

LA CLASSIFICATION DES LIMONITES (*)

G. KANOURKOV (**)

RÉSUMÉ

Il est proposé de classer les limonites, d'une part selon leur composition minéralogique en reconnaissant que ce sont souvent des mélanges; d'autre part selon leur mode de formation.

ABSTRACT

It is proposed that limonites be classified on one hand according to mineralogical composition, due consideration being given to the fact that they are often mixtures; on the other hand according to their mode of genesis.

L'étude des limonites a atteint son apogée pendant les années 1915-1935, quand E. Posnjak et M. Merwin [28], R. Blanchard et F. Boswell [3, 4, 5, 6], S. Goldsztaub [11], S. Smirnov [36], I. Rodé [33], O. Kratky et H. Nowotny [22], etc., ont élucidé beaucoup de problèmes liés à la minéralogie et à la structure des limonites. Pendant les dernières années, on a effectué des études supplémentaires grâce à l'application d'appareillages et de méthodes plus modernes d'analyse minéralogique [9, 10, 12, 16, 19, 24, 25, 26, 32, 35, 38, etc.]. En même temps, on a fait des apports sur certains problèmes de caractère plus général [14, 15, 17, 18, 20, 27, 29, etc.].

Mais il subsiste toujours deux problèmes : ce sont la définition et la classification des limonites. Cela crée une certaine confusion car souvent on ne peut pas comparer les données publiées par différents auteurs étant donné qu'on ne connaît pas exactement ce que l'on a désigné sous le nom de « limonite » ou de « goethite » [9, 12, 30, 33, etc.].

La bibliographie montre qu'une grande partie des auteurs contemporains comprennent les limonites comme des mélanges d'hydroxydes et d'oxydes de fer dans lesquels peuvent être présents d'autres minéraux, éléments et substances [7, 8, 21, 23, 34].

D'autres chercheurs réservent le terme de « limonite » au minéral goethite et définissent la limonite comme « goethite avec de l'eau adsorbée » se présentant sous forme de masses amorphes, cryptocristallines ou terreuses [2, 8, etc.].

En fait, on commet deux erreurs. Certains auteurs considérant les limonites comme des mélanges, en donnent différentes constantes « caractéristiques ». Ce n'est pas possible parce qu'il existe beaucoup de types minéralogiques de limonites. D'autre part, puisque la limonite est dans la plupart des cas un mélange, on commet évidemment une erreur en l'assimilant à un minéral.

Qu'est-ce que l'on observe en réalité. On trouve souvent des limonites formées uniquement d'hydrogoethite. Mais il est plus correct de dire des « hydrogoethites »,

(*) Communication faite durant la séance du 6 janvier 1970. Manuscrit déposé le 17 mars 1970.

(**) Institut Géologique, Sofia. En 1969-70 « Guest investigator » aux Laboratoires de Géologie appliquée et de prospection géophysique et minière de l'Université de Liège.

car d'habitude on observe un agrégat constitué de plages ou bandes possédant différents états d'hydratation, ayant différents pouvoirs réflecteurs, microduretés et parfois cristallinités. Mais, en général, la limonite est un agrégat et peut être définie comme suit :

La *limonite* est un produit secondaire résultant soit d'une substitution directe, d'une concentration résiduelle ou d'un remplissage de cavités dans la zone d'oxydation, soit d'une sédimentation; elle est constituée principalement d'hydroxydes de fer, mélangés avec d'autres minéraux secondaires, principalement d'Al, Si, Ca et Mn.

Les minéraux qu'on trouve dans les limonites peuvent être divisés en :

1. *Minéraux principaux* : hydroxydes de fer,
2. *Minéraux accessoires* : hydroxydes, oxydes, carbonates, sulfates et silicates d'Al, Si, Ca, Mn, Fe, Cu, Pb, Zn, As, Ni, Co, Mo, Sb, U, etc.
3. *Restes inoxydés de minéraux primaires* : oxydes, sulfures, carbonates et silicates.
4. *Minéraux étrangers* : minéraux des roches encaissantes.

En outre, les limonites peuvent contenir des acides organiques.

Il n'est ni possible, ni nécessaire de faire une classification des limonites comprenant toutes les variétés de minéraux qui s'y présentent. La plus rationnelle

TABLEAU I

Classification des limonites d'après les hydroxydes de fer

Groupe	Type	Composition minéralogique
α — limonite	monominérale	hydrogoethite, \pm (*) goethite
	polyminérale	hydrogoethite, \pm goethite hydrohématite
β — limonite	monominérale	hydroakaganéite, \pm akaganéite
	polyminérale (?)	?
γ — limonite	monominérale	hydrolépidocrocite, \pm lépidocrocite
	polyminérale	hydrolépidocrocite, \pm lépidocrocite hydromaghémitite
$\pm \alpha \pm \beta \pm \gamma$ limonite	complexe	\pm hydrogoethite, \pm goethite \pm hydrohématite, \pm hydroakaganéite \pm akaganéite, \pm hydrolépidocrocite \pm lépidocrocite, \pm hydromaghémitite

(*) \pm signifie = avec ou sans.

s'avère la classification faite sur la base des minéraux principaux des limonites (tableau I).

On peut soutenir que l'existence de la goethite, de la lépidocrocite et de l'akaganéite est exceptionnelle. En effet, selon leurs formules, ces minéraux doivent avoir un rapport $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{H}_2\text{O}^+ = 1 : 1$. Or, dans les conditions de la zone d'oxydation, ils absorbent différentes quantités d'eau de sorte qu'il y a toujours excès d'eau. Par exemple dans les goethites hydratées le rapport peut être 1:1,65 (rapport moléculaire) (*). Pour cette raison, ces variétés minéralogiques sont dénommées hydrogoethite [33], hydrolépidocrocite et hydroakaganéite. En outre, il ne s'agit pas seulement de la présence d'une quantité plus élevée de H_2O^+ dans ces minéraux. Avec l'augmentation ou la diminution de la teneur en eau, la réflectivité change, comme la microdureté, l'abondance des réflexions internes, la température de décomposition au chauffage et la cristallinité des minéraux (*). Ceci dénote que l'eau en excès dans le minéral a une influence considérable sur ses propriétés physiques; il est donc douteux qu'elle est seulement « adsorbée ». En outre, à l'hydratation ou à la déshydratation, on observe un passage direct de l'hydrohématite en hydrogoethite et inversement, sans formation d'une phase intermédiaire qui pourrait être considérée comme goethite. D'autre part, on constate que par deshydratation on n'obtient pas de vrais oxydes, mais toujours leurs variétés hydratées, c'est-à-dire l'hydrohématite et l'hydromaghémite [14].

Il faut souligner que les limonites polyminérales ne représentent pas un mélange mécanique d'hydroxydes de fer, mais qu'entre les différents minéraux, il existe une liaison génétique et qu'ils passent l'un à l'autre grâce à des phénomènes de changement de phases.

Si l'on résume le comportement des oxydes et hydroxydes de fer de la série α en zone d'oxydation, on constate les transformations suivantes . :

1. à la déshydratation on obtient les stades suivants :
 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ — hydrogoethite (\pm) goethite — hydrohématite.
2. à l'hydratation, deux possibilités se présentent :
 - a. hématite — hématite hydratée,
 - b. hydrohématite (\pm) goethite — hydrogoethite.

Lors de l'hydratation, l'hématite ne se transforme pas en hydrohématite [13]. L'hématite hydratée ne diffère de l'hématite normale que par la présence de 1-3 % H_2O^+ , tandis que l'hydrohématite a des constantes cristallines différentes.

En se basant sur les données obtenues par des études effectuées en Bulgarie, on peut estimer comme suit l'abondance semi-quantitative des limonites indiquées au tableau I :

1. α — limonites monominérales : 85-90 %,
2. α — limonites polyminérales : 5-10 %,
3. α — γ — limonites complexes : 1 %,
4. Les autres types : < 1 %.

Il est évident que dans les régions équatoriales, la quantité de α — limonite polyminérale sera plus élevée.

Afin de noter la présence des minéraux accessoires dans les limonites on peut

(*) Données de l'auteur non publiées.

ajouter à chacune des différentes appellations du tableau I, un préfixe correspondant à l'élément chimique principal dont sont constituées les minéraux accessoires (Al-, Si-, Ca-, etc.). Pour la prononciation on peut employer la dénomination latine de l'élément (alumo-, silico-, calco-, etc.).

Il faut ajouter que dans la composition chimique des limonites, on trouve souvent différents éléments, surtout Al, Si, P, As, Zn, etc., qu'on n'observe pas sous des formes monéralogiques distinctes. Ils sont probablement adsorbés ou remplacent le fer dans le réseau cristallin des hydroxydes de fer.

Un autre problème très important est la classification des limonites selon le mode de leur formation. Sur cette base ont été faites, jusqu'à présent, deux subdivisions :

1. R. Blanchard et P. Boswell [3], partagent les limonites en trois groupes : « indigenus », « transported », et « exotic », désignant ainsi respectivement les limonites formées en place, les limonites qui ont subi un transport minimal et celles transportées au loin,
2. S. Smirnov [36] subdivise les limonites en deux groupes :
 - les limonites de substitution et
 - les limonites de remplissage.

On constate ainsi que cette classification ne peut inclure toutes les limonites et qu'en même temps elle est trop générale. En tenant compte du mode de formation, les limonites peuvent être partagées en cinq groupes (tableau II).

Pour les différents types génétiques de limonites compris dans le tableau II, sont indiquées en même temps les variétés structurales caractéristiques, qui d'autre

TABLEAU II

Classification génétique des limonites

Mode de formation		Dénomination	Variétés structurales caractéristiques
Substitution de minéraux de fer primaires		Limonites de substitution (chapeaux de fer)	Massive, cellulaire (boxwork), spongieuse, pseudomorphique
Concentration résiduelle		Limonites résiduelles (latérites ferrugineuses)	Terreuse, ocreuse
Dépôts après transport	Remplissage de	Transport en solution	Collomorphe, fibreuse, vitreuse
	cavités	Transport mécanique	Brèchique
	Sédimentation		Oolitique, pisolitique, massive
		Limonites redéposées (Limonite colloformes)	
		Brèches limonitiques	
		Limonites sédimentaires	

part sont également déterminées par le type de la minéralisation primaire [17]. C'est celle-ci en effet qui détermine, dans une grande mesure, leur composition chimique et minéralogique [18].

On peut admettre l'emploi du terme « limonite » sans autres précisions mais seulement quand on veut désigner des mélanges d'hydroxydes de fer dont la composition minéralogique n'est pas étudiée ou ne doit pas être déterminée. Les masses limonitisées dans lesquelles prédominent les minéraux des roches ancaissantes doivent être désignées comme « pseudo-limonites ».

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] BERRY, L. G., MASON, B., 1959. — Mineralogy. San Francisco.
- [2] BETEKHTINE, A., 1968. — Manuel de minéralogie descriptive. Paris.
- [3] BLANCHARD, R., BOSWELL, P., 1925. — Notes on the oxidation products derived from chalcopyrite. *Econ. Geol.*, 20, 613-638.
- [4] BLANCHARD, R., BOSWELL, P., 1934. — Additional limonite types of galena and sphalerite derivation. *Econ. Geol.*, 29, 671-690.
- [5] BOSWELL, P., BLAÉCHARD, R., 1929. — Oxidation products derived from sphalerite and galena. *Econ. Geol.*, 22, 420-451.
- [6] BOSWELL, P., BLANCHARD, R., 1934. — Cellular structure in limonite. *Econ. Geol.*, 24, 781-790.
- [7] BUTTGENBACH, H., 1953. — Les minéraux et les roches. Paris.
- [8] DEER, W. A., HOWIE, R. A., ZUSSMAN, J., 1962. — Rock forming minerals. v. 5.
- [9] FORSYTH, J. B., 1968. — The magnetic structure and hyperfine field of goethite. *Journ. Phys. C (Proc. Phys. Soc.)*, Ser. 2, 179-188.
- [10] GHEITH, A. M., 1952. — DTA of certain iron oxides and oxide hydrates. *Amer. Journ. Sci.*, 250, 9.
- [11] GOLDSZTAUB, S., 1931. — Déshydratation des hydrates ferriques naturels. *Comptes Rendus Ac. Sci. Paris*, 193, 533-538.
- [12] JANOT, C., CHABANEL, M., HERZOG, E., 1968. — Étude d'une limonite par effets mössbauer. *Bull. Soc. fr. min. crist.*, 91, 2.
- [13] KANOURKOV, G., 1967. — Au sujet de l'ATD de l'hématite et de l'hydrohématite et de l'hydratation de l'hématite dans des conditions d'hypergénèse. *Review Bulg. Geol. Society*, 28, 357-362.
- [14] KANOURKOV, G., 1968. — Les processus d'hydratation et de déshydratation et la structure à reliques pseudomorphosée des limonites. *Review Bulg. Geol. Soc.*, 29.
- [15] KANOURKOV, G., 1969. — Quelques particularités de la limonitiation de la magnétite. *Bull. Géol. Inst.*, série Métall.-Non métal. Min. Dép., 18, 119-128, Sofia.
- [16] KANOURKOV, G., 1970. — La courbe ATD « Pseudolépido-crochique » de goethite à reste de pyrite. *Rev. Bulg. Geol. Soc.*, 31, 1, Sofia.
- [17] KANOURKOV, G., 1970. — Les structures indicatrices des limonites. *Bul. Geol. Inst.*, série Métal-Non métal, Min. Dép., 19, Sofia.
- [18] KANOURKOV, G., 1970. — Les éléments et les associations des éléments indicateurs des limonites. *Bul. Geol. Inst.*, série Métal and Non-métal, Min. Dep., v. 19, Sofia.
- [19] KELLY, W. C., 1956. — Application of DTA to identification of the natural hydrous ferric oxides. *Amer. min.*, 41, 353-358.
- [20] KELLY, W. C., 1957. — Mineralogy of limonite in lead-zinc gossans. *Econ. Geol.*, 52, 5.
- [21] KOSTOV, I., 1968. — Mineralogy. London.
- [22] KRATKY, O., NOWOTNY, H., 1938. — Zur kristallstruktur von FeO.OH. *Zeits. Krist.*, 100, 356-360.
- [23] KRAUS, E. H., HUNT, W. F., RAMSDELL, L. S., 1951. — Mineralogy. An introduction to the study of Minerals and Crystals.
- [24] KULP, I., TRITES, A., 1955. — DTA of natural hydrous ferric oxides. *Amer. Min.*, 36.

- [25] MACKAY, A., 1961. — β -ferric oxyhydroxide. *Miner. mag.*, 32, 545-559.
- [26] MACKAY, A., 1962. — β -ferric oxyhydroxide-akaganéite. *Miner. mag.*, 33, 270-280.
- [27] NAMBU, M., 1956. — Mineralogical Study of limonites in Japan, Tokio.
- [28] POSNJAK, E., MERWIN, H., 1919. — The hydrated Ferric Oxides. *Amer. Journ. Sci.*, 281-299.
- [29] POVARIONIKH, E., 1956. — Sur la limonitisation. *Miner. Sbornik*, Lvov.
- [30] RADCZEWSKI, O., HRYNKIEWICZ, A., KUBISZ, J., 1966. — The application of the Mössbauer effect in mineralogy. *Pol. Akad. Nauk. Prace Min.*, 6, 7-51.
- [31] RAMDOHR, P., 1960. — Die Erzminerale und ihre Verwachsungen, Berlin.
- [32] RAUSE, A., LEWANDOWSKY, A., 1963. — Über structurelle unterschiede einiger Limonite. *Zeits. anorg. allg. chem.*, 320, 270-273.
- [33] RODE, E., 1936. — Étude physico-chimique des minerais de fer d'Oural. Moscou.
- [34] ROUTHIER, P., 1963. — Les gisements métallifères. Paris.
- [35] SCHWERMANN, V., 1959. — Die fractionierte Extraction der freien Eisenoxyde in Böden, ihre Entstehungsweisen. *Zeits. Pflernäh. Düng*, 84, 194-204.
- [36] SMIRNOV, S. S., 1936. — La zone d'oxydation des gisements de sulfures. Moscou.
- [37] VAN TASSEL, R., 1959. — Strengite, phosphosidérite, cacoxénite et apatite fibro-radiée de Richelle. *Bull. Soc. belge géol.*, 68, 360-368.
- [38] WHITE, W., ROY, R., 1964. — Infrared spectracrystal structure correlations. II. Comparison of simple polymorphic minerals.