 1972). Delvigne (1967) envisage pour sa part des conditions particulières à l'aval des toposéquences permettant une "réaction de la silice monomère sur la gibbsite". Ce type de considérations ont amené Tamura et Jackson (1953) à formaliser théoriquement ce processus de silicification de

la gibbsite, Jackson (1969) à estimer que ce processus est "minéralogiquement et chimiquement" possible, et Keller *et al.* (1962) à considèrer que l'aluminium est notablement plus soluble et mobile que l'interprétation classique de son comportement ne l'indique. Pour Huang et Keller (1972) et Keller (1979) l'aluminium pourrait être dissous et mobilisé par des composés complexants (notamment organiques).

Aucun des auteurs précités ne met en évidence, à l'échelle des monocristaux de gibbsite, des figures ou habitus particuliers pouvant étayer cette thèse de la dissolution. Seuls Eswaran *et al.* (1977a) et Eswaran et Daud (1980) signalent que des cristaux de gibbsite situés à la surface des agrégats et/ou à proximité de la surface topographique présentent des faces cristallines avec des figures d'attaque ("etching"). Pour ces auteurs ces figures témoignent d'une destruction localisée de la gibbsite. Ce piquetage peut s'accompagner localement d'un recouvrement des faces cristallines de la gibbsite par de fins agrégats, interprétés comme étant formés de kaolinite mais très semblables aux granules observés au cours de ce travail (Eswaran et Daud, 1980).

A notre connaissance, seuls Sherman et Matsusaka (1965) envisagent, à propos de l'analyse d'un système naturel, que la gibbsite puisse être "inerte à un processus de resilication", et seul Allen (1948) suggère que l'ensemble kaolinique supérieur puisse n'avoir pas de relation génétique avec l'ensemble gibbsitique sous-jacent (il s'agirait en l'occurence d'un dépôt sédimentaire).

Parallèlement aux travaux des géologues et pédologues, des physico-chimistes ont mené des travaux expérimentaux sur la solubilité de la gibbsite et les mécanismes d'adsorption de la silice. Frink et Peech (1962) et Bloom et Weaver (1982) ont étudié la dissolution de la gibbsite en milieux sous et sursaturés. Il ressort de ces expériences que la dissolution de la gibbsite est toujours lente, que le temps nécessaire pour atteindre le produit de solubilité de la gibbsite est très long en présence d'argile, et que la solubilité de la gibbsite peut être favorisée par des défauts structuraux au sein des cristaux.

Les expériences concernant l'adsorption de la silice sur la gibbsite sont plus nombreuses. Elles montrent que l'adsorption de la silice sur la gibbsite est un mécanisme possible mais que cette adsorption est modérée et variable en fonction du pH (elle est la plus forte à un pH voisin de 9) (McKeague et Cline, 1963 ; Jones et Handreck, 1963 ; Beckwith et Reeves, 1963, 1964 ; Alvarez *et al.*, 1976). Cette adsorption pourrait être suivie d'une réaction entre la gibbsite et la silice, limitée (Jepson *et al.*, 1976), trés lente (Tan, 1982), conduisant à la polymérisation de l'acide silicique sur l'hydroxyde d'aluminium (Hingston et Raupach, 1967). Les polymères formés sont identifiés comme étant des aluminosilicates amorphes par McPhail *et al.* (1972) et Yokoyama *et al.* (1982). Herbillon et Gastuche (1962) considèrent au contraire que "la gibbsite cristallisée ne présente aucune affinité pour la silice dépolymérisée dans les conditions normales de température et de pression".

Les résultats de ces expériences contrastent donc avec les interprétations génétiques précédentes : Alors que de nombreux géologues invoquent une dissolution sinon une "kaolinization" de la gibbsite pour expliquer la distribution verticale des matériaux et de leurs constituants à l'échelle des profils d'altération, les physico-chimistes tendent à montrer que la dissolution de la gibbsite est lente et difficile et que si la silice peut être adsorbée et peut interagir avec la gibbsite, cette interaction est également lente, reste superficielle, et ne conduit en tout cas pas à la formation de kaolinite.

Les observations que nous avons effectuées à l'échelle des microsites de cristallisation de la gibbsite sont donc davantage en accord avec les résultats des expérimentations qu'avec les interprétations résultant d'études à l'échelle des profils d'altération. En considérant:

- que les "volumes prismatiques" présentant des surfaces entièrement granuleuses (Figure 23) sont situés en bordure d'un vide fissural, donc dans des micromilieux susceptibles d'être enrichis en impuretés (fer et/ou silice) à la suite de transferts centrifuges vers les vides,

- et que d'autre part les quelques cristaux présentant des excavations aux parois également granuleuses ont été observés au sein de nodules ferrugineux,

- qu'il suffit que les impuretés soient adsorbées temporairement sur les faces cristallines pour qu'elles soient actives, et que même en présence de faibles quantités d'impuretés la croissance cristalline puisse être perturbée et devenir irrégulière (Boistelle, 1982c),

- que la "silicification n'a lieu sous forme de kaolinite que si l'ajout de silice est simultané à l'édification de la couche gibbsitique et qu'il n'y a pas de silicification proprement dite de la gibbsite mais apparition simultanée de deux formes cristallines" (Herbillon et Gastuche, 1962),

nous pouvons interpréter certains habitus prismatiques granuleux (Figure 23) ou les parois granuleuses des excavations (Figures 24 et 25) comme le résultat "d'effets conflictuels entre des facteurs cinétiques et thermodynamiques interférant sur la croissance cristalline" (Boistelle, 1982c). Ils pourraient être liés à l'adsorption de silice et/ou de fer à l'interface cristal-solution.

Deux faits complémentaires sont en accord avec cette interprétation: (1) les seules excroissances observées sur un cristal de gibbsite (Figure 26) sont essentiellement alumineuses, et (2) certains des granules observés sur les parois d'excavations présentent des faces planes et des arêtes anguleuses, voire un habitus de cristal de gibbsite (Figure 25B). Ces deux cas paraissent signifier que les granules contenant du fer et de la silice sont susceptibles d'évoluer, mais que cette évolution s'effectue soit avec conservation du net excédent d'aluminium sur la silice et le fer, soit avec élimination de ces derniers éléments et cristallisation de gibbsite.

Il faut rappeler par ailleurs que dans l'unique cas où des cristaux de gibbsite sont apparus recouverts d'une phase à composition de kaolinite, il s'agissait de gels tapissant les parois d'un vide et incontestablement issus de transferts (Annexe 5, Figure 10). Il a été également montré que les cristaux de gibbsite ainsi recouverts conservaient leur habitus prismatique massif.

En d'autres termes, et quelles que soient les échelles d'analyse, aucun argument ne nous permet d'envisager que la kaolinite des matériaux à gibbsite, celle des matériaux meubles avoisinant ou encore celle de l'ensemble meuble sus-jacent soit issue, ne serait-ce que partiellement, de la silicification de la gibbsite.

Dans la partie amont de la toposéquence, et dans les parties de profils que l'on peut affirmer être bien drainés, il est d'ailleurs fort probable que les concentrations en silice dans les solutions soient très faibles et, en conséquence, que la gibbsite soit le plus stable des minéraux secondaires (Rai et Linsay, 1975). Cette conclusion est confortée par le fait que les cristallisations de gibbsite sont les cristallisations ultimes observées au sein des vides (Figures 8B, 12C, 28C et 29C, par exemple).

# X. CONCLUSIONS

Les monocristaux de gibbsite présentent des habitus variés qui témoignent de l'existence de gradients de sursaturation, de concentration en impuretés dans les solutions et de vitesse de circulation des fluides à l'échelle de micromilieux. Mais tous ces habitus sont caractéristiques de cristaux en équilibre ou en croissance. L'aspect granuleux de quelques faces cristallines traduirait une croissance localement perturbée par des impuretés. En d'autres termes aucun des traits présentés par les cristaux de gibbsite observés ne paraît résulter d'une dissolution ou "kaolinitization". La gibbsite peut donc être considèrée comme un minéral stable.

Les relations directes observées au MEB comme au MET entre la kaolinite et la gibbsite permettent d'envisager que *la gibbsite résulte de la* seule dissolution incongruente de la kaolinite

La gibbsite se concentre dans des matériaux rouges, indurés ou non, où l'hématite est l'oxy-hydroxyde de fer dominant. La kaolinite de ces matériaux est moyennement désordonnée. D'autres matériaux, indurés ou non, dont les caractéristiques minéralogiques sont voisines, ne contiennent cependant pas de gibbsite. Il s'agit notamment de la majorité des nodules ferrugineux, des matériaux rouges et meubles associés aux matériaux non indurés au sein de l'ensemble nodulaire ou à la partie inférieure de l'ensemble meuble, et des matériaux rouges de la base de l'ensemble nodulaire (horizon II'). Ces matériaux meubles ne sont par ailleurs pas liés génétiquement aux matériaux à gibbsite. La gibbsite résulte donc principalement d'une altération secondaire et différentielle de la kaolinite.

La cristallisation de la gibbsite nécessite un transfert préalable, soit du fer et du silicium résultant de l'hydrolyse des kaolinites, soit de l'aluminium vers les vides. La silice est exportée des matériaux à gibbsite, et probablement des profils (absence notoire de recristallisations de kaolinite dans les vides; cf. Annexe 5). Les redistributions de l'aluminium et du fer s'effectuent au contraire, dans les limites des matériaux à gibbsite. L'accumulation de gibbsite est donc une **accumulation relative** à l'échelle de ces matériaux.

Les limites de la zone d'accumulation de gibbsite sont sensiblement conformes à celles de l'ensemble nodulaire: Comme l'ensemble nodulaire, cette zone est proche de la surface topographique dans les profils du type A, et se situe en profondeur dans les profils du type B. Ses limites se trouvent cependant légèrement décalées vers le haut des profils par rapport à celles de l'ensemble nodulaire. L'accumulation de gibbsite parait donc être un marqueur minéralogique de fluctuations géochimiques au dessus du front de nodulation ferrugineuse, considèré à l'échelle du profil. Cette distribution semble significative d'un certain déphasage entre l'accumulation ferrugineuse et l'accumulation de gibbsite.

Comme le front de nodulation ferrugineuse (cf. Annexe 6), le "front de gibbsitisation" n'a pas progressé vers le bas des profils, aux dépens de la saprolite. La limite supérieure de la zone d'accumulation de gibbsite ne correspondant pas par ailleurs à un "front de kaolinisation". On peut donc considèrer, à l'échelle du profil, que les matériaux à gibbsite constituent un héritage géochimique d'une altération secondaire ancienne. Cette conclusion conclusion rejoint celles émises par Lepsh *et al.* (1977), Torrent et Benayas (1977), Muller *a al.* (1980-81), Gilkes *et al.* (1980), Rosello *et al.* (1982), De Conninck et Van Raanst (1985), pour qui la gibbsite (en différents environnements) n'est plus formée actuellement et qu'elle est issue d'une ancienne altération (ou pédogénèse) "gibbsitisante". Il se peut cependant, qu'à l'échelle de quelques microsites, les conditions géochimiques soient encore favorables à la cristallisation de gibbsite.

## XI. REFERENCES

- Abbott, A.T. (1958) Occurence of gibbsite on the island of Kaunai, Hawaiian Islands: *Econ. Geol.* 53, 842-853.
- Alexander, L.T. et Cady, J.G. (1962) Genesis and hardening of laterite in soils: Soil Conserv. Serv., USDA, Washington, 1282, D.C., 90 pp.
- Allen, V.T. (1948) Bauxitization and resilication: Geol. Soc. Amer. Bull. 59, 1307.
- Allen, V.T. (1952) Petrographic relations in some typical bauxite and diaspore deposits : Bull. Geol. Soc. Amer. 63, 649-688.
- Alvarez, R., Fadley, C.S., Silva, J.A. et Uehara, G. (1976) A study of silicate adsorption on gibbsite [Al(OH)3] by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS): Soil Sci. Soc. Amer. J. 40, 615-617.
- Amoros, M.P. et J.L. (1981) On the influence of hydrodynamic environment on crystal growth: Bull. Miner. 104, 114-119.
- Bardossy, G., Csanady, A. et Csordas, A. (1978) Scanning electron microscope study of bauxites of different ages and origins: *Clays Clay Miner*. 26, 245-262.
- Barnhisel, R.I. et Rich, R.I. (1965) Gibbsite, bayerite and norstrandite formation as affected by anions, pH and mineral surfaces: Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 29, 531-534.
- Bates, T.F. (1960) Halloysite and gibbsite formation in Hawai: Clays Clay Miner. 8, 315-328.
- Beckwith, R.S. et Reeves, R. (1963) Studies on soluble silica in soils. I. The sorption of silicic acid by soils and minerals: Austr. J. Soil Res. 1, 157-158.
- Beckwith, R.S. et Reeves, R. (1964) Studies on soluble silica in soils. II. The release of monosilicic acid from soils: Austr. J. Soil Res. 2, 33-45.
- Benard, J. (1960) Influence des imperfections des corps solides sur les processus de nucleation: 4th Int. Symp. Reactivity of Solids, Amsterdam, 362-375.
- Beneslavsky, S.I. (1968) Basic features of unity of the process of minerogenesis in lateritic and sedimentary bauxites: *Travaux de l'ICSOBA* 5, 4-16 (en Russe avec résumé anglais).
- Biais, R., Bonnemayre, A., De Grammont, X., Michel, M., Gibert, H. et Janot, C. (1972) Etude des subsitutions Al-Fe dans les oxydes et hydroxydes de synthèse. Préparation de diaspore ferrifère: *Bull. Soc. Fr. Miner. Cristallogr.* 95, 308-321.
- Biais, R., De Gramont, X., Janot, C. et Charier, J. (1973) Contribution à l'étude des substitutions Fe-Al dans les roches latéritiques ainsi que dans les hydroxydes et oxydes de synthèse: *Travaux de l'ICSOBA*, 3, Nice, 295-306.
- Bisdom, E.B.A., Stoops, G., Delvigne, J., Curmi, P. et Altemuller, H.J. (1982) Micromorphology of weathering biotite and its secondary products: *Pedologie* 32, 225-252.

- Bloom, P.R. et Weaver, R.M. (1982) Effect of the removal of reactive surface material on the solubility of synthetic gibbsites: *Clays Clay Miner*. 30, 281-286.
- Bocquier, G. (1976) Synthèse et perspectives: Migration et accumulation de l'aluminium et du fer: Bull. Soc. Geol. Fr. 18, 69-74.
- Bocquier, G., Boulangé, B., Ildefonse, P., Nahon, D. et Muller, D. (1983) Transfers, accumulation modes, mineralogical transformations and complexity of historical developments in lateritic profiles: in *Proc. IInd Int. Sem. on Lateritization Processes, Sao Paulo, 1982*, Melfi A.J. et Carvalho A. eds, I.A.G., Sao Paulo, 331-343.
- Bocquier, G., Muller, J.P. et Boulange, B. (1984) Les latérites. Connaissances et perspectives actuelles sur les mécanismes de leur différenciation: *Livre Jubilaire Cinquantenaire AFES*, 123-138.
- Boistelle, R. (1976) Survey of crystal habit modification in solution: *Industrial Crystallization*, J.W. Mullin, ed., Plenum Press, New-York, 203-214.
- Boistelle, R. (1982a) Mineral crystallization from solution: Estudios Geol. 38, 135-153.
- Boistelle, R. (1982b) Aspects fondamentaux de la croissance cristalline en solution: Les surfaces des solides minéraux, Vol. 2, V. Gabis et M. Lagache ed., SFMC Paris, 399-445.
- Boistelle, R. (1982c) Impurity effects in crystal growth from solution: Interfacial Aspects of Phase Transformation, B. Mutaftschiev, ed., D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, 621-638.
- Bonifas, M. (1959) Contribution à l'étude géochimique de l'altération latéritique : Mem. Serv. Carte Geol. d'Alsace Lorraine 17, 159 pp.
- Bottero, J.Y., Cases, J.M., Fiessinger, F. et Poirier, J.E. (1980) Studies of hydrolyzed aluminum chloride solutions. 1 Nature of aluminum species and composition of aqueous solutions: J. Phys. Chem. 84, 2933-2939.
- Bottero, J.Y., Cases, J.M., Rubini, P. et Fiessinger, F. (1977) Polymère formé par l'hydrolyse de l'ion aluminium: C.R. Acad. Sci. 284, 1033-1036.
- Bottero, J.Y., Tchoubar, D., Cases, J.M. et Fiessinger, F. (1982) Investigation of the hydrolysis of aqueous solutions of aluminum chloride. 2 Nature and structure by small-angle X-ray scattering: J. Phys. Chem. 86, 3667-3673.
- Boudeulle, M. et Muller, J.P. (1988) Hematite and goethite structural characters and interrelationships with kaolinite in a laterite (Cameroon). TEM investigations: *Bull. Miner*. (sous presse).
- Boulange, B. (1983) Aluminium concentration in a bauxite derived of granite (Ivory Coast). Relative and absolute accumulations: in *Proc.5th Intern. Cong. ICSOBA Zagreb* 13, 109-116.
- Boulangé, B. (1984) Les formations bauxitiques latéritiques de Côte d'Ivoire. Les faciès, leur transformation, leur distribution et l'évolution du modèlé : Trav. et Docum. ORSTOM 175, 363 pp.

- Boulangé, B. (1985) Les mécanismes de concentration de l'aluminium dans une bauxite sur granite. Les accumulations relatives et absolues: *Geo. Eco. Trop.* 8, 27-35.
- Boulangé, B., Paquet, H. et Bocquier, G. (1975) Le rôle de l'argile dans la migration et l'accumulation de l'alumine de certaines bauxites tropicales: C.R. Acad. Sci. Paris 80, 2183-2186.
- Boulet, R. (1978) Toposéquences de sols tropicaux en Haute-Volta. Equilibres dynamiques et bio-climatiques : Mémoire ORSTOM 85, 272pp.
- Brewer, R (1964) Fabric and mineral analysis of soils : J. Wiley and Sons, New-York, 470pp.
- Brückner, W.D. (1957) Laterite and bauxite profiles of West-Africa as an index of rythmical climatic variations in the tropical belt: *Ecolog. Geol. Helv. Lausanne* 50, 239-256.
- Brydon, J.E. et McKeague, J.A. (1971) Differences between lateritic and podzolic weathering. A criticism: *Geochim. Cosmochim. Acta* 35, 1297-1298.
- Bushinsky, G.I. (1968) Case of natural bleaching of bauxites: *Travaux de l'ICSOBA* 5, 17-30 (en russe avec résumé en anglais).
- Caillère, S. et Pobequin, T. (1961) Sur les minéraux ferrifères des bauxites: C.R. Acad. Sci. Paris, D, 253-288.
- Caillère, S. et Pobequin, T. (1962) Boehmite et diaspore ferrifères dans une bauxite de Pereille (Ariège): C.R. Acad. Sci. Paris 254, 137-142.
- Caillere, S. et Pobequin, T. (1966) Problèmes de structures posés par la présence de fer dans les diaspores: C.R. Acad. Sci. Paris 263, 1349-1351.
- Cantinolle, P., Didier, P., Meunier, J.D., Parron, C., Guendon, J.L., Bocquier, G. et Nahon, D. (1984) Kaolinites ferrifères et oxy-hydroxydes de fer et d'alumine dans les bauxites des Canonnettes (S.E. de la France): *Clay Miner*. 19, 125-135.
- Carlson, L. et Schwertmann, U; (1981) Natural ferrihydrites in surface deposits from Finland and their association with silica: *Geochim. Cosmochim. Acta.* 45, 421-429.
- Charrier, J. (1973) Contribution à l'étude des substitutions Fe-Al dans les roches latéritiques ainsi que dans les hydroxydes et oxydes de synthèse: *Travaux de l'I.C.S.O.B.A, Nice* 3, 295-306.
- Chauvel, A. (1977) Recherches sur les transformations des sols ferrallitiques dans la zone tropicale à saisons contrastées. Evolution et réorganisation des sols rouges en Moyenne Casamance : Travaux et Documents ORSTOM 62, 543pp.
- Chauvel, A., Boulet, R., Join, P. et Bocquier, G. (1983) Aluminum and iron oxi-hydroxide segregation in nodules of latosols developped on tertiary sediments (Barreiras group), near Manaus (Amazon Basin), Brazil: in *IInd Intern. Sem. on Lateritisation Processes, Sao* Paulo, Brazil, A.J. Melfi and A. Carvalho, eds., 508-526.
- Chauvel, A., Soubiès, F. et Melfi, A. (1983) Ferrallitic soils from Brazil. Formation and evolution of structure: Sci. Géol. Mém. 72, 37-46.

Chernov, A.A. (1974) Stability of faceted shapes: J. Crystal Growth 24/25, 11-31.

- Childs, C.W., Downes, C.J. et Wells, N. (1982) Hydrous iron oxide minerals with short range order deposited in a spring stream system, Tongarino National Park, New-Zealand: Austr. J. Soil. Res. 20, 119-129.
- Clarke, O.M. et Keller, W.D. (1984) A gibbsite-cemented quartz sandstone: J. Sedim. Petrol. 54, 154-158.
- Coleman, N.T. (1962) Decomposition of clays and the fate of aluminium: *Econ. Geol.* 57, 1207-1218.
- Comer, J.B. (1974) Genesis of Jamaican bauxite: Econ. Geol. 69, 1251-1264.
- Curi, N. et Franzmeier, P. (1984) Toposequence of oxisols from the Central Plateau of Brazil: Soil Sci. Soc. Amer. J. 48, 341-346.
- Curtiss, C.D. (1970) Differences between lateritic and podzolic weathering: Geochim. Cosmochim. Acta. 34, 1351-1353.
- Dangic, A. (1985) Kaolinization of bauxite. A study in the Vlasenica bauxite area, Yugoslavia. I Alteration of matrix: *Clays Clay Miner*. 33, 517-524.
- Dart, F.J. et Foley, P.D. (1972) Silicate as Fe, Mn deposition preventive in distribution systems: J. Amer. Water Works Assoc. 24, 244-249.
- Davey, R.J. (1976) The effect of impurity adsorption on the kinetics of crystal growth from solution: J. Crystal Growth 34, 109-119.
- De Conninck, F. et Van Ranst, E. (1985) Stability of gibbsite and mineralogy in soils on granitic rochs from Corsica: in *Proc.5th Euroclay Meeting*, *Prague*, Konta ed., Univerzita Karlova, Prague, 429-435.
- Deer, W.A., Howie, R.A. et Zussman, J. (1967) Rock-Forming minerals : Vol. 5, Longmans and Green eds., London.
- Deflandre, M. (1932) La structure cristalline du diaspore: Bull. Soc. Fr. Miner. 55, 140.
- Delvigne, J. (1965) Pédogénèse en zone tropicale. La formation des minéraux secondaires en milieu ferrallitique: Mémoire ORSTOM 13, O.R.S.T.O.M éd., 117pp.
- Delvigne, J. (1967) Bilans géochimiques de l'altération des roches basiques en Côte d'Ivoire ferrallitique: Rev. Geogr. Phys. Geol. Dyn. IX, 311-320.
- Delvigne, J. et Boulangé, B. (1974) Micromorphologie des hydroxydes d'aluminium dans les niveaux d'altération et dans les bauxites: in Proc. 4th Intern. Working-Meeting on Soil Micromorphology, Kingston, Ontario, 1973. Limestone Press, 1974, 665-679.
- Demolon, A. et Bastisse, E.M. (1938) Sur quelques complexes colloïdaux du fer et de l'aluminium: Ann. Agron. ,1-28.
- Dennen, W.H. et Norton, H.A. (1977) Geology and geochemistry of bauxite deposits in the lower Amazon Basin: *Econ. Geol.* 72, 82-89.

- D'Hoore, J. (1954) L'accumulation des sesquioxydes libres dans les sols tropicaux : INEAC Publ., sér. Sci. 62, Bruxelles, 132 pp.
- Du Preez, J.W. (1954) Notes on the occurence of oolithes and pisolithes in Nigerian laterites: in *Proc. 19th Intern. Congr. Geol.*, Alger, 1952, 163-169.
- Elderfield, H. et Hem, J.D. (1973) The development of cristalline structure in aluminium hydroxide polymorphs on aging: *Miner. Mag.* 39, 89-96.
- Eswaran, H. (1979) Micromorphology of Alfisols and Ultisols with low activity clays : in *Proc. IInd Int. Workshop on Soil Classification, Thaïland*, 53-76.
- Eswaran, H. et Daud, N. (1980) A scanning electron microscopy evaluation of the fabric and mineralogy of some soils from Malaysia: Soil. Sci. Soc. Amer. J. 44, 855-861.
- Eswaran, H. et De Conninck, F. (1971) Clay mineral formation and transformation in basaltic soils in tropical environments: *Pedologie* 21, 181-210.
- Eswaran, H., Lim, C.H., Sooryanarayanan, V. et Daud, N. (1977a) Scanning electron microscopy of secondary minerals in Fe-Mn glaebules: *Proc. 5th Int. Working-Meeting on Soil Micromorphology, Grenade*, 851-885.
- Eswaran, H., Stoops, G. et Sys, C. (1977b) The micromorphology of gibbsite forms in soils: J. Soil Sci. 28, 136-143.
- Eswaran, H. et Sys, C. (1973) Clay mineralogy of soils on ultrabasic rocks from Sabah, Bornéo: in Proc. Intern. Clay Conf., Madrid, 1972, J.M. Serratosa and A. Sanchez, eds., Division de Ciencias, C.S.I.O. Madrid, 215-226.
- Eswaran, H. et Sys, C. (1979) Argillic horizon in LAC(\*) soils formation and significance to classification: *Pédologie* 24, 175-190.
- Fenske, P.R. (1964) The origin and significance of concretions: Dissert. Abstr. 25, 408-409.
- Fieldes, M., Furkert, R.J. et Wells, N. (1972) Rapid determination of constituents of whole soils using infrared absorption: J. Soil Sci. 15, 615-627.
- Fouillac, C., Michard, G. et Bocquier, G. (1977) Une méthode de simulation de l'évolution des profils d'altération: *Geochim. Cosmochim. Acta* 41, 207-213.
- Francombe, M.H. et Rooksby, H.P. (1959) Structure transformations effected by the dehydration of diaspore, goethite and delta ferric oxide: *Clay Miner. Bull.* 4, 1.
- Frankart, R., Gastuche, M.C. et Fripiat, J. J. (1960) Etude des argiles de l'Uélé : INEAC, sér. Sci. 86, 63 pp.
- Frankel, J.J. et Bayliss, P. (1966) Ferruginized surface deposits from Natal and Zumland, South Africa: J. Sedim. Petrol. 36, 193-201.
- Frederickson, L.D. (1955) Characterization of hydrated aluminas by infrared spectroscopy: Anal. Chem. 26, 1883-1885.
- Frink, C.R. et Peech, M. (1962) The solubility of gibbsite in aqueous solutions and soil extracts: Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 26, 346-347.

- Fritsch, E. (1984) Les transformations d'une couverture ferrallitique. Analyse minéralogique et structurale d'une toposéquence sur shistes de Guyane Française : Doctorat de Spécialité, Université Paris 7, 188pp.
- Fritz, B. et Tardy, Y. (1973) Etude thermodynamique du système gibbsite, quartz, kaolinite, gaz carbonique. Application à la génèse des podzols et des bauxites: *Sci. Géol. Bull.* 26, 339-367.
- Furukawa, H., Handawella, J., Kyuma, K. and Kawaguchi, K. (1976) Chemical, mineralogical and micromorphological properties of glaebules in some tropical lowland soils: *S.E. Asian Stud., Jap.* 14, 365-388.
- Gardner, L.R. (1970) A chemical model for the origin of gibbsite from kaolinite: Amer. Miner. 55, 1380-1389.
- Gastuche, M.C., Bruggenwert, T. et Mortland, M.M. (1964) Crystallization of mixed iron and aluminium gels: Soil Sci. 98, 281-289.
- Gilkes, R.J., Scholz, G. et Dimmock, G.M. (1973) Lateritic deep-weathering of granite: J. Soil Sci. 24, 523-536.
- Gilkes, R.J. et Suddhiprakaran, A. (1981) Mineralogical and chemical aspects of laterisation in Southwestern Australia: in *Proc. Intern. Seminar on Laterization Processes, Trivandrum*, *India, 1979*, V.S. Krishnaswamy, ed., A.A. Balkema, Rotterdam, 34-44.
- Gilkes, R.J., Suddhiprakaran, A.L. et Armitage, T.M. (1980) Scanning electron microscope morphology of deeply weathered granite: *Clays Clay Miner*. 28, 29-34.
- Glenn, R.C. et Nash, V. (1964) Weathering relationships between gibbsite, kaolinite, chlorite and expansible layer silicates in selected soils from lower Mississipi: *Clays Clay Miner*. 12, 529-548.
- Goldman, M.I. (1955) Petrography of bauxite surrounding a core of kaolinized nepheline syenite in Arkansas: *Econ. Geol. 50th Aniv.*, 586-609.
- Goldman, M.I. et Tracey, J.I. (1946) Relations of bauxite and kaolinite in the Arkansas bauxite deposits: *Econ. Geol.* 41, 567-575.
- Gornitz, V. (1981) Skeletal crystals: Encyclopedia of Earth Sciences, Vol. IVB, Keith Frye (Ed) Hutchinson Ross Publ. Comp., 469-473.
- Goswami, K.N. et Gupta, A.K. (1978) Crystallinity and topotactic reactions in synthetic gibbsite: Indian J. Pure Phys. 16, 109-111.
- Grigor'ev, D.P. (1965) Ontogeny of minerals : IPST, Jerusalem, 250 pp.
- Grubb, P.L.C. (1969) Phase changes in aged sesquioxydes gels and some analogies with katamorphic process: *Miner. Deposita* 4, 30-51.
- Grubb, P.L.C. (1970) Mineralogy, geochemistry, and genesis of the bauxite deposits on the Gove and Mitchell Plateaux, Australia: *Miner. Deposita* 5, 248-272.

- Grubb, P.L.C. (1979) Genesis of bauxite deposits in the lower Amazon Basin and Guianas Coastal Plain: *Econ. Geol.* 74, 735-750.
- Harden, G. et Bateson, J.H. (1963) A geochemical approach to the problem of bauxite genesis in British Guiana: *Econ. Geol.* 58, 1301-1308.
- Harder, E.C. (1949) Stratigraphy and origin of bauxite deposits: Geol. Soc. Amer. Bull. 60, 895 pp.
- Harder, H. (1977) Clay mineral formation under lateritic weathering conditions: Clay Miner. 12, 281-288.
- Harrison, J.B. (1933) The katamorphism of igneous rocks under humid tropical conditions : Imp. Bur. Soil Sci. Harpenden, 79 pp.
- Hazel, F., Schock, R.V. et Gordon, M. (1949) Interaction of ferric ions with silicic acid: J. Amer. Chem. Soc. 71, 2256-2257.
- Henmi, T., Wells, N., Childs, C.W. et Parfitt, R.L. (1980) Poorly-ordered iron-rich precipitates from springs and streams on andesitic volcanoes: *Geochim. Cosmochim. Acta.* 44, 365-372.
- Herbillon, A. et Gastuche, M.C. (1962) Etude des complexes kaolinite-hydroxyde d'aluminium. Synthèse et génèse des trihydrates cristallisés: *Bull. Gr. fr. Argiles* 13, 77-94.
- Herbillon, A., Pecrot, A. et Vielvoye, L. (1966) Aperçu sur la minéralogie des fractions fines de quelques grands groupes de sols du Vietnam: *Pédologie* 16, 5-16.
- Herbillon, A. et Tran Vinh An, J. (1964) Etude de la fraction amorphe colloïdale de quelques sols tropicaux: in *Proc. 8th Intern.Congr. Sci. Sol*, *Bucarest*, vol III, 1191-1201.
- Hingston, F.J. et Raupach, M. (1967) The reaction between monosilicic acid and aluminium hydroxide. I Kinetis of adsorption of silicic acid by aluminium hydroxide: Aust. J. Soil Res. 5, 295-309.
- Hsu, P.H. (1979) Effect of phosphate and silicate on the crystallization of gibbsite from OH-Al solutions: *Soil Sci.* 127, 219-226.
- Hsu, P.H. (1966) Formation of gibbsite from aging hydroxy-aluminium solutions: Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 30, 173-176.
- Huang, W.H. et Keller, W.D. (1972) Geochemical mechanics for the dissolution, transport and deposition in the zone of weathering: *Clays Clay Miner*. 20, 69-74.
- Isbell, R.F. (1980) Genesis and classification of low activity clay alfisols and ultisols. A selective review: Soils With Variable Charge, B.K.G. Theng ed., N.Z. Soc. Soil Sci., 397-410.
- Jackson, M.L. (1969) Weathering of primary and secondary minerals in soils: in*Trans. 9th* Intern. Congr. Soil Sci., Adelaïde, Austalia, IV, 281-292.
- Janot, C. et Gibert, H. (1970) Les constituants du fer dans certaines bauxites naturelles étudiées par effet Mössbauer: Bull. Soc. fr. Miner. Cristallogr. ,93, 213-223.

- Janot, C., Gibert, H. et Poirson, G. (1970) Dosage par effet Mössbauer du fer en position de substitution dans l'alumine: C.R. Acad. Sci. Paris, 270 série C, 41-44.
- Jepson, W.B., Jeffs, D.G. et Ferris, A.P. (1976) The adsorption of silica on gibbsite and its relevance to the kaolinite surface: J. Colloid Interface Sci. 55, 454-461.
- Jones, L.H.P. et Handreck, K.A. (1963) Effects of iron and aluminium oxides on silica in solution in soils: *Nature* 198, 852-853.
- Kampf, N. et Schwertmann, U. (1982) The 5-M-NaOH concentration treatment for iron oxides in soils: Clays Clay Miner. 30, 401-408.
- Karim, Z. (1984) Characteristics of ferrihydrites formed by oxidation of FeCl<sub>2</sub> solutions containing different amounts of silica: *Clays Clay Miner*. 32, 181-184.
- Karim, Z. (1986) Formation of ferrihydrite by inhibition of green rust structures in the presence of silicon: Soil. Sci. Soc. Amer. J. 50, 247-250.
- Keller, W.D. (1979) Bauxitisation of syenite and diabase illustrated in scanning electron micrographs: *Econ. Geol.* 74, 116-124.
- Keller, W.D., Balgord, W.D. et Reesman, A.L. (1962) Dissolved products of artificially pulverized silicate minerals and rocks. I: J. Sedim. Petrol. 33, 191-209.
- Keller, W.D. et Clarke, O.M.Jr (1984) Resilication of bauxite at the Alabama Street Mine, Saline country, Arkansas, ilustrated by scanning electon micrographs: *Clays Clay Miner*. 32, 139-146.
- Khamskii, E.V. (1976) Some problems of crystal habit modification: Industrial Crystallisation, I.W. Mullin, ed., Plenum Press, New-York, 215-221.
- Kittrick, J.A. (1969) Soil mineral in the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SiO<sub>2</sub> H<sub>2</sub>O system and a theory of their formation: *Clays Clay Miner*. 17, 57-167.
- Kolesova, U.A. et Ryskin, J.J. (1959) Infrared absorption spectrum of hydrargillite Al(OH)<sub>3:</sub> Opt. Spectrosc. 7, 165-167.
- Latham, M. (1977) Ferrallitisation in an oceanic tropical environment: in CLAMATROPS, Conf. on Classif. and Manag. of Tropical Soils, Kuala Lumpur, Malaysia, 1977, K.T. Joseph, ed., Malaysian Soc. Soil Sci., Kuala Lumpur, 2, 20-26.
- Lepsch, I.F., Buol, S.W. et Daniels, R.B. (1977) Soil-landscape relationships in the Occidental Plateau of Sao Paulo State, Brazil. II. Soil morphology, genesis and classification: Soil. Sci. Soc. Amer. J. 41, 109-115.
- Lodding, W. (1972) Conditions for direct formation of gibbsite from K- feldspar. Discussion: Amer. Miner. 57, 292-294.
- Loughnan, F.C. et Bayliss, P. (1961) The mineralogy of the bauxite deposits near Weipa, Queensland: Amer. Miner., Lancaster 46, 209-217.
- Lucas, Y., Chauvel, A. et Ambrosi, J.P. (1986) Processes of aluminum and iron accumulation in latosols developped on quartz rich sediments from Central Amazonia (Manaus, Brazil): in

Proc. 1st Intern. Symp. on the Earth Surface and Processes of Mineral Formation, Granada (in press).

- Luciuk, G.M. et Huang, P.M. (1974) Effect of monosilicic acid on hydrolytic reactions of aluminium: Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 38, 235-244.
- Mackenzie, R.C., Meldau, R. et Gard, J.A. (1962) The ageing of sesquioxides gels 11. Alumina gels: *Miner. Mag.* 33, 145-157.
- McHardy, W.J. et Thomson, A.P. (1971) Conditions for the formation of bayerite and gibbsite: Miner. Mag. 38, 358-368.
- McKeague, J.A. et Cline, M.G. (1963) Silica in solutions 2. The adsorption of monosilicic acid by soils and other substances: *Can. J. Soil Sci.* 43, 83-96.
- McPhail, M., Page, A.L. et Bingham, F.T. (1972) Adsorption interactions of monosilicic and boric acid on hydrous oxides of iron and aluminum: *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 36, 510-514.
- Mead, W.J. (1915) Occurence and origin of the bauxite deposits of Arkansas: Econ. Geol. 10, 28-54.
- Mitsuchi, M. (1976) Characteristics and genesis of nodules and concretions occuring in soils of the R. Chinit area, Kompong Thom Province, Cambodia: Soil Sci. Plant Nutr. 22, 409-421.
- Moniz, A.C. et Buol, S.W. (1982) Formation of an oxisol-ultisol transition in Sao Paulo, Brazil. II lateral dynamics of chemical weathering: *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 46, 1234-1239.
- Muller, D., Bocquier, G., Nahon, D. et Paquet, H. (1980-81) Analyse des differenciations minéralogiques et structurales d'un sol ferrallitique à horizons nodulaires du Congo: *Cahiers ORSTOM Pédologie* 18, 87-109.
- Muller, J.P. (1977) Microstructuration des horizons B rouges ferrallitiques à l'amont des modelés convexes (Centre-Cameroun). Aspects morphologiques: *Cahiers ORSTOM Pédologie* 15, 25-44.
- Muller, J.P. et Bocquier, G. (1986a) Dissolution of kaolinites and accumulation of iron oxides in lateritic-ferruginous nodules. Mineralogical and microstructural transformations: *Geoderma* 37, 113-136.
- Muller, J.P. et Bocquier, G. (1986b) Textural and mineralogical relationships between ferruginous nodules and surrounding clayey matrices in a laterite from Cameroon: in *Proc. Int. Clay Conf., Denver, 1985*, Schultz L.G., Van Olphen H. and Mumpton F.A. eds. 'sous presse).
- Muller, J.P. et Boudeulle, M. (1986) Petrology of gibbsite nodules at different scales. Abst. 1st Intern. Symp. on Geochem. of Earth Sci., Granada, Spain, p107.
- Munsell Colour Chart (1954) Munsell soil colour charts: Munsell Color Company, Baltimore, Maryland.
- Nahon, D. et Bocquier, G. (1983) Petrology of elements transfers in weathering and soil systems: Sci. Geol. Mem. 72, 111-119.

- Nalovic, L.J., Henin, S. et Trichet, J. (1973) Le système fer-silice et son comportement: C.R. Acad. Sci. Paris ,376-D, 3005-3008.
- Novikoff, A. (1974) L'altération des roches dans le massif du Chaillu (République Populaire du Congo). Formation et évolution des argiles en zone ferrallitique : Thèse de Doctorat ès-Sciences, Srasbourg, 298pp.
- Nassau, K. (1981) Crystal growth: Encyclopedia of Earth Sciences, Vol. IVB, Keith Frye ed., Hutchinson Ross Pub. Company, 88-98.
- Ohara, M. et Reid, R.C. (1973) Modeling crystal growth rates from solutions: Prentice Hall Englewood Cliffs, New Jersey.
- Oomes, L.E., De Boer, J.H. et Lippens, B.C. (1960) Phases transformations of aluminium hydroxides: in *Proc.4th Int. Symp. Reactivity of Solids, Amsterdam*, 317-320.
- Pedro, G. (1969) Essai d'évaluation de la vitesse d'hydrolyse d'une kaolinite en conditions expérimentales "latéritisantes": C.R. Acad. Sci. Paris 269, 2517-2519.
- Pedro, G. (1984) La genèse des argiles pédologiques. Ses implications minéralogiques, physicochimiques et hydriques: *Sci. Géol. Bull.* 37, 333-347.
- Pedro, G., Berrier, J. et Tessier, D. (1970) Recherches expérimentales sur l'altération "allitique" des argiles dioctaédriques de type kaolinite et illite: *Bull. Gr. fr. Argiles* 22, 29-50.
- Pedro, G., et Lubin, J.C. (1968) Sur l'évolution des gels alumino-siliciques en milieu lessivé : influence de la nature des agents d'altération sur l'édification de boehmite ou de gibbsite au sein des produits éluviaux: C.R. Acad. Sci. Paris 266, 551-554.
- Pedro, G. et Melfi, A.J. (1970) Recherches expérimentales sur le comportement des hydrates ferriques et des constituants silico-ferriques amorphes en milieu lessivé. Influence de la présence de silice dans les solutions d'altération sur le développement des phénomènes évolutifs: *Pédologie* 1, 5-33.
- Pyman, M.A.F., Bowden, J.W. et Posner, A.M. (1979) The point of zero charge of amorphous coprecipitates of silica with hydrous aluminum or ferric hydroxide: *Clay Miner*. 14, 87-92.
- Rai, D. et Lindsay, W.L. (1975) A thermodynamic model for predicting the formation, stability and weathering of common soil minerals: *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 39, 991-996.
- Rodriguez-Clemente, R. (1982) The crystal morphology as geological indicator: *Estudios Geol.* 38, 155-171.
- Rosello, V., Muller, J.P., Ildefonse, Ph. et Bocquier, G. (1982) Analyse de transformations structurales et minéralogiques, par altération et pédogénèse, d'une migmatite de l'Est du Cameroun: Ann. Fac. Sci. Yaoundé, Cameroun, IV, 7-34.
- Sadleir, S.B. et Gilkes, R.J. (1976) Development of bauxite in relation to parent material near Lavrahdale, Western Australia: J. Geol. Soc. Aust. 23, 333-344.
- Sastri, G.G.K. et Sastry, C.S. (1982) Chemical characteristics and evolution of the laterite profile in Hazaridadar Bauxite Plateau, Madhya Pradesh: *Econ. Geol.* 77, 154-161.

- Schenk, J.E. et Weber, W.I. (1968) Chemical interactions of dissolved silica with iron (II) and (III): J. Am. Water Works Assoc. 60, 199-212.
- Schindler, P.W., Furst, B., Dick, R. et Wolf, P.U. (1976) Ligand properties of surface silanol groups. I. Surface complex with Fe<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup>: J. Colloid Interface Sci. 55, 469-475.
- Schmidt-Lorenz, R. (1964) Zur mikromorphologie der eison und aluminiumoxydanreicherung beim tommineralabbau in lateriten Keralas und Ceylons: in *Proc. 2nd Working Meeting on Soil Micromorph.*, Jongerius, ed., Elsevier, Amsterdam, 279-289.
- Schmidt-Lorenz, R. (1975) Evidence from South-Indian laterites (Buchanan 1807), corrobared by phenomena observed in Africa, South-America and in Europe too, substantiates the conclusion that lateritization alias plinthitization is a specific soil forming process: Joint Meeting of Commissions I, IV, V, VI of Intern. Soc. Soil Sci., "Savannah soils of the Subhumid and Semi-arid Regions of Africa and their Management", Ghana 20/11-4/12/75,
- Schneer, C.J. (1981) Crystal habits: Encyclopedia of Earth Sciences, vol. IVB, K-Frye (ed) Hutchinson Press, Pub. comp., 98-103.
- Schwertmann, U. et Thalmann, H. (1976) The influence of [Fe(II)], [Si] and pH on the formation of lepidocrocite and ferrihydrite during oxidation of acqueous FeCl<sub>2</sub> solutions: *Clay Miner.* 14, 189-200.
- Sears, G.W. (1958) The effect of poisons on crystal growth: Growth and Perfection of Crystals, Wiley, New-York, 441-445.
- Segalen, P. (1973) L'aluminium dans les sols: Initiations et Documentations Techniques 22, ORSTOM, ed., Paris.
- Sherman, G.D. (1957) Formation of gibbsite aggregates in latosols developed on volcanic ash: Science 125, 1243-1244.
- Sherman, G.D. et Kanehiro, Y. (1954) Origin and development of ferruginous concretions in Hawaiian latosols: Soil Sci. 77, 1-8.
- Sherman, G.D. et Matsusaka, Y. (1965) Occurence of gibbsite nodules in the soils of Koolan family of Kauai (Hawaii): J. Sedim. Petrol. 35, 504-507.
- Sidhu, P.S. et Gilkes, R.J. (1977) Mineralogy of soils developped on alluvium in the Indo-Gangetic Plain (India): Soil Sci. Soc. Am. J. 41, 1194-1201.
- Sieffermann, G., Besnus, Y. et Millot, G. (1968) Evolution et dégradation des phyllites dans les vieux sols ferrallitiques sur basaltes du Centre Cameroun: *Science du Sol* 2, 105-117.
- Simov, S. (1976) Review. Morphology of hollow crystals of II. VI compounds: J. Mater. Sci. 11, 2319-2332.
- Slukin, A.D. (1985) Role of kaolinite in the formation of bauxite: in Proc. 5th Euroclay Meet., Prague, Konta, ed., Univerzita Karlova, Prague, 359-363.
- Stoops, G. (1968) Micromorphology of some characteristics soils of lower Congo (Kinshasa): *Pédologie* 18, 110-149.

- Sunagawa, I. (1981) Characteristics of crystal growth in nature as seen from the morphology of mineral crystals: *Bull. Miner.* 104, 81-87.
- Sunagawa, I. (1982) Morphology of crystals in relation to growth conditions: *Estudios Geol.* 38, 127-134.
- Tamura, T. et Jackson, M.L. (1953) Structural and energy relationships in the formation of iron and aluminium oxide, hydroxides and silicates: *Science* 117, 381- .
- Tamura, T., Jackson, M.L. et Sherman, G.D. (1953) Mineral content of low humic, humic, and hydrol humic latosols of Hawaï: Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 17, 3-346.
- Tan, K.M. (1982) The effect of interaction and adsorption of silica on structural changes in clay minerals: *Soil Sci.* 134, 300-307.
- Tertian, R. (1966) Etude d'un échantillon de bauxite blanche recueilli a Varji Do (Montenegro): Trav. I.C.S.O.B.A. 3, 51-64.
- Torrent, J. et Benayas, J. (1977) Origin of gibbsite in a weathering profile from granite in West-Central Spain: *Geoderma* 19, 37-49.
- Tran Vinh An, J. et Herbillon, A.J. (1966) Etude expérimentale du système SiO<sub>2</sub> Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Applications à la pédogenèse: Conf. Sols Méditerranéens, Madrid, 255-263.
- Trichet, J. (1963) Première étude de quelques complexes du fer et de la silice: Rev. Geogr. Phys. Geol. Dyn. 5, 327-332.
- Tzuzuki, Y, Nagasawa, K. et Isobe, K. (1968) Weathered biotite from Matsusaka, Central Japan: Miner. J. (Tokyo) 5, 365-382.
- Uehara, G., Ikawa, H. et Sherman G.D. (1966) Desilication of halloysite and its relation to gibbsite formation: *Pacific Sci.* 20, 119-124.
- Valeton, I. (1973) *Bauxites*: Developments in Soil Science, Elsevier Pub. Cie, Amsterdam, 225pp.
- Violante, A. et Violante, P. (1980) Influence of pH, concentration and chelating power of organic anions on the synthesis of aluminium hydroxides and oxyhudroxides: *Clays Clay Miner*. 28, 425-434.
- Vuorinen, A. et Carlson, L. (1985) Interaction of silica and iron in formation of natural iron oxyhydroxide precipitates: in *Proc. 5th Euroclay Meet.*, *Prague*, 1983, Konta, ed., Univerzita Karlova, Prague, 235-240.
- Wada, K. et Kubo, H. (1975) Précipitation of amorphous aluminosilicates from solutions containing monomeric silica and aluminium ions: J. Soil Sci. 26, 100-111.
- Watson, J.P. (1962) Formation of gibbsite as a primary weathering product of acid igneous rocks: *Nature* 196, 1123-1124.
- Watson, J.P. (1965) A soil catena on granite in Southern Rhodesia: J. Soil Sci. 16, 158-169.

- Weaver, R.M. (1975) Gibbsite stability in relationship to quartz presence in some highly weathered soils of Brazil: *Clays Clay Miner*. 23, 431-436.
- Weber, W.J. et Stumm, W. (1965) Formation of a silicon-iron III complex in acqueous solution: J. Inorg. Nucl. Chem. 27, 237-239.
- Wichrowki, Z. et Szpila, K. (1975) Gibbsite from Turoszow clays (lower Silesia): Bull. Acad. Polon. Sci. 22, 141-146.
- Wilson, M.S. (1966) The weathering of biotite in some Aberdeenshire soils: Miner. Mag. 35, 1080-1093.
- Wilson, M. (1975) Chemical weathering of some primary rock forming minerals: Soil Sci. 119, 349-355.
- Wolska, E. (1980) Die Bedenting von Aluminiums puren im Alteringsvorgang von amorphem Eisen (III)-hydroxid für Eliminiering der Goethitphase: *Minatsch. Chem.* 108, 819-828.
- Yokoyama, T., Nakamura, O. et Tarutani, T. (1982) Polymerization of silicic acid adsorbed on aluminium hydroxide: Bull. Chem. Soc. Jpn. 55, 975-978.
- Young, A. et Stephen, I. (1965) Rock weathering and soil formation on high-altitude plateaus of Malawi: J. Soil Sci. 16, 322-333.

· · · · ·

15