

ALTÉRATION DES MINÉRAUX PRIMAIRES, SYNTHÈSE DES MINÉRAUX SECONDAIRES AU COURS DE LA FERRALLITISATION

par

P. SEGALEN *

PLAN

Introduction

Mécanismes de l'altération

Dissolution ; hydrolyse ; oxydation ; conditions de l'altération

Altération des principaux minéraux

Structure et stabilité ; péridots ; pyroxènes et amphiboles ; micas ; feldspaths ;
quartz ; minéraux secondaires

Rappel de quelques propriétés des éléments libérés au cours de l'altération

Silice ; alumine ; fer ; titane

Les produits résultant de l'altération ferrallitique

Silice ; alumine (gibbsite, boehmite) ; fer (hématite, goéthite) ; produits mixtes.
Les silicates d'alumine ; rapports entre kaolinite et gibbsite.

Conclusions.

INTRODUCTION

Au cours des deux dernières décades, la connaissance des transformations subies par les minéraux constitutifs des roches, par les roches elles-mêmes, a progressé de façon importante, par suite de travaux effectués tant au laboratoire que sur le terrain. Cet exposé voudrait faire le point sur l'état de ces connaissances.

* Inspecteur général de Recherches. Services Scientifiques Centraux, 93.Bondy.

Sans préjuger de ce qui pourra être dit ultérieurement, on peut considérer la ferrallitisation comme un ensemble de transformations que subit une roche déterminée sous l'action d'une pluie abondante, chaude, s'écoulant régulièrement et contenant en solution de l'oxygène et du gaz carbonique. Dans ces conditions, les minéraux constitutifs des roches, appelés aussi minéraux primaires, sont soumis à divers mécanismes d'altération qui agissent différemment suivant la constitution chimique et la structure. Un certain nombre d'éléments sont libérés qui se comportent différemment vis-à-vis des substances qui les entourent, et tout spécialement de l'eau. Il en résulte l'individualisation d'une série de produits nouveaux qualifiés de secondaires. L'on examinera successivement : les mécanismes de l'altération, l'altération des principaux minéraux des roches ; après un rappel de quelques propriétés des éléments libérés, on examinera les produits synthétisés dans les sols ferrallitiques.

1. LES MÉCANISMES DE L'ALTÉRATION

L'ensemble des mécanismes de l'altération a fait l'objet de nombreux travaux et ouvrages. Ils ont été évoqués récemment dans le traité de G. MILLOT (1964). Ceux qui présentent le plus d'intérêt sont liés essentiellement à l'eau et à l'oxygène.

1.1 - Dissolution

Ce mécanisme a une importance considérable en raison de la grande abondance de l'eau susceptible d'éliminer des quantités considérables de produits réputés peu solubles. Cette action de l'eau est encore renforcée lorsqu'elle contient en solution du gaz carbonique, des matières organiques susceptibles d'agir par leur acidité, leur pouvoir complexant ou réducteur.

Le carbonate de calcium, sous forme de calcite ou d'aragonite, est le constituant majeur des roches calcaires. Il doit être éliminé pour qu'un sol puisse se développer à partir du résidu. Sa solubilité dans l'eau pure est très faible, 15 p.p.m. Elle augmente de manière importante suivant les teneurs en acide carbonique dissous. Dans l'atmosphère, la pression partielle en CO_2 est de 0,0003 atm. Dans un sol, la pression partielle de l'atmosphère peut atteindre 0,1 atm. Les caractéristiques sont alors les suivantes (SCHOELLER 1962, PASCAL 1958) :

Pression partielle en atm.	0,0003	0,001	0,1
CO_2 dissous en mg/l à 20°	0,5	1,7	170
CO_3Ca (calcite) dissous en mg/l à 25°	53	78	390

Ces chiffres montrent que, si la dissolution théorique du carbonate de calcium est très faible, elle peut augmenter très rapidement dans des proportions considérables. La solubilité, moindre à température élevée, est compensée par l'abondance de l'eau.

La **silice** présente une solubilité qui a été mesurée avec précision par des groupes de chercheurs américains et japonais (ALEXANDER et al. 1954, OKAMOTO et al. 1957).

A la température de la zone tropicale (25°), elle est de 3 à 5 p.p.m. pour le quartz, 120 à 130 p.p.m. pour la silice amorphe. Au-dessus de cette concentration, commencent les polymérisations ; au-dessous, on admet que la silice est sous forme monomère. La solubilité de la silice peut être augmentée par la présence de produits tels que oxydes de fer, carbonates ou sulfates de calcium. La solubilité de la silice peut être diminuée en présence de certaines substances avec lesquelles elle réagit fortement (alumine, par exemple).

Les bases passent en solution sous forme d'ions et sont facilement éliminées.

1.2 - L'hydrolyse

L'eau contient toujours une proportion de molécules ionisées se traduisant par la présence d'ions H^+ et OH^- en solution. Par ailleurs, de nombreux ions H^+ sont apportés aux solutions du sol par la décomposition des plantes (FREDERICKSON 1951, KELLER et FREDERICKSON 1952). Lorsque l'eau vient au contact d'un produit solide tel qu'un feldspath ou d'une amphibole (qu'on peut considérer comme un sel d'une base forte et d'un acide faible), il y a un véritable échange entre le solide et la solution. Les métaux alcalins et alcalino-terreux sont remplacés par des H^+ beaucoup plus petits. Il s'en suit une déformation du réseau, avec pénétration plus aisée de l'eau dans celui-ci et poursuite de l'altération. Le réseau lui-même est attaqué. Les liaisons Si - O - Al sont les plus faibles (cas de remplacement de Si par Al en position tétraédrique dans un feldspath). On pense qu'il se libère alors des "paquets" de tétraèdres de silice qui se dépolymérisent peu à peu, passent à l'état de silice monomère soluble. Les liaisons Si - O - Si sont, elles, beaucoup plus résistantes, comme celles du quartz.

1.3 - L'oxydation

Ce processus concerne essentiellement les produits renfermant du fer ferreux (la plupart des minéraux des pyroxènes, amphiboles, biotites, etc.). Le passage de la forme réduite à la forme oxydée est dû à l'introduction d'oxygène, apporté en solution par l'eau. Il en résulte une augmentation des charges portées par le fer, d'où déséquilibre dans le réseau, nécessité d'expulser une autre charge et rupture du réseau.

1.4 - Conditions dans lesquelles se fait l'altération

Au cours de l'altération, le remplacement des ions métalliques par des ions H^+ doit automatiquement faire monter le pH. C'est ce qu'avait montré DAUBREE (1879) en broyant du feldspath dans de l'eau. STEVENS et CARRON (1948) ont observé la même chose en broyant des minéraux purs dans un mortier. Ils ont noté des valeurs du pH variant entre 6 et 11, et dénommé cette donnée : pH d'abrasion. Ces auteurs se sont appuyés sur ces résultats pour expliquer les altérations en milieu ferrallitique. Le départ des bases doit permettre un milieu alcalin favorable à la dissolution de la silice et de l'alumine.

En fait, dans la nature, il ne semble pas qu'il en soit ainsi. Le milieu est toujours très dilué et les bases, lentement éliminées, n'ont pratiquement pas d'effet sur le milieu dont le pH reste toujours acide. D'ailleurs, chaque fois que le pH s'élève (par suite d'un drainage contrarié), les minéraux obtenus ne sont pas ceux qu'on observe habituellement dans les sols ferrallitiques. Les expériences de PEDRO (1964) au laboratoire ont montré que le pH, qui était alcalin au début de l'altération en eau pure, devenait très rapidement neutre ; et que si l'on utilisait de l'eau acidifiée par du gaz carbonique, l'on obtenait des pH ne dépassant pas 5,5. Les produits de l'altération étaient identiques dans les deux cas.

L'on est donc en droit de penser que l'hydrolyse s'effectue bien en milieu acide, et que l'altération ferrallitique est typiquement une hydrolyse de milieu bien drainé et acide.

2 - L'ALTÉRATION DES PRINCIPAUX MINÉRAUX DES ROCHES

Les minéraux constitutifs des roches peuvent se ramener à quelques grandes familles minéralogiques dont le comportement vis-à-vis des processus d'altération sera envisagé. Ce comportement sera surtout sous la dépendance de l'agencement des atomes dans la structure et de la présence ou non de fer ferreux.

Les minéraux sont essentiellement constitués de silicates d'alumine, fer, magnésie et bases. Ils forment des composés ioniques où Si, Fe, Al, Mg, Ca, Na, K, etc. forment avec l'oxygène des édifices de configuration bien définie, régie par les règles de PAULING (1960). Le silicium est au centre d'un tétraèdre où les sommets sont occupés par des oxygènes. Le fer ferreux ou ferrique est, le plus souvent, au centre d'octaèdres. L'aluminium est au centre de tétraèdres (feldspaths, micas), ou d'octaèdres (micas). Le magnésium est au centre d'octaèdres. Les bases (Ca, Na, K) sont au centre d'édifices à 8 ou 12 sommets. La stabilité des minéraux sera fonction de l'agencement dans l'espace des édifices structuraux, les uns par rapport aux autres. La présence de fer ferreux oxydable dans un réseau constituera un point de faiblesse.

Dans les **péridots**, les tétraèdres de silice n'ont pas de sommets en commun, mais sont reliés par l'intermédiaire d'ions Fe^{2+} ou Mg^{2+} . L'hydrolyse provoque la perte de magnésium, la silice est dissoute et le fer oxydé. Le résidu final sera essentiellement ferrugineux.

Dans les **pyroxènes**, les tétraèdres de silice forment des chaînes reliées par un oxygène commun à deux tétraèdres. Dans les **amphiboles**, les tétraèdres forment des chaînes doubles. Les pyroxènes résistent mieux à l'altération que les péridots, mais moins bien que les amphiboles. Les bases sont libérées par hydrolyse, et la silice dissoute. Comme les teneurs en aluminium sont faibles, le résidu sera encore plutôt ferrugineux.

Les **micas** sont constitués de couches de tétraèdres centrés sur l'aluminium et la silice à raison de 1 Al pour 3 Si et de couches d'octaèdres centrés sur Al, Mg ou Fe^{2+} . Le déficit de charge dans les couches tétraédriques nécessite la présence d'un cation compensateur (K^+) qui se place dans les cavités hexagonales des couches tétraédriques. L'empilement des couches s'opère de manière très étroite. Le mica blanc alumineux résiste très longtemps à l'altération en raison de l'absence de fer ferreux et de l'obliquité des OH par rapport au plan 001 du mica. Par contre, la biotite, riche en magnésie et fer ferreux, est plus rapidement attaquée.

Les feldspaths et le quartz présentent un réseau tridimensionnel dont le motif se distribue régulièrement dans l'espace. Le **quartz** est constitué d'édifices où chaque tétraèdre est relié aux suivants par les quatre sommets. Il ne présente aucun point faible qui puisse donner lieu à une hydrolyse ou à une oxydation. Seule la dissolution pourra intervenir ; le quartz pourra donc disparaître, mais avec extrême lenteur ; la plupart du temps, il subsistera dans le sol.

Les **feldspaths** dérivent du modèle précédent par remplacement de Si par Al dans le réseau. Il s'ensuivra un déséquilibre des charges nécessitant la présence d'ions alcalins Ca, Na ou K pour rétablir l'équilibre. L'altération procédera par hydrolyse : élimination des bases et rupture des liaisons Al - O - Si. L'absence de fer dans le réseau limite l'intervention des phénomènes d'oxydo-réduction. Le résidu sera essentiellement alumineux ou silico-alumineux.

Des conditions particulières de drainage se répercutent sur les vitesses d'évacuation des produits et influencent le pH, les concentrations en tel ou tel élément. Des minéraux peuvent prendre naissance, tels que séricite, chlorite, montmorillonite, iddingsite, vermiculite, etc.. Dans les conditions normales des sols ferrallitiques, ils n'ont qu'une durée limitée et sont hydrolysés à leur tour. La kaolinite elle-même subit le sort commun plus lentement peut-être, mais elle peut également perdre sa silice et laisser un résidu alumineux.

Finalement, les minéraux les plus résistants à l'altération seront, à côté du quartz, des produits comme l'ilménite et la magnétite que l'on retrouve dans la fraction sableuse de sols ferrallitiques ; mais il semble bien que même des minéraux, où il existe du fer ferreux, puissent être altérés à leur tour.

3 - RAPPEL DE QUELQUES PROPRIÉTÉS DES ÉLÉMENTS CONSTITUTIFS DES ROCHES ET LIBÉRÉS PAR L'ALTÉRATION

Ces propriétés concernent essentiellement la solubilité, l'hydrolyse des ions et le potentiel de redox.

SILICE. La propriété fondamentale est la solubilité évoquée précédemment. Elle a été

établie par plusieurs équipes de chercheurs américains et japonais entre 1953 et 1959. La courbe solubilité/pH fait apparaître que la silice existe sous forme d'acide silicique monomère SiO_4H_4 . Aux pH alcalins, il se dissocie en SiO_3H_2^- , d'où augmentation très forte de la solubilité, à $\text{pH} > 10$. Aux faibles concentrations, à pH neutre ou acide, la silice est sous forme de solution vraie ; aux concentrations plus fortes, il y a début de polymérisation.

Au point de vue de la genèse des sols ferrallitiques, ceci est très important. Les pH acides ne sont en rien une gêne pour l'enlèvement de la silice. La percolation constante de l'eau suffit pour assurer l'élimination de la silice produite par l'hydrolyse des silicates.

Les chercheurs japonais OKAMOTO et al. (1957) ont montré qu'en présence d'alumine, la solubilité

de la silice était très réduite. Si ce produit rencontre de l'alumine, il se combine énergiquement pour former des silicates d'alumine hydratée.

ALUMINE. Le comportement de l'aluminium peut se comprendre en examinant le diagramme concentration/pH.

A bas pH, c'est le domaine d'existence de l'ion Al^{3+} . Mais à mesure que le pH augmente, l'hydrolytation de l'ion augmente, avec naissance d'ions hydroxydés renfermant de plus en plus de OH.

Dans la zone comprise entre pH 4 et 10, se situe la zone de stabilité des hydroxydes. Mais, à bas pH, les produits sont mal cristallisés et de nature boëhmite ; à pH alcalin, les produits sont la bayérite et la gibbsite. A un pH supérieur à 10, se situe la zone de stabilité de l'ion aluminat soluble.

Ces résultats obtenus au laboratoire ne paraissent pas concorder avec les observations faites dans la nature, où la gibbsite s'observe à des pH acides et non alcalins. GASTUCHE et HERBILLON (1962) ont résolu ce problème en montrant qu'en dialysant et éliminant les ions étrangers, le précipité frais d'alumine passe par un stade très fluide avant de donner un précipité bien cristallisé de gibbsite (à pH 4,6-4,8). Ceci correspond bien aux conditions très acides et diluées des sols ferrallitiques. La gibbsite peut donc apparaître par hydrolyse des silicates aux pH très acides du sol.

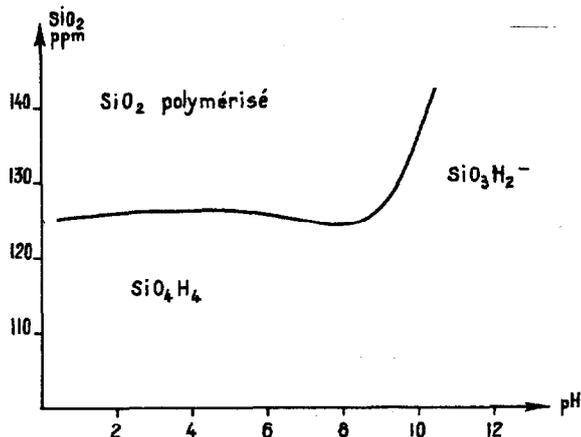


Fig.1: Solubilité de la silice en fonction du pH

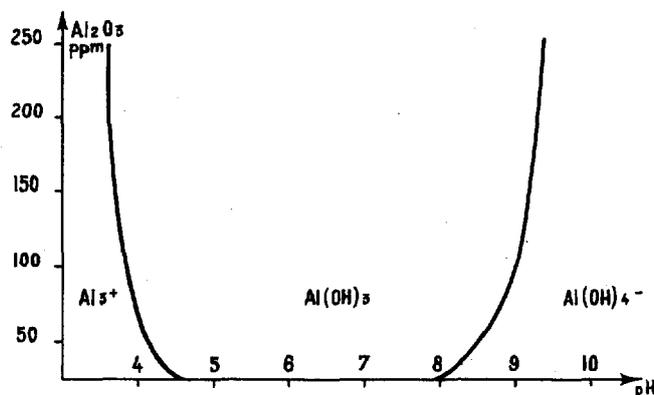


Fig.2: Diagramme pH/concentration pour l'alumine.

FER - Pour le fer, plusieurs propriétés peuvent intervenir : la double valence détermine deux séries de produits au comportement différent. Il existe en plus de grandes facilités de complexation par toutes sortes de produits organiques et minéraux.

Les hydroxydes ferriques précipitent à très bas pH, tandis que l'ion ferreux peut subsister jusqu'à pH 6,2. Il s'ensuit qu'en conditions réductrices, le fer peut exister à l'état ionique, là où, à l'état ferrique, il précipite.

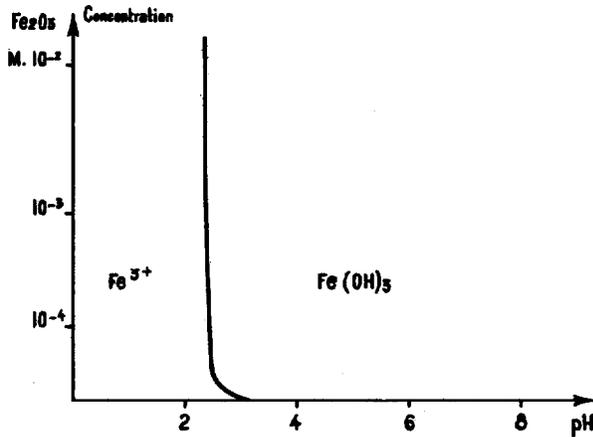


Fig.3: Diagramme Concentration / pH pour Fe^{3+}

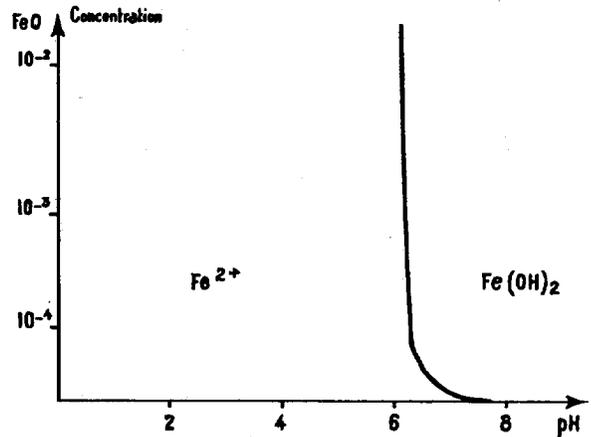


Fig.4: Diagramme Concentration / pH pour Fe^{2+}

Dans les sols ferrallitiques, en conditions oxydantes, le pH du sol correspond toujours aux hydroxydes ferriques. Mais la migration du fer peut résulter de différentes possibilités :

- réduction permettant de passer à l'état ferreux sous l'influence de produits organiques ;
- complexation par des substances organiques permettant au fer de s'incorporer à une grosse molécule susceptible de déplacements dans des conditions où, normalement, le fer précipite ;
- passage par un stade fluide analogue à celui de l'alumine.

TITANE - Cet élément existe sous diverses valences 2, 3 et 4. En fait, seule la valence 4+ est intéressante et stable à l'air.

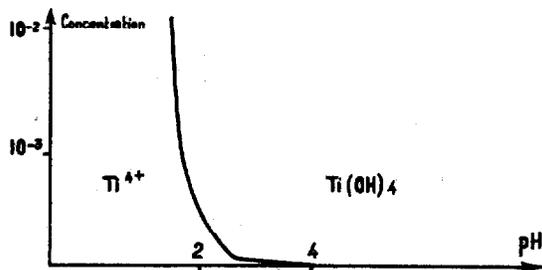


Fig.5: Diagramme Concentration / pH pour Ti^{4+}

Le diagramme concentration/pH donne la courbe suivante (fig. 5). L'ion Ti^{4+} n'existant qu'à pH inférieur à 2, au-dessus de pH 2 n'existe que l'hydroxyde $Ti(OH)_4$.

Dans les sols ferrallitiques, il n'y a place que pour des hydroxydes à la valence la plus élevée.

4 - LES PRODUITS DE L'ALTÉRATION FERRALLITIQUE

Dans les trois premières parties, l'on a passé en revue les mécanismes de rupture des minéraux des roches, comment ceux-ci réagissaient aux conditions de destruction en fonction de leur structure interne et enfin les propriétés essentielles des ions libérés par l'altération des minéraux.

Ces ions peuvent être hydrolysés ou réagir entre eux pour former de nouveaux constituants qui peuvent être cristallisés ou amorphes.

SILICE – Elle est éliminée ou se recombine avec l'alumine, rarement reprécipitée à la base des profils sous forme de quartz.

ALUMINE – En milieu acide, désionisé, dilué, sans silice, à bon drainage, on obtient de la **gibbsite**. Dans tous les sols qui répondent à ces critères il y a de la gibbsite (travaux récents de DELVIGNE, 1965, par exemple). Cette gibbsite peut provenir de l'altération de tous les minéraux renfermant de l'aluminium (minéraux primaires ou secondaires). Il est possible d'observer des produits amorphes. La gibbsite cristallise très près de minéraux frais inaltérés.

On a pu reconstituer au laboratoire une altération de type ferrallitique (G. PEDRO, 1964). On obtient dans ce cas de la gibbsite (eau circulante, avec ou sans gaz carbonique).

La **boehmite** ne s'observe que rarement dans les sols. Elle a été identifiée dans des cuirasses anciennes ou matériaux ayant subi une déshydratation accidentelle assez forte. Ce produit a été obtenu par PEDRO (1964) dans ses essais d'altération accélérée, sous pression ordinaire. Il correspond à un drainage excessif. Sous pression (Mme LAGACHE 1964), la boehmite est obtenue à tout coup dans l'altération de feldspaths. Le **diaspore** ne semble pas connu dans les sols ferrallitiques, pas plus que le **corindon**. Les produits amorphes sont connus.

FER – Les produits ferrugineux sont essentiellement la **goethite** et l'**hématite**. Le premier est connu dans tous les sols ferrallitiques, le second dans les sols développés sous des climats à saison sèche assez marquée ; mais il est difficile de s'avancer beaucoup plus. La **lépidocrocite** n'est guère connue. Peut-être la **maghémite** (produit magnétique) est-elle plus fréquente qu'on ne le pense. Ici aussi, on a des produits amorphes.

PRODUITS MIXTES – Il existe également des produits mixtes ferro-alumineux indiqués sur le terrain par NORRISH et TAYLOR (1961), CAILLERE et HENIN, POBEGUIN (1961). Au laboratoire, divers auteurs ont pu préparer ces produits mixtes (GASTUCHE, BURGGENWERT et MORTLAND 1964).

Tous ces produits cristallisent directement à partir des ions ou présentent une phase intermédiaire de gels.

LES SILICATES D'ALUMINE des sols ferrallitiques sont en nombre limité. Il peut s'agir de produits amorphes (allophanes) ou de produits cristallisés appartenant au groupe des kaolinites.

Les produits amorphes peuvent avoir deux origines. Ils peuvent résulter de la combinaison de la silice et de l'alumine présents en solution. Ils présentent beaucoup d'affinités l'un pour l'autre ainsi que l'ont montré de nombreux travaux (WEY, SIFFERT, 1961), la cristallisation ultérieure étant toujours très lente mais possible (GASTUCHE, FRIPIAT et de KIMPE, 1961). Ces produits peuvent encore représenter des fragments inorganisés de silicates privés de leurs bases et incomplètement morcelés. Les cendres volcaniques, riches en verre, libèrent très fréquemment de tels produits amorphes qui évoluent généralement en halloysite.

Les silicates d'alumine cristallisés sont essentiellement des minéraux kaoliniques. Les minéraux à trois couches ont certes été signalés, mais correspondent à des drainages incomplets. La kaolinite résulte de la combinaison de produits en solution, ou du vieillissement de gels ; on ne saurait dire, à l'heure actuelle, qu'elle puisse résulter de la réaction de silice avec la gibbsite ; celle-ci doit repasser en solution pour réagir avec la silice.

La genèse de la kaolinite nécessite le passage de l'aluminium, qui se trouve à l'état tétra-coordonné dans la plupart des minéraux primaires, à l'état hexacoordonné qui est induit par des produits complexants. Le produit résultant de la très grande affinité de la silice pour l'alumine est très stable. Mais il peut tout de même être détruit à son tour. WOLLAST (1961-1963), de KEYSER (1964) ont posé les bases thermodynamiques de la transformation de la kaolinite en gibbsite.

L'antagonisme kaolinite-gibbsite paraît être avant tout une question de drainage (MILLOT 1964). Si celui-ci est bon, la silice est éliminée dans les eaux de drainage et la gibbsite est abondante ; si le drainage est moins bon, la silice est mal éliminée et la kaolinite domine. Ces deux produits ont donc la même valeur dans les sols ferrallitiques.

CONCLUSIONS

Les minéraux constitutifs des roches sont soumis à la longue action d'une eau chaude, oxygénée, carbonique, percolant généralement bien. Les mécanismes d'attaque sont essentiellement l'oxydation, la dissolution et surtout l'hydrolyse qui réussit à enlever les bases, dissocier les réseaux et séparer la silice, qui est dissoute, du fer et de l'alumine. Les minéraux des roches résistent à l'altération suivant leur agencement structural (la disposition des tétraèdres de silice), leur richesse en bases, la présence ou non de fer ferreux. Seul un très petit nombre de minéraux résiste à ces attaques. Ils laissent derrière eux un résidu ferrugineux ou alumineux, suivant leur composition initiale.

La nature des produits obtenus dépend d'un certain nombre de propriétés, telles que solubilité (pour la silice) ; hydrolyse des ions suivant le pH (alumine, fer et titane) ; différence de valence (fer) ; possibilité de complexation (alumine et surtout fer) ; affinité de la silice pour l'alumine et formation de minéraux argileux.

Il en résulte que la silice peut s'éliminer complètement ou se combiner à l'alumine pour donner de la kaolinite. L'alumine non combinée se sépare sous forme d'hydroxyde (gibbsite surtout, boehmite rarement) ; la prédominance de la kaolinite ou de la gibbsite étant régie par les conditions de drainage. Le fer (réductible, complexable et susceptible de déplacements plus ou moins importants) s'accumule sous forme d'hématite ou de goéthite.

BIBLIOGRAPHIE

- ALEXANDER (G.B.), HESTON (W.M.), ILER (K.) - 1954 - The solubility of amorphous silica in water. *J. Phys. Chem.*, 58, p.453-455.
- CAILLERE (S.), HENIN (S.) - 1961 - Préparation d'hydroxydes mixtes d'aluminium et de fer. *C.R. Ac. Sc.*, 253, 4, p.690-691.
- CAILLERE (S.), POBEGUIN (Th.) - 1961 - Sur les minéraux ferrifères des bauxites. *C.R. Ac. Sc.*, 253, 2, p.288-290.
- DAUBREE (A.) - 1879 - *Etudes synthétiques de géologie expérimentale*. Dunod, Paris.

- DELVIGNE (J.) - 1965 - Pédogenèse en zone tropicale. La formation des minéraux secondaires en milieu ferrallitique. *Mém. O.R.S.T.O.M.*, 13, 177 p.
- FREDERICKSON (A.F.) - 1951 - Mechanism of weathering. *Bull. Amer. Soc. Geol.*, 62, p.221-232.
- GASTUCHE (M.C.), de KIMPE (C.), FRIPIAT (J.J.) - 1961 - La genèse des minéraux argileux de la famille du kaolin. 1. Aspect colloïdal. *Genèse et synthèse des argiles*, C.N.R.S., p.57-65.
- GASTUCHE (M.C.), de KIMPE (C.) - 1961 - La genèse des minéraux argileux de la famille du kaolin. 2. Aspect cristallin. *Genèse et synthèse des argiles*, C.N.R.S., p.67-81.
- GASTUCHE (M.C.), BRUGGENWERT (T.), MORTLAND (M.M.) - 1964 - Crystallization of mixed iron and aluminium gels. *Soil Sc.*, 98, 5, p.281-289.
- GASTUCHE (M.C.), HERBILLON (A.) - 1962 - Etude des gels d'alumine ; cristallisation en milieu désionisé. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 7, p.1404-1412.
- GOLDICH (S.S.) - 1938 - A study of weathering. *J. Geol.*, 46, p.17-23.
- KELLER (W.D.), FREDERICKSON (A.F.) - 1952 - Role of plants and colloidal acids in the mechanism of weathering. *Amer. J. Sc.*, 250, p.594-608.
- KEYSER (de W.L.) - 1964 - Contribution à l'étude du système silice-alumine. *Bull. Soc. Fr. Ceram.*, 62, p.19-34.
- LAGACHE (Mme M.) - 1964 - Sur les conditions de formation de la boehmite, de la kaolinite et de la muscovite par altération de l'albite en présence de CO₂ à 200°. *C.R. Ac. Sc.*, 258, 13, p.3515-3517.
- MILLOT (G.) - 1964 - *La géologie des argiles*. Masson, Paris, 499 p.
- NORRISH (K.), TAYLOR (R.M.) - 1961 - The isomorphous replacement of iron by aluminium in soil goethite. *J. Soil Sc.*, 12, p.294-306.
- OKAMOTO (G.), OKURA (T.), GOTO (K.) - 1957 - Properties of silica in water. *Geochim. Cosmoch. Acta*, 12, p.123-132.
- PASCAL (P.) - 1958 - *Nouveau traité de chimie minérale*. 4. Carbonates de calcium par J. Bénard. Masson, Paris, 973 p.
- PAULING (L.) - 1960 - *The nature of the chemical bond ; the structures of molecules and crystals*. Cornell Univ. Press, Ithaca, N.Y., 644 p.
- PEDRO (G.) - 1964 - *Contribution à l'étude expérimentale de l'altération géochimique des roches cristallines*. Thèse Sc. I.N.R.A., Paris, 345 p.
- SEGALEN (P.) - 1965 - Les produits alumineux dans les sols de la zone tropicale humide. *Cahiers O.R.S.T.O.M., sér. Pédol.*, III, 2, p.149-176 ; III, 3, p.179-205.
- SIFFERT (B.) - 1962 - Quelques réactions de la silice en solution. La formation des argiles. *Mém. Serv. Cart. Géol. Als. Lorr.*, 21, Strasbourg, 88 p.
- SCHOLLER (H.) - 1962 - *Les eaux souterraines*. Paris, Masson, 642 p.
- STEVENS (R.E.), CARON (M.K.) - 1948 - Simple field test for distinguishing minerals by abrasion pH. *Amer. Miner.*, 13, p.195-207.
- WEY (R.), SIFFERT (B.) - 1961 - Réactions de la silice monomoléculaire en solution avec les ions Al³⁺ et Mg²⁺. *Genèse et synthèse des argiles*, C.N.R.S., Paris, p.11-23.
- WOLLAST (R.) - 1961 - Aspect chimique du mode de formation des bauxites du Bas-Congo. *Bull. Séances Ac. Roy. Belge Sc. O.M.*, VII, 3, p.468-489.
- WOLLAST (R.) - 1963 - Confrontation des données thermodynamiques et expérimentales. *Bull. Séances Ac. Roy. Belge Sc. O.M.*, 2, p.392-412.