

Cristallochimie des Kaolinites Ferrifères de Ton-Bredié (Burkina Faso)

Mariam OUANGRAWA¹, Véronique KAMGANG KABEYENE BEYALA^{2*},
Georges Emmanuel EKODECK³

¹Université de Ouagadougou, Faculté des Sciences, BP 7021, Ouagadougou, Burkina Faso.

²Université de Yaoundé I, ENS, BP 47, Yaoundé, Cameroun.

³Université de Yaoundé I, Faculté des Sciences, BP 812, Yaoundé, Cameroun.

RÉSUMÉ

Des kaolinites d'origine supergène sont étudiées en vue de suivre leur évolution dans un profil d'altération latéritique. Leur cristallinité est mesurée par diffraction de RX et par spectrométrie infrarouge. Leur chimisme est étudié par la RPE, les analyses chimiques globales de poudres de kaolinites et la microscopie électronique analytique. Les différents résultats ont montré une baisse de la cristallinité des kaolinites de la base vers le sommet du profil d'altération en relation avec l'augmentation de la quantité de fer substitué à l'aluminium dans le site octaédrique. Les rapports atomiques avec le silicium ont révélé une substitution possible de l'aluminium par le titane. D'après la taille des cristallites de kaolinite, au sein d'une population, il n'existe pas de relation entre les différentes classes de tailles et les teneurs en fer et titane. La taille des particules serait donc liée aux conditions de genèse propres aux kaolinites d'une même famille

Mots clés : Kaolinite supergène, Cristallochimie, Substitution octaédrique.

ABSTRACT

Superficial kaolinites were studied in order to follow up their evolution through a weathering profile. Their crystallinity was measured by the X-ray diffraction and infrared spectrometry and their chemistry estimated by electron paramagnetic resonance, global chemical analyses and scanning electron microscopy. The kaolinite particle size had also been measured. The different results show that there is a decrease of kaolinite crystallinity from the base to the top of the weathering profile in relation with the increase of substitution iron. The atomic ratio of some elements (Al, Fe, Ti) with silicium show a possible substitution of aluminium by titanium. In the same population of kaolinite there is no relationship between the iron and the titanium contents and the size of particles. Particle size could be related to the specific genetic conditions of each kaolinite population.

Key words: Surficial kaolinite, Crystallochemistry, Octahedral substitution.

*Correspondance : ENS, B.P. 8127 Yaoundé, Cameroun. Courriel :gemskrui@yahoo.fr.

INTRODUCTION

Dans les ensembles d'altération supergène développés sous climat tropical, la kaolinite représente le principal phyllosilicate. La compréhension des mécanismes de mise en place de tels ensembles et leur évolution dans le temps nécessite une caractérisation approfondie des kaolinites.

Pendant très longtemps, la kaolinite a été considérée comme un minéral ne présentant pas de substitutions isomorphiques dans le réseau cristallin. Mais de nos jours, plusieurs méthodes analytiques telles que la diffraction des Rayons X (Hinckley, 1963 ; Tchoubar et al., 1982 ; Nguetnkam, 2004), la spectrométrie infrarouge (IR) (Hlavey et al., 1977 ; Cruz et al., 1982), la spectrométrie Mössbauer (Jefferson, et al., 1975 ; Komusinski, et al., 1981 ; Fysh, et al., 1983), la résonance paramagnétique électronique (RPE) (Angel, et al., 1977 ; Herbillon, et al., 1976 ; Mestdagh,

et al., 1982) ont montré la possibilité de substitution de Al^{3+} par Fe^{3+} dans le réseau des kaolinites. D'autres éléments ont également été proposés tels que Cr^{3+} (Macksimovic, et al., 1981 ; Mosser, et al., 1993), Ti^{4+} (Dolcater, et al., 1970 ; Rengasamy, 1976 ; Weaver, 1976), Cu^{2+} (Petit, et al., 1995). Contrairement aux kaolinites d'origine hypogène qui contiennent très peu ou pas de fer (Nahon et al., 1988), les kaolinites d'altération supergène sont marquées par la présence de Fe^{3+} dans le réseau cristallin. Plusieurs approches pétrographiques et minéralogiques ont déjà mis en évidence toute une gamme de kaolinites d'origine supergène présentant des désordres structuraux variables au sein d'un même profil d'altération (Ambrosi et Nahon, 1986 ; Muller et Bocquier, 1987 ; Kamgang Beyala, 1987 ; Ouangrawa, 1990 ; Sanfo, 1994 ; Bamba, 1996). Cependant peu de travaux ont abordé le volet quantitatif à travers les paramètres tels que les teneurs en fer, titane et d'autres éléments dans la structure des kaolinites. Ce

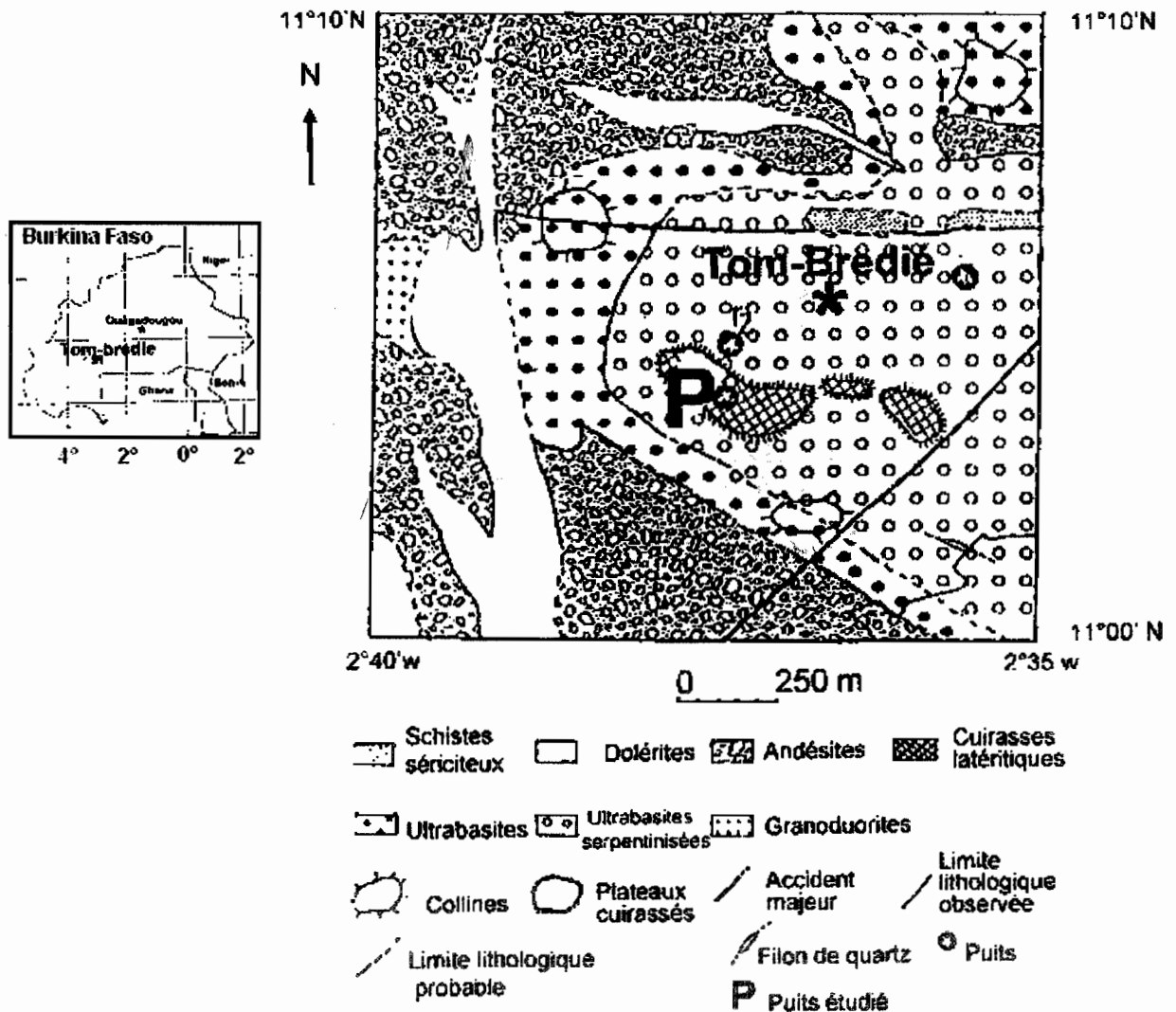


Figure 1: Carte géologique du secteur d'étude. (Ouangrawa, 1990).

volet est développé dans la présente note à partir de l'étude des kaolinites issues d'un profil d'altération latéritique cuirassé sur péridotites serpentinisées de Ton-Bredie au Sud du Burkina Faso. Conjointement aux analyses classiques couramment utilisées pour la détermination de la cristallinité, une caractérisation quantitative des paramètres chimiques des kaolinites a été faite afin de mieux suivre leur évolution à travers le profil d'altération.

MATERIELS ET METHODES

Le secteur étudié (11° - 11°10'N, 2°35' -2°40'W) est un plateau cuirassé allongé Est-Ouest, pointé de rares petites collines dont l'altitude n'excède pas 500 m. Le climat y est tropical de type sahelo - soudanien. Il est marqué par une moyenne annuelle de pluie de 1000 à 1050 mm et deux saisons contrastées dont une sèche

de 7 à 9 mois (octobre – juin), puis une humide couvrant le reste de l'année (juin – septembre). Les formations géologiques rencontrées appartiennent au système Birrimien du Précambrien moyen comprenant les roches plutoniques et celles d'un complexe volcano - sédimentaire. Dans le secteur d'étude les roches majoritaires sont les andésites et les ultrabasites serpentinisées (Ouangrawa, 1990), (Fig.1).

Le manteau d'altération de ces roches a une épaisseur qui peut atteindre la vingtaine de mètres. Les observations macroscopiques ont été effectuées à la faveur de puits. Les échantillons des matériaux ayant donné lieu à l'extraction et à l'étude structurale et cristalochimique des kaolinites ont été prélevés à différents niveaux d'un profil d'altération (Fig. 2) T15, T12, T8 dans la saprolite fine et T0 dans la cuirasse

Tableau 1: Composition chimique, éléments de composition minéralogique virtuelle et indice de lixiviation potentielle (ilp) du profil d'altération sur péridotite serpentinisée (Ton-Bredie).

N°Echantillon	TO	T8	T12	T15	Saprolite grossière	Roche mère
Nature	Cuirasse	Saprolite fine				
SiO ₂	6.00	8.50	8.80	17.50	32.20	37.25
Al ₂ O ₃	6.80	7.30	8.60	8.22	3.30	2.90
H ₂ O	9.30	9.00	11.30	11.52	11.63	11.32
MgO	0.02	0.45	0.50	0.70	28.20	37.40
MnO	0.08	0.40	0.50	1.40	0.21	0.12
CaO	0.10	0.10	0.20	0.10	0.20	0.45
Na ₂ O	0.05	0.05	0.05	0.02	0.07	0.05
K ₂ O	0.15	0.02	0.08	0.15	0.08	0.18
Fe ₂ O ₃	73.20	65.90	70.30	54.00	19.00	8.70
FeO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
TiO ₂	0.30	0.45	0.30	0.35	0.26	0.25
P ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr ₂ O ₃	2.25	0.36	0.91	1.24	00.62	0.22
NiO	0.15	0.30	0.48	1.24	1.21	0.25
Gibb + Boeh.	2.96	1.46	3.35	11.39	3.50	2.65
Kandites	10.06	15.39	14.06	0.00	0.00	0.00
Sil.al°Ca-alc.	2.82	1.22	2.81	2.38	0.00	0.00
Sil.al°FeMg	0.00	1.72	2.16	3.24	69.50	70.63
Corindon	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Silicates	12.88	18.33	19.03	5.62	71.21	85.95
Goet. + Hém.	79.76	71.79	77.72	60.16	21.18	9.61
ILP	73.42	70.68	70.11	77.25	27.76	22.83

Boeh: boehmite; Ca-alc.: calcoalcalins; FeMg: ferromagnésiens; Gibb: gibbsite; Goet: goethite; Hém: haematite; Sil.al°: Silicates d'altération.

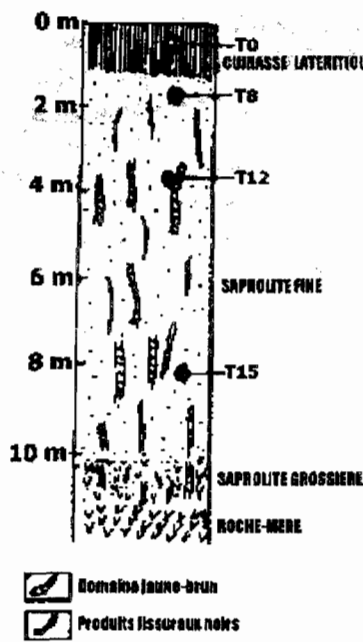


Figure 2: Profil d'altération et points de prélèvements des échantillons.

latéritique ferrugineuse. Cet échantillonnage a été complété par des prélèvements dans la roche-mère et dans la saprolite grossière pour les besoins d'une caractérisation géochimique globale.

Les résultats d'analyse chimique globale (Tableau 1) des échantillons de la roche mère et des ensembles altérés ont donné lieu à une caractérisation chimico-minéralogique globale par le biais de la restructuration normative altérologique (Ekodeck et Kamgang, 2002) qui, partant de la reconstitution de minéraux virtuels, permet le calcul des paramètres de caractérisation de l'altération. En utilisant la même méthode, la caractérisation géochimique des matériaux et profil d'altération réalisée dans le Centre-Sud Cameroun par des auteurs antérieurs (Kamgang Kabeyene Beyala, 1998 ; Ekodeck et Kamgang Kabeyene, 2003 ; Ngo Bidjeck, 2004) a donné des résultats intéressants. Parmi ces paramètres, celui qui a été pris en compte dans la présente étude est l'indice de lixiviation potentielle (ilp) qui a la particularité de rendre compte de l'état d'avancement de l'altération des aluminosilicates, et dont l'expression est la suivante :

$$ilp = \frac{(\%Gibb + \%Boeh)100 + (\%Kand)75 + (\%Sil.al^{\circ}Ca - alc)50 + (\%Sil.al^{\circ}FeMg)25}{\%Gibb + \%Boeh + \%Cor + \%Sil}$$

Gibb : gibbsite ; Boeh : boehmite ; Cor : corindon ;

Kand : kandites ; Sil : silicates ; Sil.al^o : silicates d'altération ; Ca-alc : calcoalcalins ; FeMg : ferromagnésiens

Cet indice prend en compte une évolution allant des aluminosilicates primaires aux hydroxydes d'aluminium (gibbsite et /ou boehmite). Les coefficients de pondération que l'on retrouve dans son expression tiennent compte de l'ordre d'apparition des minéraux secondaires au cours de l'altération, qui affecte successivement les silicates ferromagnésiens et les silicates calcoalcalins suivant leur ordre de vulnérabilité (Goldich, 1938). Les valeurs de cet indice sont en accord direct avec l'évolution géochimique générale définie par Pédro et Delmas (1971) et permettent de distinguer :

- un domaine de lixiviation faible (0 à 20 %), correspondant aux silicates primaires plus ou moins sains ;
- un domaine de lixiviation moyenne (20 à 62,5 %) dans lequel s'effectue plus ou moins franchement la formation de minéraux secondaires de type smectite (bisiallisation) ;
- un domaine de lixiviation forte (62,5 à 87,5 %) dans lequel prévaut la formation des minéraux secondaires de type kaolinite (monosiallisation) ;
- un domaine de lixiviation extrême (87,5 à 100 %) dans lequel prévaut la formation d'hydroxydes d'aluminium (allitisation).

Au cours de l'étude cristallochimique des kaolinites de Ton-Bredié, plusieurs méthodes ont été utilisées.

a)- La diffraction des Rayons X et la spectroscopie infrarouge ont conduit à la détermination de la cristallinité. Elle s'est faite à partir des spectres des rayons X par le calcul de l'indice H_i de Hinckley d'une part (Hinckley, 1963 ; Proust, 1983), et par la mesure de l'épaisseur moyenne des domaines de cohérence en utilisant la formule de Scherrer (Ambrosi et al., 1988) d'autre part. Le calcul de H_i est basé sur le rapport de la somme des hauteurs des raies $1\bar{1}0$ et $11\bar{1}$ sur celle de la raie $1\bar{1}0$ (Fig.3). Il ressort des travaux de ces auteurs que plus l'indice de Hinckley est élevé et se rapproche de 1,2 plus la cristallinité est bonne d'où les limites suivantes :

- $1 \leq H_i < 1,2$: kaolinite bien cristallisée ;
 - $0,7 \leq H_i < 1$: kaolinite moyennement cristallisée ;
 - $0,6 \leq H_i < 0,7$: kaolinite faiblement cristallisée ;
 - $H_i \leq 0,6$: kaolinite très faiblement cristallisée.
- Plus les valeurs des domaines de cohérence sont

Tableau 2: Indices de cristallinité des kaolinites. Hi : indice de Hinckley ; L : épaisseur moyenne des domaines de cohérence ; P2 : test de Van Der Marel.

	Indice Hi	L (Å)		P2
		001	006	
T15	0.80	230	260	0.80
T12	0.70	220	260	0.74
T8	0.70	206	249	0.70
T0	-	147	190	0.51

élevées, plus la cristallinité est élevée.

Les kaolinites bien cristallisées présentent des spectres d'absorption caractéristiques qui ont quatre bandes blanches 3695, 3672, 3655, et 3620 cm⁻¹ dans les hautes fréquences. Dans les basses fréquences on observe ces bandes à 1107, 1035, 1002, 940 et 920, 795 et 760, 700, 540, 460 et 432 cm⁻¹ (Hlavey, et al., 1977). La mesure du désordre cristallin des kaolinites s'est faite par l'utilisation du test de Van Der Marel (ou P2) basé sur le rapport de l'intensité de la bande à 3672 cm⁻¹ sur celle de 3655 cm⁻¹. Ces bandes sont sensibles aux modifications que subit la liaison hydrogène avec les oxygènes de la couche silicique (Cases et al., 1982). Au fur et à mesure que baisse la cristallinité, l'intensité de la bande 3672 cm⁻¹ diminue et devient nettement inférieure à celle de la bande à 3655 cm⁻¹, puis disparaît. Pour des kaolinites mal cristallisées, la valeur de P2 est inférieure à 1 et décroît avec la baisse de la valeur de l'indice H_i.

b)- La spectroscopie par résonance paramagnétique électronique (RPE), la microscopie électronique analytique et les analyses chimiques globales par spectrométrie d'émission ont été destinées à l'identification et à la quantification des éléments majeurs et traces contenus ou non dans la structure des kaolinites. Il apparaît que la présence du Fe³⁺ dans le réseau cristallin traduit sur les spectres d'enregistrement des résonances à g = 9, g = 4, 3 et g = 2 (Angel et al., 1977 ; Meads et Malden, 1975 ; Herbillon et al., 1976 ;

Tableau 3 : Composition chimique moyenne (exprimée en % oxydes) normalisée à 14 % de H₂O des populations de kaolinites. Réf : composition d'une kaolinite idéale.

	Kao.réf.	T15 Kao.bas	T12 Kao.méd	T8 Kao.sup	T0 Kao.cui
SiO ₂	46.5	46.3	46.4	46.3	45.8
Al ₂ O ₃	39.5	37.7	37.2	37.2	36.8
K ₂ O	-	0.2	0.4	0.4	0.5
TiO ₂	-	0.6	1.1	1.1	1.2
Fe ₂ O ₃	-	1.2	1.0	1.0	1.7
H ₂ O	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0

Kao.réf : Kaolinite de référence ; Kao.bas : Kaolinite de la base de la saprolite fine ; Kao.méd : Kaolinite de la partie médiane de la saprolite fine ; Kao.sup : Kaolinite à la partie supérieure de la saprolite fine ; Kao.cui : Kaolinite issue de la cuirasse.

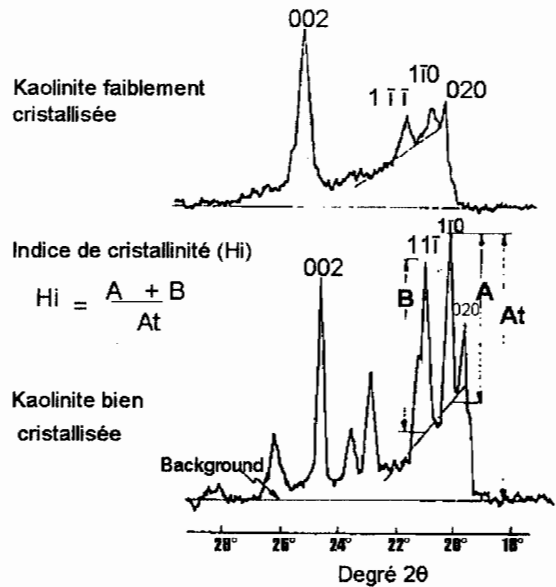


Figure 3: Détermination de l'indice de cristallinité de Hinckley (d'après Hinckley, 1963).

Mestdagh et al., 1980 ; Bonnin et al., 1982). La résonance à g = 4,3 se décompose en un signal interne I lié aux défauts structuraux et un signal externe E qui n'est pas corrélé avec la cristallinité des kaolinites. Les kaolinites bien cristallisées présentent un signal E bien développé alors que pour les kaolinites de mauvaise cristallinité c'est le signal interne I qui est très important.

Ces techniques ont été appliquées sur les poudres des kaolinites déferrifiées par la méthode de De Endredy (1963) modifiée par Segalen (1970). Après chaque extraction d'oxyhydroxydes de fer, les échantillons ont été réexaminés par diffraction des Rayons X afin de vérifier la pureté de la phase kaolinitique d'une part et la résistance vis à vis de la déferrification d'autre part.

RESULTATS ET DISCUSSION

Le profil d'altération

Les observations macroscopiques effectuées ont permis de distinguer et de caractériser, de la base au sommet du profil, quatre ensembles (Fig. 2) :

Tableau 4: Composition atomique moyenne des particules des différentes populations de kaolinites ; rapports atomiques des éléments octaédriques sur le silicium et taux de substitution en fer et titane dans les sites octaédriques.

	T15	T12	T8	T0
	Kao.bas	Kao.méd	Kao.sup	Kao.cu
Si	50.2	50.5	50.1	49.9
Al	48.2	47.7	47.1	47.2
K	0.2	0.4	0.5	0.6
Ti	0.4	0.6	0.8	0.9
Fe	1.0	0.8	1.0	1.4
Al/Si	0.96	0.95	0.95	0.95
Al+Fe/Si	0.98	0.96	0.97	0.97
Fe/Al+Fe	0.019	0.017	0.02	0.03
Al+Fe+Ti/Si	0.99	0.98	0.99	0.99
Fe/Al+Fe+Ti	0.019	0.017	0.02	0.03
Ti/Al+Fe+Ti	0.009	0.013	0.016	0.02

Kao.réf : Kaolinite de référence ; Kao.bas : Kaolinite de la base de la saprolite fine ; Kao.méd : Kaolinite de la partie médiane de la saprolite fine ; Kao.sup : Kaolinite à la partie supérieure de la saprolite fine ; Kao.cui : Kaolinite issue de la cuirasse.

- la roche-mère constituée par une péridotite plus ou moins serpentinisée ;
- la saprolite grossière, horizon de roche altérée cohérente qui surmonte la roche-mère et en garde la

structure ;

- la saprolite fine, altérée essentiellement ferrugineuse à goethite et hématite ;
- la cuirasse latéritique nodulaire subdivisée en deux parties dont l'une inférieure de moindre induration, et l'autre très indurée.

La composition minéralogique virtuelle (Tableau 1) permet d'observer globalement, de la roche-mère au sommet de la saprolite fine, une augmentation progressive de la teneur pondérale de l'ensemble constitué par les hydroxydes d'aluminium et les kandites, suivie par une diminution de cette teneur dans la cuirasse. Les silicates d'altération présentent une diminution généralisée de leur teneur pondérale, qui est brutale au passage de la saprolite grossière à la saprolite fine. Quant aux oxyhydroxydes de fer, leur teneur augmente de la roche-mère à la cuirasse.

Les valeurs de l'indice de lixiviation potentielle (ilp) montrent, non seulement que la roche-mère est déjà le siège de la bisiallisation (ilp = 22,83 %), tout comme la saprolite grossière (ilp = 27,76 %), mais également que les silicates de la saprolite fine et de la cuirasse sont au stade de la monosiallisation (ilp compris entre 70 et 78 %), la saprolite fine montrant en particulier une monosiallisation plus avancée à la base qu'au sommet du profil. Toutefois, les valeurs de cet indice se regroupent dans la zone médiane du domaine de

Tableau 5: Compositions chimiques des poudres de kaolinites, exprimées en % d'oxydes (composition brute, composition normalisée à 14 % de H₂O (N), et éléments de formule structurale indiquant le nombre de cations rapporté à la base de 7 atomes d'oxygène. (Formule structurale simplifiée de la kaolinite molécule déshydratée : [Si₂Al₂O₇] ou 2SiO₂, Al₂O₃).

Echantillon Nature	T0	T0(N)	T8	T8(N)	T12	T12(N)	T15	T15(N)
	Cuirasse		Saprolite fine					
SiO ₂	44.5	47.27	43.20	45.57	43.90	46.72	45.47	47.99
Al ₂ O ₃	33.51	35.60	36.50	38.50	35.65	37.94	34.80	36.73
K ₂ O	0.12	0.14	0.09	0.09	0.08	0.08	0.03	0.03
TiO ₂	1.30	1.38	0.68	0.72	0.19	0.20	0.12	0.13
Fe ₂ O ₃	1.45	1.54	1.00	1.05	0.93	0.99	1.00	1.06
MgO	0.07	0.07	0.07	0.07	0.06	0.06	0.06	0.06
H ₂ O	19.05	14.0	18.32	14.0	19.10	14.0	18.06	14.0
Si	2.051	2.051	1.975	1.975	2.019	2.019	2.070	2.070
Al	1.817	1.817	1.963	1.940	1.929	1.929	1.864	1.864
K	0.007	0.008	0.005	0.005	0.005	0.004	0.002	0.002
Ti	0.045	0.045	0.023	0.023	0.007	0.006	0.004	0.004
Fe ³⁺	0.050	0.050	0.034	0.034	0.032	0.032	0.034	0.034
Mg	0.005	0.005	0.005	0.005	0.004	0.004	0.004	0.004
Base: 7 O	3.975	3.976	4.005	3.982	3.996	3.994	3.978	3.978

Tableau 6: Classes de taille des kaolinites et composition atomique moyenne en fer et titane.

Echantillon	Classe de taille (µm)	Composition atomique moyenne	
		Fe	Ti
T15	0.5 – 12	1.0	0.4
T12	0.25 – 0.5	0.8	0.6
T8	0.15 – 0.25	1.0	0.8
T0	0.1 – 0.15	1.4	0.9

lixiviation correspondant à la monosiallisation, ce qui est indicateur de la présence d'une kaolinite imparfaitement cristallisée.

L'extraction minéralogique a révélé au niveau des échantillons étudiés un mélange de kaolinite et d'oxyhydroxydes de fer (goéthite et/ou hématite) dans les proportions variables. On peut toutefois noter que la quantité de kaolinite diminue dans l'ensemble vers le sommet du profil avec l'augmentation de la ferruginisation dans la cuirasse. Des pseudomorphoses de minéraux primaires en kaolinite observées dans la saprolite fine et les différentes observations faites dans d'autres profils de la zone étudiée montrent que la kaolinite provient essentiellement de l'altération supergène des chlorites.

Cristallinité des kaolinites

Diffraction des rayons X

Dans les kaolinites de Ton-Bredié, l'indice H_i varie peu de la base (T15) au sommet (T8) de la saprolite

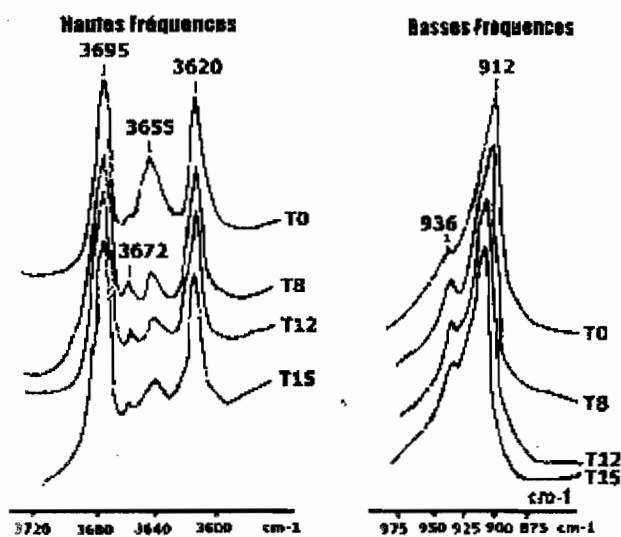


Figure 4: Spectres infra-rouge dans la région de vibration de Valence des groupements hydroxyliques des kaolinites.

fine. La non résolution du triplet dans l'échantillon (T0) caractéristique de kaolinites de mauvaise cristallinité n'a pas permis la mesure de H_i . Ainsi, de la base au sommet du profil, l'indice H_i de ces kaolinites est comprise entre 0,80 et 0,70 : ce qui correspond aux kaolinites moyennement à faiblement cristallisées. (Kamgang Beyala, 1987 ; Ekodeck et Kamgang Kabeyene, 2003). L'épaisseur moyenne « L » des domaines de cohérence de ces kaolinites (Tableau 2) varie entre 230 et 145 Å sur l'axe c (001), entre 260 et 190 Å sur l'axe b (060). Ainsi, de la saprolite fine à la cuirasse ferrugineuse, on observe une diminution progressive des valeurs de l'épaisseur moyenne des domaines de cohérence. Ces valeurs apparaissent encore plus faibles dans la cuirasse où les kaolinites sont de mauvaise cristallinité.

Spectrométrie infrarouge

Les résultats obtenus (Tableau 2) traduisent la mauvaise cristallinité des kaolinites par des valeurs de P2 inférieures à l'unité (0,8 à 0,5) de plus en plus faibles lorsqu'on évolue de la base vers le sommet du profil. Pour toutes les kaolinites étudiées, la bande à 3672 cm^{-1} est toujours inférieure à celle à 3655 cm^{-1} (Fig. 4). Ceci est nettement plus accentué dans les échantillons de la cuirasse pour lesquels la bande à 3672 cm^{-1} n'est qu'un simple épaulement de celle à 3655 cm^{-1} . Ainsi, la cristallinité des kaolinites qui est moyenne à faible dans la saprolite fine devient très mauvaise dans la cuirasse. Dans tous les échantillons, la bande à 936 cm^{-1} est bien différenciée, traduisant, en accord avec Cases et al. (1982), le faible nombre de défauts suivant l'axe c. Contrairement aux résultats de Petit et Decarreau (1990) sur des synthèses

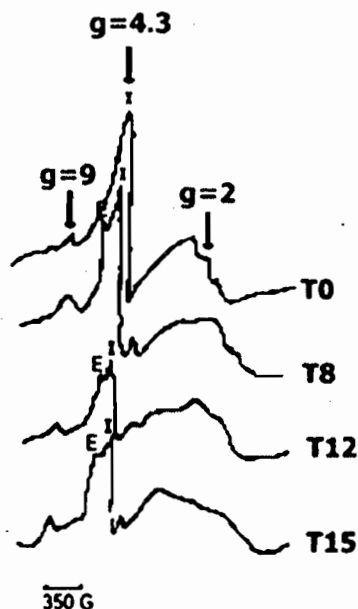


Figure 5 : Spectres de résonance paramagnétique électronique (RPE) des kaolinites.

de kaolinites ferrifères, il n'a pas été observé de bandes à 3600 cm^{-1} correspondant à la vibration Al-OH-Fe. Ceci pourrait être lié aux faibles taux de fer rencontrés dans les kaolinites étudiées.

Chimisme des kaolinites

Résonance paramagnétique électronique

Dans le cadre du présent travail, tous les spectres de kaolinites montrent un signal externe E toujours plus petit que le signal interne I (Fig. 5). Ils mettent également en évidence les résonances à $g = 9$, $g = 4,3$ caractéristiques de la présence de Fe^{3+} en substitution octaédrique dans le réseau des kaolinites. Les deux signaux notés E et I peuvent être mesurés par différents paramètres, de même que leurs hauteurs et leurs largeurs de pic à pic ; le produit de la hauteur par le carré de la largeur donne également une estimation de (E) et (I) en unité arbitraire. La largeur entre deux pics est peu variable ($1,8 = L(E) = 2,2$; $0,6 = L(I) = 0,7$). Par contre, la hauteur est visiblement très variable. Par ailleurs en considérant les résultats obtenus sur d'autres profils du secteur étudié (ouangrawa, 1990), on observe toute une séquence évoluant depuis le couple de signaux E fort – I faible jusqu'à un couple I fort – E faible. Si l'on compare les valeurs approximatives de ces deux signaux, on voit nettement la suite évolutive depuis T15 jusqu'à T0. Si l'on s'en tient aux critères corrélant (E) et (I) aux défauts structuraux, il y a une très forte liaison entre l'augmentation du signal interne et un désordre structural croissant mesuré par diffraction des RX et spectrométrie IR. Ce caractère qualitatif est en accord avec les travaux de Mestdagh et *al.* (1982) et de Muller et Bocquier (1987).

Microscopie électronique analytique

Pour les kaolinites étudiées, seuls Si, Al, K, Ti et Fe sont bien décelables. Ca, Mg et Na ne sont pas présents dans les spectres de microanalyse (Ambrosi et *al.*, 1988). La précision relative pour les éléments majeurs est de l'ordre de 1 à 2 % et devient supérieure à ces valeurs pour les éléments mineurs. Afin de tester l'homogénéité inter-particules et d'avoir une statistique relativement bonne de l'échantillon total, 40 à 50 analyses ont été effectuées. Les compositions chimiques exprimées en pourcentage d'oxydes et normalisées à 14% de H_2O (Tableau 3) révèlent dans les kaolinites de faibles teneurs en fer (= 1,7%) en titane (= 1,2%) et la présence de potassium. Les compositions atomiques moyennes et leur rapport avec le silicium (Tableau 4) font apparaître des valeurs proches de 1,0. Ce chiffre proche de la valeur théorique indique que Al, Fe et Ti sont présents dans l'octaèdre. Ce qui nous amène à considérer comme

Rengasamy (1976) et Delineau (1994) que le titane se trouve en substitution isomorphique dans le réseau cristallin des kaolinites.

Analyses chimiques globales

Les éléments chimiques analysés sont Si, Al, Fe, K, Ti, Mg. Ces analyses montrent que dans les kaolinites il y a de faibles teneurs en fer, titane, potassium et magnésium (Tableau 5). Si les sites tétraédriques sont généralement saturés en silicium, à l'exclusion de celui de l'échantillon prélevé au sommet de la saprolite fine, les sites octaédriques sont totalement déficitaires en aluminium, et les substitutions demeurent généralement incomplètes. Ces données concordent non seulement avec celles sur la cristallinité découlant des valeurs de l'indice de Hinckley (H_i), mais également avec celles découlant de l'interprétation des valeurs de l'indice de lixiviation potentielle (ilp).

Comparativement aux résultats obtenus au microscope électronique analytique, on constate que en ramenant les analyses chimiques totales à 100 avec comme référence 14 % de H_2O , les teneurs en SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 sont très proches de celles obtenues par microscopie analytique (Tableau 3). Par contre les teneurs en TiO_2 et K_2O sont nettement plus faibles à l'exception de celle de l'échantillon de cuirasse T0 qui donne les valeurs assez proches en TiO_2 , MgO qui n'a pu être quantifié au microscope électronique analytique présente cependant de très faibles teneurs à l'analyse chimique totale.

Taille des particules des kaolinites

La taille des particules de kaolinites a été mesurée systématiquement pour chaque microanalyse. La répartition des effectifs en classe de taille montre une diminution des tailles de l'échantillon T15 ($0,5\mu\text{m}$) à l'échantillon T0 ($0,15\mu\text{m}$ dominant). Il y a donc une diminution de la taille moyenne des particules des kaolinites du bas vers le sommet du profil d'altération. Ce qui est à corréliser avec les phénomènes de dissolution et reprécipitation des kaolinites.

Nous avons également cherché à savoir si la taille des particules était liée aux différentes teneurs en fer et titane, susceptibles d'être en substitution dans le réseau des kaolinites. Les analyses ont été regroupées en classe de taille et il fallait préciser si ces classes différaient en fonction de la variation des teneurs des éléments. Les résultats (Tableau 6) révèlent qu'au sein des altérites, il n'y a pas de relation entre la taille des particules et les teneurs en fer. Par contre, de la saprolite à la cuirasse, la

taille des particules décroît globalement avec l'augmentation des teneurs en fer et titane. La taille serait tributaire essentiellement des conditions de genèse propres aux kaolinites d'une même famille.

CONCLUSION

Dans le secteur de Ton-Bredié, les kaolinites représentent les minéraux argileux les plus fréquents. La présente étude précise leurs évolutions cristallographique et chimique à travers un profil d'altération. Les principaux résultats montrent non seulement que l'évolution des silicates dans la saprolite fine et dans la cuirasse a atteint le stade de la monosiallisation, mais également qu'à un désordre structural élevé correspond un signal interne important sur les spectres RPE. Il y a dans l'ensemble une augmentation du désordre cristallin de la base vers le sommet du profil. La microscopie électronique analytique a permis une quantification relativement précise des éléments associés aux particules de kaolinite. Elle révèle l'existence constante du potassium (0,2 à 0,5 % de K_2O) dans les kaolinites et renforcent l'hypothèse de la substitution probable du titane en site octaédrique du fait de la bonne concordance du rapport de la somme des cations octaédriques sur le silicium avec sa valeur théorique pour la kaolinite. Les teneurs en fer sont faibles mais augmentent dans l'ensemble de la base au sommet du profil et ne dépassent pas 1,8 % de Fe_2O_3 . Il y a par ailleurs une augmentation du désordre cristallin avec l'augmentation des teneurs en fer. Ces résultats diffèrent de ceux de Ambrosi et al. (1988), qui trouve des kaolinites bien cristallisées dotées de fortes teneurs en fer dépassant 2 % de Fe_2O_3 . Les résultats d'analyses chimiques totales des poudres de kaolinites montrent une relative bonne corrélation avec ceux obtenus par les analyses particulières au microscope électronique analytique. Le titane et le potassium demeurent les constituants de plus faibles teneurs.

La microscopie électronique analytique a par ailleurs mis en évidence une diminution de la taille moyenne des particules de kaolinites de la base vers le sommet du profil d'altération. Mais au sein d'une même population de kaolinites il n'y a pas de relation entre la taille des particules et les teneurs en fer et en titane. La taille serait beaucoup plus liée aux conditions de genèse propres à chaque famille de kaolinites.

REFERENCES

Ambrosi J.P. et Nahon D. 1986. Petrological and geochemical differentiation of lateritic iron crust profiles. *Chemical Geology*

57: 371-393.

Ambrosi J.P., Debatty M. et Stouvenel P. 1988. Cristallochimie des kaolinites ferrifères. Rapport de fin de contrat dans le cadre des collaborations internationales entre CNRS et CGRI, 42p.

Angel B.R., Cuttler A.H., Richards K.S., Vincent W.E. 1977. Synthetic kaolinites doped with Fe 2+ and Fe3+ ions. *Clays and clay Minerals* 25:381-383.

Bamba O. 1996. L'Or disséminé dans les albitites de la Rafarella (Burkina Faso), évolution dans les altérites et les cuirasses ferrugineuses. Métallogénie – Pétrologie – Géomorphologie. *Thèse de Doctorat de l'Université de Aix-Marseille III*, 226p.

Bonin D., Muller S., Callas G. 1982. Le fer dans les kaolins. Etude par spectrométrie RPE, Mössbauer, EXAFS. *Bulletin de Minéralogie* 105:493-498.

Cases J.M., Lietard O., Yvon J., Delon J.F. 1982. Etude des propriétés cristallographiques, morphologiques superficielles des kaolinites désordonnées. *Bulletin de Minéralogie* 105 :439-455.

Cruz M., Sow C., Fripiat J.J. 1982. Spectre infrarouge des hydroxydes, cristallinité et énergie de cohésion des kaolins. *Bulletin de Minéralogie* 105 :493-498.

De Endredy A.S. 1963. Estimation of free ions oxides in soils and clays by a photolytic method. *Clay Minerals* 5:209-217.

Delineau T. 1994. Les argiles kaoliniques du bassin des Charentes (France) : analyses typologiques, cristallographiques, spéciation du fer et applications. Thèse géosciences. Matières premières, INPL – ENSG, LEM, 205p.

Dolcater D.L., Syers J.K., Jackson M.L. 1970. Titanium as free oxide and substituted forms in kaolinites and other soils mineral. *Clays and clay Minerals* 18:71-79.

Ekodeck G.E. et Kamgang Kabeyene B.V. 2002. L'altérogénie normative et ses applications : une expression particulière de la Pétrologie des roches aluminosilicatées du point de vue de leur évolution supergène. *Presses Universitaires de Yaoundé Ed.*, 227p.

Ekodeck G.E. et Kamgang Kabeyene B.V. 2003. Regards croisés sur l'altération supergène des roches aluminosilicatées de la lithosphère et convergences. *African Journal of Science and Technology (AJST)* 4(1):10-31.

Goldich S.S. 1938. A study in rock weathering. *Journal of geology* 46:17-23.

Hlavey J., Jonas K., Elec S., Inczedy J. 1977. Characterization of the particles sizes and the cristallinity of certain minerals by infrared spectrometry and other instrumental methods. Investigation on clay minerals. *Clays and clay Minerals* 25:451-466.

Herbillon A.J., Mestdagh M.M., Vielvoye L., Derouane E.G. 1976. Iron in kaolinite with special reference to kaolinite from tropical soils. *Clay Minerals* 11:201-219.

- Hinckley D.N.** 1963. Variability in "crystallinity" values among the kaolinite deposits of the coastal plain of Georgia and South Carolina. *Clays and clay Minerals* 11: 201-219
- Fysh S.A., Cashion J.D. et Clark P.E.** 1983. Mössbauer effects studies of iron in kaolin. I. Structural iron. *Clays and clay Minerals* 31:285-292.
- Jefferson D.A., Tricker M.J. et Winterbottom A.P.** 1975. Electron microscopic and Mössbauer spectroscopy studies of iron stained kaolinite minerals. *Clays and clay Minerals* 23:355-360.
- Kamgang Beyala** 1987. Altération supergène des roches grenatifères de la région de Yaoundé (Cameroun *Thèse de Doctorat 3^{ème} Cycle, Université de Poitiers, 170p.*
- Kamgang Kabeyene Beyala** 1998. Evolution supergène des roches et incidences phytogéographiques : cas du contact forêt-savane du sud-est Cameroun. *Thèse de Doctorat d'Etat es Sciences, Université de Yaoundé I, 208p.*
- Komusinski J., Stoch L. et Dubiel S.M.** 1981. Application of electron paramagnetic resonance and Mössbauer spectroscopy in the investigation of kaolinite group minerals. *Clays and clay Minerals* 18:261-267.
- Mackimovic, Z., White J.L. et Logar M.** 1981. Chromium-bearing kaolinite from Telsic, Yugoslavia. *Clays and clay Minerals* 29:213-218.
- Meads E. et Malden P.J.** 1975. Electron spin resonance in natural kaolinites containing Fe³⁺ and other transition metal ions. *Clay Minerals* 10:313-345.
- Mestdagh M.M., Herbillon A.J., Rodrique L., Rouxhet P.G.** 1982. Evaluation du rôle du fer structural sur la cristallinité des kaolinites. *Bulletin de Minéralogie* 105 :457-466.
- Mosser C., Petit S. et Mestdagh M.M.** 1993. ESR and IR evidences of chromium in kaolinites. *Clay Minerals* 28:353-364.
- Muller J.P. et Bocquier G.** 1987. textural and mineralogical relationships between ferruginous nodules and surrounding clayey matrices in a laterite from Cameroon. In proceeding of International Clay Conference, Denver, USA, Schultz, Van Olphen and Mumpton Eds, *Clays Minerals*, Bloomington, USA, 186-196.
- Nahon D., Ambrosi J.P., Decarreau A., Noack Y.** 1988. Fe³⁺ bearing kaolinite versus non Fe³⁺ bearing kaolinite : a possible distinction between supergene and hypogene origin. Congress ICSOBA, Sao Paulo, Brazil, *Abstract*, 2p.
- Ngo Bidjeck L.M.** 2004. L'altération des roches basiques et ultrabasiques du sud-ouest Cameroun et ses implications métallogéniques : cas du complexe d'Abiete – Yenjok. *Thèse de Doctorat/PhD, Université de Yaoundé I, 266p.*
- Nguetnkam J.P.** 2004. Les argiles des vertisols et des sols fersiallitiques de l'extrême Nord Cameroun : Genèse, propriétés cristallochimiques et texturales, typologie et applications à la décoloration des huiles végétales. *Thèse de Doctorat d'Etat es Sciences, Université de Yaoundé I, 217p.*
- Ouangrawa M.** 1990. Etudes des composés du fer dans l'altération latéritique des roches ultrabasiques : exemple de Nouvelle Calédonie et du Burkina Faso (Ton-Bredié). *Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, 148p.*
- Pédro G., Delmas A.G.** 1971. Sur l'altération expérimentale par lessivage à l'eau et la mise en évidence de trois grands domaines d'évolution géochimique. *Compte rendu de l'Académie des Sciences, Paris, France* 273 D., pp1543-1546.
- Petit S. et Decarreau A.** 1990. Hydrothermal (200°C) synthesis and crystal chemistry of iron-rich kaolinites. *Clay Minerals* 25:181-196.
- Petit S., Decarreau A., Mosser C., Ehret G., Grauby O.** 1995. Hydrothermal synthesis (250°C) of copper-substituted kaolinites. *Clays and clay Minerals* 43(4):482-494.
- Proust D.** 1983. Mécanismes de l'altération supergène des roches basiques. Etude des arènes d'orthoamphibolite du Limosin et de glaucophanite de l'île de Croix (Morbihan). *Thèse de Doctorat d'Etat es Sciences naturelles, Université de Poitiers, 197p.*
- Rengasamy P.** 1976. Substitution of titanium and iron in kaolinites. *Clays and clay Minerals* 24:265-266.
- Sanfo Z.** 1994. Histoire de champs latéritiques aurifères de la région d'Aribinda (Nord Burkina Faso) : Application à la prospection en zone sub-sahélienne. *Thèse Sciences, Université Aix-Marseille III, 166p.*
- Ségalen P.** 1970. Extraction du fer libre des sols à sesquioxides par la méthode de Endredy par irradiation à l'ultraviolet des solutions oxaliques. *Cahiers ORSTOM, série Pédologie* 7 :483-496.
- Tchoubar C., Plancon A., Ben Brahim J., Clinard C., Sow C.** 1982. Caractéristiques structurales des kaolinites désordonnées. *Bulletin de Minéralogie* 105 :477-491.
- Weaver C.E.** 1976. The nature of TiO₂ in kaolinite. *Clays and clay Minerals* 24:215-218.

Received: 16/02/2005

Accepted: 21/05/2007