

GEORGES PÉDRO *

LES GRANDS TRAITES DE L'ÉVOLUTION CRISTALLOCHIMIQUE DES MINÉRAUX AU COURS DE L'ALTÉRATION SUPERFICIELLE DES ROCHES (Introduction de la cristallogénie à l'étude des phénomènes d'altération)

RÉSUMÉ. — Après avoir présenté les caractères généraux de l'altération des roches dans les conditions de la surface (Interface atmosphère-biosphère), l'article traite des minéraux de l'altération (constituants secondaires): il s'agit en effet de minéraux bien particuliers micro-cristallins et même cryptocristallins (argiles), généralement anisométriques, hydroxylés et souvent hydratés, enfin présentant une certaine uniformité au niveau de la carcasse anionique mais une grande variabilité au niveau du remplissage cationique.

Ces deux derniers aspects sont abordés en détail l'un après l'autre, notamment en ce qui concerne les phyllosilicates 2/1 (espèces micacées et smectites), ce qui permet d'envisager les modalités de leur « transformation » en phase solide. A partir de là, il devient aisé de préciser les caractéristiques de l'évolution cristallogénie dans les conditions superficielles:

- diminution constante et progressive de l'aluminium IV au sein des couches tétraédriques, qui tendent à devenir exclusivement siliciques;
- instabilité des couches octaédriques trioctaédriques, mais grande stabilité des couches aluminées et d'une façon générale, des couches dioctaédriques;
- diminution de la charge du feuillet qui tend vers une valeur nulle (qu'elle n'atteint pas dans le cas des phyllites 2/1), ce qui va de pair avec un glissement des feuillets allant jusqu'à leur séparation, et un type d'empilement désordonné;
- au total, individualisation de nouvelles phyllites (argiles) sans substitutions hétérovalentes, mais présentant un certain désordre à tous les niveaux: feuillets, espaces interfoliaires et cristallites.

La revue se termine en montrant que cette évolution n'est rien d'autre qu'une adaptation cristallogénie, progressive et continue, aux conditions du milieu superficiel.

ABSTRACT. — After describing the main features of rock weathering under surface conditions (atmosphere-biosphere interface), the paper examines weathering minerals (secondary constituents). These particular minerals are micro- and even crypto-crystalline (clays), usually anisometric, hydroxylated and frequently hydrated, presenting some uniformity with respect to anionic framework but a considerable variability in respect of cationic filling.

The last two aspects are thoroughly analyzed, in particular considering phyllosilicates 2/1 (mica and smectite species), so that the conditions of their transformation into solid phase could be envisaged. On this basis the characteristics of crystallogénie evolution under surface condition could be easily defined:

- steady and gradual decrease in aluminum IV in tetrahedral sheets tending to become totally silicic;
- instability of octahedral and tetrahedral sheets, high stability of aluminous sheets and usually of dioctahedral sheets;
- reduction in layer charge towards a zero value (which is not reached in the case of phyllosilicates 2/1) together with layer slipping to the point of separation and some kind of disordered stacking;

* Laboratoire des Sols, Département de Science du Sol, INRA-CNRA - Route de St.-Cyr - 78000 Versailles (France).

— on the whole, individualization of new phyllites (clays) without heterovalent substitutions, with some disorder at *all* levels: layers, interlayers and crystallites.

Finally, it is shown that this evolution is nothing but a gradual and steady crystallochemical adaptation to surface conditions.

1. - Introduction

A. L'ALTÉRATION DES ROCHES À LA SURFACE DU GLOBE

Les sols et couvertures d'altération superficielle sont des ensembles *meubles* qui résultent de l'évolution provoquée par l'action des agents atmosphériques sur les roches habituellement anhydres, massives et cohérentes de l'écorce terrestre

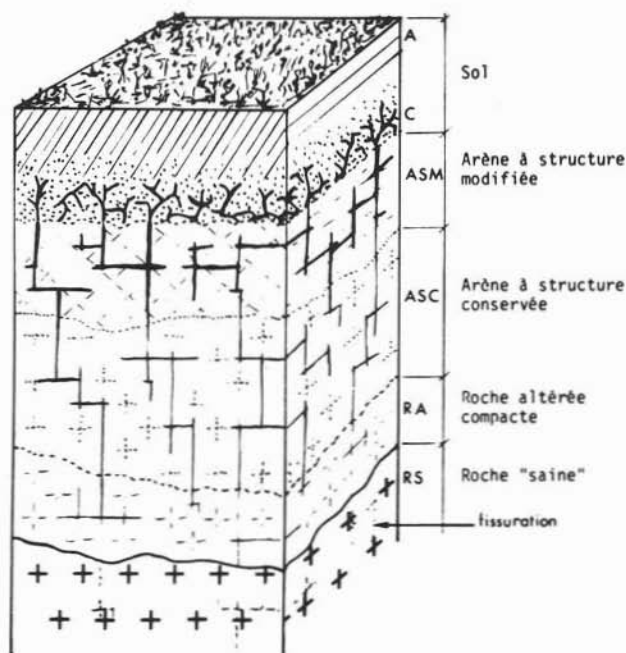


Fig. 1. — Schéma théorique d'un profil d'altération (d'après PH. ILDEFONSE et al., 1979).

(lithosphère). Cette altération engendrée dans des conditions de pressions et températures relativement basses ne se traduit pas seulement par une perte de massivité résultant d'une simple fragmentation physique, mais est caractérisée avant tout par une *évolution chimique* qui aboutit à *l'apparition de nouveaux minéraux*. Or ces minéraux d'altération (constituants secondaires), qui sont en équilibre avec les conditions du milieu ambiant, sont de nature variée suivant l'agressivité du climat, le type de roche initiale et aussi, suivant la position du niveau considéré par rapport à la roche saine sous-jacente.

À cet effet, les observations de terrain ont montré depuis longtemps, surtout dans les régions tropicales qui sont à la fois les plus chaudes et les plus arrosées

du globe, que l'altération géochimique de surface conduisait à la mise en place d'un « profil » formé de niveaux bien individualisés, superposés les uns sur les autres depuis la roche mère jusqu'à l'enveloppe atmosphérique. Du bas en haut on a ainsi successivement (fig. 1): la roche saine (RS), la roche altérée mais compacte (RA), puis un niveau meuble à altération marquée, avec maintien de la structure pétrographique de la roche initiale (ASC); au-dessus, un niveau très altéré où l'on ne reconnaît plus la roche de départ (ASM); enfin les horizons du sol (A et B). En même temps, on constate, d'une part une diminution progressive des densités apparentes consécutives à la création d'un *système poral* par suite des pertes de matière et d'autre part, une hydratation plus ou moins importante des matériaux engendrés (fig. 2). Il est donc possible de caractériser tout un profil d'altération en indiquant la répartition volumique de la matière solide, de la porosité et de la teneur en eau (profil hydrique) (cf. A. BLOR, 1980 et J.C. PION, 1979).

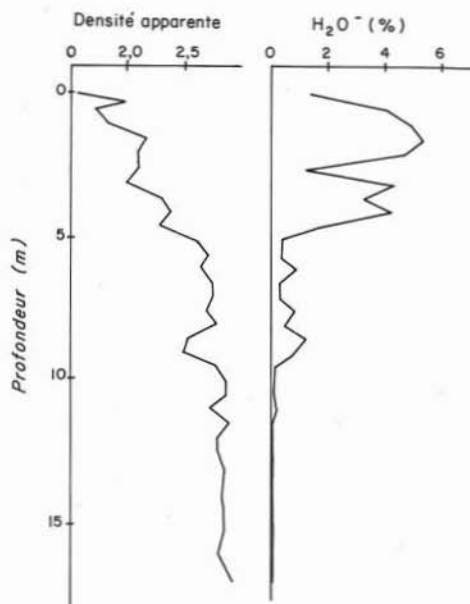


Fig. 2. — Evolution de la densité apparente et de la teneur en eau (H_2O^-) en fonction de la profondeur dans une altération sur roche basique à Kanemeré (K-37) (Sénégal oriental) (d'après J.M. WACKERMANN, 1975).

On remarque ainsi que:

- dans la zone altérée compacte, la porosité est très faible et entièrement occupée par de l'eau;
 - au fur et à mesure que l'on monte, la porosité augmente jusqu'à un maximum, en même temps que la teneur en eau (cas des zones des altérites à structure conservée et modifiée). Si toute la porosité est occupée par de l'eau, le milieu est saturé (nappe);
- mais d'une façon générale, on se trouve en milieu très humide, non saturé toutefois;
- enfin, dans le niveau supérieur correspondant à la couverture pédologique, la porosité est maxima, mais en raison de l'évapotranspiration qui se produit au contact de l'atmosphère et de la biosphère, la teneur en eau peut être variable suivant les conditions climatiques du lieu considéré.
- Au total, il est possible de délimiter 3 grands niveaux (tableau 1):
- un niveau profond, peu hydraté ($< 1\%$; $\sim 0,2-1\%$) où l'altération prend naissance dans les fissures de la roche et les microsystemes de contact, c'est à dire lorsque les minéraux primaires sont encore jointifs. C'est le domaine de l'altération du 1^{er} degré suivant la nomenclature de J.M. WACKERMANN (1975);
 - un niveau intermédiaire nettement hydraté (sans aller nécessairement jusqu'à

la saturation), au sein duquel l'altération se produit toujours en conditions *humides*: les minéraux endogènes anhydres se dégradent en donnant un « plasma argileux », soit primaire s'il se développe à l'intérieur d'un minéral primaire dont il respecte le volume, soit secondaire lorsqu'il résulte d'une redistribution du plasma primaire au fur et à mesure de la progression de l'altération de la roche et de la réorganisation qui en découle. Ce niveau, typiquement friable et siège du développement des « systèmes plasmiques », correspond à l'*altération du 2° degré*;

TABLEAU 1

Caractérisation des principaux niveaux et systèmes de l'altération superficielle

NIVEAU D'ALTÉRATION	DEGRÉ D'ALTÉRATION (J.M. WACKERMANN)	SYSTÈME D'ALTÉRATION PRÉPONDÉRANT	CARACTÉRISTIQUES FONDAMENTALES DES CONSTITUANTS	TYPES DE MINÉRAUX SECONDAIRES
A SOL B	ALTÉRATION DU TROISIÈME DEGRÉ	SYSTÈMES PLASMIQUES SECONDAIRES ET SYSTÈME FISSURAL	MINÉRAUX SECONDAIRES HYDROXYLÉS ET HYDRATÉS	ARGILES HYDROXYDES ET OXYHYDRATES
ALTÉRITE A STRUCTURE MODIFIÉE (ASM)	ALTÉRATION DU DEUXIÈME DEGRÉ	SYSTÈMES PLASMIQUES PRIMAIRES	ÉDIFICES CRYPTOCRISTALLINS (<2 µm)	
ALTÉRITE A STRUCTURE CONSERVÉE (ASC)				
ROCHE ALTÉRÉE COMPACTE (RA)	ALTÉRATION DU PREMIER DEGRÉ	SYSTÈMES DE CONTACT	MINÉRAUX SECONDAIRES HYDROXYLÉS ET SECS ÉDIFICES MICROCRISTALLINS (~100-200 µm)	SÉRICITES CHLORITES SERPENTINES
ROCHE SAINTE (RS)	-	-	MINÉRAUX PRIMAIRES ANHYDRES	-

— enfin, un niveau superficiel soumis directement à l'action des facteurs climatiques (alternance de dessiccation et d'humectation) et à l'influence de la végétation et de la faune. Ce niveau, dont l'hydratation peut être très variable, va de pair avec l'individualisation d'un matériau entièrement altéré où, par suite de la mise en place d'une macroporosité (élargissement généralisé des fissures, pores et chenaux), les eaux sont susceptibles de circuler très rapidement. C'est alors le domaine de l'*altération du 3° degré* ou mieux encore de la *pédogénèse*.

Quoi qu'il en soit, dans ces différents niveaux apparaissent de *nouveaux* minéraux, qui sont le résultat d'une évolution cristallogénétique tout à fait spécifique, dont nous allons analyser les grands traits.

B. CARACTÈRES GÉNÉRAUX DES MINÉRAUX SECONDAIRES DES SOLS ET COUVERTURES D'ALTÉRATION

Les divers constituants minéraux engendrés dans les conditions bien particulières de la surface du globe sont caractérisés par un certain nombre de traits *communs*:

— ce sont tous des minéraux hydroxylés, donc contenant ce qu'on appelle de l'eau de constitution (H_2O^+);

- les domaines monocristallins, c'est à dire les cristaux élémentaires néoformés (ou cristallites), constituent toujours des particules de faibles dimensions ($\sim 100 \mu$ max.). Ce sont donc des édifices microcristallins caractéristiques des «solides divisés»;
- leur forme est généralement *anisométrique* par suite de l'individualisation de faciès, soit typiquement lamellaires (édifices bidimensionnels - cas des minéraux phylliteux), soit fibreux (faciès monodimensionnel des silicates en lattes). De toute façon, ils font partie de l'ensemble des «solides à dimensionnalité réduite»;
- quant à leur composition chimique et à leur contenu cationique en particulier, ils peuvent être très variables (S. CAILLERE et S. HENIN, 1962; G. MILLOT, 1963; G. PEDRO, 1965; CH. E. WEAVER et L.D. POLLARD, 1973; B. VELDE, 1977; J. ZUSSMAN, 1979).

Dans les zones profondes correspondant à l'altération du 1^{er} degré, il s'agit de silicates *non hydratés* et à stoechiométrie relativement *simple*, au moins aussi simple que celle des minéraux endogènes. On peut citer ici:

- les serpentinites,
- les chlorites,
- les séricites (petites muscovites).

En revanche, dans les zones plus superficielles, les minéraux néoformés peuvent avoir une composition stoechiométrique variable et souvent très complexe. Il s'agit alors d'édifices dont le caractère cristallin est faiblement exprimé (minéraux *cryptocristallins*), ce qui conduit à l'individualisation de cristallites de *très* petite taille ($< 2 \mu\text{m}$) et développant une grande surface spécifique. De ce fait, ils sont souvent *hydratés*, la fixation d'eau en présence d'une atmosphère humide (et d'eau) pouvant être considérée comme une véritable réaction chimique qui s'accompagne d'une diminution d'énergie libre. Ces minéraux, qui constituent ce qu'on appelle les *argiles* au sens classique du terme sont des silicates hydratés et des hydroxydes et oxydes hydratés.

* * *

Au total, du point de vue cristallographique, cette revue fait apparaître deux éléments principaux:

- une certaine *uniformité* au niveau du type de carcasse des minéraux engendrés, c'est à dire sur le plan de la disposition générale des anions ou des polyèdres d'anions constituant l'ossature des édifices;
- une grande *variabilité* au niveau du remplissage cationique des assemblages ainsi constitués.

Ce sont ces deux éléments que nous allons examiner plus en détail successivement, avant d'envisager les caractéristiques générales de l'évolution superficielle du point de vue minéralogique et géochimique.

2. - Les grands traits de l'ossature anionique des minéraux d'altération

A. CARACTÉRISTIQUES CRISTALLOCHIMIQUES DE L'OSSATURE ANIONIQUE

L'ossature cristalline des minéraux d'altération n'est pas très variée, puisqu'il n'existe en fait que 2 grandes possibilités:

- une voie majeure à caractère bidimensionnel = Phyllites;
- une voie mineure (plus exceptionnelle) à caractère fibreux = Pseudophyllites;

Formule développée schématisée	Si/Al	OH/Al
$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{Al} - \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$	0	3
$\left(\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{Al} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array} \right)_2 = \text{Si}_2\text{O}_5$	1	2
$\text{Si}_2\text{O}_5 = \text{Al} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Al} \end{array} \text{OH} = \text{Si}_2\text{O}_5$	2	1

Fig. 3. — Caractéristiques cristallochimiques des 3 grands types de minéraux secondaires alumineux.

les deux étant bâties à partir de 2 sortes de polyèdres d'anions classiques: tétraèdres (Si, Al^{IV}) et octaèdres (Al^{VI}, Mg, Fe³⁺, Fe²⁺), qui tendent à s'organiser en couches *planaires* homogènes (plus ou moins indéfinies), chacune d'entre elles résultant de la superposition de 2 plans anioniques parallèles, constitués d'ions O et/ou OH.

• Dans le cas des minéraux *phylliteux* (hydroxydes et silicates) (fig. 3), l'extension de la couche octaédrique est toujours indéfinie:

- si elle est unique dans le réseau, l'édifice est alors constitué par l'empile-

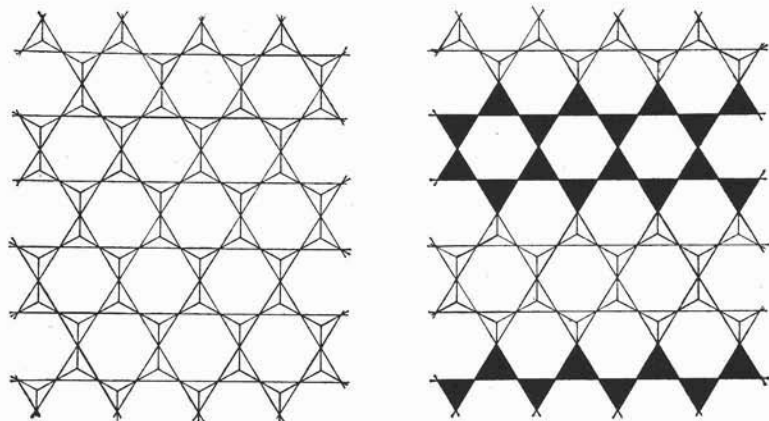


Fig. 4. — Couche tétraédrique de phyllite (à gauche) et de pseudophyllite (à droite).

ment d'un grand nombre de couches octaédriques. C'est le cas des hydroxydes: Al(OH)₃ gibbsite et Mg(OH)₂ brucite;

- mais elle peut être associée à une ou deux couches planaires siliciques, à condition que celles-ci aient tous les sommets libres des tétraèdres pointés du même côté

(fig. 4); il se forme alors des entités plus complexes, qui sont les feuillets. C'est le cas des phyllites argileuses (lorsqu'elles sont alumineuses, on les désigne sous le nom de Siallites):

- avec une couche de silice, on a des feuillets de type 1/1 dont l'épaisseur est de 7 Å: *Monosiallites*. Ex.: kaolinite;
- avec 2 couches de silice, on aboutit à des feuillets de type 2/1 et présentant une épaisseur de 10 Å: *Bisiallites*. Ex.: micas, vermiculites, smectites, avec des contenus en O et OH différents (fig. 3 et tableau 2).

• Dans le cas des *pseudophyllites*, la couche octaédrique généralement magnésienne est toujours limitée dans sa largeur, mais les couches tétraédriques qui servent à relier ces lattes sont en revanche indéfinies. La seule différence avec celles des phyllites, c'est que les sommets libres des tétraèdres, par bandes, sont alternativement tournés d'un côté ou de l'autre (fig. 4); d'où la structure en « brique creuse » des édifices (fig. 5).

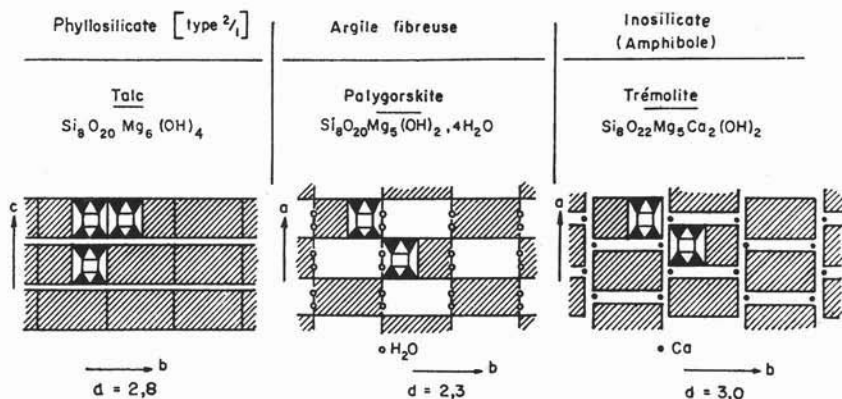


Fig. 5. — Schéma structural de la palygorskite - comparaison avec un phyllosilicate et une amphibole.

Il s'agit de:

- la palygorskite (attapulgit) $(\text{SiAl})_8 \text{O}_{20} (\text{Mg,Al})_5 (\text{OH})_2 4\text{H}_2\text{O}$;
- la sépiolite $\text{Si}_{12} \text{O}_{30} \text{Mg}_8 (\text{OH})_4, 4\text{H}_2\text{O}$.

B. RELATIONS ENTRE L'OSSATURE ANIONIQUE DES MINÉRAUX SECONDAIRES ET LES CONDITIONS DE L'ALTÉRATION

Les études expérimentales d'une part, les observations de terrain d'autre part, ont permis d'établir des liens organiques entre l'agencement structural des minéraux engendrés et le milieu d'évolution. Le point de liaison semble se faire autour de la concentration respective en cations octaédriques (Al, Mg) et cations tétraédriques (Si), qui dépend naturellement du type de roche initiale, mais aussi et surtout de l'ouverture plus ou moins grande du milieu superficiel en voie d'altération (tableau 3 - d'après G. PEDRO, 1964-1980).

TABLEAU 2

Constitution anionique des principales unités structurales des minéraux d'altération

Minéral	Formule	Nombre de plans anioniques	Nombre de couches anioniques	Contenu anionique global	Proportion O OH	
Hydroxyde	$\text{Al}_2(\text{OH})_6$	2	1	6	-	6
Phyllite	1/1 $\text{Si}_2\text{O}_5\text{Al}_2(\text{OH})_4$	3	2	9	5	4
	2/1 $\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{Al}_2(\text{OH})_2$	4	3	12	10	2

TABLEAU 3

Minéraux d'altération et conditions de genèse
(G. PEDRO, 1964-1980)

Milieux ouverts (lessivés)	Hydrolyse totale (désilicification et désalcalinisation totales)		ALLITISATION	Hydroxide (gibbsite)
	Hydrolyse partielle (désilicification partielle)	désalcalinisation totale	MONOSIALLITISATION :	Phyllite 1/1 (kaolinite)
		désalcalinisation partielle	BISIALLITISATION :	Phyllite 2/1 (montmorillonite)
Milieux clos (confinés)			Pseudophyllites (Argiles fibreuses)	

- Lorsque le milieu est très ouvert, avec un drainage important et une circulation des eaux rapide au contact des minéraux, la concentration de la silice dans les eaux d'altération est faible, en sorte que SiO_2 est totalement évacué. C'est l'hydrolyse totale avec individualisation d'hydroxyde d'aluminium: *allitisation*.
- Lorsque la vitesse de circulation des eaux diminue (drainage moins important), il peut y avoir immédiatement fixation d'une couche de silice d'un *seul* côté de la couche octaédrique: feuillet 1/1. C'est la *monosiallitis*.
- Lorsque le drainage devient peu intense, la concentration en SiO_2 dans la solution interstitielle augmente et il peut y avoir alors fixation de couches tétraédriques *de part et d'autre* de la couche d'hydroxyde: feuillet 2/1. C'est la *bisiallitis*.
- Enfin, ce n'est que lorsque le milieu est pratiquement clos et que la composition du milieu est à l'avantage des cations octaédriques (en particulier Mg) par rapport à la silice qu'il peut s'édifier des pseudophyllites.

En définitive, il résulte de ceci que le milieu de genèse commande la nature de la carcasse anionique: *feuillets* (milieu ouvert) ou *lattes* (milieu clos), bien que, *quel que soit l'édifice*, il existe toujours dans le réseau des plans anioniques O indéfinis qui servent à édifier les couches tétraédriques.

En second lieu, on note qu'à l'intérieur de chaque grand domaine, il peut exister plusieurs solutions. C'est ainsi que:

- les lattes peuvent être plus ou moins larges;
- les feuillets plus ou moins épais.

Si on se limite ici au dernier cas (phyllosilicates), parce qu'il est le plus général et en même temps le mieux connu, on est amené à constater que lorsque le drainage augmente, c'est à dire lorsque le milieu d'altération est plus ouvert, donc l'hydrolyse plus intense:

- le nombre de plans anioniques (O , OH) au sein du feuillet engendré diminue: 2 (gibbsite), 3 (phylite 1/1), 4 (phylite 2/1). Il en est de même du nombre d'anions dans la maille: 6 (gibbsite), 9 (1/1) et 12 (2/1);
- le nombre de couches anioniques constituant le feuillet s'abaisse: 1 (gibbsite), 2 (1/1) et 3 (2/1);
- enfin, le taux d'hydroxylation (OH/O) augmente: ∞ (gibbsite), 4/5 (1/1) et 1/5 (2/1).

Ainsi l'altération, suivant les conditions du milieu, se traduit par l'individualisation de *minéraux bidimensionnels à feuillets plus ou moins épais*: $(n-1)$, n ou encore $(n+1)$, $(n+2)$ plans anioniques, c'est à dire par l'adjonction ou le départ au sein du feuillet de plans anioniques *entiers*. Le domaine d'apparition d'un type ou d'une autre type de feuillet apparaît ainsi bien délimité, ce qui laisse supposer l'existence de véritables *seuils* au cours de la néoformation en milieu superficiel.

En définitive, on peut résumer ces données de la manière suivante:

- une certaine uniformité dans l'ossature anionique: c'est nettement la tendance bidimensionnelle;
- un nombre réduit de types de feuillets, qui se différencient avant tout:
 - par un nombre plus ou moins grand de plans anioniques;
 - et par une proportion plus ou moins élevée d'anions (OH) au sein des plans constitutifs.

3. - La constitution cationique des phyllosilicates d'altération - Sa variabilité dans les conditions de la surface

A. GÉNÉRALITÉS

Jusqu'alors, la structure des différents minéraux a été envisagée sans se préoccuper de leur contenu cationique; il a été simplement indiqué que les feuillets par exemple étaient constitués par la superposition d'un nombre bien déterminé de couches tétraédriques et octaédriques et qu'ils apparaissaient de la sorte comme des « systèmes emboîtés ». Il s'agit maintenant d'aborder avec plus de détails, le problème de leur constitution cationique. Cet aspect concerne plus spécialement deux points:

- le degré d'occupation des cavités tétraédriques et octaédriques au sein de chaque couche;

— la nature et la diversité des cations occupant un site cristallographique donné: tétraèdre ou octaèdre.

1) Degré d'occupation des cavités dans les différents types de couches

Dans le cas de la couche tétraédrique, *tous* les tétraèdres présents sont occupés.

Pour la couche octaédrique, il existe 2 possibilités:

- avec les cations bivalents (Mg , Fe^{2+}), toutes les cavités octaédriques sont occupées, soit 3 pour 6 anions;
- avec les cations trivalents (Al , Fe^{3+}), seules 2 cavités octaédriques sur 3 le sont (toujours pour 6 anions).

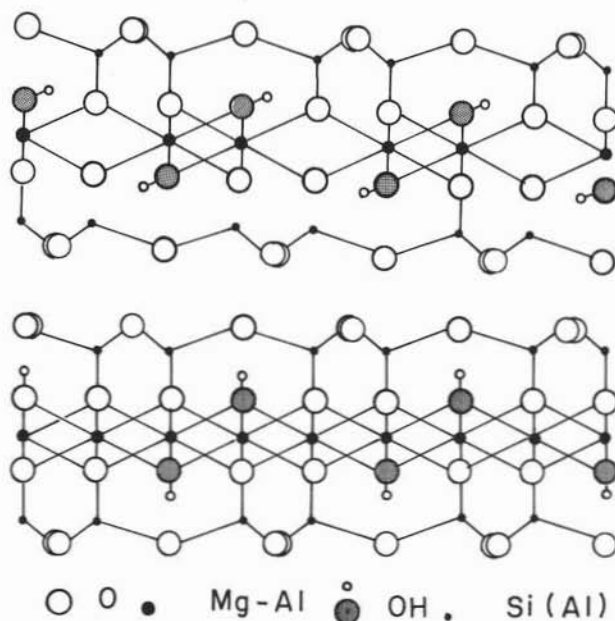


Fig. 6. — Position des H et direction de la liaison OH dans le cas des minéraux dioctaédriques: Pyrophyllite, Muscovite... (haut) et des minéraux trioctaédriques: Talc, Phlogopite, Biotite... (bas).

De ce fait, suivant que l'on sera en présence de l'une ou l'autre des deux possibilités qui s'excluent mutuellement, on dira que les minéraux appartiennent à une série cristallochimique *dioctaédrique* ou *trioctaédrique*.

Cela a d'ailleurs quelques répercussions au niveau de la carcasse anionique:

- d'abord sur l'orientation des liaisons OH, donc sur la position des protons; ainsi la liaison OH est perpendiculaire au plan du feuillet dans le cas des minéraux trioctaédriques et incliné pour les minéraux dioctaédriques (fig. 6);
- ensuite, la déformation des couches octaédriques non entièrement remplies, avec contraction des octaèdres occupés et dilatation de l'octaèdre vide.

2) *Nature des cations - Leur diversité - Problèmes des substitutions isomorphiques*

Si les cavités d'une couche donnée sont occupées dans tout l'édifice par un seul type de cation: par exemple Si en couche tétraédrique et Al en couche octaédrique, on se trouve en face d'espèces *pures*, à stœchiométrie *simple* et à feuillets *neutres*.

Mais généralement, dans les minéraux d'alteration, les cavités d'une même couche peuvent être occupées par des cations *différents*, ayant une dimension voisine: Si et Al en couches tétraédriques. C'est le phénomène de substitutions isomorphiques.

Quant au taux de substitution, il peut correspondre,

- soit à un *nombre entier petit* et on aboutit alors à des formules simples avec des coefficients stœchiométriques *entiers* pour la maille;
- soit à un *nombre entier grand* et on arrive à des formules complexes présentant des coefficients stœchiométriques *décimaux* dans la maille.

Or, la présence de substitutions, quelles qu'elles soient, entraîne:

- d'abord des *déformations* du réseau, puisque les dimensions des ions sont voisines, mais non pas exactement identiques. Cela peut aller jusqu'à la limitation de l'extension latérale, lorsque les substitutions sont très nombreuses; d'où l'existence de minéraux microcristallins (cas des argiles);
- ensuite une *modification de l'équilibre électrique* de l'édifice, lorsque la charge des ions substitués est différente (isomorphie hétérovalente). C'est toujours le cas en couches tétraédrique (Si-Al) et c'est souvent ce qui se passe dans les couches octaédriques (Al-Mg; Mg-Li).

Or l'existence d'un minéral exigeant le maintien absolu de l'électroneutralité, de telles substitutions hétérovalentes impliquent nécessairement la réalisation d'une compensation des charges. Celle-ci peut se faire de deux manières:

- soit, en effet, le feuillet reste *neutre*, en sorte qu'une substitution dans un type de couche (octaédrique par exemple) implique une substitution en sens *inverse* dans l'*autre* type de couche (couche tétraédrique). Les substitutions sont donc présentes dans les différentes couches et, en outre, elles se compensent intégralement;
- soit, le feuillet devient *chargé*. C'est ce qui se produit lorsqu'il y a des substitutions dans un seul type de couches, ou bien quand les substitutions ont lieu simultanément en couches tétraédriques et octaédriques mais ne sont pas compensées. L'électroneutralité de l'édifice est alors obtenue par l'adjonction de cations (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} ...), qui se localisent en *positions interfoliaires*.

Si maintenant on envisage comment se présentent les choses pour les divers types de feuillets décrits précédemment, on aboutit aux résultats suivants:

- *Hydroxydes*. Il s'agit généralement d'espèce pures sans substitution:
- *Gibbsite* $Al(OH)_3$ par exemple.
- *Phyllites 1/1*. Les feuillets sont toujours neutres, en sorte qu'on rencontre:

— soit des espèces pures (sans substitution):



C'est le cas général;

— soit des espèces à substitutions tétraédriques et octaédriques compensées, qui sont très peu représentées dans les sols et dont on ne fera pas état ici ⁽¹⁾.

— *Phyllites 2/1*. C'est le groupe le plus complet, puisqu'on peut trouver:

— des espèces sans substitutions et à feuillets neutres:

Talc et Pyrophyllite;

— des espèces avec substitutions tétraédriques, octaédriques ou les deux simultanément, conduisant à des feuillets chargés.

Le taux de substitution peut être:

- élevé et correspondre à un nombre entier petit: Micas;

- plus faible et aller de pair avec un nombre entier élevé: Vermiculites et Smectites.

Quant à la compensation, elle peut se faire par

- des cations	}	secs: Micas
		hydratés: Vermiculites - Smectites;

- ou des couches d'hydroxydes mixtes: Chlorites.

Dans le cas des feuillets 2/1, on est donc conduit à aborder le problème cristal-
lochimique avec un peu plus de détails.

B. PANORAMA CRISTALLOCHIMIQUE DES MINÉRAUX 2/1 - CONSTITUTION DE LA COUCHE INTERFOLIAIRE

Il est commode d'envisager ce problème en se référant à un diagramme d'ensemble (fig. 7) comportant:

— en *ordonnées*, le taux de substitution Si-Al de la couche tétraédrique (déficit de charge);

— en *abscisse*, les types de substitutions en couches octaédriques:

- soit $M^{III} \rightarrow M^{II}$, à gauche pour la série dioctaédrique (déficit de charge - caractère *hypoctaédrique*);

- soit $M^{II} \rightarrow M^{III}$, à droite pour la série trioctaédrique (excédent de charge - caractère *hyperoctaédrique*);

— les *diagonales* donnent alors directement les déficits de charge du feuillet.

Sur ce diagramme, ont été reportés les différents minéraux ou séries existant, ce qui permet de voir immédiatement l'amplitude des substitutions:

— en couches tétraédriques: 0 à 2/4, ce dernier étant le maximum en vertu de la règle de Leuwenstein;

— en couches octaédriques: 0 à 1/2 ou 1/3.

Quant à la charge interfoliaire, elle peut être de 0 ou 2 et correspondre à des

(1) Il n'en est pas de même dans les formations sédimentaires.

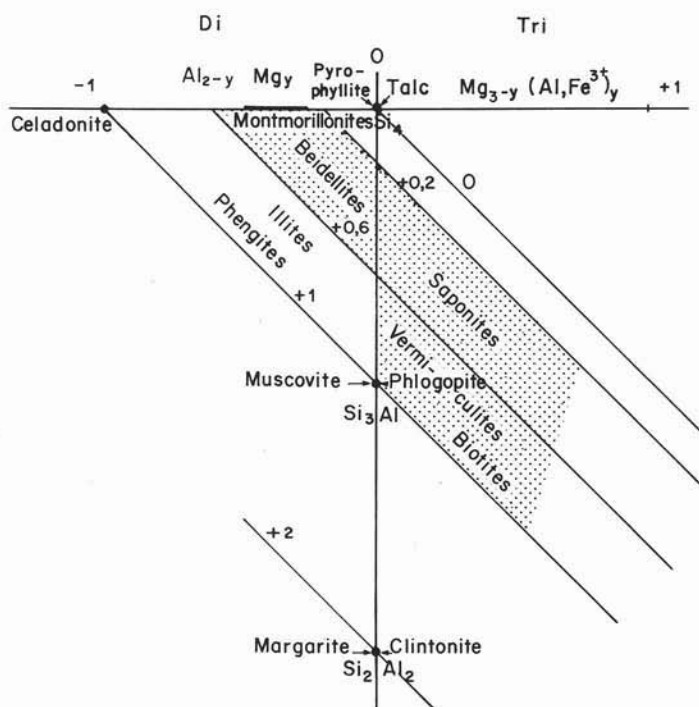


Fig. 7. — Diagramme cristallochimique des principaux phyllosilicates 2/1.

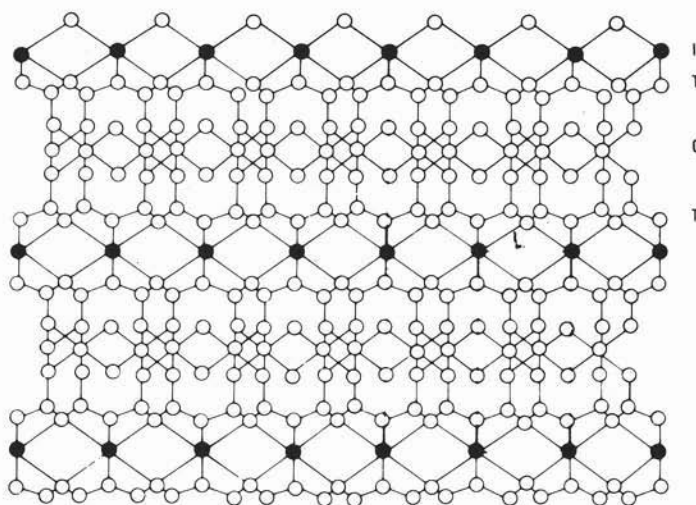


Fig. 8. — Schéma structural du polytype 1 M de la muscovite vu selon $\{100\}$ (d'après C. TCHOUBAR, 1980).

solutions *uniques*: Talc (0) ou Margarite (2). Mais elle peut aussi aller de 0,2 à 1 avec de nombreuses possibilités suivant le taux de substitutions tétraédriques et octaédriques.

Lorsqu'elle est différente de 0, la compensation se fait par l'insertion de cations en positions interfoliaires; aussi la description du minéral comporte-t-elle obligatoirement la prise en compte de la couche interfoliaire, qui devient une des sous-unités de la structure, *au même titre* que les couches octaédriques et tétraédriques. De ce point de vue, on est amené à considérer deux cas:

a) Dans le premier, la compensation interfoliaire se fait par l'intermédiaire de cations secs, qui se localisent alors à l'aplomb des cavités hexagonales des couches siliciques (cf. fig. 4). C'est ce qui se produit dans les espèces anhydres à charge élevée: 1 ou voisine de 1, ou de ce fait *toutes* les positions hexagonales (ou presque toutes) sont occupées: micas (muscovite, biotite, phengites) et argiles micacées (illites, séricités) (fig. 8). Il existe alors un ordre tridimensionnel, la superposition des feuillets se faisant d'une manière *ordonnée*. Les cations compensateurs sont fixes au sein de la structure, en sorte qu'on a affaire à des espèces « fermées ».

b) Dans le second, la compensation est réalisée par des cations hydratés; d'où la présence entre deux feuillets adjacents de molécules d'eau qui se disposent en couche monomoléculaire, soit unique (hydrate à 1 couche), soit plus souvent double (hydrate à 2 couches). C'est ce qui arrive lorsque la charge est comprise entre 0,6 et 1 pour les espèces trioctaédriques (vermiculites) et entre 0,2 et 0,6 quelle que soit la structure octaédrique (smectites). La superposition des feuillets n'est plus alors parfaitement ordonnée:

- lorsque la charge est élevée (vermiculites), on a un empilement *semi-ordonné* avec des *glissements* bien déterminés de feuillets à feuillets;
- lorsque la charge tombe en-dessous de 0,6 (smectites), les feuillets ont une position arbitraire les uns par rapport aux autres. L'empilement est totalement *désordonné*, ce qui aboutit à une structure *turbostratique* et à l'individualisation de réseaux strictement *bidimensionnels*.

Dans ce cas les cations compensateurs, qui sont peu nombreux, sont mal fixés et deviennent échangeables. La couche interfoliaire est donc *peu stable et jamais définitive*, puisqu'elle se modifie en fonction des conditions du milieu. Ce sont des phyllites dites « ouvertes ». Notons, à ce propos, que l'aptitude à l'hydratation augmente:

- lorsque la charge du feuillet diminue;
- lorsque le degré de substitution tétraédrique décroît et le taux de substitution octaédrique croît;
- lorsque le cation compensateur est plus hydratable;
- enfin, lorsque l'humidité du milieu augmente.

C. LES PRINCIPAUX MINÉRAUX 2/1 DE L'ALTÉRATION SUPERFICIELLE - CARACTÉRISTIQUES GÉNÉRALES ET CONDITIONS DE GÉNÈSE

En fonction de ce qui a été dit au cours de la première partie, il existe deux grands ensembles dont les caractéristiques structurales sont globalement les mêmes, mais qui peuvent être variés du point de vue cristallographique:

- dans les zones profondes peu hydratées, à altération naissante, les minéraux 2/1 susceptibles de se former ne sont pas hydratés et sont fermés: ils peuvent en quelque sorte être rangés parmi les espèces micacées;
- dans les zones supérieures plus humides sont engendrés des minéraux 2/1 hydratés, qui appartiennent généralement à l'ensemble « argileux » des smectites.

En fait, dans chaque ensemble, cela recouvre beaucoup de possibilités cristallogéniques qu'il faut maintenant préciser.

1) *Espèces 2/1 anhydres de type micas*

Au cours des phénomènes d'altération, et en particulier lors de l'altération des granites, A. MEUNIER (1977) par exemple a montré, pour les espèces *dioctédriques alumineuses*, qu'à côté des muscovites primaires en grands cristaux (0,8-3 mm) et dont la formule est exactement: $(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}\text{Al}_2(\text{OH})\cdot\text{K}$, il existait 4 autres catégories de phyllites micacées (fig. 9):

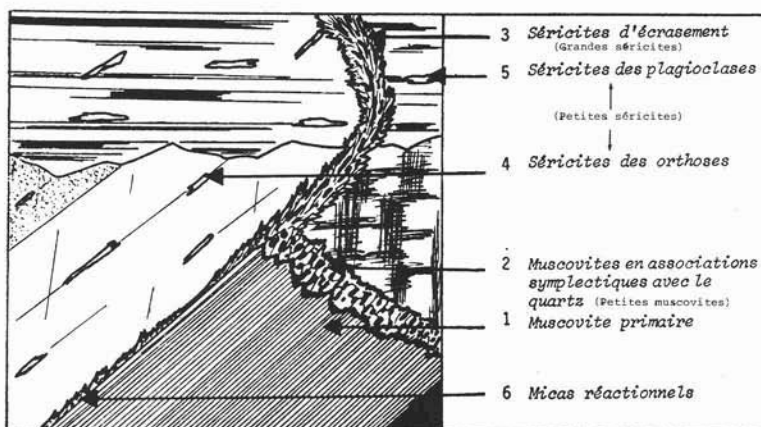
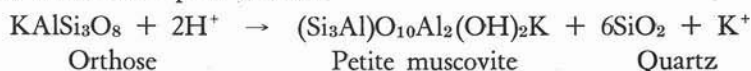


Fig. 9. — Les différents types d'espèces micacées alumineuses observables dans un granite altéré - Cas du profil de la Rayrie (d'après A. MEUNIER, 1977).

— Les deux premières sont des *espèces microcristallines* (100-200 μ); il s'agit des petites muscovites et des sérícites dites d'écrasement.

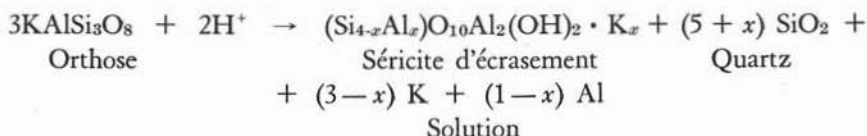
a) Les *petites muscovites* (100-150 μ) apparaissent sur les faces perpendiculaires aux clivages des grandes muscovites et sont associées à de fines digitations du quartz. ZOUBEK (1927) a montré, il y a déjà longtemps, qu'elles s'individualisent vers la fin du processus de cristallisation par altération pneumatolytique des feldspaths; la réaction peut s'écrire:



car elles ont la même composition chimique que les grandes muscovites.

b) Les *sérícites d'écrasement* ou grandes sérícites (100-200 μ) qui sont, elles aussi, associées à de fins cristaux de quartz, apparaissent sous forme d'alignements

sinueux. Elles obéissent apparemment aux mêmes conditions de formation, bien que les conditions soient sensiblement différentes: pression et température moins élevées. Leur couche octaédrique est la même que celle des muscovites, alors que leurs substitutions tétraédriques sont moins importantes; de ce fait, la charge totale est un peu moins forte que celle des muscovites. Leur réaction de formation se présente donc ainsi:



— Les deux autres sont des *argiles micacées* ($< 2 \mu$): il s'agit des sérictes incluses dans les feldspaths et les micas réactionnels.

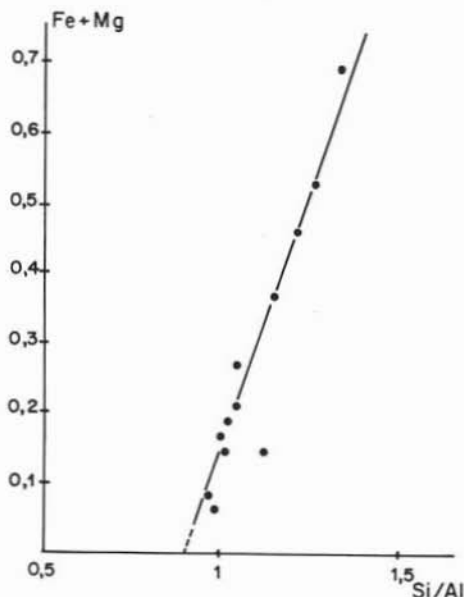
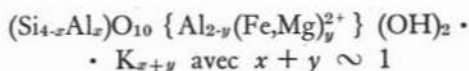


Fig. 10. — Variation des teneurs en fer et magnésium en fonction du rapport Si/Al des sérictes incluses dans les feldspaths. Profil de la Pagerie (d'après A. MEUNIER, 1977).

c) Les sérictes incluses dans les feldspaths ou petites sérictes apparaissent lors de la rétrodiagenèse ou rétro-métamorphisme (F. LELONG et G. MILLOR, 1966). Elles possèdent des substitutions octaédriques dont le nombre dépend du rapport Si/Al; ainsi, au profil de la Pagerie par exemple, A. MEUNIER a-t-il pu établir une linéaire directe entre le taux de (Fe + Mg) en couches dioctaédriques et le rapport Si/Al en couches tétraédriques (fig. 10). Leur formule générale s'écrit donc:



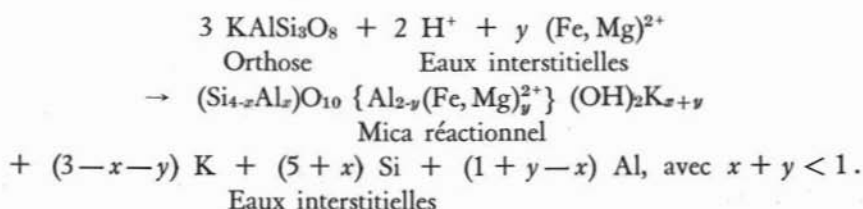
et se rapproche ainsi de celle des phengites.

Par rapport aux muscovites, on peut faire ressortir deux éléments:

- elles ont un taux de substitution tétraédrique Si-Al moins important;
- elles restent dioctaédriques, mais une fraction de l'aluminium est remplacé par des cations bivalents: Mg et Fe^{2+} .

d) Les micas réactionnels apparaissent préférentiellement sur les contacts entre les muscovites (et biotites) et les feldspaths au niveau du granite altéré. De très petites tailles, il ne sont jamais associés au quartz comme les sérictes d'écrasement. Leurs compositions sont très variables et montrent qu'ils possèdent

des substitutions dans leurs couches tétraédriques et octaédriques. Leur charge totale est plus faible que celle des muscovites. La réaction de destabilisation peut s'écrire de la manière suivante:



Ainsi, ce sont ces différentes catégories: séricités et muscovites (grandes et petites), qui participent à « l'héritage illitique » du sol. De ce fait, les illites sont généralement le résultat d'un héritage varié et ne correspondent pas à un ensemble très homogène. Naturellement, elles ne sont stables que dans les niveaux profonds de l'altération. En surface, en effet, elles sont susceptibles de subir une certaine transformation (M. L. JACKSON, 1963 et 1965), comme cela sera évoqué ultérieurement.

Au total, les caractéristiques cristallographiques fondamentales des minéraux d'altération micacés sont:

- une forte substitution Si-Al, donc un pourcentage d'Al^{IV} élevé ($\sim$ micas);
- une substitution octaédrique nulle ou très faible;
- une charge élevée: égale ou voisine de 1 (K).

2) Espèces 2/1 hydratées de type smectites

Ce sont des minéraux, dont la charge interfoliaire peut osciller entre 0,2 et 0,6 (pour Si₄O₁₀); elle est la plupart du temps de l'ordre de 0,3-0,4, ce qui est bas, en sorte que les feuillets empilés les uns sur les autres sont peu liés; d'où la possibilité de glissements aléatoires et l'individualisation d'une structure turbostratique. En outre, la compensation se fait toujours par l'intermédiaire d'ions hydratés, même quand le cation interfoliaire est lui-même peu hydratable, tel K.

Cette homogénéité relative des propriétés et du comportement va toutefois de pair avec une composition cristallographique essentiellement variable:

- ceci résulte de l'existence de substitutions à la fois en couches tétraédriques et octaédriques;
- d'un autre côté, les couches constitutives ne sont pas pures; surtout les couches octaédriques qui peuvent contenir simultanément un grand nombre de cations de charge variable: 3 (Al, Fe^{III}, Cr...), 2 (Mg, Fe^{II}, Mn^{II}...) et même 1 (Li).

Le tableau 4 résume les diverses possibilités rencontrées dans le milieu naturel, et en particulier dans le milieu superficiel. En ce qui concerne les smectites dioctaédriques, M. F. BRIGATTI et L. POPPI (1981) ont présenté, à partir de l'analyse de 122 échantillons, la constitution cristallographique moyenne des principales variétés du milieu naturel (tableau 5).

TABLEAU 4
Constitution des smectites

Degré d'occupation de la couche octaédrique	Série dioctaédrique		Série trioctaédrique
	Charge de la couche octaédrique ($y \neq 0$)		
{0 c} < 6 <u>Hypo</u>	Formule générale	$(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_{10} \left[\text{M}^{\text{III}}_{2-y}\text{M}^{\text{II}}_y \right] (\text{OH})_2 \text{M}^{\text{I}}_{x+y}$	$(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_{10} \left[\text{M}^{\text{II}}_{3-y}\text{M}^{\text{I}}_y \right] (\text{OH})_2 \text{M}^{\text{I}}_{x+y}$
	$x \neq 0$	$\text{M}^{\text{III}} = \text{Fe}$ Nontronite $\text{M}^{\text{III}} = \text{Al Fe}$ Beidellites aluminoferrifères $\text{M}^{\text{III}} = \text{Al}$ Beidellite $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg, Fe}^{\text{II}}$	
	$x = 0$	$\text{M}^{\text{III}} = \text{Al}$ $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}$ Montmorillonite	$\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}$ Hectorite $\text{M}^{\text{I}} = \text{Li}$ Stevensite
{0 c} > 6 <u>Hyper</u>	Formule générale	--	$(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_{10} \left[\text{M}^{\text{II}}_{3-y}\text{M}^{\text{III}}_y \right] (\text{OH})_2 \text{M}^{\text{I}}_{x-y}$
	$x \neq 0$		$\text{M}^{\text{III}} = \text{Al}$ $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}$ } Saponites $\text{M}^{\text{II}} = \text{Fe}^{\text{II}}$ $\text{M}^{\text{III}} = \text{Fe}^{\text{III}}$ } Bowlingites

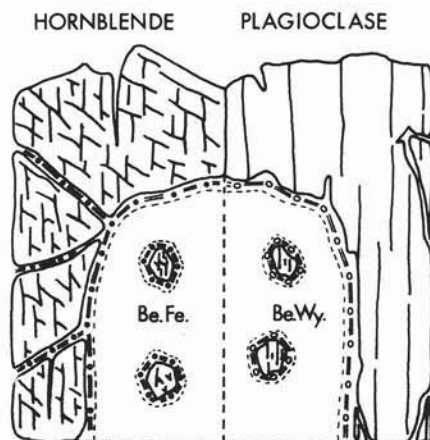
TABLEAU 5
Composition chimique des smectites dioctaédriques
(d'après M. F. BRIGATTI et L. POPPI, 1981)

	Al^{IV}	$\text{Fe}^{\text{VI}}_{\text{tot}}$	Mg^{IV}	Al^{IV}	$\text{X}^{\text{I*}}_{\text{tot}}$	$\text{X}^{\text{I*}}_{\text{IV}}$	$\frac{(\text{Mg}+\text{Fe}^{\text{II}})}{\text{Al}^{\text{VI}}}$	$\frac{(\text{Mg}+\text{Fe}^{\text{II}})}{(\text{Al}+\text{Fe}^{\text{III}})}$
Tatavilla	3,45-3,15	0,00-0,10	0,50-0,85	0,10-0,45	0,60-1,05	10-40	0,15-0,20	0,15-0,30
Wyoming	3,15-3,00	0,30-0,60	0,30-0,60	0,10-0,35	0,65-0,85	20-50	0,28-0,33	0,10-0,20
Chambers (Cheto-Wyom)	3,00-2,85	0,20-0,45	0,60-0,90	0,10-0,30	0,85-1,10	15-35	0,33-0,40	0,20-0,30
Othay (Cheto)	2,85-2,65	0,10-0,30	0,90-1,25	0,00-0,35	1,05-1,30	5-25	0,40-0,52	0,30-0,43
Beidellite	4,00-3,00	0,00-0,60	0,00-0,60	0,50-1,10	0,70-1,35	50-100	0,00-0,50	0,00-0,20
Fe-rich Beidellite	3,00-2,60	0,60-1,00	0,00-0,60	0,50-1,00	0,70-1,35	50-100	0,30-0,50	0,00-0,20
Non idéal mont.	2,65-2,00	0,60-1,25	0,40-1,05	0,25-0,45	0,80-1,15	20-50	0,60-1,00	0,18-0,35
Nontronite	0,40-0,00	3,15-3,75	0,05-0,55	0,10-0,95	0,90-1,05	20-90	>1,00	0,00-0,20

N. TRAUTH (1974) en se référant, à la suite de R. GRIM et G. KULBICKI (1961) et F. CHANTRET et al. (1971), aux courbes d'analyse thermique différentielle, a établi une nomenclature semi-quantitative de l'ensemble des smectites. Il distingue ainsi 7 variétés qui sont les suivantes:

Smectites trioctaédriques	{	Ma	Stevensite
		Mb	Saponite magnésienne
		Mc	Saponite alumineuse
		Md	Saponite aluminoferrifère ou très ferrifère

Smectites dioctaédriques	{	Aa	Smectite alumineuse: beidellite
		Ab	Smectite Wyoming
		Ac	Smectite tendance cheto
		Ad	Smectite cheto



Altération Hornblende	$[Si_{3,42} Al_{0,58}]_{0,10} [Al_{0,96} Fe^{3+}_{0,79} Ti_{0,02} Mg_{0,23}] (OH)_2 Ca_{0,11} Na_{0,02} K_{0,03} Mg_{0,20}$
Altération Plagioclase	$[Si_{3,61} Al_{0,39}]_{0,10} [Al_{1,35} Fe^{3+}_{0,34} Ti_{0,01} Mg_{0,30}] (OH)_2 Ca_{0,10} Na_{0,14} Mg_{0,16}$

Fig. 11. — Localisation et composition des smectites de néoformation dans l'altération des amphibolites de la Roche l'Abeille (d'après D. PROUST et B. VELDE, 1978).

Si l'on veut résumer les principales caractéristiques cristallographiques des smectites, on est amené à faire ressortir les deux éléments suivants:

- *un taux de substitution Si-Al^{IV} en couches tétraédriques qui est toujours faible* et qui peut même être nul dans le cas des montmorillonites vraies;
- *une présence constante de substitutions isomorphiques en couches octaédriques, homovalentes et hétérovalentes*, en sorte que la constitution octaédrique peut être extrêmement variée. Celle-ci dépend naturellement du milieu de genèse et plus spécialement:

- 1) de la composition du minéral en voie d'altération, suivant qu'il est alumineux ou ferromagnésien. Ceci se voit bien par exemple lorsqu'on envisage l'altération de minéraux de composition différente dans des conditions voisines (fig. 11);
- 2) du degré d'ouverture du milieu qui va régler la concentration respective en ions octaédriques. Ainsi, plus le milieu est drainé, donc dilué, plus la couche octaédrique en voie de néoformation sera constituée par les cations les moins solubles; d'où l'importance du produit de solubilité des hydroxydes:

4. - Caractéristiques générales de l'évolution cristallochimique des phyllosilicates 2/1 dans les conditions superficielles

A. LES GRANDS TYPES D'ÉVOLUTION DES ÉDIFICES 2/1

Lorsqu'on envisage la répartition des minéraux secondaires dans les formations d'altération superficielle (cf. fig. 1 et tableau 1), on est conduit à distinguer en fonction de la profondeur deux grands niveaux:

- dans les zones les plus proches de la roche saine, il s'individualise des minéraux 2/1 ayant des caractéristiques *micacées*;
- au sein des niveaux superficiels, les minéraux d'altération les plus stables sont variés en fonction du climat. Ce sont:
 - soit d'autres minéraux à faciès bidimensionnel: hydroxydes ou phyllites 1/1;
 - soit des minéraux ayant le *même* bati anionique (2/1), mais d'un *autre* type, puisqu'il s'agit généralement de *smectites*.

TABLEAU 6
Les 3 types d'évolution des phyllosilicates 2/1

TRANSFORMATION	1) ÉVOLUTION AVEC MODIFICATION DE LA CARCASSE ANIONIQUE 2/1
	Passage d'un feuillet à n plans anioniques à un feuillet à $(n-1)$ ou $(n-2)$ plans
	Ex. : 2/1 $\longrightarrow$ 1/1
	2) ÉVOLUTION AVEC MAINTIEN STRICT DE LA CARCASSE ANIONIQUE 2/1
	Ex. : 2/1 Anhydre $\longrightarrow$ 2/1 Hydraté Micas $\longrightarrow$ Smectites
	3) ÉVOLUTION AVEC INSERTION DE COUCHES ANIONIQUES ENTRE LES FEUILLETS 2/1 INITIAUX
	Passage d'un feuillet à n plans anioniques à un feuillet à $(n+2)$ plans
	Ex. : 2/1 $\longrightarrow$ 2/1/1 Micas Chlorites

Or, une telle distribution tend à montrer que les minéraux 2/1 micacés des niveaux profonds vont en général subir une évolution dans la zone superficielle, évolution qu'il faut maintenant caractériser sur le plan cristallochimique.

Grossomodo, trois grandes éventualités se présentent (tableau 6):

- il peut se produire tout d'abord des modifications au niveau de la carcasse anionique: le feuillet à n plans anioniques conduisant à un feuillet moins épais et constitué par l'empilement de $(n-1)$ ou $(n-2)$ plans;
- on peut rencontrer aussi des modifications avec maintien strict de la carcasse anionique du feuillet initial (n plans anioniques), même si on constate l'insertion éventuelle dans les espaces interfoliaires de couches de molécules d'eau (en effet il ne s'agit pas d'anions);

— enfin, l'évolution peut se traduire par une conservation de la carcasse anionique initiale, mais avec insertion de couches anioniques (OH) entre les feuillets; on passe ainsi d'un feuillet à n plans à un feuillet comportant $(n + 2)$ plans anioniques.

1. Modification de la carcasse anionique: 2/1 $\rightarrow$ 1/1

C'est ce qui se passe généralement dans les milieux ouverts et relativement bien drainés, où les minéraux de néogénèse caractéristiques sont de type kaolinite. En réalité, pour aboutir à ce résultat, 2 mécanismes sont envisageables:

— ou bien il y a destruction complète de la structure phylliteuse lors de la désalcalinisation et de la désilicification partielle; puis, lors d'une seconde phase,

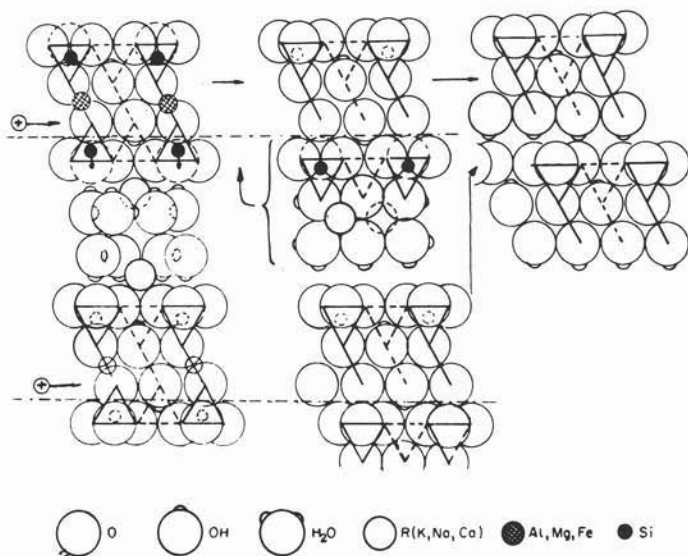


Fig. 14. — Transformation de feuillet 2/1 en feuillet 1/1 au cours de l'altération superficielle (d'après E. G. KUKOVSKY, 1969).

se produit une recombinaison des éléments libérés pour aboutir à une phyllite à 2 couches (7 Å), comme lors d'une néoformation à partir de feldspaths; — ou bien, il faut envisager une réorganisation *directe* sans destruction de la structure, mais avec perte d'une couche anionique.

Le coût énergétique de ce type de réorganisation est certainement moindre que la recristallisation après dislocation complète du réseau 2/1. Encore faut-il disposer d'un schéma d'évolution en phase solide vraisemblable. A ce titre, E. G. KUKOVSKY (1969) a proposé un mécanisme qui est schématisé dans la figure 14 et qu'on peut résumer de la façon suivante: des protons de la solution extérieure pénètrent au sein du réseau et se localisent dans une des 2 couches tétraédriques, au sommet des tétraèdres de silice situés près du site octaédrique déficient en charge positive. Cette couche tétraédrique devient instable; il y a

alors dépolymérisation et élimination d'anions silicatés, en même temps que les cations interfoliaires sont lessivés. L'édifice résiduel ne possède plus que 2 couches (1/1) et est de type kaolinite.

2. *Maintien de la carcasse anionique 2/1* ⁽²⁾

TRANSFORMATION CORRESPONDANT AU PASSAGE D'UNE STRUCTURE FERMÉE. À UNE STRUCTURE OUVERTE.

C'est un mécanisme relativement fréquent dans les sols, qui se développe en particulier dans les milieux peu drainés et même confinés.

Nous allons ici envisager l'évolution des espèces micacées en considérant successivement les constituants dioctaédriques (alumineux) et les minéraux trioctaédriques (ferromagnésiens).

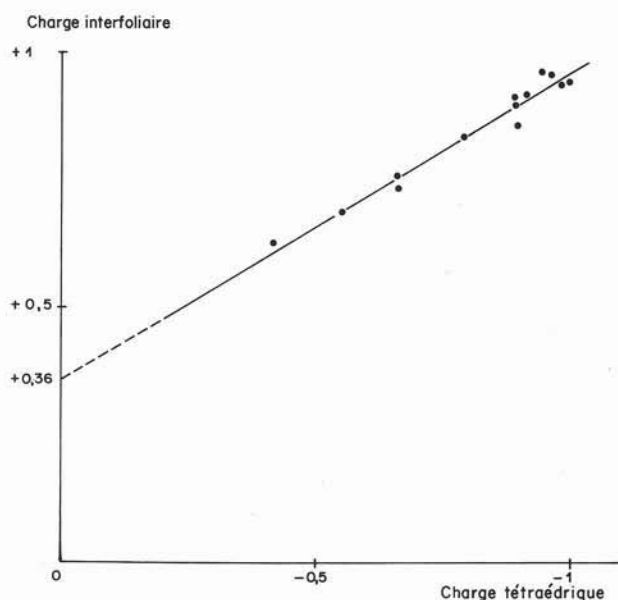


Fig. 15. — Transformation cristallochimique des muscovites au cours de l'altération du granite de La Rayrie (d'après A. MEUNIER, 1977).

a) *Evolution des espèces micacées alumineuses*

Il s'agit plus spécialement de l'évolution des différentes espèces envisagées dans un paragraphe précédent (3-C).

Si l'on suit l'évolution des muscovites au sein d'un profil d'altération sur granite (cf. par exemple celui de La Rayrie - A. MEUNIER, 1977), on constate

(2) L'évolution cristallochimique peut être aisément suivie en se référant à la figure 7: lorsque la constitution tétraédrique ne change pas, on se déplace suivant une parallèle à l'axe des abscisses; lorsque la constitution octaédrique n'est pas modifiée, on reste sur une parallèle à l'ordonnée; enfin, le maintien de la charge interfoliaire se traduit par un déplacement suivant une parallèle aux diagonales.

que du point de vue cristallochimique (fig. 15), il y a une variation *linéaire* et *continue* entre la charge et la constitution de la couche interfoliaire d'une part et la composition de la couche tétraédrique d'autre part; la couche octaédrique conservant la *même* constitution ($\text{Al}_2/\text{Si}_4\text{O}_{10}$). Cette variation se produit depuis

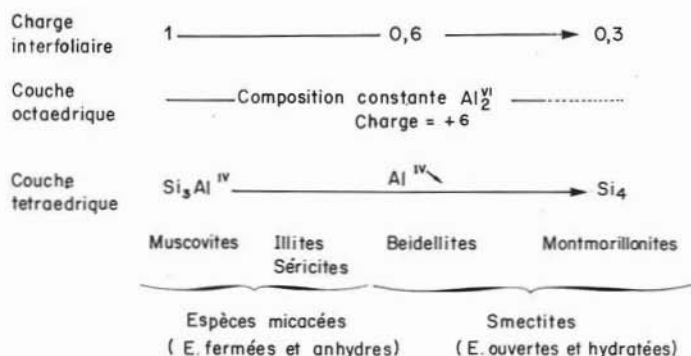


Fig. 16. — Schéma général de l'évolution cristallochimique des espèces micacées alumineuses.

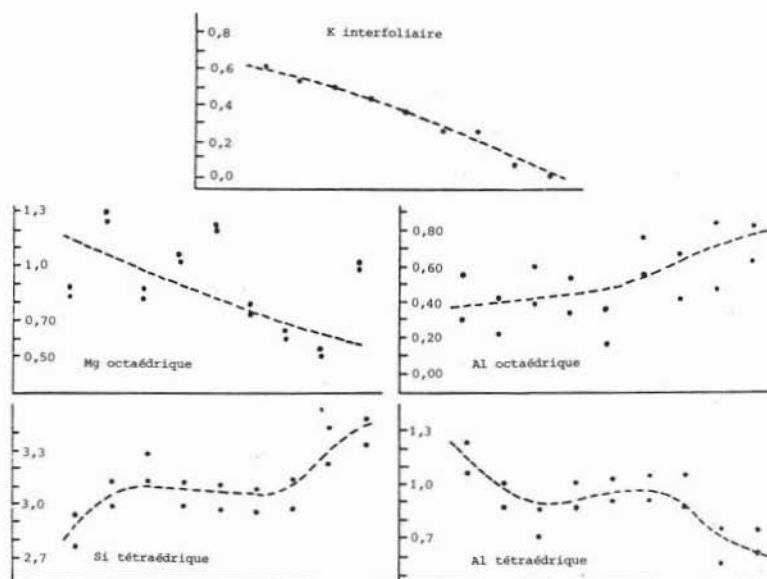


Fig. 17. — Variation de la composition cristallochimique des biotites d'arènes granitiques en fonction du degré d'altération. Les abscisses correspondent à des altérations allant croissant vers la droite (échantillons des Vosges, de la Corse et du Tchad - d'après G. DUNOYER DE SEGONZAC, Y. TARDY et G. MILLOT, 1969).

le pôle mica (charge tétraédrique -1 et charge interfoliaire $+1$) jusqu'au domaine des montmorillonites vraies (charge tétraédrique 0 et charge interfoliaire $0,36$).

En fait, on peut considérer 2 étapes (fig. 16):

— dans la 1^{re}, le remplacement de l'aluminium IV par Si en couche tétraédrique

va de pair avec l'expulsion de K; mais la charge du minéral reste au-dessus de 0,6. On passe donc du domaine des muscovites à celui des séricites-illites; — en revanche, dès que la charge du feuillet tombe en-dessous de 0,6, la force de cohésion interfoliaire n'est pas suffisante pour empêcher l'ouverture; d'où l'extraction de K et son remplacement par des cations hydratés Ca, Na..., en même temps qu'il y a glissement des feuillets (cf. H. SUQUET, 1978). Les minéraux engendrés ont alors la constitution et le comportement de smectites, généralement de type beidellite et, à la limite, de montmorillonites.

Ainsi, si la carcasse anionique se maintient et la constitution de la couche octaédrique alumineuse aussi (on sait qu'en conditions d'hydrolyse, Al hexacoordonné sous forme de couches est tout à fait stable), la composition de la couche tétraédrique se modifie par expulsion des Al tétracoordonnés qui sont instables en conditions superficielles; il en résulte une modification de la couche interfoliaire.

b) Evolution des espèces micacées ferromagnésiennes

Il s'agit là d'espèces *trioctaédriques*, où les cations K sont talonnés au fond des cavités hexagonales par les protons des anions OH (cf. fig. 6); leur extraction est donc beaucoup plus aisée que dans les micas alumineux (cf. N.A. BASSETT,

1960). La couche interfoliaire est ici le point faible de l'édifice et les micas s'ouvrent aisément dans le milieu superficiel par suite de l'hydratation des espaces interfoliaires. Au demeurant, on peut distinguer 2 cas, suivant l'abondance ou l'absence de fer ferreux en couches octaédriques:

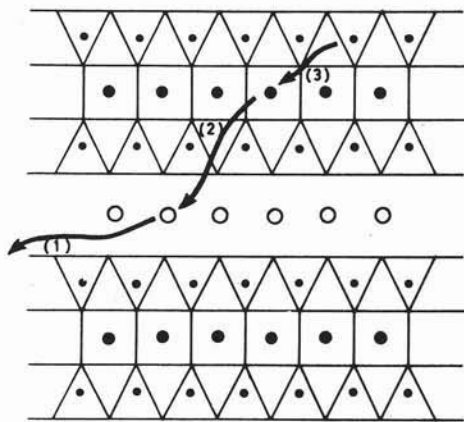


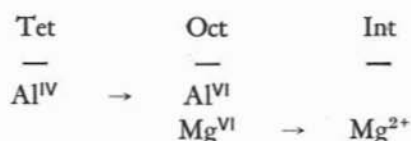
Fig. 18. — Schéma représentant la transformation par dégradation des phyllosilicates 2/1 (d'après G. MILLOR et al., 1965; G. MILLOT, 1967). (1) Lessivage des ions interfoliaires. (2) Migration des ions octaédriques en position interfoliaire: $Mg^{VI} \rightarrow Mg^{2+}$. (3) Migration des Al tétraédriques en position octaédrique (Al^{IV}).

couche tétraédrique. On aboutit ainsi (fig. 17) à des minéraux ouverts, à tendance dioctaédrique, mais marqués encore par une forte substitution Si-Al en couches tétraédriques; ils s'apparentent donc aux *vermiculites*. Ultérieurement, lorsque l'extraction d' Al^{IV} de la couche tétraédrique diminue la charge globale du feuillet, on passe à des minéraux de type smectites.

a) Si le mica est ferrifère (biotite type par exemple), Fe^{2+} peut s'oxyder dès qu'il y a ouverture (cf. M. ROBERT, 1971); d'où la modification de la charge octaédrique qui augmente et dont le rééquilibrage nécessite l'expulsion d'un certain nombre de cations tels Mg, qui tendent ensuite à se localiser en positions interfoliaires.

Or, ce genre d'évolution est relativement rapide, en tout cas beaucoup plus rapide que l'évolution de la

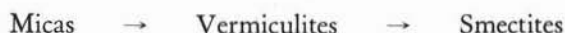
b) Si le mica est magnésien, l'ouverture va de pair avec une extraction de magnésium, mais celle-ci est plus lente que dans l'évolution décrite ci-dessus; elle se fait en tout cas à la même vitesse que l'extraction d'Al^{IV}; d'où une évolution en cascade (fig. 18):



avec diminution de la charge du feuillet, enrichissement en Al de la couche octaédrique qui devient de nature dioctaédrique et apparition d'un constituant de type *smectite*.

On a donc une évolution continue:

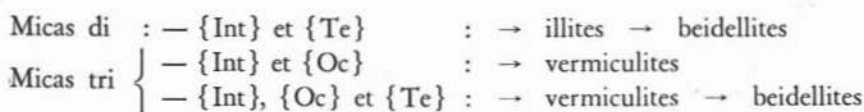
Espèces hydratées



Dans ce cas, c'est avant tout la couche interfoliaire qui n'est pas très stable et qui s'ouvre aisément; d'où les modifications en couches octaédriques, successivement ou plus ou moins simultanément.

c) Conclusions

L'évolution engendrée est toujours progressive, et se traduit essentiellement par des modifications *simultanées* et *harmoniques* au moins dans deux des 3 couches constitutives du feuillet:



Ces modifications résultent de la diffusion des cations en phase solide au sein de la carcasse anionique, jusqu'à la réalisation d'un nouvel état d'équilibre stable pour les conditions du milieu ambiant.

3. Modifications avec intercalation de couches anioniques dans les espaces interfoliaires: 2/1 $\rightarrow$ 2/1/1 (*chlorites*)

Ce type d'évolution est très fréquent à partir des espèces trioctaédriques ferromagnésiennes (*chloritisation* des biotites); elle peut aussi se manifester en milieu acide au dépens des espèces dioctaédriques alumineuses. En effet, dès que le milieu interstitiel a un pH < 5, les protons tendent à se substituer aux cations interfoliaires, en même temps que l'aluminium des couches octaédriques va devoir changer d'état, migrer et se transformer en cations plus ou moins hydroxylés.

Il s'individualise ainsi des édifices à couches octaédriques incomplètes et à couches interfoliaires aluminisées. Ces édifices ont un comportement particulier

TABLEAU 7
Caractéristiques minéralogiques des principaux phyllosilicates 2/1

Type d'altération		Altération du 2 ^e et 3 ^e degré	Altération du 2 ^e degré	Altération du 1 ^{er} degré
		← ouverture du milieu →		
Nature des minéraux	di (Al-Fe ^{III})	Nontronite Montmorillonite	Beidellite	Séricites (muscovites)
	tri (Mg-Fe ^{II})		Saponites	Vermiculites (Biotites Phlogopites)
Charge du feuillet		0,3	0,6	1
Composition de la couche tétraédrique	Si	4	3,5	3,3
	Al ^{IV}	0	0,5	0,7
Espaces interfoliaires des minéraux dioctaédriques		E.I. hydratés		
Taux d'hydratation		←		
Désordre dans l'empilement (diminution de la cristallinité)		←		
Diminution du nombre de feuillets dans la particule et de la taille des particules		←		
		E.I. anhydres		

qui n'est ni vraiment celui des smectites, ni véritablement celui des vermiculites; on les désigne sous le nom d'« intergrades alumineux » ou de « pseudochlorites ».

Ultérieurement, à la suite de changement dans les conditions physicochimiques, il peut se produire une polymérisation de l'aluminium en couche interfoliaire; d'où l'apparition de chlorites « secondaires », qui sont typiquement alumineuses et dont la constitution est proche de celle de la kaolinite ($2/1/1 \sim 1/1 + 1/1$).

Si une telle évolution progressive se manifeste à la place d'un mécanisme brutal avec destruction du réseau micacé et néoformation de kaolinite, c'est que le coût énergétique de la transformation d'un feuillet de type mica en vermiculite alumineuse est moindre que celui de la néogenèse d'une kaolinite qui a sensiblement la même composition.

Ainsi on constate finalement que, chaque fois que cela est possible, l'évolution dans le milieu superficiel est *économique* et utilise les carcasses anioniques anciennes pour bâtir les nouveaux édifices stables.

B. INTERPRÉTATIONS ET CONCLUSIONS

A ce stade de l'étude, il reste maintenant à dégager les grandes tendances de l'évolution cristallochimique superficielle, puis à aborder le problème des relations entre cristallochimie et genèse lors de l'altération.

1) *Grandes tendances de l'évolution cristallochimique de surface*

Elles seront envisagées au niveau de la carcasse anionique, puis du contenu cationique.

a) *Du point de vue de la carcasse anionique*, il a déjà été indiqué qu'en fonction de l'ouverture du milieu, il y avait plusieurs possibilités: néoformation d'hydroxydes (allitisation), phyllites 1/1 (monosiallisation), phyllites 2/1 (bisiallisation).

— Or, le domaine de néoformation des minéraux 1/1 et des hydroxydes est précis et étroit, et va de pair avec une constitution cationique *fixe*.

— En revanche, l'individualisation des minéraux 2/1 correspond à un large domaine, du fait de la possibilité d'un grand nombre de substitutions aussi bien en couches octaédriques qu'en couches tétraédriques ou interfoliaires. Il faut donc plus spécialement envisager les choses de ce dernier point de vue.

b) *Au plan du contenu cationique des édifices 2/1*, les éléments essentiels sont rassemblés dans le tableau 7 qui permet de considérer successivement le feuillet, puis les espaces interfoliaires, ce qui conduit au niveau du cristallite (ou de la particule) constitué par l'empilement d'un certain nombre de feuillets.

α) *Evolution du feuillet*

Au travers des différentes couches, l'évolution se traduit de la manière suivante:

— En couche tétraédrique, on constate la *diminution constante et progressive de l'aluminium IV*, en sorte que la couche tétraédrique tend à devenir *non substituée et essentiellement silicique* (4Si) (comme dans la kaolinite).

— En couche octaédrique, on note la *stabilité des couches dioctaédriques alumineuses* (Al^{VI}), mais l'instabilité des couches trioctaédriques ferromagnésiennes. Il en résulte que l'évolution en phase solide conduit, quel que soit le minéral 2/1 de départ, vers une couche de type *dioctaédrique* et souvent *alumineuse*.

— *La charge du feuillet diminue et tend vers une valeur nulle* (qu'elle n'atteint pas).

Ainsi, l'adaptation constante au milieu est caractérisée par:

— l'individualisation de nouvelles phyllites 2/1 *sans substitutions hétérovalentes* et où le contenu de chaque couche est *monocationique*:

- Si en couche tétraédrique,

- Al(Fe) en couche octaédrique;

— *le passage d'un édifice à stoechiométrie simple* (nombre entier petit dans la maille) *à un autre édifice à stoechiométrie simple*.

En définitive, ce qui est stable à la surface du globe, ce ne sont pas les phyllites aluminosilicatées, mais bien des phyllosilicates alumineux.

β) *Evolution des espaces interfoliaires*

Au cours de l'évolution cristallochimique, la charge du feuillet diminue; mais, tant qu'on reste au-dessus de la valeur 0,6/Si₄O₁₀ pour les espèces dioctaédriques, cela se traduit par un vidage de la couche interfoliaire sans ouverture, ni hydratation du minéral.

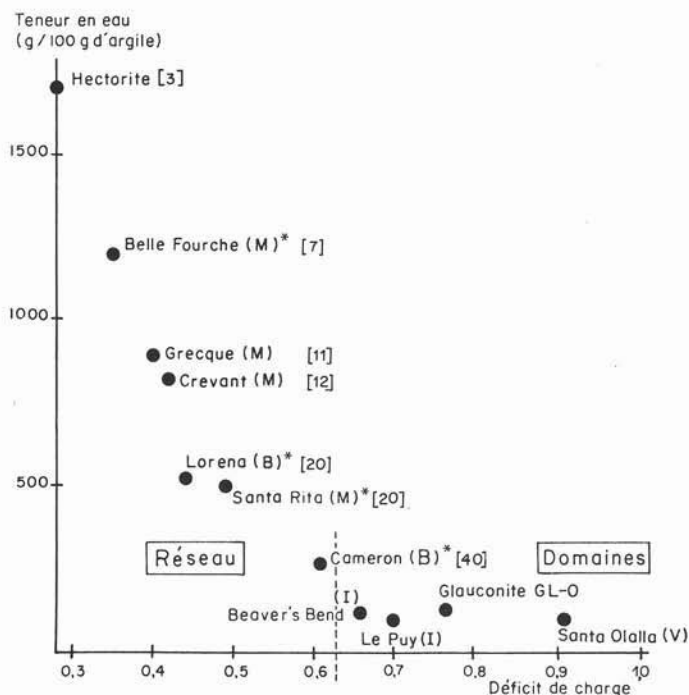


Fig. 19. — Variation de la teneur en eau d'échantillons argileux de type 2/1 en fonction du déficit de charge - Echantillons à l'état sodique préparés en présence d'une solution NaCl 10^{-3} M et à une succion de 32 mb — $pF = 1,5$ (d'après D. TESSIER). Les chiffres entre crochets correspondent au nombre moyen de feuillets superposés dans une particule.

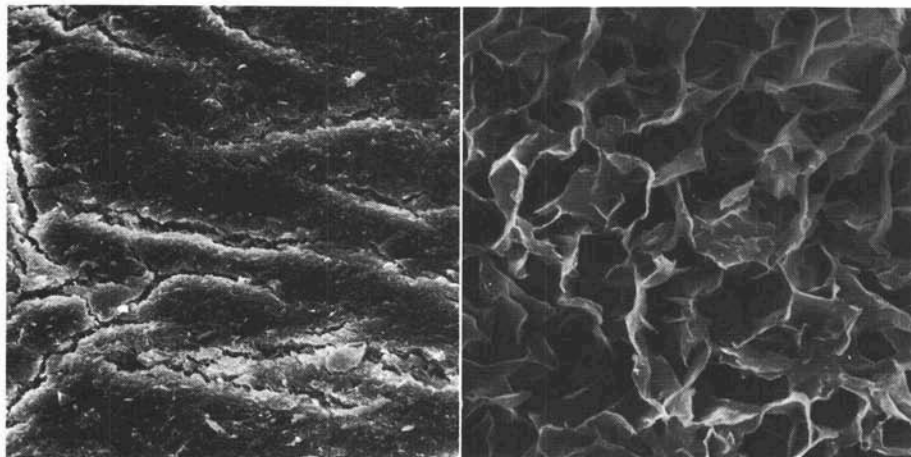


Fig. 20. — Microstructure comparée d'une argile micacée {Illite du Puy - $G \times 2000$ } (à gauche) et d'une smectite {Montmorillonite grecque - $G \times 5000$ } (à droite) pour une même contrainte hydrique (pF 2) (d'après D. TESSIER).

Lorsque l'on tombe en-dessous de 0,6, les feuillets deviennent moins fixés; d'où la possibilité d'échange des cations interfoliaires et la présence de cations

Na ou Ca hydratés; il y a ainsi ouverture et hydratation. En outre, *les feuillets peuvent glisser les uns parallèlement aux autres*, en sorte qu'on passe d'un ordre tridimensionnel à un empilement *semi-ordonné* (vermiculites-beidellites), puis lorsque les substitutions en couches tétraédriques deviennent faibles à un désordre total (structure *turbostratique*) {montmorillonites} avec un développement en épaisseur de plus en plus limité (nombre de feuillets).

La figure 19 fait apparaître la relation qui existe entre le taux d'hydratation (à une succion donnée - pF 1,5) et la valeur de la charge du feuillet, hydratation qui devient très grande lorsque la charge tombe en-dessous de 0,3 (hectorite).

Cela va d'ailleurs de pair:

- avec la diminution du nombre de feuillets plus ou moins parallèles au sein de chaque particule, puisqu'à la limite dans le cas de l'hectorite, la particule est *monofoliaire*;
- avec la « décompaction » du milieu solide (fig. 20): pour une même succion (100 cm d'eau, soit pF = 2), l'indice des vides e (volume des vides référé au volume de solide) passe par exemple de 2 dans le cas d'une argile micacée (Illite du Puy) à 7 pour une smectite (Montmorillonite grecque).

Il en est de même sur le plan de l'extension latérale, puisque la figure 21 concernant les argiles 2/1 extraites des sols noirs d'Ukraine (tchernoziem) montre que la décroissance de la charge du feuillet va de pair avec la diminution de la taille des particules.

On constate ainsi que *les notions de cristallinité, d'ordre et de constitution stoechiométrique sont inséparables*.

L'évolution superficielle, du fait des conditions de milieu très peu intenses (température-pression), de la lenteur des réactions et en particulier de la diffusion, permet *l'introduction du désordre au niveau des feuillets, au niveau des espaces interfoliaires et au niveau des cristallites*; c'est ce qui fait la spécificité des « argiles ». Naturellement, cela tend vers l'établissement d'un nouvel ordre strict (charge nulle - absence de substitutions hétérovalentes), mais qui ne semble pouvoir être atteint dans les conditions superficielles, au moins pour les édifices 2/1.

En tout état de cause, cette évolution n'est rien d'autre qu'une *adaptation progressive et continue* des phyllosilicates au milieu superficiel. Le problème qui se pose alors est d'examiner quelles sont les causes de cette évolution cristallographique et le rôle effectif des conditions du milieu.

2) Relations entre cristallographie et gènes - Problème du moteur de l'évolution

La notion de stabilité des édifices minéraux peut se discuter en partant de celle des carcasses anioniques et de la composition cationique.

— Si la carcasse anionique du minéral primaire ne correspond pas à la disposition la plus stable, celle-ci va se disloquer en entraînant la destruction du minéral et la libération des cations. Si elle est stable dans les nouvelles conditions de milieu, elle va en revanche se maintenir dans son ensemble. C'est le cas des

phyllosilicates dans les conditions superficielles, *la carcasse planaire étant la mieux adaptée*. Mais l'évolution peut porter alors sur la constitution cationique.

— Le contenu cationique ne peut être figé que si chaque élément correspond à l'état, à la valence et à la coordinence, qui s'avèrent être les plus stables dans les conditions du milieu: pH, pression, température... Dans le cas contraire, *l'élément va, nécessairement et plus ou moins rapidement, changer d'état, de valence ou de coordinence (tableau 8) donc, pour une disposition anionique constante, de localisation (solide ou solution)*.

— Ainsi, dans le milieu superficiel (basse pression), l'aluminium n'existe sous forme tétracoordonnée qu'en conditions très alcalines: anion aluminate $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (ce qui est excessivement rare). Dans tous les autres domaines de pH, Al est hexacoordonné, mais soit en solution sous forme de cations aluminiques plus ou moins hydroxylés, soit à l'état d'hydroxydes lamellaires. On comprend la sorte à la suite de J. DE LAPPARENT (1941), pourquoi tout Al^{IV} lors d'une altération hydrolytique tend à devenir hexacoordonné et à s'exprimer, soit sous forme de couches octaédriques (hydrolyse s.s.), soit à l'état d'ions aluminiques dans la solution d'altération ou au sein des espaces interfoliaires (acidolyse, $\text{pH} < 5$).

En ce qui concerne le *magnésium*, la coordinence reste égale à 6, mais l'hydroxyde lamellaire n'est stable qu'en milieu alcalin; dans tous les autres milieux, Mg tend à passer à l'état de cations hexahydratés, soit en solution si le milieu est ouvert, soit dans les espaces interfoliaires.

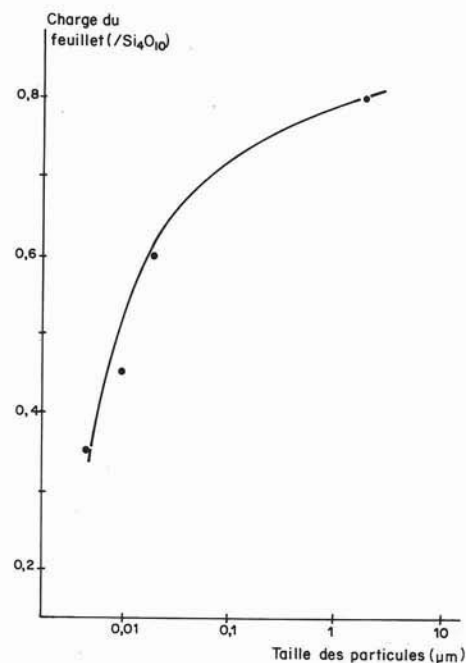


Fig. 21. — Variation de la taille des particules argileuses en fonction de la charge du feuillet dans les sols de type tchernozem d'Ukraine (d'après H. TRIBUTH, 1976).

Etat solide			Solution interstitielle
couche tétraédrique	couche octaédrique	couche interfoliaire	
Al^{IV}	Al^{IV}		
	Mg^{VI}	Mg^{2+}	Mg^{2+}
		Na^+	Na^+
Si^{IV}			$\text{Si}(\text{OH})_4$

Fig. 22. — Evolution cristallochimiques des éléments majeurs au cours d'une altération hydrolytique ménagée.

— Enfin, dans le cas de la silice et des ions alcalins (K^+ , Na^+), l'état reste le même, quelles que soient les conditions de pH:

- la *silice* sous forme tétracoordonnée: non ionisée $\text{Si}(\text{OH})_4$ dans le cas général, anionique en milieu alcalin;
- les *alcalins* sous forme de cations hydratés.

L'extraction d'un élément d'une structure ou bien sa pénétration à l'intérieur d'une carcasse déjà existante ne dépend alors que de la *concentration* dans le milieu extérieur, paramètre qui est en relation avec le degré d'ouverture du système: *extraction d'autant plus aisée que le milieu est plus dilué et pénétration lorsqu'il est plus concentré* (toutes choses étant égales par ailleurs en fonction de la solubilité des éléments à l'état d'hydroxydes).

On comprend ainsi qu'au cours d'une hydrolyse ménagée (en milieu neutre), l'évolution se présente telle qu'elle a été schématisée dans la figure 18 et qu'on peut résumer de la façon reportée sur la figure 22.

TABLEAU 8

Etat, coordinence et valence des éléments majeurs de la lithosphère

Nombre d'états	Etat ionique (cations)	Etat hexacoordonné	Etat tétracoordonné
3	Al ³⁺ hydraté et/ou hydroxylé	Al (OH) ₃ VI	$\left[\text{Al (OH)}_4 \right]^-$ IV
2	Fe ³⁺ Fe ²⁺ Mg ²⁺	Fe (OH) ₃ Fe (OH) ₂ Mg (OH) ₂	
1	K ⁺ Na ⁺		Si (OH) ₄ $\left[\text{SiO (OH)}_3 \right]^-$

Les *réajustements* cristallochimiques sont dans l'ordre logique des lois de la chimie; mais comme ils sont lents (diffusion), tous les *intermédiaires* cristallochimiques sont possibles entre l'état initial et l'état final (idéal). C'est ce qui explique la *complexité* des minéraux 2/1 caractéristiques du milieu superficiel.

De ce fait, du point de vue strictement minéralogique, ils sont *mal définis*, *peu cristallisés et de petite taille*; ce sont toutefois d'assez bons *témoins* ou *marqueurs* de l'évolution, car ils s'adaptent lentement et figent en quelque sorte le « désordre ». Ces édifices échappent ainsi à l'extrême organisation des phyllosilicates primaires bien cristallisés et à l'inconsistance habituelle des solutions. En somme, un état intermédiaire et capital « entre le cristal et la fumée » suivant le titre d'un livre récent célèbre (H. ATLAN, « Le Seuil ») évoqué récemment par G. MILLOT.

REMERCIEMENTS. — L'auteur tient à remercier la SOCIÉTÉ ITALIENNE DE MINÉRALOGIE ET PÉTROGRAPHIE, la Section italienne de l'ASSOCIATION INTERNATIONALE POUR L'ÉTUDE DES ARGILES (AIPEA) et tout spécialement le Professeur F. VENIALE de l'Université de Pavie pour leur aimable invitation à participer aux célébrations du 40^e anniversaire de la fondation de la Société Italienne de Minéralogie et Pétrographie.

BIBLIOGRAPHIE

- BASSETT W.A. (1960) - *Role of hydroxyl orientation in mica alteration*. Bull. Geol. Soc. Amer., 71, p. 449-456.
- BLOT A. (1980) - *L'altération climatique des massifs de granite du Sénégal*. ORSTOM. Trav. et Doc. n.° 114, 434 p.
- BRIGATTI M.F. et POPPI L. (1981) - *A mathematical model to distinguish the members of the dioctahedral smectite series*. Clay Minerals, 16, p. 81-89.
- CAILLERE S. et HENIN S. (1963) - *Minéralogie des argiles*. Paris, Masson Ed., 354 p.
- CARMOUZE J.P., PEDRO G. et BERRIER J. (1977) - *Sur la nature des smectites de néoformation du Lac Tchad et leur distribution spatiale en fonction des conditions hydrogéochimiques*. 284, D, p. 615-618.
- CHANTRET F., DESPRAIRIES A., DOUILLET P., JACOB C., STEINBERG M. et TRAUTH N. (1971) - *Révision critique de l'utilisation des méthodes thermiques en sédimentologie: cas des smectites (montmorillonites)*. Bull. Gr. Fr. Argiles, 23, p. 141-172.
- DUNOYER G., TARDY Y. et MILLOT G. (1969) - *Evolution symétrique des micas au cours de l'altération superficielle et de la diagenèse profonde*. Bull. Gr. Fr. Argiles, XXII, p. 51-67.
- GRIM R.E. et KULBICKI G. (1961) - *Montmorillonite: high temperature reactions and classification*. Amer. Min., 46, p. 1329-1369.
- ILDEFONSE PH., PROUST D., MEUNIER A., VELDE B. (1979) - *Rôle des phénomènes de destabilisation-recristallisation successifs dans l'altération des roches cristallines au sein des micro-systèmes chimiques*. Science du Sol, n.° 2 et 3: «Altération des roches», p. 239-257.
- JACKSON M.L. (1963) - *Interlayering of expandable layer silicates in soils by chemical weathering*. Clays and Clay Min. (Proc. 11th Nat. Conf.), p. 29-46.
- JACKSON M.L. (1965) - *Clay transformations in soil genesis during the Quaternary*. Soil Sci., 99, 1, p. 15-22.
- KUKOVSKY E.G. (1969) - *Altération processes in clay minerals*. Clay Minerals, 8, 2, p. 234-237.
- LAPPARENT J., DE (1941) - *Logique des minéraux du granite*. Revue scientifique, p. 285-292.
- LELONG F. et MILLOT G. (1966) - *Sur l'origine des minéraux micacés des altérations latéritiques. Diagenèse régressive. Minéraux en transit*. Bull. Serv. Carte Géol. Als. Lorr., 19, 3-4, p. 271-287.
- MEUNIER A. (1977) - *Les mécanismes de l'altération des granites et le rôle des micro-systèmes*. Thèse Univ. Poitiers, 248 p., Mémoire Soc. Géol. Fr., 1980, n.° 40, 80 p.
- MILLOT G. (1964) - *Géologie des argiles*. Masson éd., Paris, 499 p.
- MILLOT G., LUCAS J. et PAQUET H. (1965) - *Evolution géochimique par dégradation et aggradation des minéraux argileux dans l'hydrosphère*. Geol. Rundschau, 55, p. 1-20.
- MILLOT G. (1967) - *Les deux grandes voies de l'évolution des silicates à la surface de l'écorce terrestre*. Revue des questions scientifiques, 138, 3, p.335-357.
- PEDRO G. (1964) - *Contribution à l'étude expérimentale de l'altération géochimique des roches cristallines*. Thèse Paris, Ann. Agron., 15, p. 85-191; 243-333; 339-456.
- PEDRO G. (1965) - *La classification des minéraux argiles*. Mémoires hors série. Ann. Agron., 108 p.
- PEDRO G. (1966) - *Essai sur la caractérisation géochimique des différents processus zonaux résultant de l'altération superficielle*. C.R. Ac. Sc. Paris, 262 D, p. 1828-1831.
- PEDRO G. (1968) - *Distribution des principaux types d'altération chimique à la surface du globe. Présentation d'une esquisse géographique*. Revue Géog. Phys. Géol. Dyn., X, p. 457-470.
- PEDRO G. (1978) - *Les conditions de formation des constituants secondaires in Pedologie*, tome II (PH. DUCHAUFOUR et B. SOUCHIER), chapitre V, p. 58-72.
- PION J.C. (1979) - *L'altération des massifs cristallins basiques en zone tropicale sèche. Étude de quelques toposéquences en Haute Volta*, Thèse Sci. Strasbourg, Mémoire Sciences Géologiques, n.° 57, 220 p.
- PROUST D., VELDE B. (1978) - *Beidellite crystallization from plagioclase and amphibole precursors*. Clay Minerals, 13, 2, 199-209.
- ROBERT M. (1970) - *Étude expérimentale de la désagrégation du granite et de l'évolution des micas*. Thèse Univ. Paris, VI, Ann. Agr. 1970, p. 777-817, p. 43-93 et 155-181.
- SUQUET H. (1978) - *Propriétés de gonflement et structure de la saponite. Comparaison avec la vermiculite*. Thèse Univ. Paris, VI, 269 p.

- TARDY Y., PAQUET H. et MILLOT G. (1969) - *Trois modes de génèse des montmorillonites dans les altérations et les sols*. Bull. Gr. Fr. Argiles, XXII, p. 69-77.
- TRAUTH N. (1974) - *Argiles évaporitiques dans la sédimentation carbonatée continentale et épicontinentale tertiaire*. Thèse Strasbourg. Mémoire Sciences Géol., 1977, n.° 49, 195 p.
- TRIBUTH H. (1976) - In G. LAGALY (1981) - *Characterization of clays by organic compounds*. Clay minerals, 16, p. 1-21.
- VELDE B. (1977) - *Clays and clay minerals in natural and synthetic systems*. Developments in sedimentology n.° 21, Elsevier, 218 p.
- WACKERMANN J.M. (1975) - *L'altération des massifs cristallins basiques en zone tropicale semi-humide. Étude minéralogique et géochimique des arènes du Sénégal Oriental. Conséquences pour la cartographie et la prospection*. Thèse Sci. Strasbourg, 373 p. multigr.
- WEAVER C.E. et POLLARD L.D. (1973) - *The chemistry of clay minerals*. Developments in sedimentology n.° 15, Elsevier, 213 p.
- ZOUBEK V. (1927) - *Le métamorphisme d'injection et le métamorphisme de contact dans les environs de Polbrimov*. Zol. Storn. Stat. Geol. ust. cesk. Rep. Prague, 1 vol., 413 p.
- ZUSSMAN J. (1979) - *The crystal chemistry of the micas*. Bull. Mineral., 102, p. 5-13.