

# Sur les particularités du diaspoire des bauxites

S. CAILLERE et Th. POBEGUIN

*Les constituants essentiels des bauxites sont les hydroxydes d'aluminium boehmite, diaspoire ( $Al OOH$ ) et gibbsite  $Al (OH)_3$ .*

*En Provence, le diaspoire, relativement rare, est localisé le plus souvent dans les pisolites où il est généralement associé à la boehmite et à la kaolinite.*

*Dans l'Ariège, la formation bauxitique qui s'étend d'est en ouest de part et d'autre de Foix est riche en diaspoire. La boehmite est surtout présente dans les argiles de la base et du sommet. Quant à la bauxite, elle renferme souvent boehmite et diaspoire, ce dernier étant plus abondant dans les pisolites. Deux gisements sont particulièrement intéressants : ceux de Montseron et de Jambet, à l'ouest de Foix dans lesquels le diaspoire domine et même se rencontre à l'état pur dans certaines zones de la pâte, ainsi que dans les pisolites.*

*Ces zones exclusivement formées de diaspoire, ont permis l'étude complète du minéral en utilisant une série de méthodes comportant l'analyse thermique différentielle, l'étude thermopondérale, l'examen à l'aide des Rayons X et des rayons infrarouges, l'étude au microscope optique, au microscope électronique à balayage et en microdiffraction.*

*On a pu constater ainsi que le diaspoire des bauxites présente un certain nombre de particularités : modifications dans le mode de déshydratation, bande supplémentaire dans le spectre infrarouge, léger décalage des raies du diagramme X, faciès et structure des cristaux*

*Ces anomalies le différencient nettement des diaspoires typiques provenant des autres gisements.*

Au cours de l'étude des bauxites de l'Ariège, [1], [2], [3], [4] nous avons constaté que souvent le diaspoire est très abondant dans ces formations, en particulier dans les gisements situés au nord-ouest de Castelnau-Durban ; ce minéral devient même le constituant essentiel de certaines poches bauxitiques rencontrées dans la partie ouest de la commune de Montseron.

Ce matériel nous a permis de faire une étude comparée du diaspoire des bauxites et de celui des gisements classiques : Naxos (Grèce), Chester (U.S.A.), Shokosan (Japon), Schemnitz (Hongrie), Gümedagh (Turquie) et de constater certaines différences. Elles ont été mises en évidence, quoique d'une manière inégale, par une série de méthodes physiques : spectrographie infrarouge, examen à l'aide des rayons X, analyse thermique différentielle, étude thermopondérale, évolution au chauffage, étude au microscope optique, au microscope électronique en transmission et en réflexion, et étude par microdiffraction d'électrons. Les résultats ainsi obtenus ont été complétés par des essais chimiques.

## 1. ÉTUDE DES SPECTRES D'ABSORPTION INFRAROUGE

Ce sont les spectres d'absorption infrarouge qui ont attiré notre attention, car dans les deux séries de minéraux, ils ne sont pas identiques.

Ce que l'on remarque immédiatement sur les spectres des diaspores provenant des bauxites, c'est la présence, en particulier, d'une bande supplémentaire importante à  $740\text{ cm}^{-1}$ , c'est-à-dire dans la région des vibrations du squelette; de plus, les deux bandes de  $960\text{ cm}^{-1}$  et de  $1\,090\text{ cm}^{-1}$  sont sensiblement égales, alors qu'elles ont une intensité très différente dans le diaspore type de Naxos ou de Chester. Dans la région des OH, les variations sont moindres, elles consistent en une inégalité d'intensité des deux bandes principales (fig. 1).

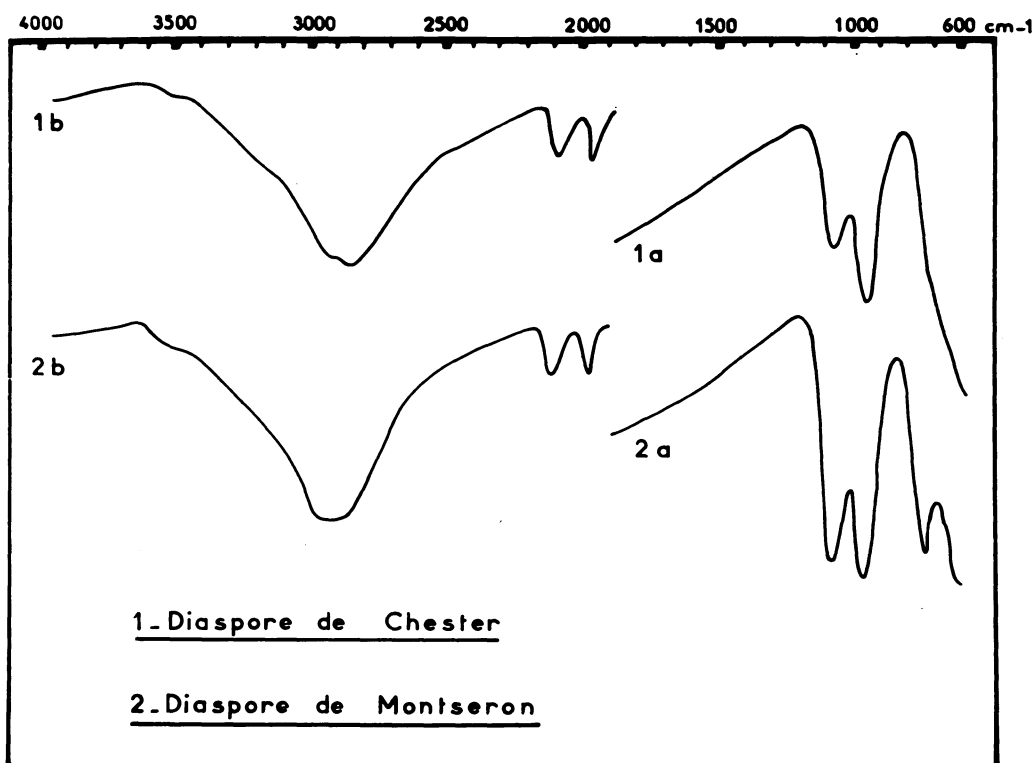


Fig. 1. — De  $1900$  à  $600\text{ cm}^{-1}$  les courbes 1 a et 2 a sont obtenues avec la poudre telle quelle. Dans la région de  $4000$  à  $1900\text{ cm}^{-1}$  la poudre est incluse dans une goutte d'hexochlorobutadiène de façon à diminuer la diffusion: courbes 1 b et 2 b

Nous avons pris le plus souvent comme référence, le minéral de Naxos, ayant à notre disposition un échantillon pur et suffisamment abondant.

## 2. ÉTUDE AUX RAYONS X

Les diagrammes de Debye et Scherrer des produits initiaux exécutés en position excentrée avec une chambre normale de  $38,7\text{ mm}$  de rayon ne permettent pas de mettre en évidence des différences nettes. Par contre, avec une chambre de diamètre double, les diagrammes étant juxtaposés sur le même film et avec le même temps de pose, on note de légères variations d'intensités, un faible décalage des raies, celles du minéral de Naxos étant un peu plus écartées du centre.

Ce n'est cependant pas cette méthode qui permet de faire une distinction nette entre les deux séries de minéraux.

### 3. ÉTUDE THERMIQUE

#### 3.1. Analyse thermique différentielle

La courbe d'analyse thermique différentielle obtenue avec le diaspoire provenant de la bauxite n° V de Montseron (Ariège) (fig. 2) est caractérisée par un crochet endothermique important à 420° tandis que celle obtenue avec le diaspoire de Naxos montre un accident débutant à 475°.

Quant à la boehmite, le début du crochet endothermique se situe à 460°. On observe également une faible inflexion exothermique vers 1 000°; elle traduit la présence d'une petite quantité de kaolinite (fig. 2).

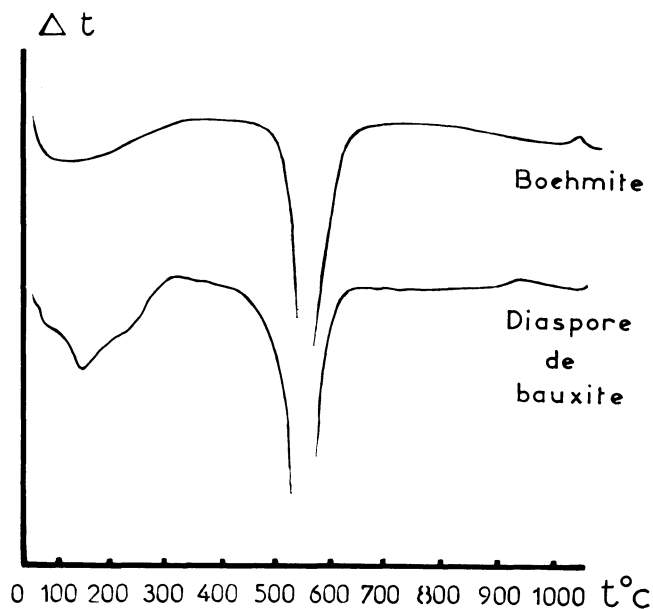


Fig. 2. — Courbes d'analyse thermique différentielle

#### 3.2. Étude thermopondérale

L'étude thermopondérale du diaspoire de Naxos met en évidence une seule perte de poids de 14% qui débute à 450°. Le phénomène est rapide de 450° à 520°.

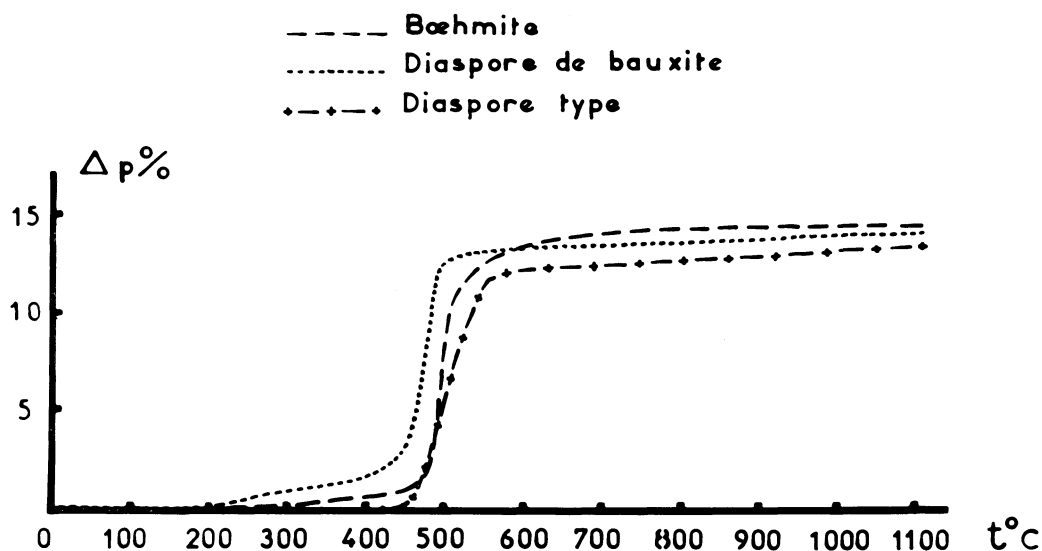


Fig. 3. — Courbes thermopondérales

Avec un diaspore prélevé dans la bauxite de Jambet (Ariège) la perte totale est de 14,3% mais le processus de déshydratation s'amorce beaucoup plus bas; on note en effet une diminution de poids de 1,5% au-dessous de 400° température à partir de laquelle le dégagement d'eau devient très rapide.

Comme on le voit sur la figure 3, le comportement de ces deux hydroxydes est différent, le diaspore des bauxites étant nettement moins stable que le minéral typique.

Quant à la courbe de déshydratation de la boehmite (bauxite blanche de Carlenças, Hérault) elle se situe dans une zone intermédiaire (fig. 3) de sorte que l'on constate, contrairement à ce qui est généralement admis, que ce minéral est plus stable que le diaspore des bauxites.

### 3.3. Étude des différentes étapes de la déshydratation

Les différentes étapes de la déshydratation de ces minéraux ont été suivies à l'aide des spectres infrarouges et des diagrammes de rayons X. Les résultats ont été groupés dans le tableau ci-dessous qui indique la manière dont a été conduit le chauffage sur une même prise d'essai, portée pendant 24 heures à chacune des températures suivantes: 370°, 380°, 400°, 450°, et 9 heures à 960° et 1 100°. Nous tenons à donner ces précisions, car le mode de chauffage influe notablement sur la nature des produits formés.

| Températures<br>par<br>paliers<br>de 24 heures | Diaspores             |                                                      |                                  |                                     | Boehmite                                                    |                                                                        |
|------------------------------------------------|-----------------------|------------------------------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|
|                                                | Naxos                 |                                                      | Montseron                        |                                     | Carlenças                                                   |                                                                        |
|                                                | I.R.                  | R.X.                                                 | I.R.                             | R.X.                                | I.R.                                                        | R.X.                                                                   |
| 370°                                           | Inchangé              | Inchangé                                             | Modifié                          | Inchangé<br>mais raies<br>élargies  | Inchangé                                                    | Inchangé                                                               |
| 380°                                           | Inchangé              | Inchangé                                             | Presque<br>totalement<br>disparu | Légèrement<br>modifié               | Inchangé                                                    | Inchangé                                                               |
| 400°                                           | Très peu<br>modifié   | Inchangé<br>mais raies<br>élargies                   | disparu<br>Totalement            | $t + \theta \text{ Al}_2\text{O}_3$ | 400°: spectre<br>modifié et à<br>420°: spectre<br>différent | 400°:<br>Inchangé<br>420°:<br>$\gamma + \theta \text{ Al}_2\text{O}_3$ |
| 450°                                           | Totalement<br>modifié | $\text{Al}_2\text{O}_3 \alpha$<br>mal<br>cristallisé |                                  | $t + \theta \text{ Al}_2\text{O}_3$ |                                                             | $\theta \text{ Al}_2\text{O}_3$                                        |

Si on compare le comportement des deux diaspores, on constate que celui de Naxos correspond aux données classiques [5]. Jusqu'à 400° le minéral ne subit presque aucune modification; à 450° il se déshydrate et donne aux rayons X un corindon mal cristallisé. Le spectre infrarouge n'est déjà plus celui du diaspore (fig. 4) à partir de 960° les rayons X révèlent la formation d'un corindon normal, tandis qu'à 1 100° le spectre infrarouge n'est toujours pas exactement celui de  $\alpha \text{ Al}_2\text{O}_3$ .

Le diaspore des bauxites (Montseron) est beaucoup moins stable; dès 380° le diagramme de rayons X est légèrement modifié et le spectre infrarouge ne montre plus que des traces de deux des bandes du minéral initial. A 400° et 450° on identifie un certain nombre de réflexions des alumines  $i$  et  $\theta$ . Le spectre infrarouge doit correspondre à ces alumines instables (fig. 5). A partir de 960° le corindon apparaît et il subsiste encore quelques raies des alumines précédemment reconnues et ceci jusqu'à 1 100°.

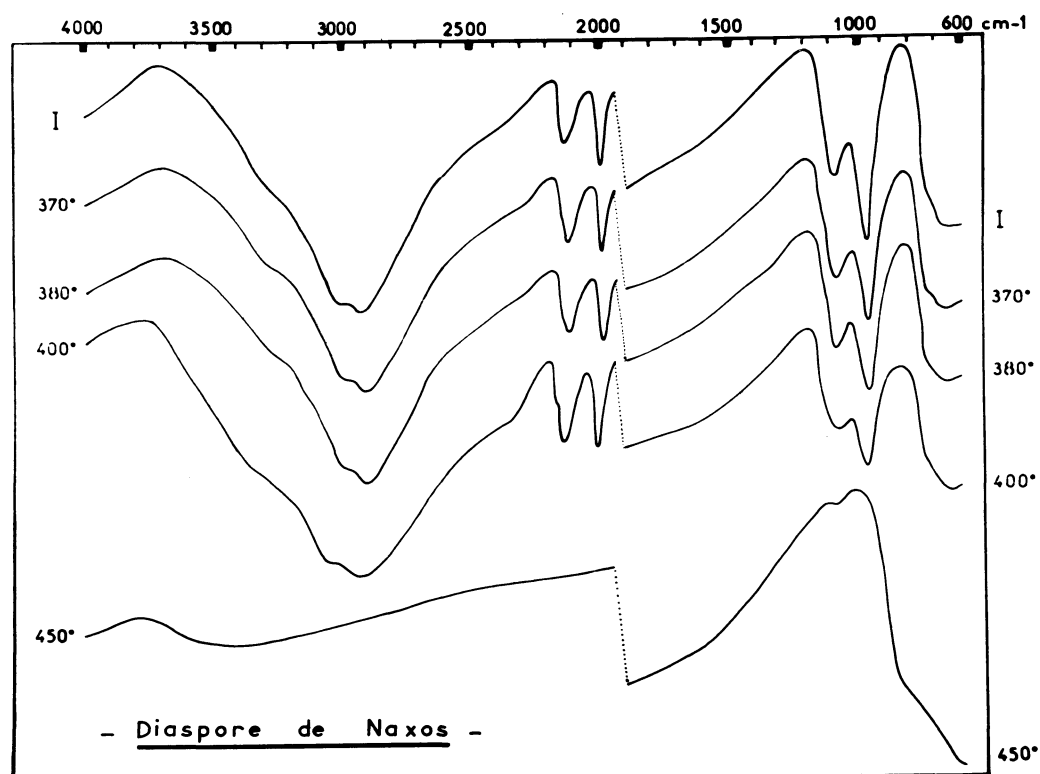


Fig. 4. — Comportement au chauffage  
 I: poudre du corps initial. De 1900 à 600  $\text{cm}^{-1}$ : poudre telle quelle  
 De 4000 à 1900  $\text{cm}^{-1}$ : poudre plus hexachlorobutadiène

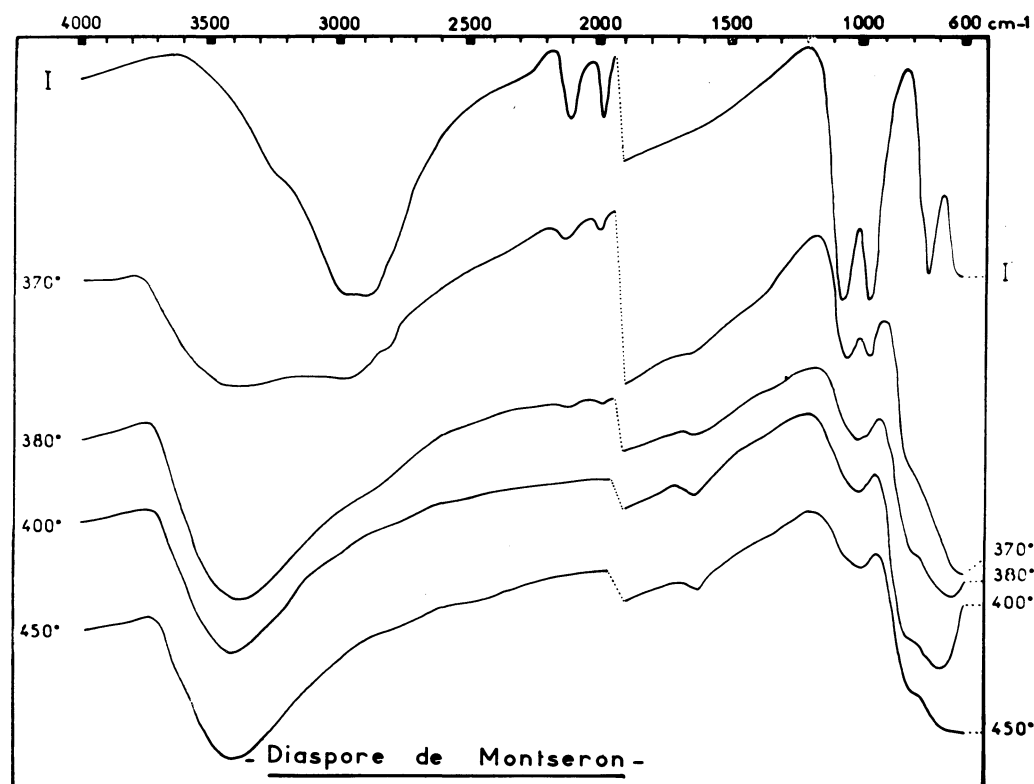


Fig. 5. — Comportement au chauffage  
 I: poudre du corps initial. De 1900 à 600  $\text{cm}^{-1}$ : poudre telle quelle  
 De 4000 à 1900  $\text{cm}^{-1}$ : poudre plus hexachlorobutadiène

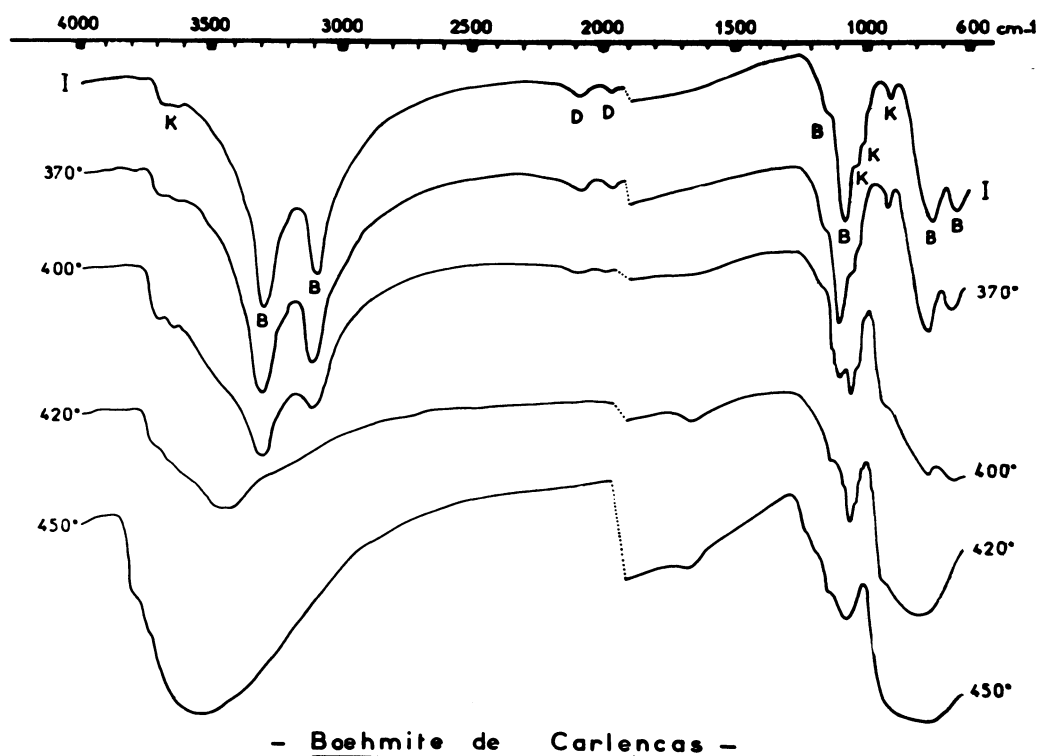


Fig. 6. — Comportement au chauffage  
 I: poudre du corps initial. De 1900 à 600  $\text{cm}^{-1}$ : poudre telle quelle  
 De 4000 à 1900  $\text{cm}^{-1}$ : poudre plus hexachlorobutadiène

Quant à la boehmite, elle reste inchangée jusqu'à 380°. A 400° les rayons X ne décèlent aucune modification tandis que le spectre infrarouge est déjà différent. A 420° les bandes de la boehmite ont disparu (fig. 6) et les rayons X détectent des aluminés  $\gamma$  et  $\theta$  [6]. A 450°  $\theta$  persiste, il semble qu'à 960° ce soit l'alumine  $i$  qui apparaisse et qu'à 1 100° on puisse identifier un mélange de  $\theta$  et  $\delta$  sans atteindre le corindon obtenu avec les diaspores.

Il faut remarquer cependant que, dans le cas des diaspores, même à 1 100° le spectre infrarouge n'est pas typique des  $\alpha$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

#### 4. ÉTUDE MICROSCOPIQUE

##### 4.1. Microscope optique

L'étude microscopique en plaques minces montre qu'en général, le diaspoire des bauxites est cryptocristallin, en particulier à Montseron et à Jambet; les cristallites sont si petits que leur biréfringence est extrêmement faible. A Jambet, elle est même inférieure à celle de la kaolinite qui, dans ce gisement se trouve en cristaux relativement bien développés.

##### 4.2. Microscope électronique à balayage

Un pisolite de la bauxite de Montseron a été cassé, une moitié a été étudiée à l'aide des rayons X et des rayons infra-rouges qui ont montré qu'il s'agissait de diaspoire. L'autre partie, ombrée à l'or-palladium, a été examinée au microscope électronique à balayage, au Laboratoire de Géologie du Muséum National d'Histoire Naturelle.

A faible grossissement ( $\times 25\,000$  environ) (pl. fig. 1) on observe un enchevêtrement de lamelles hexagonales qui rappellent les plus petits cristaux macroscopiques du diaspoire de Naxos (pl. fig. 2).

A plus fort grossissement ( $\times 50\,000$ ), on remarque que les cristallites hexagonaux mesurent environ  $1\,\mu$  dans leur plus grande dimension, l'épaisseur étant de  $0,1\,\mu$  (pl. fig. 3).

### Cristaux de Diaspore

Fig. 1. — Montseron (pisolite)  $\times 25\ 000$ .  
Agrégat de lamelles enchevêtrées

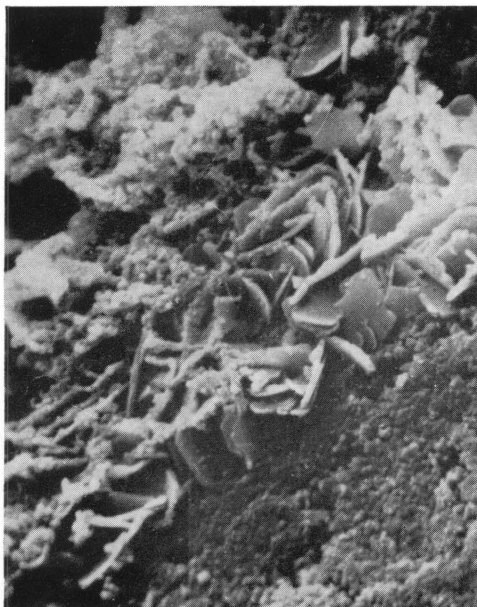


Fig. 2. — Naxos  $\times 4$ . — Agrégat de lamelles qui rappelle celui de la figure 1

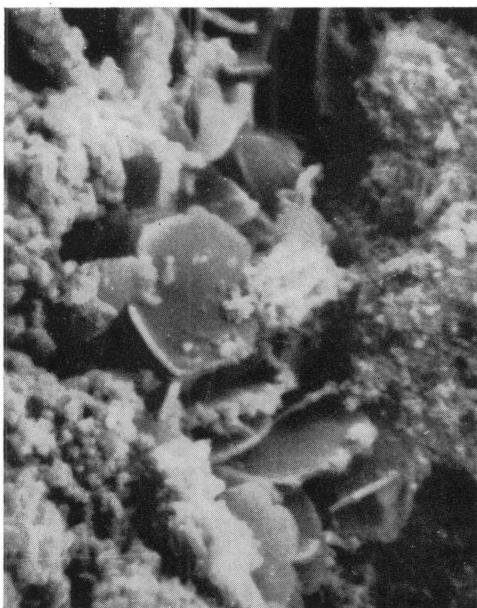


Fig. 3. — Montseron (pisolite)  $\times 50\ 000$ .  
Détail des cristaux

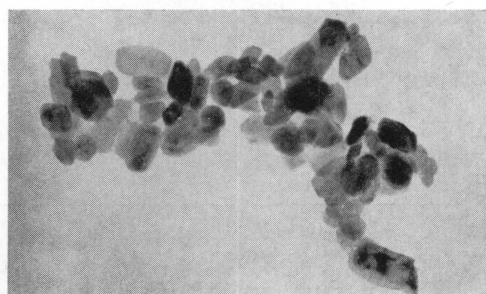
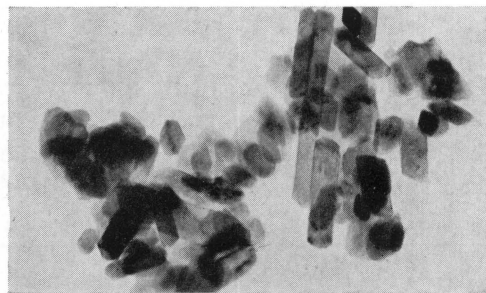


Fig 4. — Montseron  $\times 80\ 000$ . — Cristaux isolés très réguliers observés après dispersion.

#### 4.3. Microscope électronique par transmission

Une préparation du diaspore de Montseron, faite après dispersion à l'aide des ultrasons, a été examinée par M. Rautureau [7] avec un microscope électronique. On voit sur ces images de petits cristaux réguliers et très bien formés dont la plus grande dimension est

de l'ordre de  $0,05 \mu$ . Il s'agit d'un diaspoire extrêmement pur dont les cristaux de même faciès forment un ensemble très homogène (pl. fig. 4).

Des préparations obtenues après broyage avec les diaspoires types de Naxos et Chester ne montrent que des fragments de cristaux.

#### 4.4. Microdiffraction électronique

L'étude en microdiffraction électronique réalisée par M. Rautureau [7] a permis d'établir, au moyen d'un diagramme de poudre, les paramètres  $a$  et  $b$  du diaspoire de Montseron, en admettant pour ce minéral qu'il soit orthorhombique et appartienne, comme les autres, au groupe  $D_{2h}^{16}$ . Les valeurs obtenues sont :

$$a = 4,60 \text{ \AA}$$

$$b = 9,52 \text{ \AA}$$

légèrement supérieures aux paramètres figurant dans la littérature :

$$a = 4,41 \text{ \AA} \text{ et } b = 9,40 \text{ \AA}$$

L'ensemble de cette étude, opérée avec une série de microscopes, confirme la différence entre les deux variétés de diaspoire.

Elle permet de constater l'extrême finesse des éléments provenant des bauxites, la perfection des cristallites et met en évidence, outre ces différences de faciès, une variation fondamentale se traduisant jusque dans les dimensions des paramètres de la maille.

### 5. ANALYSE CHIMIQUE

Toujours dans le but de comparer les deux types de diaspoire, nous avons analysé des cristaux bien développés de Naxos et un gros pisolite blanc grisâtre de la bauxite de Durban (Ariège), moins pur que le pisolite blanc de Montseron. Les résultats sont placés dans le tableau ci-dessous :

|                                | <i>Naxos</i>  | <i>Durban</i> |
|--------------------------------|---------------|---------------|
| SiO <sub>2</sub>               | 1,65          | 2,50          |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 83,00         | 71,90         |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,60          | 2,30          |
| TiO <sub>2</sub>               | —             | 3,40          |
| CaO                            | 0,40          | 3,00          |
| MgO                            | 0,85          | 1,00          |
| Perte au feu                   | 13,50         | 15,60         |
|                                | <u>100,00</u> | <u>99,70</u>  |

On constate que les deux minéraux répondent bien à la même formule globale, les différences portant sur la présence en plus grande quantité d'impuretés dans le matériel des bauxites. Parmi ces éléments figurent le fer, presque toujours présent en quantité notable dans les bauxites et le titane, qui n'est que rarement mis en évidence sous forme d'oxyde libre.

Si l'on admettait la présence d'atomes de fer ou de titane dispersés dans le réseau du diaspoire des bauxites, cela permettrait d'expliquer l'augmentation des paramètres et la dilatation de la maille. En effet, le rayon ionique du titane  $Ti^{4+}$   $0,68 \text{ \AA}$  est voisin de celui du fer  $Fe^{3+}$   $0,64 \text{ \AA}$  et bien supérieur à celui de l'aluminium :  $0,50 \text{ \AA}$ .

On peut rappeler qu'une préparation d'un diaspoire ferrifère a été réalisée par broyage de gibbsite et de goethite [8] et que les paramètres de l'hydroxyde obtenu étaient également supérieurs à celui du diaspoire purement alumineux.



## 6. CONCLUSION

Il existe donc deux variétés de diaspore, le minéral type dont les conditions de formation sont hydrothermales ou métamorphiques et le diaspore des bauxites.

Un certain nombre de différences apparaissent entre ces deux variétés, le spectre d'absorption infrarouge, en particulier, présente une bande supplémentaire à  $740\text{ cm}^{-1}$  dans la variété bauxitique.

Les essais thermiques montrent que le minéral des bauxites est peu stable, qu'il commence à se déshydrater dès  $380^\circ$ , c'est-à-dire non seulement au-dessous du minéral type, mais aussi à une température inférieure à celle de la déshydratation de la boehmite. De plus, les produits de la calcination sont des formes d'alumine autres que le corindon alors que le diaspore typique donne dès  $450^\circ$  l'alumine  $\alpha$ .

Le faciès des cristaux est tout à fait remarquable, d'une régularité parfaite et d'une taille extrêmement faible.

Les paramètres  $a$  et  $b$  du diaspore des bauxites sont légèrement supérieurs aux valeurs habituelles et se rapprochent de celles de la goéthite.

On connaît des diaspores ferrifères fréquents dans les bauxites, peut-être y aurait-il aussi une variété renfermant du titane?

Cette étude, intéressante en ce qui concerne la connaissance du diaspore, fournit également un argument pour tenter d'expliquer la genèse des bauxites de l'Ariège. Si comme certains auteurs l'admettent, ces formations ont subi des actions tectoniques, celles-ci n'ont pas conduit à de véritables phénomènes de métamorphisme qui auraient permis la cristallisation d'un diaspore typique. Cependant des phénomènes d'écrasement ou de broyage ont probablement été suffisants pour conduire à la formation de diaspores impurs et par conséquent moins stables.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] CAILLÈRE (S.) et POBEGUIN (Th.), 1962. — Boehmite et diaspore ferrifères dans une bauxite de Péreille (Ariège). *C.R. Acad. Sci.*, t. 254, p. 137-139.
- [2] CAILLÈRE (S.) et POBEGUIN (Th.), 1965. — Considérations générales sur la composition minéralogique et la genèse des bauxites du midi de la France. *Mém. Mus. Nat. Hist. Nat. Nouvelle série C, Sciences de la Terre*, t. XII, fasc. 4, 212 p.
- [3] CAILLÈRE (S.), PERSEIL (E. A.) et POBEGUIN (Th.), 1972. — Contribution à l'étude minéralogique des bauxites de la région de Montseron (Ariège). *C.R. Acad. Sci.*, t. 274, p. 3041-3043.
- [4] CAILLÈRE (S.), PERSEIL (E. A.) et POBEGUIN (Th.), 1973. — Sur la présence de kaolinite et d'halloysite dans les pisolites blancs de la bauxite de Jambet (Ariège). *C.R. Acad. Sci.*, t. 276, p. 1099-1101.
- [5] TERTIAN (R.) et PAPÉE (D.), 1958. — Transformations thermiques et hydrothermiques de l'alumine. *Journ. Ch. Phys.*, p. 341-353.
- [6] TERTIAN (R.), PAPÉE (D.) et CHARRIER (J.), 1954. — Etude aux rayons X des aluminés anhydres de transition. *C.R. Acad. Sci.*, t. 238, p. 98-99.
- [7] CAILLÈRE (S.), POBEGUIN (Th.) et RAUTUREAU (M.), 1973. — Contribution de la microscopie électronique à l'étude de quelques minéraux des bauxites. *Journ. de Microscopie électronique*, vol. 17, fasc. 2, sous presse.
- [8] GOUT (P.) et KRA KOUADIO (L.), 1973. — Effet du broyage sur des éléments hydrargillite-goéthite. Conditions de formation du diaspore. *C.R. Acad. Sci.*, t. 276, n° 6, série D, p. 869-872.

*Muséum National d'Histoire Naturelle, Laboratoire de Minéralogie  
61, rue de Buffon, 75005 Paris (France)*