

Y. CHATELIN

INTRODUCTION DE LA GEOCHIMIE DES ALTERATIONS ET DES SOLS

OFFICE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE OUTRE-MER

CENTRE DE BANGUI

provisoire : OCTOBRE 1970



ERRATUM

Couverture : "Introduction
à la géochimie...."

INTRODUCTION A LA GEOCHIMIE DES
ALTERATIONS ET DES SOLS



Y. CHATELIN

Version provisoire : Octobre 1970

S O M M A I R E

	Pages
AVANT-PROPOS	1
GENERALITES	3
1.1 <u>L'ECORCE TERRESTRE</u>	5
11.1 La composition de l'écorce terrestre continentale	
11.2 Les critères d'interprétation du comportement géochimique	9
112.1 Rayons ioniques	
112.2 Potentiel ionique	12
112.3 Potentiel d'ionisation	14
112.4 Electronégativité	
112.5 Eléments apparentés	17
11.3 L'agencement des atomes dans les silicates	18
113.1 Généralités	
113.2 Indice de coordination	
113.3 Tétraèdres et octaèdres	21
11.4 Structure et formation des silicates	23
114.1 Structure des silicates	
114.2 Formation des silicates	28
1.2 <u>L'ACTION DE LA BIOSPHERE</u>	29
12.1 L'eau et l'hydrolyse	
121.1 Structure et propriétés de la molécule d'eau	
121.2 Eaux de pluies et eaux telluriques	30
121.3 L'eau à la surface des cristaux	31
121.4 Les ions en solution	33
121.5 La solubilité de la silice	35
121.6 La solubilité du fer et de l'aluminium	38
121.7 Les mobilités différentielles	39
12.2 Actions biologiques directes et rôle de la matière organique	40
122.1 Les actions microbiennes	41
122.2 Les végétaux	
122.3 Matière organique, complexation, chelation	42
1.3 <u>LES GRANDES EVOLUTIONS GEOCHIMIQUES</u>	44
13.1 Altération, diagenèse, métamorphisme	
13.2 Néogénèse, transformation, héritage	46
13.3 Les séquences de minéraux	50
133.1 Composition, structure et stabilité	
133.2 La série de Goldich	52
133.3 Les séquences de dégradation et d'aggradation des argiles	
133.4 La séquence d'altération de Jackson	53
133.5 La notion de système d'agression	55
133.6 Le pH d'abrasion	56
13.4 Les accumulations relatives et absolues	57

1.4	<u>L'ETUDE GEOCHIMIQUE DES ALTERATIONS ET DES SOLS</u>	59
13.1	Les moyens d'analyse	
131.1	La spectrographie par les rayons X	
131.2	Analyses thermiques, mesure des surfaces spécifiques, microscope électronique, diffraction d'électrons, fluorescence X	62
131.3	Les spectres d'absorption d'infra-rouges	63
131.4	Méthodes chimiques et dosages fractionnés	66
131.5	Dosages par la capacité d'échange, et méthodes diverses	68
131.6	L'établissement des formules minéralogiques	70
13.2	Les principes de l'établissement des bilans	72
132.1	Les analyses pondérales exprimées en pourcentages	73
132.2	La recherche d'invariants	74
132.3	La méthode isovolumétrique	77
132.4	L'établissement des bilans par la mesure des éléments lixiviés	
	BIBLIOGRAPHIE	80

AVANT - PROPOS

La pédologie, dit-on, a ses principes et ses méthodes spécifiques, et cela n'est pas douteux, mais il est vrai aussi qu'elle s'édifie avec de larges emprunts à des disciplines scientifiques voisines. Les sols naissent de la rencontre de la lithosphère et de la biosphère, la complexité de cette origine donne une mesure de l'ampleur des connaissances impliquées par la pédologie.

Il était encore possible au 19ème Siècle de se dire naturaliste et d'observer avec une certaine compétence le règne minéral et le monde biologique. La vision du scientifique de notre époque perd souvent en étendue ce qu'elle gagne en acuité. Obligé de restreindre son champ d'investigations, le pédologue arrive à se sentir prisonnier d'une spécialisation étroite alors que la science des sols pourrait aussi lui procurer une large compréhension des phénomènes de la surface terrestre.

Pour donner une base à un ouvrage de synthèse sur les sols ferrallitiques, il a paru nécessaire de situer nos concepts dans leur filiation historique (*). Avant d'aborder l'aspect géochimique de la ferrallitisation (**), il semblait utile aussi de présenter les protagonistes de l'altération, les moyens de les observer, les grandes règles de leur jeu. Cela aurait beaucoup alourdi l'ouvrage consacré aux sols ferrallitiques. Il est préférable de le faire en un texte séparé qui sera d'ailleurs aussi valable pour des domaines non ferrallitiques.

Ceci n'est qu'une "Introduction" qui n'a pas la prétention de traiter de façon exhaustive un sujet très vaste. Elle est rédigée pour des pédologues, dans l'intention de leur apporter peut-être quelques aperçus nouveaux et surtout de leur présenter une remise en ordre des connaissances. On insistera peu sur les notions les plus familières, et davantage sur ce que la pratique pédologique courante permet d'oublier.

(*) Les sols ferrallitiques. Tome 1 : Historique. Développement des connaissances et formation des concepts actuels.

(**) Idem. Tome 3 : L'altération ferrallitique (En préparation)
Tome 7 : Les essais de bilans géochimiques (En préparation).

Les argiles figureront ici comme des personnages connus qu'il n'est pas besoin de présenter. Les ouvrages de CAILLERE & HENIN, de MILLOT, sont dans toutes les bibliothèques, sinon dans toutes les mémoires, et l'on évitera dans la mesure où cela est possible sans amputer le sujet traité, de redire ce qu'ils ont déjà exposé avec plus d'autorité.

Parmi les pages qui vont suivre, certaines ont été rédigées dans l'intention primitive de constituer une présentation de l'altération ferrallitique. Elles sont conservées dans le texte actuel qui n'est qu'une version provisoire. Les lecteurs voudront bien excuser les imperfections ou les lacunes qu'ils pourront rencontrer. Il serait encore mieux de bien vouloir les signaler à leur auteur.

GENERALITES

=====

Du fait de sa position de surface, l'écorce terrestre continentale subit des agressions variées. Ces agressions sont souvent de nature physique, ce sont les dislocations, les décapages, les transports réalisés par les glaces, les eaux courantes, les vents. Les processus physiques sont généralement étudiés dans le cadre de la Géomorphologie, nous n'en parlerons pas ici. Une autre forme d'agression est dominée par les dissolutions, l'hydratation, les transformations minérales : il s'agit de l' "altération"; ensemble de phénomènes appartenant à la Géochimie de surface. C'est le domaine ferrallitique des tropiques humides qui donne à l'altération son plus grand développement.

Pour désigner le jeu complexe des transformations minérales qui assurent le passage des roches aux sols, géochimistes et pédologues de langue française emploient le mot "altération". Les modifications chimiques ou cristallogéniques, la formation de nouveaux minéraux, leur évolution ultérieure, sont les principaux aspects de l'altération. Lorsque les nouveaux minéraux naissent à partir d'éléments complètement solubilisés, on parle plus volontiers de néoformation ou de néogénèse, mais ce processus n'est considéré que comme un cas particulier de l'altération. Dans la nature d'ailleurs, néogénèse par éléments dissous et transformations progressives des minéraux sont inextricablement mêlées. L'altération exprime des phénomènes du milieu naturel, mais aussi lorsqu'ils sont de nature comparable ceux que l'on reproduit artificiellement au laboratoire. La désagrégation d'origine physique, l'érosion, ne font pas partie de l'altération ainsi comprise.

Le langage strictement pédologique a défini des "horizons d'altération" ou "horizons C". On désigne par là des horizons qui appartiennent au profil pédologique, dans lesquels s'élaborent ce que l'on dénomme aussi "matériaux originels" ou "matériaux parentaux". L'horizon d'altération commence là où la roche a perdu ses caractères essentiels, et s'arrête avec l'apparition d'un nouvel agencement, la structure pédologique proprement dite.

Certains auteurs de langue française ont cherché à remplacer le mot altération. Ainsi TRICART & CAILLEUX (1965) proposent-ils comme équivalent du "weathering" anglais, la "météorisation" qui se définit comme "l'ensemble des modifications mécaniques, physiques et chimiques que subit une roche au contact des agents atmosphériques". Les horizons d'altération épais du domaine tropical sont dénommés par eux "altérites". Signalons aussi un néologisme dû à PEDRO (1967); le "périmorphisme" qui entend désigner l'aspect géochimique et cristallogénique des phénomènes d'altération.

Ces nouveaux termes ne semblent pas avoir été admis par les pédologues et géochimistes. Aussi continuerons-nous à désigner par "altération" l'ensemble des transformations qui peuvent affecter la matière minérale dans le milieu pédogénétique.

Les auteurs de langue anglaise ont adopté avec MERRILL le mot "weathering" qui désigne, comme son équivalent allemand "verwitterung", l'ensemble des processus chimiques mais aussi physiques qui conduisent à la destruction ou à la décomposition des roches. Le terme "altération" est employé également dans la littérature de langue anglaise lorsqu'il s'agit d'envisager la transformation d'un minéral considéré isolément ou qui n'est plus lié à une structure lithologique, dans le milieu naturel ou dans le milieu expérimental. Certains auteurs anciens, et en particulier HARRISON, ont emprunté à Van HISE le terme "Katamorphism" dans un sens équivalent à celui de "weathering", mais l'usage de ce mot est actuellement abandonné.

Avec l'ouvrage de POLYNOV (URSS 1934, traduction A. MUIR 1937) est apparue l'expression "crust of weathering" ou "écorce d'altération". Il s'agit pour POLYNOV de désigner tous les matériaux friables de la lithosphère qui dérivent plus ou moins directement de la décomposition des roches ignées ou métamorphiques et qui peuvent accomplir un "cycle of weathering" complet s'ils sont repris par le métamorphisme. L'écorce d'altération comprend donc les roches, les sols, les sédiments, elle correspond dans l'esprit de POLYNOV à un domaine beaucoup plus vaste que celui de la pédologie.

x
x x

Pourquoi parler, en titre de cet ouvrage, des "altérations et des sols" ? Il est bien entendu que, au sens que lui a donné la pédologie française le sol comprend les horizons d'altération et s'arrête en profondeur avec la roche saine. Cette position de principe mérite d'être nuancée. Pour beaucoup de géologues et géomorphologues, les "altérations" s'envisagent séparément du reste des sols. De plus, il est souvent difficile de donner une limite entre roche saine et altération : des processus qui sont authentiquement des mécanismes d'altération se produisent dans des roches encore fortement cohérentes et qui gardent leurs caractères essentiels. C'est ce qui se réalise dans ce que MILLOT (1964) appelle la zone de rétrodiagenèse où s'opèrent la damouritisation, saussuritisation, séricitisation, ouralitisation. L'altération consiste en un ensemble de processus qui peuvent se manifester dans des matériaux qui répondent aux définitions des roches, des sols, ou des horizons particuliers des sols que l'on dit "horizons d'altération".

La géochimie des altérations et des sols est la chimie des éléments que l'écorce terrestre place en surface. Un premier chapitre sera consacré à recenser ces éléments et à décrire leurs propriétés essentielles. Leurs réactions au contact de l'enveloppe d'eau, de gaz, d'organismes vivants que constitue la biosphère, seront traitées au deuxième chapitre. Ensuite seront

esquissées les différentes évolutions géochimiques du contact lithosphère-biosphère. Le dernier chapitre traitera des moyens d'analyser l'évolution des altérations et des sols.

x
x x

I.I. L'ECORCE TERRESTRE

Dans les perspectives de la géochimie de surface, l'écorce terrestre est intéressante à considérer non dans les limites que lui donne la géophysique, mais dans sa partie la plus superficielle. Il importe de connaître la composition des roches qui sont soumises aux altérations. Le géochimiste doit aussi considérer les phénomènes à l'échelle de l'atome et de la maille cristalline, s'il veut expliquer la dynamique des éléments et leur agencement en espèces minérales.

Les connaissances géochimiques actuelles sont dominées par les travaux de quelques noms célèbres qui reviendront souvent dans les pages suivantes. Leurs ouvrages que l'on consulte actuellement sont des rééditions, révisées et complétées, de travaux déjà anciens. Ce sont "The data of geochemistry" de F.W. CLARKE (1959), "Geochemistry" de V.M. GOLDSCHMIDT (1962), "The nature of chemical bond" de L. PAULING (1960). Les travaux de L.H. AHRENS seront aussi souvent cités. Signalons enfin le livre de K.B. KRAUSKOPF "Introduction to geochemistry" (1967) qui constitue une très intéressante mise au point.

II.I. La composition de l'écorce terrestre continentale

C'est à H.S. WASHINGTON et F.W. CLARKE que l'on doit la première évaluation de la composition de l'écorce terrestre. Ils ont collationné et publié, entre 1903 et 1924, une masse considérable d'analyses de roches sélectionnées de façon à ce que seules les analyses comparables par leurs méthodes soient retenues, et de façon à ce qu'elles représentent d'une façon équitable l'ensemble des terres émergées. A partir de ces chiffres, CLARKE (1924 réédité 1959) a calculé la composition de l'écorce terrestre reproduite au Tableau I.

Pour les roches ignées seules, la méthode employée est simple, CLARKE ayant établi la moyenne des plusieurs milliers d'analyses dont il disposait. Cette méthode peut paraître incorrecte, puisqu'elle ne semble pas tenir compte de la répartition des différentes roches. Il n'est pas sûr en effet que la littérature cite les analyses en proportion de l'abondance de chaque roche. Il est même probable que les roches de caractères exceptionnels soient plus souvent étudiées que les roches banales.

Aussi GOLDSCHMIDT (1937, 1954) a-t-il cherché un autre moyen d'échantillonnage. Le bouclier scandinave peut être considéré comme un bon représentant des roches cristallines de la croûte terrestre. Les glaciers l'ont érodé de façon régulière sans tenir compte évidemment de la nature des roches. Les sédiments glaciaires ont du réaliser, selon GOLDSCHMIDT, le mélange équitable recherché. Par l'analyse de ces dépôts, GOLDSCHMIDT obtient des chiffres suffisamment proches de ceux de CLARKE pour que l'on puisse considérer que les deux méthodes se confirment mutuellement.

Les compositions respectives des roches sédimentaires peuvent être estimées aussi par le jeu des moyennes. Connaissant la composition des roches ignées, CLARKE en déduit quelles doivent être les proportions des principaux sédiments, grès, argiles et calcaires, en admettant que après libération des roches ignées le quartz aboutit dans les grès et que le calcium reste pour moitié dans les sédiments détritiques et pour moitié compose les calcaires. La masse totale des sédiments contenus dans l'écorce terrestre est plus difficile à évaluer, CLARKE tente de la déterminer par le raisonnement suivant. Le sodium est le plus mobile de tous les éléments il n'existe qu'en faibles quantités dans les sédiments. La masse de sodium contenu dans les océans correspond donc assez strictement au sodium qui appartenait aux roches ignées dont la destruction a donné les roches sédimentaires. Connaissant la teneur moyenne des roches ignées en sodium, la quantité de cet élément accumulé dans les eaux océaniques, il devient facile de calculer la masse totale de sédiments.

A partir de ces hypothèses et raisonnements, simplifiés dans les paragraphes précédents, CLARKE est arrivé à donner à la croûte terrestre, considérée jusqu'à une profondeur arbitraire de 16 km (10 miles), une composition de 95% de roches ignées et de 5% de roches sédimentaires. Ces dernières roches seraient à 80% des argiles et schistes, 15% des grès, et 5% des calcaires. Pour les mêmes catégories de sédiments, Van HISE (1904) avait retenu des pourcentages de 65, 30 et 5%.

Peu abondantes en pourcentage de la masse de l'écorce terrestre, les roches sédimentaires sont essentiellement des roches de surface. On estime que la surface des continents est occupée à 75% par des roches sédimentaires et à 25% par des roches ignées. Ces derniers chiffres, attribués à A. Von TILLO (in CLARKE 1924), paraissent encore admis actuellement.

Les résultats obtenus par CLARKE conservent leur valeur et ont le mérite d'être à la base des nouvelles estimations. Parmi les publications plus récentes, nous retiendrons (Tableau 2) celles de GOLDSCHMIDT (1954) VIHOGRADOV (1962) et KRAUSKOPF (1967) qui donnent pour la composition de l'écorce terrestre non seulement les valeurs des composants principaux, comme c'était le cas dans le travail de CLARKE, mais aussi celles des éléments mineurs.

GOLDSCHMIDT et KRAUSKOPF indiquent une composition très complète, faisant même figurer des éléments qui ne constituent que de faibles traces lorsque l'on considère l'écorce terrestre dans son ensemble. Nous avons bien entendu retenu ici les éléments majeurs. Parmi les éléments moins abondants, sont mentionnés ceux qui jouent parfois un rôle important dans certaines formations ferrallitiques, et ceux dont les caractères permettent d'éclairer

TABEAU I - Composition de l'écorce terrestre continentale suivant CLARKE (1924, 1959) exprimée en % des oxydes ou éléments simples.

Eléments	1	2	3	4	5
SiO ₂	59,14	58,10	78,33	5,19	59,08
Al ₂ O ₃	15,34	15,40	4,77	0,81	15,23
Fe ₂ O ₃	3,08	4,02	1,07	0,54	3,10
FeO	3,80	2,45	0,30		3,72
MgO	3,49	2,44	1,16	7,89	3,45
CaO	5,08	3,11	5,50	42,57	5,10
Na ₂ O	3,84	1,30	0,45	0,05	3,71
K ₂ O	3,13	3,24	1,31	0,33	3,11
H ₂ O	1,15	5,00	1,63	0,77	1,30
TiO ₂	1,05	0,65	0,25	0,06	1,03
ZrO ₂	0,039				0,037
CO ₂	0,101	2,63	5,03	41,54	0,35
Cl	0,048			0,02	0,045
F	0,030				0,027
S	0,052			0,09	0,049
SO ₃		0,64	0,07	0,05	0,026
P ₂ O ₅	0,299	0,17	0,08	0,04	0,285
Cr ₂ O ₃	0,055				0,052
V ₂ O ₃	0,026				0,023
MnO	0,124			0,05	0,118
NiO	0,025				0,024
BaO	0,055	0,05	0,05		0,051
SrO	0,022				0,020
Li ₂ O	0,008				0,007
Cu, Zn, Pb	0,016				0,016
C		0,80			0,040
	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000

1. Roches ignées

2. Argiles

3. Grès

4. Calcaires

5. Composition moyenne de l'écorce terrestre

TABLEAU 2 - Composition de l'écorce terrestre continentale exprimée en ppm des éléments simples.

ELEMENT	CLARKE	GOLDSCHMIDT	KRAUSKOPF	ELEMENT	CLARKE	GOLDSCHMIDT	KRAUSKOPF
O	468.000	466.000	464.000	Cr	360	200	100
Si	276.000	277.200	282.000	Rb		280	90
Al	80.600	81.300	82.000	Ni	190	100	75
Fe	50.400	50.000	56.000	Zn		80	70
Ca	36.400	36.300	41.000	Cu		70	55
Na	27.500	28.300	24.000	Co		40	25
Mg	20.800	20.900	23.000	Sc		5	22
K	25.800	25.900	21.000	Li	30	65	20
Ti	6.170	4.400	5.700	N			20
H			1.400	Ga		15	15
P	1.240	1.200	1.050	Cs		3,2	3
Mn	910	1.000	950	Be		6	2,8
F	270	800	625	Ge		7	1,5
Ba	450	430	425	Mo		2,3	1,5
Sr	170	150	375	Cd		0,8	0,2
C	500	320	200	Ag			0,07
V	150	150	135				

Suivant CLARKE (1924,1959) GOLDSCHMIDT (1954) et KRAUSKOPF (1967).
 Les chiffres de CLARKE sont ceux du Tableau I, 5e colonne, convertis en ppm des éléments simples. KRAUSKOPF a utilisé les travaux de TAYLOR (1964) et TUREKIAN & WEDEPOHL (1964) pour ses calculs.

les lois du comportement géochimique. Ainsi il est intéressant de considérer les éléments de faible numéro atomique qui montrent bien l'influence des configurations électroniques. Certains éléments peu abondants ont un comportement étroitement apparenté à celui d'éléments majeurs, des comparaisons entre eux sont très instructives. Enfin il en existe d'autres qui sont utilisés dans les synthèses et transformations expérimentales des argiles. Ce sont ces éléments, retenus pour des raisons diverses, qui sont mentionnés dans le Tableau 2 et dont le comportement sera étudié dans les pages suivantes.

Les résultats obtenus par CLARKE, GOLDSCHMIDT, KRAUSKOPF, sont très comparables. Il faut également mentionner les travaux de VINOGRADOV (1962) qui donne les compositions très détaillées, avec tous les éléments traces, des principales catégories de roches. Pour la composition de l'ensemble de l'écorce terrestre, il semble à VINOGRADOV que l'évaluation des pourcentages des différentes roches reste encore très incertaine. Aussi a-t-il admis une composition théorique d'un tiers de roches basiques pour deux tiers de roches acides. Ce mélange arbitraire donne d'ailleurs des résultats très proches de ceux des auteurs précédents.

La très forte dominance de l'oxygène apparaît immédiatement, et l'on verra plus loin quel rôle primordial jouent les atomes d'oxygène dans l'agencement structural des minéraux. Les 9 premiers éléments totalisent aux environs de 99% de l'écorce terrestre. Par ordre d'abondance décroissante, ce sont O, Si, Al, Fe, Ca, Na, Mg, K, Ti. Suivant les estimations, Mg et K peuvent être placés en ordre inverse.

Il est intéressant de souligner que certains éléments peu abondants peuvent être fortement concentrés dans des formations d'origine pédologique. C'est le cas du titane, qui ne représente que de 4 à 6% de l'écorce suivant les estimations, et d'éléments encore moins abondants que lui, manganèse, chrome, nickel.

II.2. Les critères d'interprétation du comportement géochimique

La composition de l'écorce terrestre a dévoilé la liste des éléments qui composent les roches et sont les acteurs de la pédogénèse. Pour connaître leurs caractères et les rôles qu'ils peuvent jouer, il faut les considérer à l'échelle de l'atome ou de l'ion.

II.2.1 - Les atomes s'unissent entre eux suivant plusieurs types de liaisons, ioniques, covalentes, métalliques. Ces dernières n'ont pas d'importance dans la lithosphère où, sauf cas exceptionnels, toutes les liaisons se font par l'intermédiaire de l'oxygène et sont donc ioniques ou covalentes. En réalité, les liaisons ont le plus souvent un caractère intermédiaire entre les types ioniques ou covalents purs. Cependant, pour comprendre l'architecture des cristaux, sous le simple aspect géométrique de l'empilement des atomes, comme pour expliquer le comportement des ions en solution, il faut tenir compte des rayons ioniques. Dans les cristaux en effet, les distances entre deux atomes sont pratiquement égales à la somme des rayons ioniques, ce qui n'est pas le cas des liaisons franchement covalentes des molécules organiques par exemple.

Un ion se forme à partir d'un atome par gain ou perte d'électrons. Par gain d'électron, il se forme un anion qui a un rayon plus grand que celui de l'atome : ainsi l'atome d'oxygène n'a qu'un rayon de 0,74 Å, alors que l'ion O^{2-} atteint 1,40 Å. A l'inverse bien entendu, le cation qui résulte d'un départ d'électron est plus petit que l'atome. Par exemple, Na^+ a un rayon de 0,98 Å contre 1,57 à l'atome de sodium.

Par rapport à l'atome dont il provient, l'ion a une configuration électronique mieux ordonnée en ce sens que l'ionisation tend à éliminer (cation) ou à compléter (anion) les couches d'électrons périphériques incomplètes. Ainsi (Tableau 3) à leur valence normale, la plupart des cations acquièrent une configuration à deux (type gaz rare) ou trois couches périphériques saturées.

TABLEAU 3 - Configuration électronique des principaux cations

Cations à configuration de gaz rares ($ns^2 np^6$) :									
type hélium	$1s^2$			Li^+	Be^{2+}	B^{3+}	C^{4+}	N^{5+}	
type néon	$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}	Si^{4+}		
type argon	(Ne)	$3s^2$	$3p^6$	K^+	Ca^{2+}	Sc^{3+}	Ti^{4+}	V^{5+}	Cr^{6+} Mn^{7+}
type krypton	(Ar)	$3d^{10}$	$4s^2$ $4p^6$	Rb^+	Sr^{2+}				
type xénon	(Kr)	$4d^{10}$	$5s^2$ $5p^6$	Cs^+	Ba^{2+}				
Cations à configuration à 18 électrons ($ns^2 np^6 nd^{10}$)									
Cu^+	Zn^{2+}	Ga^{3+}	Ge^{4+}	Ag^+	Cd^{2+}	Au^+			

Les différentes méthodes de mesure des dimensions moléculaires, atomiques et ioniques, ont des précisions fort différentes. Si l'on peut arriver à 1/1000 Å près dans le cas de molécules diatomiques gazeuses (cf PAULING 1960), les déterminations faites sur les cristaux sont beaucoup plus approximatives. Ceci est encore aggravé par le fait que les ions occupent des volumes sensiblement différents suivant leur environnement. Ainsi SEGALEN (1965) a-t-il pu souligner que l'on a attribué au fer trivalent des rayons ioniques compris entre 0,53 et 0,67 Å.

Le cas de l'oxygène est particulièrement important. Ce sont les dimensions des cavités formées par les différents assemblages de l'oxygène qui déterminent quels sites peut occuper chaque cation. GOLDSCHMIDT a attribué un rayon de 1,32 Å à l'ion O^{2-} , PAULING lui a donné 1,40 Å, et l'on trouve indiquée dans le traité de chimie générale de PANNETIER (1966) une dimension de 1,45 Å. Suivant AHRENS (1952, 1964) qui a fait la critique des différentes mesures, le chiffre à retenir est 1,40 Å. C'est aussi la valeur adoptée par KRAUSKOPF. Il faut cependant tenir compte que, même dans des structures ioniques, le rayon de O^{2-} peut diminuer de 0,05 à 0,15 Å suivant l'élément auquel il est lié (suivant AHRENS).

TABLEAU 4 - Rayons ioniques en Å des principaux éléments

N° Atomiques	Symboles	GOLDSCHMIDT	PAULING	AHRENS	N° Atomiques	Symboles	GOLDSCHMIDT	PAULING	AHRENS
3	Li ⁺	0,70	0,60	0,68	25	Mn ²⁺	0,91	0,80	0,80
4	Be ²⁺	0,34	0,31	0,35		Mn ³⁺	0,70	0,66	0,66
5	B ³⁺		0,20	0,23		Mn ⁴⁺	0,52	0,54	0,60
6	C ⁴⁺	0,20	0,15	0,16		Mn ⁷⁺		0,46	0,46
7	N ⁵⁺		0,11	0,13	26	Fe ²⁺	0,83	0,76	0,74
8	O ²⁻	1,32	1,40	1,40		Fe ³⁺	0,67	0,64	0,64
9	F ⁻	1,33	1,36		27	Co ²⁺	0,82	0,74	0,72
11	Na ⁺	0,98	0,95	0,97		Co ³⁺		0,63	0,63
12	Mg ²⁺	0,78	0,65	0,65	28	Ni ²⁺	0,78	0,72	0,69
13	Al ³⁺	0,57	0,50	0,51		Ni ³⁺		0,62	
14	Si ⁴⁺	0,39	0,41	0,42	29	Cu ⁺		0,96	0,97
19	K ⁺	1,33	1,33	1,33		Cu ²⁺			0,89
20	Ca ²⁺	1,06	0,99	1,01	30	Zn ²⁺	0,83	0,74	0,69
21	Sc ³⁺	0,83	0,81	0,81	31	Ga ³⁺	0,62	0,62	0,57
22	Ti ²⁺		0,90		32	Ge ⁴⁺	0,44	0,53	0,49
	Ti ³⁺	0,69	0,76	0,76	37	Rb ⁺	1,49	1,48	1,45
	Ti ⁴⁺	0,64	0,68	0,68	38	Sr ²⁺	1,27	1,13	1,18
23	V ²⁺		0,88	0,90	42	Mo ⁴⁺			0,70
	V ³⁺	0,65	0,74	0,76		Mo ⁶⁺	0,69	0,62	0,62
	V ⁴⁺	0,61	0,60	0,63	47	Ag ⁺	1,13	1,26	1,27
	V ⁵⁺		0,59	0,59	48	Cd ²⁺	1,03	0,97	0,97
24	Cr ²⁺		0,84		55	Cs ⁺	1,65	1,69	1,67
	Cr ³⁺	0,64	0,69	0,63	56	Ba ²⁺	1,43	1,35	1,34
	Cr ⁴⁺		0,56		79	Au ⁺		1,37	1,37
	Cr ⁶⁺		0,52	0,52					

D'après GOLDSCHMIDT (1937, 1958), PAULING (1939, 1960), AHRENS (1952, 1964).

Les rayons des cations sont indiqués pour une coordination théorique de 6 avec l'oxygène. On passe aux rayons des autres coordinations:

en retranchant 0,03 pour la coordination 4

en ajoutant 0,04 8

0,09 10

0,13 12

GOLDSCHMIDT a déterminé les rayons ioniques par mesure des distances réticulaires dans des cristaux ioniques. Bien que ses résultats soient actuellement à réviser, surtout pour l'oxygène, l'aluminium et le silicium, ils sont encore parfois utilisés dans les publications récentes de certains géochimistes. La méthode employée par PAULING était plus complexe puisqu'elle faisait appel à des déterminations expérimentales pour les alcalins notamment, et à des calculs théoriques pour la plupart des autres éléments. Les valeurs trouvées par GOLDSCHMIDT et PAULING sont indiquées dans le Tableau 4, afin de permettre de retrouver l'origine des chiffres utilisés dans la littérature. Les valeurs qui paraissent devoir être retenues sont celles données par AHRENS en 1952 puis corrigées en 1964. Il faut toutefois penser qu'elles ne sont probablement pas définitives et que les travaux modernes viendront les modifier.

II.2. Le comportement des éléments simples peut être explicité déjà largement par une relation simple, celle de la charge de l'ion divisée par son rayon Z/r qui a été définie par GOLDSCHMIDT comme le "potentiel ionique".(*)

La charge et le rayon des ions varient en sens inverse. Il faut donc s'attendre à trouver de forts contrastes dans l'expression des potentiels ioniques. Les valeurs numériques de Z/r ne seront pas indiquées ici, la représentation graphique (Fig. I) établie suivant le modèle donné par GOLDSCHMIDT est beaucoup plus parlante.

Le potentiel ionique donne une première mesure du pouvoir de polarisation dont dépend le comportement des cations dans l'eau. Les éléments se groupent en trois grandes catégories.

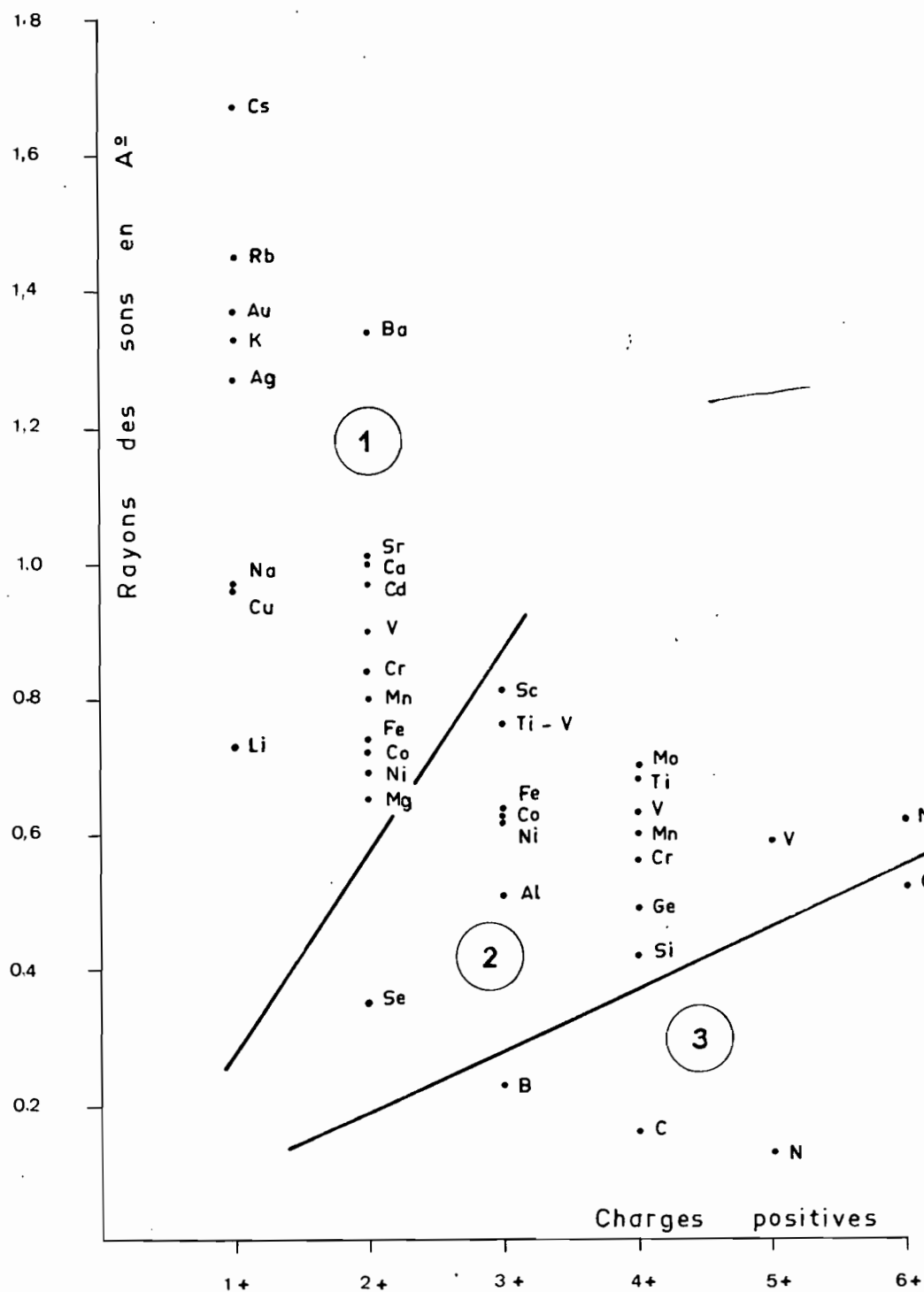
Un faible pouvoir de polarisation, c'est-à-dire un potentiel ionique bas, est dû à une faible charge (cations mono ou divalents) associée à un rayon élevé. L'attraction exercée sur les hydroxydes est faible, les cations restent ionisés et libres de même que les OH^- qui donnent à la solution un caractère alcalin (Fig. I groupe I).

Avec un rayon plus faible et une charge plus forte, les cations ont un pouvoir de polarisation élevé. Cations et OH^- s'unissent en neutralisant leurs charges : c'est le domaine des hydroxydes insolubles (Fig. I groupe 2), hydroxydes de fer et d'alumine en particulier.

Lorsque le rayon est encore plus petit et la charge plus forte, pour des potentiels ioniques supérieurs à 10, la polarisation qui s'exerce sur les oxygènes est très puissante. La solution contient des anions complexes comme SO_4^{2-} ou PO_4^{3-} et les ions H^+ libres responsables de l'acidité de la solution.

(*) Il ne s'agit pas d'un "potentiel" au sens physique du terme.

Fig 1. Charge et rayon des cations. Représentation graphique suivant les valeurs indiquées par AHRENS (1952, 1964)



Comportement en milieu aqueux

- 1 donnent des cations solubilisés M^{n+}
- 2 forment des hydroxydes insolubles $M(OH)_n$
- 3 composent avec l'oxygène des anions complexes solubles

Le potentiel ionique défini par GOLDSCHMIDT a une bonne valeur d'explication générale, il traduit par exemple très bien la parenté entre des éléments comme Fe, Ni, Co et leur passage suivant la valence d'un état soluble à un domaine d'insolubilité. Il reste cependant trop sommaire par rapport à une réalité complexe. Deux ions peuvent avoir même charge, approximativement même rayon, et des configurations électroniques très différentes qui déterminent des comportements particuliers. Plusieurs auteurs ont essayé de tenir compte de ces arrangements électroniques qui font écran autour du noyau et modifient plus ou moins son influence à la périphérie de l'ion. C'est ce que AHRENS et PAULING ont cherché à définir par l' "efficacité protectrice" ou la "charge nucléaire efficace". Il s'agit là de considérations qui intéresseront plus le physicien que le géochimiste.

II2.3 Une meilleure expression du pouvoir polarisant a été trouvée dans le "potentiel d'ionisation" qui se définit comme l'énergie nécessaire pour qu'un électron quitte son orbite autour du noyau.

A un atome de n électrons correspondent évidemment n potentiels. Le premier potentiel d'ionisation I_1 est celui qui libère le premier électron et forme un cation à une seule charge, le deuxième potentiel I_2 donne un cation à deux charges, et ainsi de suite jusqu'au n ^{ième}. On peut exprimer le potentiel d'ionisation en électron-volts ou en K/calories par molécule.

On ne mesure en pratique que les 4 ou 5 premiers potentiels d'ionisation, et il n'est réellement intéressant de considérer que les potentiels correspondants aux valences habituellement prises par chaque élément; c'est-à-dire I_1 pour les alcalins, I_2 pour les alcalino-terreux, I_3 pour les métaux trivalents, I_4 pour les métaux et métalloïdes tétravalents. Le potentiel s'accroît très fortement lorsque l'on passe à un ordre supérieur à celui de ces valences normales. Le potentiel de première ionisation croît régulièrement des métaux alcalins aux gaz rares. Le Tableau 5 reproduit les potentiels d'ionisation indiqués par AHRENS (1964) pour les éléments principaux et aux valences qu'ils prennent habituellement lorsqu'il s'agit de cations.

Le potentiel d'ionisation est directement dépendant de la charge et du rayon. Ainsi Mg^{++} et Ba^{++} ont la même charge, mais le second a un rayon pratiquement double du premier. Le potentiel I_2 qui est de 10eV pour le baryum est augmenté de moitié pour le magnésium (15eV). Autre exemple portant sur la charge, Na^+ et Ca^{++} ont pratiquement le même rayon, le potentiel de seconde ionisation du calcium (11,9eV) est plus que le double du potentiel de première ionisation du sodium (5,14eV).

II2.4 Les potentiels d'ionisation donnent une excellente caractérisation des cations. Mais il importe aussi d'appréhender leurs réactions avec les anions et le caractère ionique ou covalent des liaisons qui s'établissent entre eux.

TABLEAU 5 - Potentiels d'ionisation en électron/volts pour
les éléments principaux d'après AHRENS (1964)

N° Atomique	Elément	I ₁	I ₂	I ₃	I ₄
1	H	13,59			
2	He	24,58	54,40		
3	Li	5,39			
4	Be	9,32	18,20		
5	B	8,29	25,14	37,92	
6	C	11,25	24,37	47,87	64,47
7	N	14,52	29,59	47,24	77,45
8	O	13,61	35,10	54,88	77,39
9	F	17,41	35,01	62,6	87,13
11	Na	5,13			
12	Mg	7,64	15,03		
13	Al	5,59	18,82	28,44	
14	Si	8,14	16,33	33,45	45,13
19	K	4,33			
20	Ca	6,11	11,86		
21	Sc	6,53	12,79	24,75	
22	Ti	6,81	13,57	27,46	43,23
23	V	6,74	14,65	29,31	48,46
24	Cr	6,76	16,49	30,95	48,58
25	Mn	7,43	15,63	33,69	53
26	Fe	7,86	16,17	30,64	
27	Co	7,87	17,05	33,49	
28	Ni	7,63	18,14	35,16	
29	Cu	7,72			
30	Zn	9,39	17,95		
31	Ga	5,99	20,50	30,70	
32	Ge	7,88	15,93	34,21	45,70
37	Rb	4,17			
38	Sr	5,69	11,02		
42	Mo	7,09	16,15	27,13	46,38
47	Ag	7,57			
48	Cd	8,99	16,90		
55	Cs	3,89			
56	Ba	5,21	10,00		
79	Au	9,22			

TABLEAU 6 - Electronegativité et caractère ionique des liaisons
cations - oxygène :

1 : échelle d'électronégativité suivant PAULING (1960)

2 : " " " LITTLE & JONES
d'après AHRENS (1964)

3 : caractère ionique des liaisons avec l'oxygène exprimé en % ,
suivant F.G. SMITH cité par KRAUSKOPF (1967)

N° atomiques Symbole	Valence	Electronegativité.		Caractère ionique		N° atomiques Symbole	Valence	Electronegativité		Caractère ionique
		I	2					I	2	
1 H	+	2,1	2,1			25 Mn	2+	1,5	1,60	72
3 Li	+	1,0	0,97	82			3+			51
4 Be	2+	1,5	1,47	63			4+			38
5 B	3+	2,0	2,01	43		26 Fe	2+	1,8	1,64	69
6 C	4+	2,5	2,50	23			3+			54
7 N	5+	3,0	3,07	9		27 Co	2+	1,8	1,70	65
8 O	2-	3,5	3,50			28 Ni	2+	1,8	1,75	60
9 F	-	4,0	4,10			29 Cu	+	1,9	1,75	71
11 Na	+	0,9	1,01	83			2+			57
12 Mg	2+	1,2	1,23	71		30 Zn	2+	1,6	1,66	63
13 Al	3+	1,5	1,47	60		31 Ga	3+	1,6	1,82	57
14 Si	4+	1,8	1,74	48		32 Ge	4+	1,8	2,02	49
19 K	+	0,8	0,91	87		37 Rb	+	0,8	0,89	87
20 Ca	2+	1,0	1,04	79		38 Sr	2+	1,0	0,99	82
21 Sc	3+	1,3	1,20	65		42 Mo	4+			58
22 Ti	3+			60			6+	1,8	1,30	47
	4+	1,5	1,32	51		47 Ag	+	1,9	1,42	71
23 V	3+	1,6	1,45	57		48 Cd	2+	1,7	1,46	66
	4+			45		55 Cs	+	0,7	0,86	89
	5+			36		56 Ba	2+	0,9	0,97	84
24 Cr	3+	1,6	1,56	53		79 Au	+	2,4	1,42	62
	6+			23						

PAULING a défini l' "électronégativité" comme le pouvoir qu'a un atome d'attirer à lui un électron. On peut imaginer que chaque atome soit caractérisé par un certain coefficient d'électronégativité. Dans une liaison entre deux atomes, la différence entre les deux coefficients d'électronégativité donnera une mesure du captage plus ou moins complètement réalisé des électrons de liaison par l'atome le plus électronégatif, c'est-à-dire une mesure du degré d'ionisation ou de covalence.

En réalité on ne détermine que des valeurs relatives et l' "échelle d'électronégativité" est établie par rapport à l'hydrogène auquel est affecté un coefficient d'électronégativité arbitraire de 2,1. Les chiffres de l'échelle d'électronégativité s'étalent entre 0,7 pour le césium et 4 pour le fluor. On doit considérer comme des métaux tous les éléments qui ont une électronégativité ne dépassant pas 2.

Ayant défini cette échelle d'électronégativité, PAULING a tenté d'établir une relation mathématique entre le caractère ionique d'une liaison et la différence des électronégativités des deux constituants de la liaison. Ce sont surtout les liaisons avec l'oxygène qui sont à considérer.

La détermination des coefficients d'électronégativité, et plus encore l'appréciation du caractère ionique des liaisons, ne sont pas parfaitement rigoureuses. Dans le Tableau 6 ont été retenus les coefficients d'électronégativité obtenus par PAULING (1960), LITTLE & JONES (in AHRENS 1964) et le caractère ionique des liaisons avec l'oxygène calculé par SMITH (in KRAUSKOPF 1967).

Si cette expression chiffrée du caractère ionique des liaisons paraît incertaine, on peut retenir plus simplement que pour des cations de même taille liés à l'oxygène, plus le rayon du cation est petit, plus la liaison est covalente. Pour des rayons identiques une charge plus forte donne aussi un caractère plus covalent.

II2.5 Potentiel ionique, potentiel d'ionisation, échelle d'électronégativité sont des expressions différentes d'une même réalité et font apparaître plus ou moins bien les éléments apparentés qui ont des comportements géochimiques similaires.

Les premières relations à apparaître sont celles concernant le comportement en milieu aqueux : trois groupes se différencient, réunissant les éléments très peu solubles et ceux qui se maintiennent en solution soit sous forme de cations soit sous forme d'anions complexes. Le problème des solubilités sera revu plus loin.

Dans les roches apparaissent certaines associations d'éléments simples, qui appartiennent aux mêmes minéraux et se trouvent dans des roches différentes suivant des proportions relatives assez régulières. Leurs sorts sont liés, et cela s'explique par les similitudes qu'ils présentent dans les caractères examinés dans les pages précédentes. Les principales de ces associations sont les suivantes :

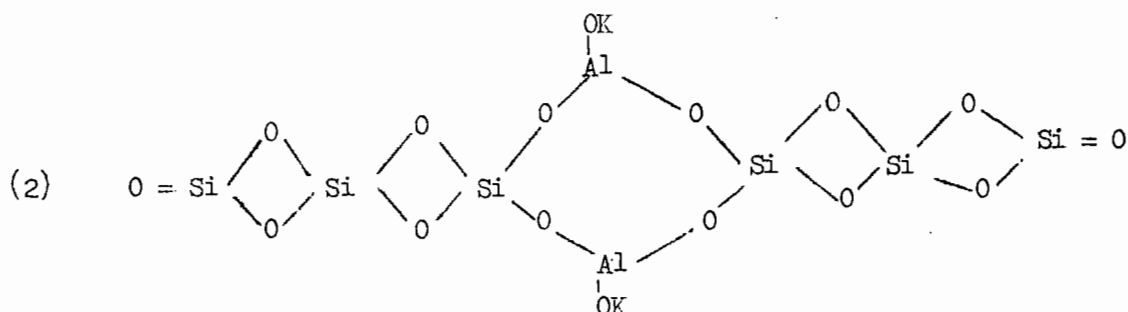
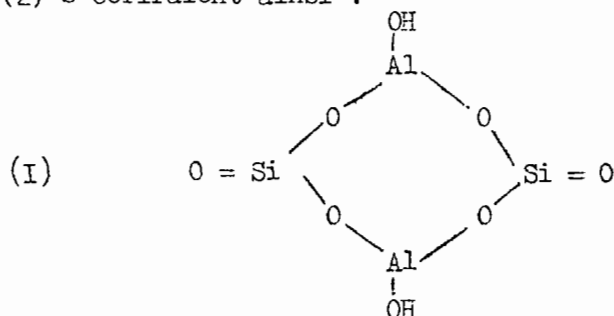
- potassium et rubidium
- aluminium et gallium
- silicium et germanium
- fer, nickel et cobalt
- fer divalent et magnésium
- fer et chrome trivalents
- calcium et cadmium
- magnésium et zinc.

Ces associations trouvées dans les roches se maintiennent le plus souvent dans les altérations et les sols. Il en est aussi qui disparaissent. Ainsi le fer étant essentiellement sous forme divalente dans les roches est apparenté au magnésium ; il s'en sépare en s'oxydant dans les sols. D'autres exemples apparaitront plus loin.

II.3 L'agencement des atomes dans les silicates

Il n'est pas nécessaire ici de considérer les chlorures, carbonates, sulfates et phosphates qui sont peu abondants dans les roches et qui ne jouent pas de rôle notable dans l'altération et la pédogénèse ferrallitique. L'écorce terrestre est essentiellement composée de silicates.

Beaucoup de minéralogistes du siècle passé (Tome I) ont cru que les minéraux silicatés alumineux contenaient tous le même noyau kaolinique, stable et résistant à l'altération, le restant de la silice se trouvant sous une autre forme beaucoup moins fortement liée. Ainsi s'expliquait que la destruction de minéraux variés aboutisse à la formation de kaolinite. Le noyau kaolinique aurait une structure en anneau. Les formules de la kaolinite (1) et d'un feldspath potassique (2) s'écriraient ainsi :



Cette interprétation n'a plus bien sur qu'un intérêt historique

II3.1 La composition de l'écorce terrestre a été indiquée dans les pages précédentes par la masse des différents éléments. On peut aussi l'exprimer en nombre d'atomes, ou par le volume occupé par chaque élément. En convertissant les chiffres pondéraux donnés par KRAUSKOPF (Tableau 2), il apparaît que sur 100 atomes, 60 sont des atomes d'oxygène, 21 des atomes de silicium, 6 des atomes d'aluminium. Numériquement majoritaires, les atomes d'oxygène apparaissent encore plus largement dominants si l'on considère le volume qu'ils occupent. En donnant à chaque élément les dimensions qu'il occupe réellement dans les minéraux, c'est-à-dire ses dimensions ioniques, on constate que l'oxygène occupe un volume de 92 contre 8 pour l'ensemble des autres éléments. Il devient évident que le mode d'assemblage de ces atomes d'oxygène va apparaître comme un caractère structural essentiel.

II3.2 Dans tous les réseaux cristallins, chaque ion est entouré d'un nombre constant d'ions de signe opposé disposés suivant un certain degré de symétrie. Ce nombre définit l' "indice de coordination". On considérera l'indice de coordination des ions positifs par rapport aux ions à charge négative qui, dans les silicates des roches, sont essentiellement O^{--} , et OH^- .

On peut assimiler ces ions O^{--} et OH^- à des sphères de même rayon $1,4 A^{\circ}$ dont l'empilement laisse une cavité centrale dans laquelle chaque cation doit trouver sa place. Suivant le motif de l'empilement, la cavité est plus ou moins grande, et peut accueillir ou non les cations en fonction de leurs dimensions.

Pour la commodité de l'expression, on représente l'assemblage des ions oxygènes ou hydroxyle par la figure géométrique dessinée par les lignes qui unissent leurs centres. Ces assemblages des oxygènes sont en nombre réduit. Le plus commun et le plus stable aussi est le tétraèdre à 4 oxygènes. On rencontre également dans les minéraux des octaèdres, cubes, prismes pentagonaux et hexagonaux, cubo-octaèdres. Les cations qui se trouvent aux centres de ces motifs ont respectivement les coordinences 4, 6, 8, 10, 12, correspondant au nombre d'oxygènes les entourant.

En admettant que les ions composants ces assemblages se comportent comme des sphères rigides, on peut préciser quelles sont les combinaisons théoriquement possibles. Les cations de grands rayons ne peuvent se loger que dans les figures composées d'un grand nombre d'oxygènes, leur indice de coordination est élevé. A l'inverse, les cations de petits rayons ont un indice de coordination faible.

Pour chaque indice de coordination, ou si l'on préfère pour chaque motif structural, tétraèdre, octaèdre ... etc, GOLDSCHMIDT a calculé les limites théoriques du rapport des rayons du cation et de l'oxygène (r_c/r_o). Il existe un très bon accord général entre les résultats théoriques et les coordinations réellement observées pour les cations de différents rayons. Cette comparaison n'est valable que dans la mesure où les déterminations expérimentales des rayons r_c et r_o sont bonnes.

TABEAU 7 - Valeurs du rapport rayon cation/rayon
oxygène et coordinences réellement observées -
Rayons des cations suivant Tableau 4 avec correction en
fonction de la coordinence -
Rayon de $O^{2-} = 1,4 \text{ \AA}$

<u>Coordinence 3</u> : r_c/r_o théoriques inférieurs à 0,22			
B^{3+}	0,14	C^{4+}	0,10 - N^{5+} 0,09
<u>Coordinence 4</u> : r_c/r_o théoriques compris entre 0,22 et 0,41			
Be^{2+}	0,22	B^{3+}	0,16 - <u>Al^{3+} 0,34</u> - <u>Si^{4+} 0,32</u>
V^{5+}	0,40	Cr^{6+}	0,35 - Mn^{4+} 0,40 Zn^{2+} 0,47
Ga^{3+}	0,38	Ge^{4+}	0,32 - Mo^{6+} 0,42
<u>Coordinence 6</u> : r_c/r_o théoriques compris entre 0,41 et 0,73			
<u>Li^+ 0,48</u>	-	<u>Na^+ 0,69</u>	- <u>Mg^{2+} 0,47</u> - <u>Al^{3+} 0,36</u>
<u>Ca^{2+} 0,72</u>	Sc^{3+} 0,57	<u>Ti^{3+} 0,54</u>	<u>Ti^{4+} 0,48</u>
V^{3+} 0,54	V^{4+} 0,45	V^{5+} 0,42	Cr^{3+} 0,45
Mn^{2+} 0,57	Mn^{3+} 0,47	Mn^{4+} 0,42	<u>Fe^{2+} 0,52</u>
<u>Fe^{3+} 0,45</u>	Co^{2+} 0,51	Ni^{2+} 0,49	Cu^+ 0,69
Cu^{2+} 0,63	Zn^{2+} 0,49	Ga^{3+} 0,40	Mo^{4+} 0,50
Mo^{6+} 0,44	Cd^{2+} 0,69		
<u>Coordinence 8</u> : r_c/r_o théoriques compris entre 0,73 et 1,0			
<u>Na^+ 0,72</u>	<u>K^+ 0,97</u>	<u>Ca^{2+} 0,75</u>	Cu^+ 0,72
Rb^+ 1,06	Ag^+ 0,93	Cd^{2+} 0,72	<u>Ba^{2+} 0,98</u>
Au^+ 1,00			
<u>Coordinence 10 et 12</u> : r_c/r_o théoriques supérieurs à 1,0			
<u>K^+ 1,04</u>	Ag^+ 1,00	<u>Cs^+ 1,28</u>	<u>Ba^{2+} 1,05</u>
Au^+ 1,07			

Un même élément peut avoir deux coordinences, et son rayon ionique changeant suivant cette coordinence, peut être affecté de deux valeurs r_c/r_o légèrement différentes.

Les rapports r_c/r_o du Tableau 7 ont été calculés suivant les rayons ioniques indiqués par AHRENS⁸ (Tableau 4). Dans ces conditions, pour les cations aux états de coordination réellement trouvés dans les minéraux, les rapports r_c/r_o tombent très bien dans les limites théoriques. Beaucoup d'auteurs ont insisté sur la difficulté de placer l'aluminium dans un tétraèdre. Cela provient sans doute du fait qu'ils ont admis les premiers rayons ioniques trouvés par GOLDSCHMIDT qui donnait une valeur trop forte à l'aluminium et trop faible à l'oxygène. Avec les valeurs retenues ici, l'aluminium semble bien adapté à la géométrie des tétraèdres, il paraît au contraire de rayon un peu faible pour les octaèdres qu'il occupe pourtant fréquemment.

Comme l'aluminium qui se place dans les tétraèdres et les octaèdres, beaucoup de cations peuvent être diversement coordonnés. C'est principalement le cas des cations de grand rayon, comme le potassium par exemple qui prend les coordinations 8, 10, et 12. Si l'on ne considère que les éléments majeurs, et les états de coordination les plus stables, il apparaît que les sites tétraédriques sont réservés au silicium et à l'aluminium, les sites octaédriques à l'aluminium, magnésium, fer et titane, et que les cations alcalins et alcalino-terreux autres que le magnésium n'acceptent que les coordinations élevées. On peut ajouter que les édifices les plus stables sont ceux à faible coordination. Tout ceci explique largement la structure des silicates.

II3.3 Tétraèdres et octaèdres sont les figures fondamentales des silicates, et en particulier des argiles. On trouvera dans la Figure 2 quelques modes de représentation de ces édifices.

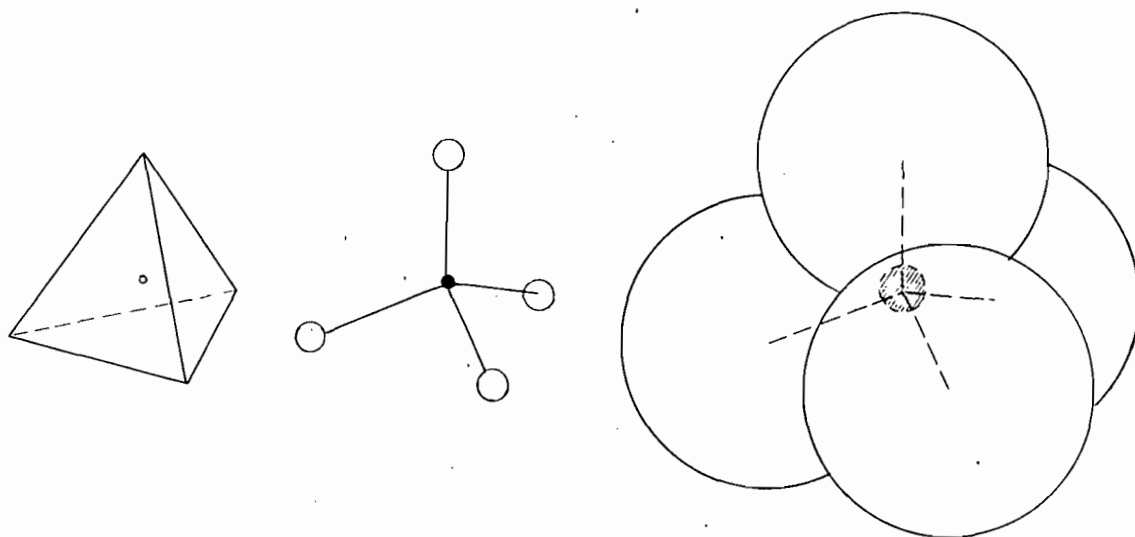
Le silicium est tétra-coordonné : c'est une règle qui ne connaît pas d'exception (*). Tout le silicium, qui est par ordre d'abondance le premier élément après l'oxygène dans l'écorce terrestre, compose donc des édifices tétraédriques qui apparaissent comme l'élément structural majeur des silicates. Ces tétraèdres SiO_4 sont pratiquement indestructibles, même après solubilisation, le silicium garde la coordination 4.

Les tétraèdres formés autour d'un aluminium ont moins de stabilité, ils sont considérés comme des points faibles dans les aluminosilicates. Non seulement l'aluminium change facilement de coordination, mais il implique une compensation de charge puisqu'il a une valence de moins que le silicium.

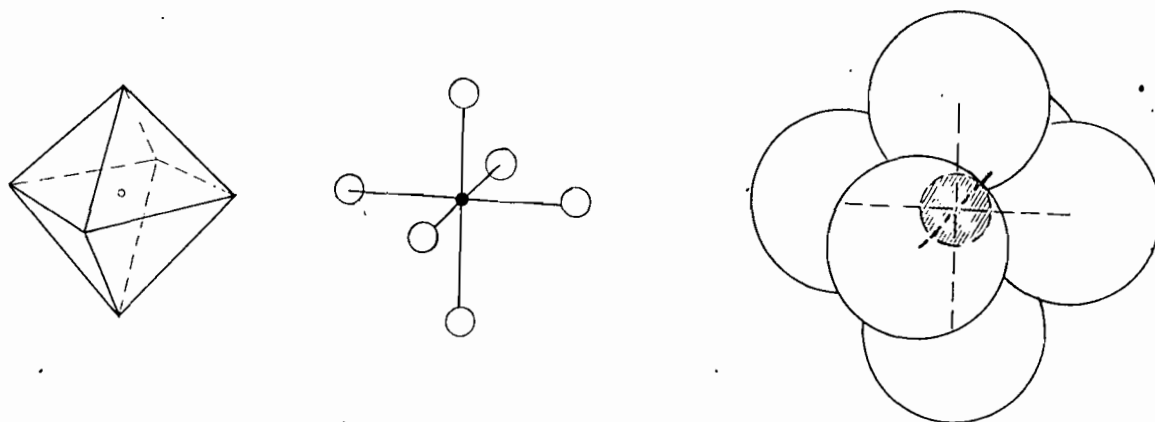
Un tétraèdre représente 8 charges négatives dues aux oxygènes et 3 ou 4 charges positives suivant qu'il s'agit d'un aluminium ou d'un silicium. L'équilibre des charges suppose donc des liaisons extérieures au tétraèdre. Ce sont des cations métalliques qui compensent dans beaucoup de minéraux les charges négatives des oxygènes tétraédriques. L'équilibre des charges peut aussi être réalisé par des OH^- tenant la place des O^{--} , mais si le radical silanol $Si-OH$ est de règle pour la silice en solution, il n'existe qu'exceptionnellement à la surface ou à la frange des cristaux.

(*) sauf dans certains minéraux formés à très haute pression.

Fig 2. Tétraèdres et octaèdres



2a : Modes de représentation d'un tétraèdre SiO_4



2b : Modes de représentation d'un octaèdre AlO_6

L'association des tétraèdres entre eux ou avec les octaèdres, par mise en commun des oxygènes, assure d'une autre façon la compensation des charges. Ainsi s'établit la liaison siloxane Si-O-Si entre deux tétraèdres. L'association des tétraèdres, qu'ils soient composés de silicium ou d'aluminium, se fait par un sommet mais jamais par une arête, ni à plus forte raison par une face, la répulsion entre les cations Si^{4+} ou Al^{3+} situés aux centres des tétraèdres devenant alors trop forte.

Contrairement aux tétraèdres, les octaèdres admettent un grand nombre de cations, dont les principaux sont l'aluminium, le magnésium, le fer di et trivalent. L'équilibre des charges est aussi plus facile à réaliser que pour les tétraèdres : les hydroxyles OH tiennent souvent la place des oxygènes, les octaèdres peuvent mettre en commun deux sommets contigus, c'est-à-dire avoir une arête commune.

Les motifs géométriques qui enveloppent dans les silicates les cations à coordinence élevée sont dessinés par l'agencement des tétraèdres ou octaèdres. Ainsi le potassium d'un feldspath est entouré d'oxygènes qui appartiennent déjà à des tétraèdres centrés sur le silicium et l'aluminium. On considère les tétraèdres comme les motifs originaux parce qu'ils sont les plus stables et qu'ils subsistent après la destruction des silicates.

II.4. Structure et formation des silicates

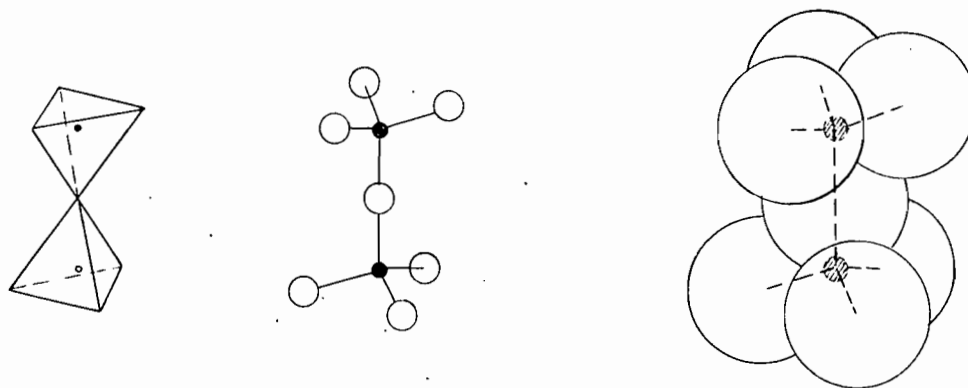
II.4.1 La structure des silicates et leur classification sont exposées dans de multiples manuels de minéralogie ou pétrologie auxquels il est facile de se reporter. Mentionnons le "Précis de géologie" de AUBOUIN & coll., le "Précis de minéralogie" de LAPIDU-HARGUES, pour la simplicité et la clarté de leurs exposés. Pour obtenir des données minéralogiques plus complètes, on peut consulter "An introduction to the rock forming minerals" de DEER & coll. Nous ne donnerons ici qu'un rappel des notions essentielles pour interpréter l'altérabilité des minéraux.

Les silicates sont classés en raison de leur structure. La terminologie employée a été créée par H. STRUNZ avec des préfixes tirés du grec, néso : île, soro : tas, groupe, cyclo : anneau, ino : fibre, chaîne, ruban, phyllo : feuille, tecto : charpente. Les principales structures sont représentées schématiquement dans la Figure 3.

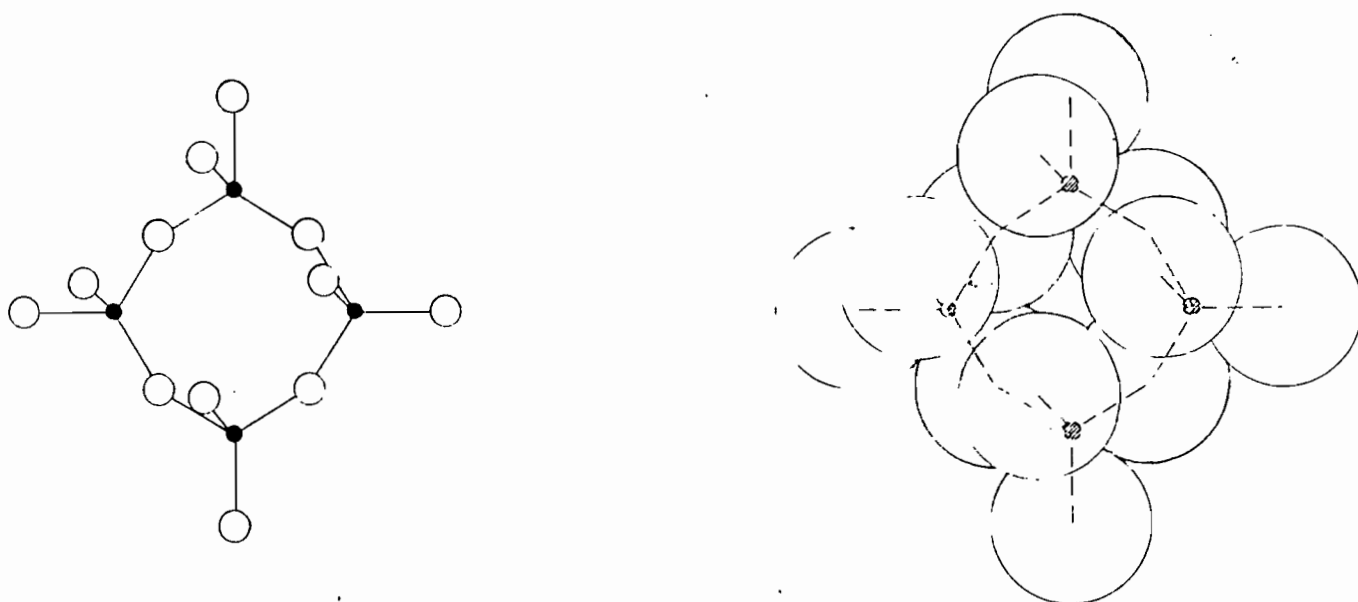
Les nésosilicates sont constitués de tétraèdres indépendants, c'est-à-dire sans sommets communs, reliés par des cations. Les plus courants de ces minéraux sont les olivines $\text{SiO}_4(\text{Mg.Fe})_2$. Les subnésosilicates ne contiennent pas que des tétraèdres de silice, mais aussi des octaèdres formés autour de l'aluminium (disthène) ou du titane (sphène).

Des groupes de deux tétraèdres unis par un sommet constituent les sorosilicates. Les plus communs sont les épidotes, que l'on considère en fait comme des subsorosilicates parce qu'elles contiennent à la fois des groupes de deux tétraèdres, des tétraèdres isolés, et des octaèdres où se logent aluminium et fer.

Fig 3. Schemas structuraux de quelques silicates



3a Association de deux tétraèdres dans un sorosilicate



3b Association des tétraèdres du cyclosilicate

Les cyclosilicates sont formés d'anneaux à quatre ou six tétraèdres ayant tous une base dans le même plan. Ces minéraux sont assez rares, le plus connu d'entre eux est le béryl.

Beaucoup plus abondants sont les inosilicates à chaînes simples (pyroxènes) ou doubles (amphiboles). Le détail de leur structure qui montre différentes périodicités dans l'assemblage des tétraèdres, la variété des substitutions entre cations, font qu'il existe un grand nombre de minéraux différents.

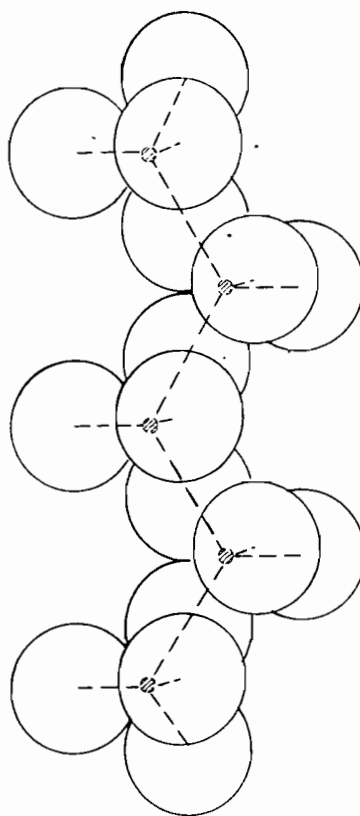
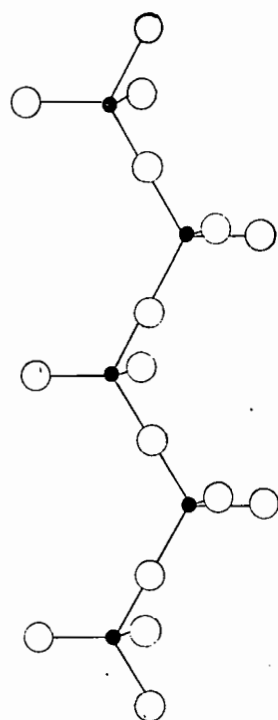
Les phyllosilicates, ou silicates en feuillets, sont des minéraux des roches et plus encore des sols. Certains d'entre eux seront pour cette raison décrits plus loin en détail.

Avec les tectosilicates apparaissent des assemblages beaucoup plus complexes puisque les tétraèdres partagent chacun de leurs quatre sommets avec d'autres tétraèdres. Ils forment ainsi une trame continue, suivant les trois dimensions. L'édifice peut être entièrement formé de tétraèdres SiO_4 : il s'agit du quartz. Lorsque l'aluminium remplace partiellement le silicium, entraînant l'introduction des cations K, Na, Ca, Ba, pour rétablir l'équilibre des charges, ce sont les feldspaths qui se forment.

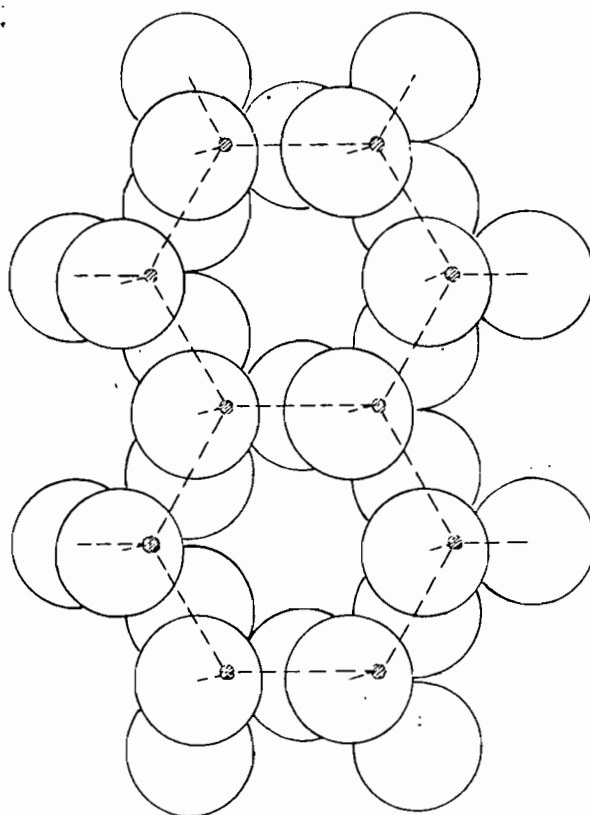
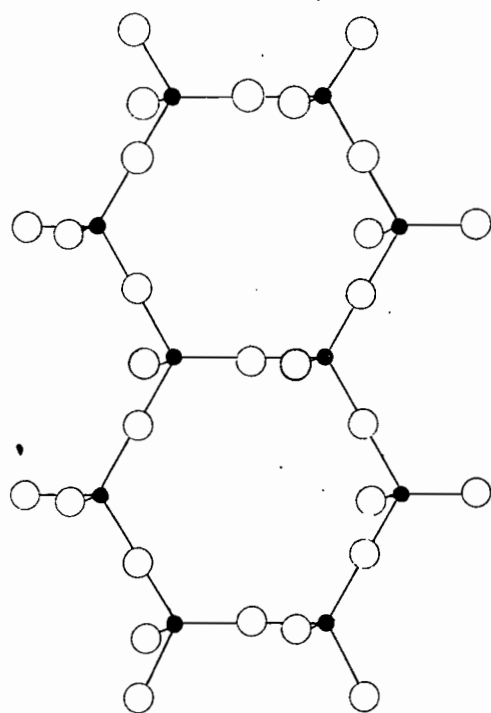
Les tectosilicates ne contiennent pas de groupes privilégiés de tétraèdres. Pour expliquer leur assemblage, il est pourtant commode de les imaginer comme s'ils se composaient d'anneaux ou de chaînes de tétraèdres. On reconnaît ainsi des anneaux de deux paires de tétraèdres pointant leurs sommets en sens opposés (Fig. 4-a en perspective, 4-b en plan). Le motif des chaînes apparaît par la superposition de ces anneaux (Fig. 4-d), cette superposition se réalise avec une certaine distorsion qui distribue en deux séries légèrement décalées les anneaux d'ordre pair et impair (Fig. 4-c en plan). La réunion de plusieurs de ces motifs donne le schéma structural du feldspath en trois dimensions (Fig. 4-d).

Il ne s'agit que d'un schéma très général. Les différents feldspaths adaptent leurs réseaux en fonction du nombre de substitutions Si-Al et de la nature des cations compensateurs. Sodium et calcium ayant presque les mêmes rayons ioniques, les feldspaths sodiques et calciques sont aisément isomorphes. Le potassium ayant un rayon ionique beaucoup plus grand ne donne que très difficilement des édifices mixtes avec le sodium. Pour expliquer la composition chimique et la structure exacte des feldspaths, il faudrait distinguer ceux formés à haute ou basse température et tenir compte du désordre possible des séries supposées isomorphes, ce qui sort largement de notre propos. Mentionnons pourtant que la distribution des Al est régulière dans les feldspaths formés à basse température, irrégulière dans ceux formés à haute température.

On distingue les feldspaths alcalins de formule générale $(\text{K}, \text{Na})(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ et les plagioclases dont la composition varie entre les deux pôles représentés par l'albite $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ et l'anorthite $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$. Les feldspaths barytiques existent, mais ils sont exceptionnels. Les feldspaths sodiques et potassiques sont très siliceux et peu alumineux, tandis que l'anorthite a un rapport silice/alumine plus faible, qui est le même que celui de la kaolinite.

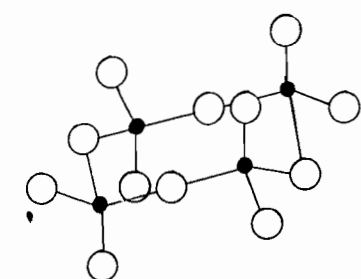


3c Chaines de tétraèdre d'un pyroxène

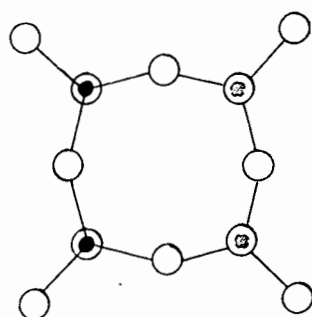
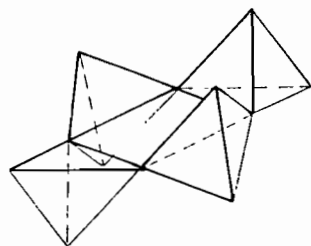


3d Chaines doubles dans une amphibole

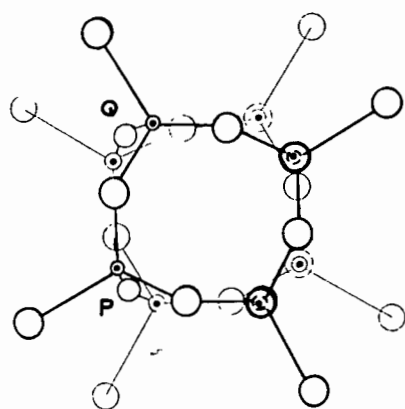
Fig 4. Schéma structural d'un tectosilicate



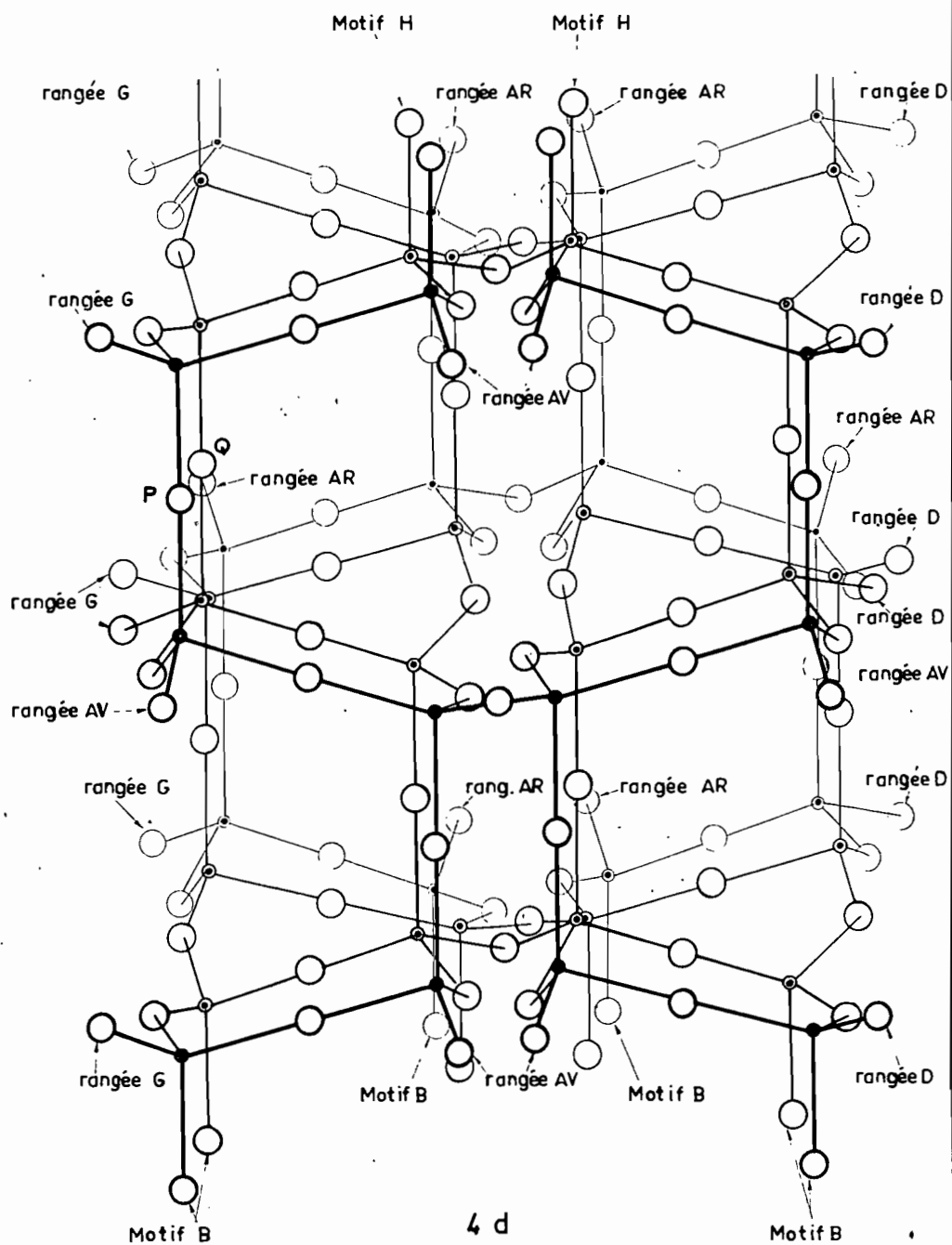
4 a



4 b



4 c



4 d

Les feldspaths sont les minéraux de loin les plus abondants des roches ignées, ils ne sont absents que des roches les plus basiques. Leur importance s'accroît encore du fait qu'ils sont la principale source de deux des minéraux majeurs des sols ferrallitiques, la kaolinite et la gibbsite.

II4.2 L'ordre d'apparition des silicates lors de la cristallisation d'un magma a été découvert par BOWEN (1928). Deux lignées de minéraux doivent être distinguées, celle des minéraux ferro-magnésiens et celle des minéraux feldspathiques.

Lorsque le magma commence son refroidissement, les premiers minéraux qui apparaissent sont les plus basiques. Dans le cas des ferro-magnésiens il s'agit de l'olivine, à tétraèdres de silice séparés, dans le cas des feldspaths c'est le moins siliceux et le plus alumineux d'entre eux, l'anorthite. Les minéraux qui apparaissent ensuite sont de plus en plus siliceux. Dans la série ferro-magnésienne on retrouve la succession des minéraux à tétraèdres unis par deux, puis en petit nombre sous forme d'anneaux, en chaînes, doubles chaînes puis en feuillets. Dans la série feldspathique, les plagioclases passent du pôle anorthite à celui de l'albite. Cristallisent ensuite les feldspaths potassiques, puis enfin le quartz.

L'ordre d'apparition des minéraux est schématisé ci-dessous. Les minéraux des séries feldspathiques et ferro-magnésiennes placés sur les mêmes lignes cristallisent approximativement en même temps.

Olivine	Anorthite
Pyroxène (diopside, enstatite)	Bytownite
Pyroxène (hypersthène, augite)	Labrador
Amphibole	Andesine
Biotite	Oligoclase
Orthose	Albite
Quartz	

Quelques règles générales président à la formation des minéraux pouvant présenter des substitutions. Pour des rayons ioniques égaux, l'ion de charge supérieure se place en priorité. Si les charges sont égales, l'ion de petit diamètre est le premier fixé. Lorsque les charges sont égales et les dimensions très voisines, le cation prioritaire est celui qui a la plus grande affinité pour l'oxygène, c'est-à-dire celui qui a le coefficient d'électronégativité le plus faible.

Les feldspaths donnent des exemples classiques de l'application de ces règles. Les premiers feldspaths à cristalliser sont les plagioclases calciques, qui utilisent des cations divalents. Les plagioclases contenant du sodium monovalent leur font suite. Les derniers feldspaths qui apparaissent sont les feldspaths potassiques : le potassium est monovalent et a un rayon ionique particulièrement grand.

Cet ordre de succession des silicates lors de la cristallisation est intéressant à considérer, car il réapparaît pratiquement inchangé lorsque l'on établira l'ordre de disparition des minéraux pendant l'altération.

I.2 L ' ACTION DE LA BIOSPHERE

Depuis les premières observations (Tome I), nombre d'auteurs ont soutenu l'identité, ou tout au moins l'analogie, des processus d'altération qui s'exercent dans les régions tropicales et tempérées. Si les mécanismes mis en oeuvre peuvent paraître ubiquistes, l'action de la biosphère sur les roches trouve cependant dans le milieu écologique des tropiques humides l'occasion d'atteindre un développement, une ampleur, inconnus ailleurs. L'abondance des eaux météoriques, la température élevée qui active la vitesse des réactions chimiques, la prolifération prodigieuse de la flore et de la microfaune, donnent à l'altération ferrallitique ses véritables dimensions. Ces considérations doivent rester présentes à l'esprit tout en analysant les mécanismes proprement dits de l'altération.

I2.I L'eau et l'hydrolyse

Le premier artisan de l'altération est l'eau. KELLER (1968) l'a exprimé de façon imagée en disant que pour les silicates, l'eau est l'ennemi public numéro I. Pour désigner l'altération conduite par l'eau, sans intervention de matières organiques, JACKSON (1967) a proposé le terme "soluviation".

I2I.I Structure et propriétés de la molécule d'eau

La différence d'électronégativité (Tableau 6) de l'hydrogène par rapport à l'oxygène est relativement faible, comparée à celle des métaux. PAULING a estimé à 39% le caractère ionique de la liaison oxygène-hydrogène.

Dans la molécule d'eau, les deux hydrogènes s'écartent l'un de l'autre suivant un angle de $104^{\circ}30'$ (Figure 5). Les charges positives étant ainsi groupées d'un même côté, l'autre face de l'atome d'oxygène acquiert un caractère négatif. Il a été montré que l'on peut assimiler la molécule d'eau à une forme tétraédrique ayant deux sommets positifs formés par les protons, et deux sommets négatifs occupés par les deux électrons non appariés.

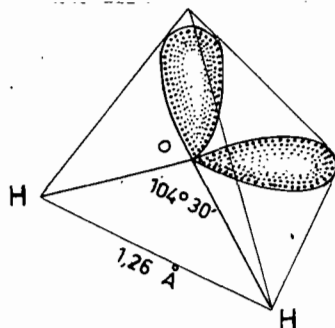


Fig 5. Représentation schématique de la molécule d'eau

La molécule d'eau est donc fortement polaire. Cela est confirmé par le point d'ébullition élevé et la forte constante diélectrique. Les diagrammes de rayons X indiquent que les molécules d'eau ne se distribuent pas parfaitement au hasard, elles sont partiellement orientées, tendant à former entre elles des ponts hydrogène.

Cette orientation des molécules et leur liaison par ponts hydrogène sont stabilisées dans la glace (Figure 6). La structure de la glace est intéressante à considérer du fait qu'elle est partiellement reproduite par les molécules à l'état liquide. C'est surtout au contact eau-cristal que l'on trouvera une analogie avec la glace.

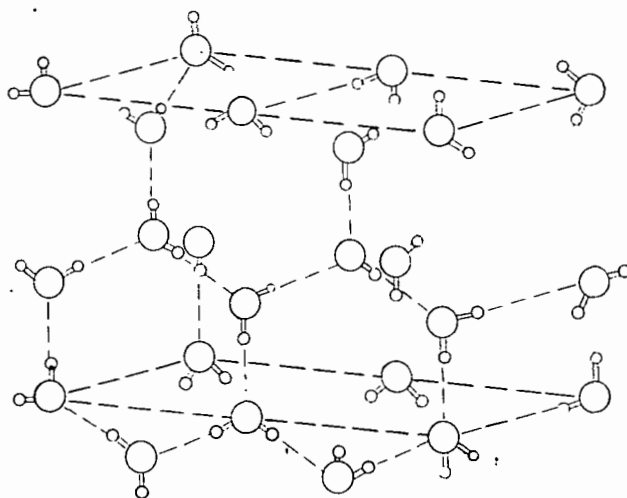


Fig 5 bis. Schéma de la structure de la glace
d'après PAULING (1960)

L'eau est un électrolyte extrêmement faible puisque son degré de dissociation est seulement de 10^{-7} (à 22°C).

121.2 Eaux de pluies et eaux telluriques

La vapeur d'eau qui gagne l'atmosphère après évaporation ou évapotranspiration est évidemment pure. Mais l'atmosphère contient des gaz qui se dissolvent, et les eaux de pluies en sont plus ou moins chargées. En équilibre avec la teneur moyenne de gaz carbonique contenu dans l'atmosphère, l'eau a un pH de 5,7. C'est effectivement une valeur de cet ordre que l'on trouve généralement aux pH des eaux de pluies (CARROLL 1962).

L'atmosphère fournit également aux eaux météoriques un peu d'ammoniac, de nitrites et de nitrates qui n'ont généralement que peu d'importance par rapport aux gaz carboniques.

Dans les régions maritimes, les embruns peuvent incorporer dans les eaux de pluies tous les constituants de l'eau de mer, sodium, calcium, magnésium ; potassium, chlore, iode, brome. La réaction des eaux pluviales devient alors alcaline. Ces apports atteignent probablement parfois beaucoup d'ampleur puisque CARROLL émet l'hypothèse d'une influence sur les argiles des sols. Les argiles micacées des sols pourraient être stabilisées par les apports de potassium et d'une façon plus générale l'apport des cations serait de taille à concurrencer les départs dus à l'altération.

Les éruptions volcaniques, les fumées industrielles, les poussières formées par l'érosion éolienne, peuvent ajouter aux précipitations d'eau les constituants les plus variés.

En s'infiltrant dans les sols, l'eau s'enrichit en gaz carbonique libéré par la vie microbienne et la décomposition de la matière organique, elle s'acidifie donc. Elle recueille également des substances organiques complexes, transporte des particules colloïdales en suspension, s'enrichit de matières minérales dissoutes dans les divers horizons pédologiques et surtout au niveau de l'altération de la roche.

En réalité, la connaissance des eaux météoriques et telluriques du domaine ferrallitique est peu avancée. Depuis les premières investigations de HARRISON, MOHR, MUNTZ et MARCANO (Tome I) bien des analyses d'eaux de pluies ont sans doute été réalisées. Pourtant il n'est pas encore possible de donner, une appréciation quantitative des apports dus aux pluies. Alors que ROUGERIE (1958) trouve en Côte d'Ivoire des pH compris entre 5 et 7, BONIFAS (1959) conclut : "il faut donc admettre le caractère légèrement alcalin des eaux de pluies en Guinée". Côte d'Ivoire et Guinée sont pourtant des pays comparables.

Un travail de synthèse sur la qualité des eaux qui alimentent les sols ferrallitiques reste à faire. Il n'a probablement pas été entrepris parce qu'il semble que la minéralisation des eaux de pluies ne peut avoir que peu d'influence sur des sols abondamment percolés et désaturés. On se contente généralement d'admettre une légère charge carbonique, correspondant à l'équilibre avec l'atmosphère, et par conséquent une légère acidité des eaux qui vont percoler les sols.

Les solutions du sol, tout au moins celles des horizons supérieurs, sont encore moins connues. Seuls les travaux de ROOSE paraissent pouvoir être cités en ce domaine (Tomes 2 et 7). Pourtant certains auteurs comme NEUZIL & KUZVART (1964) admettent que les eaux du sol sont acides en saison pluvieuse et alcaline en saison sèche. Il semble qu'il s'agisse plus d'une interprétation que d'une observation concrète, puisqu'aucune analyse n'est citée. Par contre beaucoup d'études ont été faites sur la minéralisation des eaux de nappes imprégnant les altérations et sur les eaux évacuées par le réseau hydrographique. Cela sera traité dans le Tome 7.

I2I.3. L'eau à la surface des cristaux

FREDERICKSON (1951), KULCHITSKII (1963) et tout récemment FRIPIAT & HERBILLON (1969) ont fait le point de ce que l'on peut savoir des réactions

entre l'eau et la surface des cristaux. L'étude directe des molécules en contact est difficile, une large part doit être donnée à l'interprétation.

Les molécules d'eau ayant une polarité marquée, elles ont la possibilité de s'orienter au contact de particules électriquement chargées.

La surface des cristaux est neutre si on la considère globalement, mais à l'échelle de l'atome il n'en est pas ainsi. Dans les feldspaths par exemple, chaque substitution du silicium par l'aluminium, chaque cation compensateur, créent des champs localisés. Les défauts des cristaux produisent également des irrégularités dans la répartition des charges. Enfin, même les atomes de liaisons régulières peuvent avoir une certaine polarité : c'est en particulier le cas des oxygènes des liaisons Si-O-Si.

Les molécules d'eau s'orientent en fonction de ces charges présentées par la surface des cristaux. FREDERICKSON, parmi d'autres auteurs, pense que les premières couches moléculaires d'eau acquièrent une structure analogue à celle de la glace.

KULCHITSKII cite les travaux de SHURIGINA (1958) et ROSENQUIST (1961) qui montrent qu'une partie de l'eau adsorbée sur des surfaces cristallines est fortement retenue et pourrait correspondre à des couches d'eau structurées. FRIPIAT et HERBILLON donnent d'autres exemples montrant que l'eau peut acquérir une certaine organisation. Dans des capillaires très fins l'eau devient plus visqueuse et plus dense, elle est supposée se polymériser. Les pores des argiles et d'autres minéraux pourraient reproduire ces conditions.

Un autre effet des charges des cristaux concerne la dissociation des molécules d'eau. FRIPIAT et HERBILLON rappellent que la polarisation de la molécule tend à éloigner le proton et favorise la dissociation. La dissociation de l'eau au contact d'un matériau solide semble être effectivement largement supérieure à la normale. FRIPIAT et HERBILLON admettent pour la couche monomoléculaire au contact du solide une dissociation telle que le rapport H^+/H_2O soit de 1%. Cet accroissement de la dissociation se produirait aussi bien au contact d'un silicagel qui n'a pas de cation de compensation de charge qu'au contact d'un édifice cristallin plus complexe dans lequel les charges sont moins régulièrement distribuées.

Il faut donc reconnaître une réactivité particulièrement grande de l'eau au contact du cristal. Les ions H^+ ou H_3O^+ s'échangent avec les alcalins et alcalino-terreux, les liaisons Si-O-Si et Si-O-Al se rompent et les radicaux silanols Si-OH apparaissent. L'eau est un solvant qui accepte les ions solubles et compense leur départ des silicates, ou des résidus de ces silicates, par la fourniture d'ions positifs H^+ ou H_3O^+ ou négatifs OH^- . Ainsi procède l'hydrolyse.

121.4 Les ions en solution

Le problème de la coordination des ions ne se pose pas uniquement dans le milieu cristallin, il se présente sous de nouvelles formes dans le milieu aqueux. Les molécules d'eau sont polaires, elles ont déjà tendance à s'orienter entre elles. L'introduction d'ions exerçant sur ces molécules polaires un champ électrique peut conduire à des édifices de stabilité élevée.

MILLOT (1962, 1964) a beaucoup insisté sur les différences de comportement des cations solubles. La plupart des cations basiques, en particulier Na, Ca, Mg, ont un potentiel ionique suffisant pour attirer les molécules d'eau et se constituer une enveloppe d'hydratation. Le diamètre des particules hydratées est suffisamment élevé pour que l'eau soit assimilée à un milieu continu par rapport à elles. Ces particules obéissent à la loi de STOKES qui exprime la résistance opposée par un liquide d'une certaine viscosité au déplacement d'un corps sphérique (*). Au contraire, K, Rb, Cs ne sont pas soumis à cette loi et sont dits "antistokes". En effet, leur potentiel ionique est trop faible pour leur procurer une enveloppe d'hydratation, ils conservent donc en solution leur rayon propre qui est du même ordre de grandeur que celui de la molécule d'eau. Pour eux, l'eau n'apparaît plus comme un milieu continu.

Des méthodes expérimentales permettent de donner une mesure des rayons des cations hydratés et des cations "antistokes". MILLOT (1964) en citant les déterminations faites par SUTRA (1946) et WELBY (1958) souligne les différences dans les chiffres obtenus, mais aussi le fait qu'ils conservent des ordres de grandeur comparables et départagent bien les "antistokes" des autres. Ces résultats sont bien conformes à ce que l'on pouvait attendre après examen des potentiels ioniques, les trois cations "antistokes" étant ceux des potentiels ioniques les plus faibles.

C'est encore à MILLOT que l'on empruntera la conclusion à tirer de cette séparation des alcalins et alcalino-terreux en deux groupes. Après leur mise en solution par l'altération, K, Rb, et Cs sont facilement fixés par les sols et les sédiments. Lorsqu'ils occupent des positions interfoliaires dans des phyllites micacées, ils assurent la fermeture des feuillets. Par contre les autres cations Na, Ca, Mg, sont moins facilement fixés, ils aboutissent aux océans tout au moins en grande partie. Lorsqu'ils occupent dans les phyllites des positions interfoliaires, ils conservent leur pouvoir d'hydratation et provoquent le gonflement des feuillets.

Les cations amphotériques principaux, fer et aluminium, ont été étudiés par SEGALEN (1964, 1965, 1971). Le cation Al^{3+} a un fort pouvoir de polarisation, il ne se maintient sous cette forme que dans un milieu acide et avec une large enveloppe d'hydratation si l'on en juge par le rayon qu'il occupe en solution (d'après MILLOT). Il existe aussi en milieu acide des complexes polynucléaires solubles, dans lesquels l'aluminium a la coordinence 6. Ils s'écrivent

$Al_4(OH)_8^{4+}$, $Al_6(OH)_{15}^{3+}$, $Al_7(OH)_{16}^{5+}$. Dans le domaine alcalin par contre, l'aluminium prend la coordinence 4, l'ion aluminate a pour formule $Al(OH)_4^-$.

(*) La loi de STOKES est appliquée dans les analyses granulométriques par sédimentation dans l'eau.

Le fer a un pouvoir polarisant moins fort que l'aluminium qui exerce une forte attraction sur les hydroxyles et cristallise très facilement sous forme d'hydrates (GASTUCHE & coll. 1964). S'il forme aussi des hydrates, le fer cristallise aussi souvent dans les sols sous forme d'oxyde, ce qui est exceptionnellement le cas de l'aluminium. Les ions ferriques Fe^{3+} et ferreux Fe^{2+} n'existent en solution que dans les conditions de pH qui seront vues plus loin, ils sont largement hydratés.

Les formes prises par la silice en solution ont été très longues à découvrir. La silice solubilisée se trouve sous la forme d'acide silicique de formule $Si(OH)_4$. Le silicium y est donc tétra-coordonné. Entre cette forme monomère et les "sols" colloïdaux, il existe aussi une forme dimère et des composés encore plus polymérisés. La coordination reste 4 dans les polymères, le rapport OH/Si s'abaisse en raison du degré de polymérisation et par conséquent en raison du nombre de liaisons siloxanes Si-O-Si. Suivant ILER (1955) la silice se polymérise plus ou moins facilement suivant le pH, elle est maximum pour les pH voisins de 5. Il est possible aussi, suivant WEYL (1951) ALEXANDER & al. (1954) et ILER, que la silice accepte la coordinence 6 avec des OH alors que la coordinence 4 resterait obligatoire avec les O^{2-} . En milieu basique, les ions silicates pourraient être hexacoordonnés et leur formule s'écrirait $Si(OH)_6^{2-}$. Si elle n'est pas réellement prouvée avec les ions OH^- , il est sûr par contre que la coordinence 6 est réalisée avec les ions fluor.

A propos d'un essai de synthèse d'argiles, SIFFERT & SANYAL (1968) montrent comment se pose le problème des réactions de certains ions en solution. Les auteurs ont constaté que le chrome ne réagit pas avec la silice, il n'est même pas possible de préparer de gels mixtes. Pourtant chrome et aluminium ont la même charge, presque le même rayon ionique, il semblerait logique que leurs comportements soient analogues. Les possibilités de réaction doivent être envisagées de la façon suivante.

En solution, l'ion chrome est hydraté sous forme hexacoordonnée, sa formule peut s'écrire $Cr(H_2O)_6^{3+}$. Pour qu'il réagisse avec une autre particule, il faut que s'opère un échange de "ligands" (*) entourant l'atome central. Cet échange doit se faire par le passage à une configuration transitoire qui peut être soit pentacoordonnée si un H_2O quitte l'ion hydraté avant la réaction, soit heptacoordonnée si au contraire l'acquisition du réactant se fait avant le départ d'un H_2O . Les calculs sur la configuration électronique montrent que la figure octaédrique du chrome hydraté est trop stable pour permettre l'établissement d'une configuration transitoire différente.

Ceci n'est qu'un exemple des interprétations que peut apporter l'étude des échanges de ligands. Les réactions chimiques sont généralement suivies par leurs effets: il est facile de vérifier le maintien d'un élément en solution ou d'identifier un précipité. Il est plus difficile de déterminer la forme prise par un élément dans l'eau et d'expliquer son comportement. La silice nous servira à nouveau d'exemple. Par analogie avec les silicates solides, il a longtemps été admis que la silice soluble soit sous la forme d'acide silicique de formule H_2SiO_3 , avant que ne soit adoptée la formule $Si(OH)_4$. Actuellement encore, les degrés de polymérisation et même la coordination du silicium en solution restent des problèmes à l'étude.

(*) On appelle "ligand" tout ion mono ou poly-atomique, ou toute molécule polaire comme H_2O , lié à un ion métallique ayant des électrons dans les orbitales d (à partir du n^o atomique 21). Les ligands composent des polyèdres, tétraèdre, octaèdre ... La "théorie du champ des ligands", basée sur le calcul des niveaux d'énergie des électrons, est due à DUNITZ & ORCEL (1957).

Il subsiste beaucoup d'incertitudes sur l'état réel des ions en solution, et sur les mécanismes de leurs réactions. Il est probable aussi que beaucoup de connaissances physico-chimiques déjà acquises sont encore à transposer pour faire apparaître leur signification géochimique.

I2I.5 La solubilité de la silice

Elle a fait l'objet de nombreux travaux qui ont été largement commentés dans les ouvrages récents consacrés à la géochimie de surface.

Les premières mesures de solubilité de la silice ont été réalisées sur les eaux de sources thermales, à température assez élevée. C'est CORRENS (1941) qui a commencé les déterminations sur la solubilité vraie de la silice à température ordinaire et suivant les variations de pH. Les résultats qu'il a obtenus sont de valeurs irrégulières, certains de ses chiffres correspondant à ceux actuellement admis, et d'autres s'en écartant largement.

Nos connaissances actuelles sur la solubilité de la silice sont dues aux travaux de ALEXANDER, HESTON & ILLER (1954) qui ont démontré que la silice en solution est sous forme monomoléculaire, mis au point une méthode de dosage au molybdate d'ammonium, et déterminé la solubilité de la silice amorphe. Leurs travaux ont été confirmés et précisés principalement par OKAMOTO & al. (1957), KRAUSKOPF (1956, 1959), WEY & SIFFERT (1961).

La silice amorphe est beaucoup plus soluble que les formes cristallines. Pour déterminer cette solubilité, la méthode classique consiste à mettre en contact eau et silice amorphe jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. Il est possible aussi d'opérer avec des solutions sursaturées; en faisant refroidir une solution saturée à chaud, par évaporation d'une solution saturée, ou en acidifiant une solution de silice dissoute à pH très alcalin. Ces deux séries de méthode donnent des courbes asymptotiques (Figure 6) qui montrent que l'équilibre est pratiquement atteint.

Les résultats obtenus varient légèrement suivant les modes opératoires, et le véritable équilibre est difficile à atteindre. Aussi ce n'est pas une valeur absolue qui peut être fixée pour la solubilité de la silice, mais une gamme de valeurs.

La solubilité de la silice est pratiquement constante des pH les plus acides jusqu'aux environs de pH 9. Cette solubilité pour la silice amorphe est de l'ordre de 110 à 140 ppm à la température de 22°C. Aux pH très alcalins, la solubilité croît très fortement (Figure 7), vers pH 11 ALEXANDER & al. ont obtenu près de 5.000 ppm.

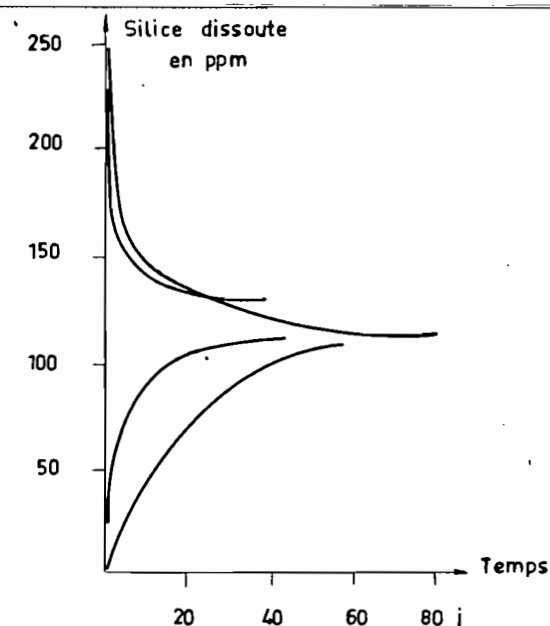


Fig 6. Solubilité de la silice amorphe suivant KRAUSKOPF (1956)

- 1, 2 Courbes obtenues à partir de solutions sursaturées
- 3, 4 Courbes de dissolution classique

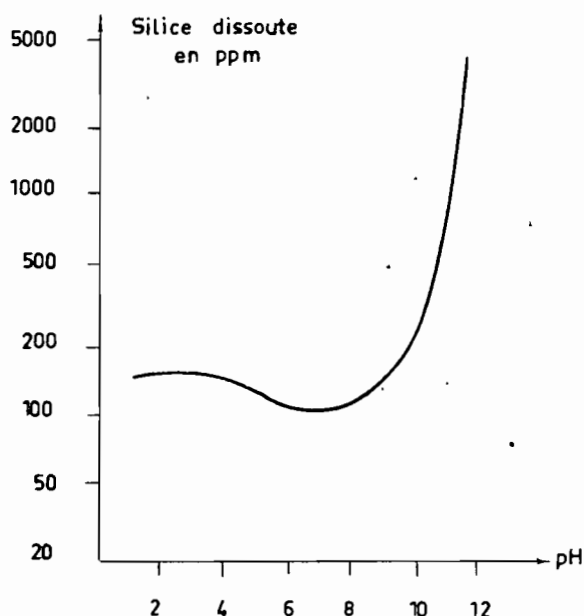


Fig 7. Solubilité de la silice amorphe en fonction du pH suivant KRAUSKOPF (1959)

D'après les résultats expérimentaux de ALEXANDER & al., OKAMOTO & al., KRAUSKOPF

Il existe une relation presque linéaire entre la température et la solubilité (ALEXANDER & al., ILLER 1955) aussi bien pour la silice amorphe que pour le quartz. McKEAGUE & CLINE (1963) confirment ce fait et accordent une augmentation de 0,2 à 0,3 ppm par degré centigrade. Des résultats analogues sont donnés par OKAMOTO & al. Pour la silice amorphe, KRAUSKOPF indique une solubilité de 50 à 80 ppm en - dessous de 5°C, et 360 à 420 ppm au-dessus de 95°C. La relation linéaire est probablement réelle, mais les résultats expérimentaux fournissent toujours des chiffres assez dispersés.

Dans les conditions de pH et de température qui règnent dans les sols et les altérations ferrallitiques, il faut donc compter sur une solubilité de 110 à 140 ppm pour la silice amorphe mais qui est très longue à s'établir. Dans les conditions expérimentales en effet, il faut une vingtaine de jours de contact pour approcher les chiffres cités, et le véritable équilibre ne s'obtient qu'après un ou plusieurs mois.

Des valeurs sûres sont encore plus difficiles à déterminer pour le quartz. Certains auteurs comme ILER (1955) et ACQUAYE & TINSLEY (1965) considèrent comme presque négligeable sa solubilité aux températures ordinaires. Pourtant il possède une solubilité réelle, qui ne s'établit que très lentement et qui porte sur des quantités très faibles difficiles à doser. Plusieurs années peuvent être nécessaires pour atteindre le véritable équilibre ce qui a conduit certains expérimentateurs à opérer à température élevée et à faire des extrapolations pour les températures ordinaires.

Les états de surface des grains de quartz introduisent des difficultés supplémentaires. En effet le broyage du quartz lors de la préparation des échantillons laisse une pellicule pratiquement amorphe, suivant certains auteurs ou tout au moins à structure fortement perturbée comme l'indiquent après étude en diffraction électronique HOLT & KING (1955), et LIER (1960). Quelque soit l'état réel de cette pellicule, son existence est certaine, son épaisseur est estimée à 300 Å par LIER. Il est probable qu'elle est à l'origine des valeurs les plus fortes (jusqu'à 30 ppm) trouvées pour la solubilité du quartz. Pour des dimensions extrêmement fines, ILER (1955) indique une solubilité qui rejoint pratiquement celle de la silice amorphe : sans doute y a-t-il eu là aussi un effet du broyage. On parvient généralement à éliminer cet effet parasite en faisant suivre le broyage d'un traitement à la soude ou à l'acide fluorhydrique qui élimine la pellicule perturbée.

Il se produit aussi des phénomènes d'adsorption de silice en solution même très diluée sur les cristaux de quartz. Ceci a été vérifié expérimentalement au moyen de l'isotope radioactif Si^{31} par HOLT & KING (1955). Adsorption et désorption peuvent contrôler le bilan de la silice solubilisable d'échantillons de quartz et plus encore d'échantillons de sols, ainsi que le soulignent MCKEAGUE & CLINE (1963).

En conclusion des expérimentations faites avec les précautions nécessaires, il faut retenir pour le quartz une solubilité inférieure au dixième de celle de la silice amorphe. A la température ordinaire et pour des pH non alcalins, on peut admettre suivant les indications de ILER (1955), LIER & al. (1960), WEY & SIFFERT (1961), DAVIS (1964), BECKWITH & REEVE (1969), KITTRICK (1969), des valeurs comprises entre 6 et 12 ppm. SIEVER (1957) a estimé la solubilité du quartz par calcul thermodynamique. Ses chiffres varient de 7 à 14 ppm suivant les paramètres adoptés au départ, ils sont donc en bonne concordance avec les précédents. Il faut toutefois mentionner que certains auteurs n'admettent que les plus basses de ces valeurs, 6 ou 7 ppm.

MILLOT (1964) a souligné qu'une solution non saturée par rapport à la silice amorphe peut être largement sursaturée par rapport au quartz. On peut ajouter, ce qui sera vu plus en détail au Tome 7, que la plupart des eaux telluriques sont à l'équilibre ou sursaturées par rapport au quartz. La concentration moyenne en silice des eaux des rivières du globe entier serait de 13 ppm (LIVINGSTONE 1963, cité par DAVIS 1964). Cette teneur est souvent dépassée largement dans les eaux imprégnant les altérations ferrallitiques.

La solubilité de la silice peut être modifiée par la présence de certains éléments. Les ions Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , Ca^{++} , K^+ sont sans influence, ce qui fait que la silice conserve sa solubilité dans l'eau de mer ainsi que l'a démontré expérimentalement KRAUSKOPF (1956). Par contre magnésium, fer et surtout aluminium réduisent considérablement la possibilité de solubilisation de la silice.

L'influence des ions Al^{3+} en solution a été étudiée principalement par ILLER (1955), OKAMOTO & al. (1957), KRAUSKOPF (1956, 1959), WEY & SIFFERT (1961). Des traces d'ions aluminium suffisent à faire coaguler la silice colloïdale. Il en faut davantage pour précipiter la silice monomoléculaire. Des résultats analogues sont produits par l'ion Mg^{2+} . Cette facilité de co-précipitation de la silice avec l'aluminium et le magnésium est à l'origine des gels mixtes et bien entendu des argiles alumineuses et magnésiennes. La question sera étudiée plus loin.

Pour éliminer la silice des eaux, les procédés industriels utilisent couramment l'adsorption sur des hydroxydes de fer et d'alumine fraîchement précipités. McKEAGUE & CLINE (1963) ont établi pour les substances capables d'adsorber la silice quatre catégories. La première catégorie comprend les précipités amorphes $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, l'alumine calcinée. Dans leurs conditions expérimentales, ces auteurs ont réussi à faire descendre par adsorption avec ces composés le taux de silice en solution à 1 ppm environ. La deuxième catégorie, à pouvoir adsorbant plus faible, réunit l'épidocrocite, gibbsite, limonite, hématite et goéthite. Viennent ensuite la gibbsite préparée expérimentalement, certains feldspaths. Dans la quatrième catégorie, à faible pouvoir adsorbant, sont placés quartz, calcite, dolomite. CLINE (1963) a également montré qu'un peu de silice amorphe est généralement associée dans les sols aux "coatings" ferrugineux. L'extraction du fer dit "libre" solubilisé également des quantités notables de silice. On peut enfin souligner que SEGALIN (1968) extrait simultanément Si, Fe, Al des matières amorphes des sols.

I2I.6 La solubilité du fer et de l'aluminium

Tout ce qui se rapporte au fer et à l'alumine ne sera traité ici que très rapidement : les ouvrages récents de SEGALIN (1964, 1965, 1971) présentent des mises au point très complètes sur ces deux éléments.

Il semble d'ailleurs que, en ce qui concerne leur solubilité, fer et alumine aient un comportement moins complexe que la silice.

Le fer oxydé trivalent n'est soluble qu'à des pH très acides inférieurs à 3, qui ne se rencontrent pas dans la pédogénèse ferrallitique. Par contre le fer réduit divalent est soluble à partir de pH très peu acides (Figures 8 et 9). Les conditions d'acidité des sols permettent donc le déplacement du fer pourvu que le milieu soit réducteur.

L'aluminium est soluble sous deux formes (Figure 10), en milieu acide, à pH inférieur à 4 sous forme d'ion Al^{3+} , et à pH supérieur à 10 sous forme d'ion aluminat $Al(OH)_4^-$. Entre les pH 4 et 10, l'aluminium est insoluble, c'est la zone de précipitation des hydroxydes. Dans la gamme des pH habituels des sols, l'aluminium est donc insolubilisé. Pourtant nombre d'observations montreront des déplacements de l'aluminium dans le milieu naturel sous ces conditions. La question sera examinée plus loin.

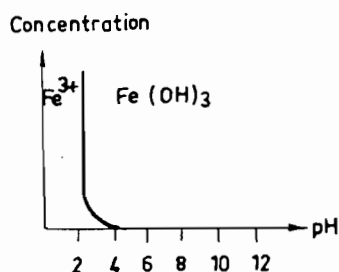


Fig 8. Solubilité du fer trivalent
d'après SEGALÉN (1964)

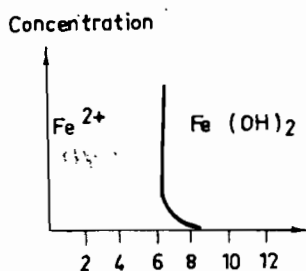


Fig 9. Solubilité du fer divalent
d'après SEGALÉN (1964)

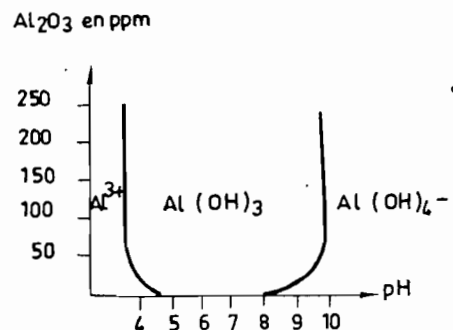


Fig 10. Solubilité de l'aluminium
d'après SEGALÉN (1965)

121.7 Les mobilités différentielles

Dans les perspectives de la géochimie de surface, la mobilité des différents éléments apparaît comme la résultante de nombreux paramètres. La solubilité définie pour des solutions pures n'est pas seule à considérer, elle est d'ailleurs très rarement atteinte dans les eaux telluriques du domaine ferrallitique. La mobilité d'un élément dépend en premier lieu de la facilité de sa libération des minéraux primaires. Elle est aussi conditionnée par les réactions possibles en solution, l'adsorption sur les corps solides, les néoformations argileuses.

Les mobilités des éléments s'étudient par les méthodes des bilans géochimiques, et particulièrement par l'analyse des eaux d'altération. Cela fait l'objet du Tome 7, mais nous conclurons l'analyse de l'hydrolyse des minéraux des roches par une rapide anticipation sur ce sujet.

SMYTH (1913) puis POLYNOV (1937) ont appliqué les premiers la méthode qui consiste à confronter la composition des roches et la minéralisation des eaux drainées par les réseaux hydrographiques. Les données qu'ils ont traitées proviennent de tous les continents, et par conséquent de toutes les zones climatiques. Ce sont donc des ordres de mobilité moyens qu'ils ont obtenus. SMYTH a considéré des bassins drainant aussi bien des roches sédimentaires que des roches cristallines, tandis que POLYNOV n'a retenu que les bassins établis sur des roches ignées auxquelles il a attribué la composition indiquée par CLARKE (op. cité).

Pour les 7 éléments majeurs de l'écorce terrestre, SMYTH et POLYNOV ont établi la même échelle de mobilité qui est, par ordre décroissant, Ca - Na - Mg - K - Al - Fe. Le calcium est placé le premier, mais il donne des résultats proches de ceux du sodium. Cette échelle de mobilité est en très bon accord avec ce que l'on peut déduire des critères géochimiques examinés dans les pages précédentes.

Après SMYTH et POLYNOV, beaucoup d'auteurs ont appliqué une méthode comparable, mais à des domaines restreints et non plus à l'échelle mondiale. Leurs résultats sont le reflet de conditions locales, et de ce fait ils apparaissent légèrement variables. Quelques uns seulement seront cités ici.

Pour trois types de roches altérées des USA, GOLDICH (1938) trouve, par la méthode iso-alumine, trois ordres de mobilité différents qui sont par ordre décroissant :

Na - Ca - Mg - K - Si - gain de Fe
Ca - Mg - K - Na - Si - gain de Fe
Ca - Na - Mg - Fe - Si - gain de K

Par la méthode de minéralisation des eaux de plusieurs bassins établis sur roches cristallines différentes, toujours aux USA, ANDERSON & HAWKES (1958) trouvent le magnésium comme élément le plus mobile. La séquence de mobilité s'écrit Mg - Ca - Na - K - Si - Al, Fe. Pour l'altération de roches cristallines en France, COLLIER (1951), ROCHE & al. (1966), ISNARD & ROCHE (1966) trouvent aussi des ordres de mobilité assez variables. En Côte d'Ivoire, LENEUF (1959) établit la séquence Mg - Na - Ca - K, Si.

TARDY (1966, 1969) a très bien montré que l'ordre de mobilité ne peut pas rester identique d'une station à l'autre. Il est modifié par la composition des matériaux de départ, le pédoclimat, le drainage. Plutôt que d'admettre un ordre strict, nous ne considérerons pour l'instant que trois catégories : Na et Ca sont les plus mobiles, Si, Mg, K donnent des résultats très variables du fait qu'ils peuvent être éliminés ou composer de nouveaux minéraux; Al et Fe sont les éléments les plus stables bien qu'ils connaissent parfois eux aussi une certaine mobilité. Tout ceci sera revu en détail au Tome 7.

I2.2 Actions biologiques directes et rôle de la matière organique

La "cheluviation" désigne, suivant JACKSON (1967), les altérations et les mobilisations d'éléments minéraux réalisées par les matières organiques grâce à leur pouvoir complexant ou chélatant. Si l'action de l'eau est facilement reconnue, il est plus malaisé d'apprécier l'importance réelle de la cheluviation dans la nature. Certains auteurs lui attribuent un rôle majeur, comparable à celui de la soluviation. C'est le cas de POLYNOV (1945) et avec lui de beaucoup de chercheurs d'URSS qui interprètent le plus souvent l'altération comme l'association complexe de mécanismes physiques, chimiques, biologiques et organiques.

I22.1. Les actions microbiennes

Une théorie très ancienne, née justement de la nécessité d'expliquer les altérations ferrallitiques, attribuait aux microorganismes un rôle primordial dans la destruction des silicates. En réalité elle ne reposait sur aucune observation in-vivo : il ne s'agissait que d'une théorie assez gratuite, faiblement étayée par de rares expérimentations (Tome I).

Des travaux modernes ont réabordé le problème par la voie expérimentale. ARISTOVSKAYA & KUTUZOVA (1968) ont montré que les acides et alcalis libérés par le métabolisme microbien attaquent les alumino-silicates en libérant notamment de la silice. WAGNER & SCHWARTZ (1967) ont réalisé des cultures microbiennes sur des minéraux et des roches placés dans des percolateurs assurant une circulation d'eau. Par comparaison avec les tests effectués en milieu stérile, il apparaît que l'action microbienne multiplie la libération de silice par 2 ou 4, et celle des alcalins par 6 ou 8. ALEKSANDROV & ZAK (1950, cités par JACKS 1953) ont isolé un bacille capable de décomposer des alumino-silicates en libérant ainsi du potassium assimilable par les végétaux.

Les quelques publications qui viennent d'être citées sont données en exemple. Il en existe probablement bien d'autres. Le problème reste posé de savoir si leurs résultats peuvent être transposés à ce qui se passe dans la nature, et en particulier dans les altérations ferrallitiques. Des populations microbiennes n'ont encore jamais été identifiées dans les altérations ferrallitiques profondes, et ces altérations sont facilement reproduites artificiellement en milieu stérile.

Il semble donc pour l'instant que les actions microbiennes directes aient peu de place dans l'altération ferrallitique, en dehors tout au moins des cas où l'altération des roches s'opère dans des horizons superficiels de forte activité biologique. Les microorganismes ont par contre un rôle indirect dans la mesure où ils participent à l'élaboration des matières organiques des sols.

I22.2. Les végétaux

Les racines de tous les végétaux ont pour rôle essentiel d'extraire des solutions du sol l'eau et les éléments minéraux. KELLER & FREDERICKSON (1952) ont souligné les exceptionnelles capacités d'échange d'ions des racines. Toujours entourées d'un nuage d'ions H^+ , les racines effectuent leurs échanges avec les ions en solution mais aussi avec ceux inclus dans certains minéraux. En extrayant certains éléments du sol, les végétaux déplacent les équilibres chimiques. Ils peuvent de plus avoir une action directe dans l'altération. Tout ceci appartient à la pédologie générale et ne sera pas détaillé davantage ici.

Lors de l'altération débutant sur roches nues, les végétaux inférieurs comme les mousses, algues, lichens, peuvent avoir une action prépondérante. JACKS (1953) cite à ce sujet de nombreux travaux effectués en URSS montrant l'attaque de roches cristallines par de tels peuplements végétaux qui détruisent les silicates primaires, absorbent les éléments nutritifs et déterminent plus ou moins directement les néoformations argileuses. Des associations végétales particulières colonisent les rochers découverts des régions tropicales humides (ADJANOOUN 1964), elles ont peut-être également une action directe sur les roches.

Les végétaux procèdent à une séparation entre les éléments qui restent dans le sol et ceux qui sont absorbés. Ces derniers peuvent, à l'intérieur même des végétaux, former de nouveaux minéraux, ou des ébauches de minéraux, qui seront ensuite restitués au sol. C'est encore à des auteurs soviétiques cités par JACKS (1953) que l'on doit les recherches les plus avancées en ce domaine.

AIDINYAN (1949) a trouvé à la partie minérale des cendres de lichens un rapport silice/sesquioxydes analogue à celui du sol, et conclut à l'origine biologique des colloïdes minéraux. Ce sont des observations analogues que rapporte GLAZOVSKAYA (1950). Algues et diatomées synthétiseraient de la beidelite, montmorillonite et des gels siliceux ; YARILOVA (1950), PARFENOVA (1950) étudiant également des sols au début de leur évolution, admettent l'origine biologique d'une partie tout au moins des colloïdes argileux. Après avoir analysé la composition herbacée de steppes, KOVDA (1956) écrit : "dans ces conditions se produit la synthèse non seulement de simples composés du type des sels facilement ou peu solubles, mais aussi d'oxydes biogènes de manganèse, de fer, de silice et de produits de leur action réciproque sous forme de minéraux amorphes et de minéraux argileux cristallins secondaires." En conclusion de considérations sur la géochimie des sols, POLYNOV (1945) accorde une très large importance aux organismes vivants et estime en particulier que ce sont leurs activités de synthèse qui assurent le maintien de certaines espèces minérales des sols, en équilibrant leur destruction par altération. KONONOVA (1966) a également insisté sur le rôle des végétaux dans l'altération, en s'appuyant sur de nombreux travaux réalisés en URSS.

Pour les régions tropicales humides, ERHART (1966) retient un schéma analogue. Les végétaux vivant sur des sols pauvres en bases contiennent souvent beaucoup de silice et d'alumine, leurs tissus comportent des corps figurés silico-alumineux qui sont des "pré-kaolinites". Certains sols des tropiques humides contiennent de grandes quantités de phytolithes siliceuses (RIQUIER 1960) ou des tests de diatomées siliceuses qui, suivant SIEFFERMANN (1969) pourraient jouer le rôle d'une véritable "banque" de silice. Bien que les observations de ces deux derniers auteurs ne soient pas faites sur des sols typiquement ferrallitiques, elles méritent d'être retenues.

En conclusion, il existe un certain nombre d'indices qui laissent supposer un rôle des végétaux dans la formation des argiles du domaine ferrallitique. Les observations précises font encore défaut pour estimer ce rôle à sa juste mesure: il est probable pourtant qu'il apparaîtra comme relativement secondaire par rapport à la puissance de la soluviation, ou qu'il n'apparaîtra comme majeur que pour les horizons superficiels ou pour certains sols particuliers.

122.3. Matière organique, complexation, chélation

Les relations de la matière organique et des éléments minéraux font partie des données essentielles de la physico-chimie des sols exposées dans tous les traités de pédologie. Elles ne peuvent être rappelées ici que brièvement, sous l'aspect de la mobilisation par la matière organique d'éléments à faible solubilité.

La matière organique des sols compose, avec le fer et l'aluminium principalement, des complexes ou chélates mobiles. HENIN (1956) et SEGALIN (1964) ont rappelé les premières mises en évidence par DEMOLON et BASTISSE de ces composés dans les eaux de drainage, et les expériences de BETREMIEUX réalisant le déplacement du fer dans des colonnes de terre par fermentation de matières organiques.

Les complexes humus-fer et humus-alumine ont été étudiés par de nombreux auteurs parmi lesquels nous mentionnerons ALEXandrova (1954, 1960), DUCHAUFOUR (1964), SCHALSCHA (1967), GREENLAND (1965). La méthode expérimentale a permis à KONONOVA & al. (1964) de montrer que acides fulviques et humiques décomposent les minéraux contenant fer et alumine, et en particulier les feldspaths et la kaolinite. Des résultats analogues sont obtenus par PONOMAREVA & RAGIM-ZADE (1969) avec des acides humiques et fulviques extraits de podzol et chernozem agissant sur des feldspaths variés, muscovite, biotite, montmorillonite, vermiculite, kaolinite. Les essais de macération et de fermentation de matières végétales et leur action sur les sols ont fait l'objet de beaucoup de travaux résumés par BLOOMFIELD (1955). Plus récemment VISSER & al. (1965) ont montré l'altération d'argiles montmorillonitiques après incubation avec des débris végétaux.

Les travaux de laboratoire ont donc vérifié la possibilité de complexation ou de chélation de l'aluminium et du fer, et dans une certaine mesure la possibilité d'altération de silicates complexes, par les matières organiques des sols. Ces résultats sont souvent transposés dans l'explication donnée à la ferrallitisation. Ainsi TAN (1966) admet dans les latosols une migration de l'aluminium lié aux acides fulviques alors que le fer se complexerait préférentiellement avec les acides humiques. DELVIGNE (1965) pense aussi à une chélation de la gibbsite de sols ferrallitiques. Des interprétations analogues sont données par GERASIMOV & ROMASHKEVIC (1964) dans l'interprétation de la partie supérieure des latérites. Les observations de terrain montrent d'incontestables et très importants transports de fer dans les paysages ferrallitiques. La faible solubilité du fer dans les milieux oxydés conduit à supposer l'intervention de matières organiques. De nombreux auteurs admettent cette hypothèse, parmi eux nous citerons D'HOORE (1964), MAIGNIEN (1958), SEGALIN (1965).

Bien que les andosols ne soient pas considérés comme ferrallitiques, il est intéressant de souligner qu'ils associent de fortes quantités de matière organique à des colloïdes minéraux non cristallins. SIEFFERMANN (1969) pense que les acides fulviques empêchent la cristallisation des gels silico-alumineux, et que les andosols sont caractérisés par des complexes allophano-fulviques. L'altération ferrallitique, qui donne essentiellement des argiles cristallines, devrait au contraire ses caractères à l'absence de grandes quantités de matières organiques.

I.3. LES GRANDES EVOLUTIONS GEOCHIMIQUES

Les altérations que l'on rencontre dans la nature se présentent à l'observateur comme une image prise au cours d'une évolution et artificiellement fixée. Elles ne sont en fait que rarement, sinon jamais, vraiment stabilisées. L'altération d'une roche ou d'un sol ne se déroule pas suivant un mécanisme uniforme. Des minéraux s'hydrolysent et disparaissent, tandis que d'autres se transforment ou restent intacts, et que d'autres naissent. Deux matériaux, globalement différents, peuvent accuser le même comportement vis-à-vis de minéraux particuliers. Fugaces ou transitoires dans tel habitus, des argiles apparaîtront stables ailleurs. Certains milieux d'altération dissocient des éléments qui au contraire se combinent dans d'autres conditions de surface, ou dans les couches plus profondes de la lithosphère. Les réactions d'altération sont réversibles, le "cycle of weathering" esquissé par POLYNOV est une réalité.

Tout ceci incite à ne pas envisager l'altération ferrallitique de façon entièrement séparée, mais à la situer ne serait-ce que rapidement parmi les grandes évolutions géochimiques et à essayer de préciser leurs principaux mécanismes.

I3.1 Altération, diagenèse, métamorphisme

L'altération s'exerce sur l'écorce terrestre qui, rappelons-le, a une composition moyenne telle que son rapport moléculaire silice/alumine soit de l'ordre de 7. Ceci est considérablement plus élevé que ce que l'on trouve dans les sols dont les phyllites sont en grande majorité alumineuses, et qui contiennent parfois de l'alumine libre. Il est apparu depuis longtemps (Tome I) que silice et alumine sont les éléments cardinaux des altérations. La définition des grands types d'altération repose sur les rapports de ces deux éléments.

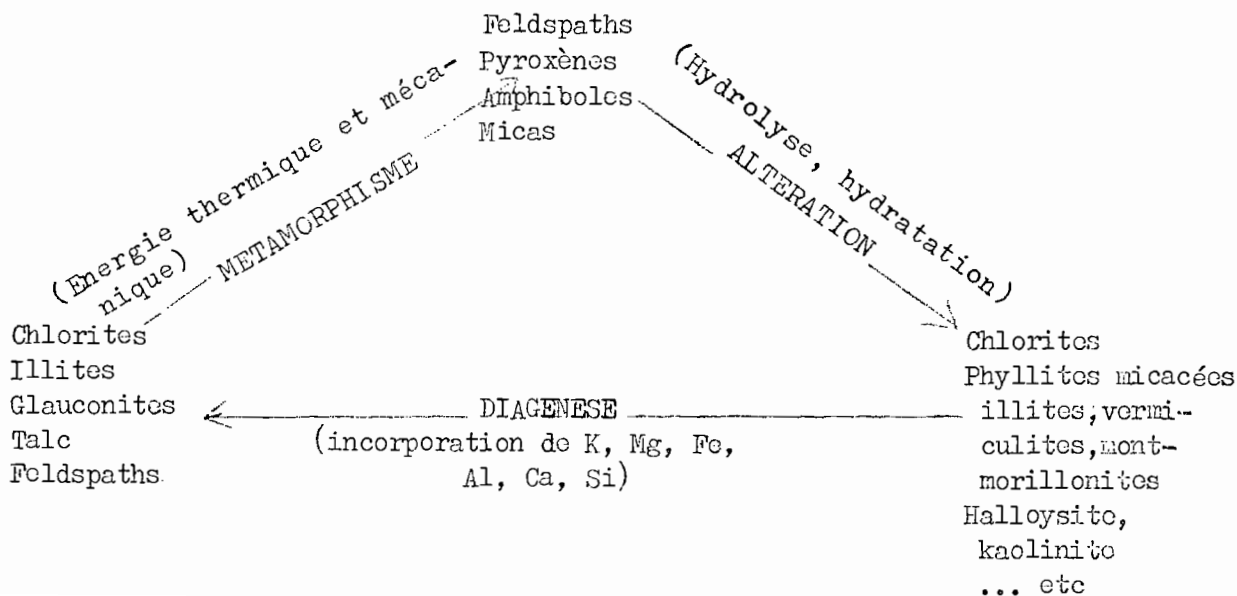
L'allitisation correspond à l'élimination complète de la silice et à l'accumulation de l'alumine, la siallitisation représente la formation de silicates argileux. PEDRO (1964, 1968) a complété ce vocabulaire en distinguant dans la siallitisation la "monosiallitisation" ou formation d'argile à une couche de silice (1 : 1, ou Te/Oc , à silice/alumine = 2) c'est-à-dire d'argile de la famille de la kaolinite, et la "bisiallitisation" ou formation d'argile à deux couches de silice (2 : 1, ou $Te/Oc/Te$, à silice/alumine variable mais toujours supérieur à 2) c'est-à-dire d'une phyllite micacée. Un nouveau complément de terminologie est donné par TARDY (1969) qui dénomme "hémisiallitisation" la formation de matières amorphes, les allophanes, à rapport silice/alumine très bas compris généralement entre 0,5 et 1,2. Un cas particulier se présente avec les argiles siallitiques, vermiculites et montmorillonites, dont les espaces interfoliaires se garnissent d'alumine. Pour TARDY, il s'agit d'une "monosiallitisation déguisée" car si le rapport silice/alumine s'approche en effet de 2 à cause de l'aluminium interfoliaire, les argiles sont pourtant minéralogiquement des phyllites à deux couches de silice.

Le fer est généralement indépendant de la silice, contrairement à l'aluminium, ce qui ne lui interdit pas de jouer un rôle considérable dans l'altération et la pédogénèse, particulièrement sous les tropiques humides. La "ferrallitisation" correspond à une évolution allitique ou monosiallitique qui s'accompagne de l'individualisation de quantités généralement élevées d'oxydes ou hydroxydes de fer. Tous les termes employés pour définir cette évolution, ferrallitisation, allitisation et monosiallitisation, supposent la présence d'aluminium et ne paraissent donc devoir s'appliquer qu'à des matériaux silico-alumineux au départ. En réalité, il semble que l'on ne connaisse pas sous les tropiques les plus humides de matériau pédologique dépourvu d'aluminium. Même sur des roches aussi pauvre en aluminium qu'une serpentinite, ont été observés (Tome I) des sols méritant d'être qualifiés de ferrallitiques.

Les minéraux caractéristiques du contact lithosphère-biosphère sont les phyllites argileuses. Les filiations minérales sont souvent difficiles à suivre dans les sols. L'altération ferrallitique, qui est brutale, opère parfois en raccourci des transformations qui ailleurs se réalisent en transitions progressives. Certaines réactions qui paraissent incertaines dans un milieu donné peuvent être confirmées dans d'autres conditions. Ainsi l'observation à la base d'un profil ferrallitique du remplacement d'une biotite par une kaolinite peut surprendre, en raison de la dissemblance des deux minéraux. La possibilité de cette succession entrevue pendant la ferrallitisation est confirmée par les milieux à altération ménagée où l'on voit se réaliser une filiation plus lente par l'intermédiaire de la vermiculite et de la montmorillonite.

La nature elle-même compose un gigantesque laboratoire où s'expérimentent toutes les réactions possibles. En plus des opérations variées et même contraires réalisées dans les différents milieux d'altération, la nature apporte la contribution d'expériences faites dans de nouvelles conditions de température et pression.

Les transformations minérales de la lithosphère appartiennent en effet à trois grandes séries évolutives qui peuvent d'ailleurs se succéder sur un même matériau. Ce sont l'altération, la diagenèse et le métamorphisme, dont les relations peuvent se schématiser ainsi (KELLER 1962) :



La diagenèse opère la consolidation des sédiments après leur dépôt et entreprend des modifications minéralogiques que le métamorphisme poursuit dans les zones plus profondes de la lithosphère où température et pression s'accroissent fortement. Les modifications minéralogiques se font par l'intermédiaire des fluides interstitiels généralement très minéralisés et par la diffusion des particules dans les cristaux eux-mêmes.

Ainsi que le montraient déjà JACKSON & al. (1948), les réactions d'altération sont réversibles. MILLOT (1964) a donné un panorama très complet du "cycle des silicates" montrant la diagenèse puis le métamorphisme transformer et faire disparaître les phyllites nées de l'altération. La première argile éliminée au cours de la diagenèse commençante est la kaolinite : elle est illitisée. Les minéraux types des zones de diagenèse sont l'illite et la chlorite, mais (MILLOT 1949, 1964) elles diffèrent de celles des altérations par une meilleure cristallinité, des substitutions isomorphes moins nombreuses, et une taille plus grande. Le métamorphisme poursuit cette évolution vers des espèces cristallographiques pures et bien développées : à la chlorite et à l'illite qui ont encore des formules assez complexes et changeantes vont succéder la muscovite et la biotite. Le métamorphisme a ventilé les éléments des phyllites vers deux espèces strictement définies, l'une ferro-magnésienne (trioctaédrique) et l'autre purement alumineuse (dioctaédrique). Le tout dernier stade du métamorphisme fait enfin disparaître ces micas qui distribuent aluminium et potassium aux feldspaths et fer et magnésium aux pyroxènes et amphiboles. L'altération reproduit en sens inverse la même filiation qui commence avec ce que MILLOT a pu appeler la rétro-diagenèse (pages suivantes) pendant laquelle réapparaissent les premiers minéraux à structure de phyllites.

La diagenèse et le métamorphisme léger montrent qu'il existe incontestablement des réarrangements progressifs permettant à une espèce cristalline de changer de composition et de structure, par diffusion ionique entre fluide et cristal et à l'intérieur même de la phase cristalline. L'évolution des argiles des sols laisse aussi supposer des migrations d'ions entre couches tétraédrique et octaédrique, mais la question se pose de savoir si un aluminium tétraédrique par exemple peut réellement rompre la barrière que lui opposent les oxygènes pour opérer cette translation. La réponse affirmative que l'on peut admettre pour cette question, et plus généralement l'ensemble des interprétations qui ont actuellement cours sur les mécanismes de l'altération, trouvent incontestablement leur origine dans une large confrontation des faits d'observation livrés par les différentes évolutions géochimiques.

13.2 Néogenèse, transformation, héritage

C'est encore à MILLOT (1964) que l'on doit d'avoir clarifié les différentes origines possibles des minéraux du contact lithosphère-biosphère.

Les minéraux de néogénèse sont ceux formés à partir de produits solubilisés et non à partir d'éléments figurés. On reviendra plus loin sur les mécanismes de ces néogénèses dont certaines sont aussi banales dans la nature que difficiles à réaliser expérimentalement, comme c'est le cas de la kaolinite. D'un point de vue terminologique, s'utilisent indifféremment néogénèse, néosynthèse, synthèse, néoformation, et les épithètes néogène, néoformé, authigène.

Une transformation s'exerce sur un minéral figuré et le modifie tout en lui laissant ses traits structuraux essentiels qui sont ceux d'une argile $1 : 1$, $2 : 1$ ou $2 : 1:1$. Elle traduit l'adaptation d'un minéral à son environnement.

Beaucoup d'argiles occupent un certain site alors qu'elles se sont formées ailleurs, ou dans d'autres conditions : ce sont les argiles héritées. L'héritage peut se réaliser par le transport d'un point à un autre. On considère aussi qu'une argile est héritée, bien qu'elle n'ait pas quitté le même matériau, lorsqu'elle s'est formée dans des conditions qui ont ensuite disparu. C'est le cas en particulier des argiles micacées qui se forment au début de l'altération dans une roche encore cohérente, et qui persistent ensuite dans les sols.

MILLOT a souligné combien les limites entre néoformation, transformation et héritage pouvaient être indécises. Ainsi dans une néoformation, la combinaison se fait entre ions, mais elle peut aussi utiliser des polymères, des résidus d'une ancienne charpente silicatée (PEDRO 1964), des "sols" ou des gels sur lesquels vont se fixer les ions solubles. Autre cas : sur les feuilletts monotypes de gibbsite la silice en solution vient se fixer pour constituer de la kaolinite. Au sens strict, ce n'est ni une néoformation, ni une transformation. Entre argiles héritées et argiles transformées, la limite est incertaine. On notera d'abord qu'une argile qui se transforme est au départ une argile héritée. Il est probable aussi que les argiles héritées ne restent pas totalement inertes et qu'elles se transforment tout au moins légèrement.

La formation d'argile relève souvent de mécanismes difficiles à interpréter. C'est en particulier le cas de la formation de la kaolinite que l'on voit remplacer les feldspaths : elle soulève un problème théorique d'autant plus important qu'il concerne un phénomène extrêmement courant dans la nature. On a parlé pendant longtemps de la "kaolinisation" des feldspaths, ce qui laissait supposer une origine par "transformation". MILLOT (1964) s'est élevé contre cette pratique : Les différences cristallographiques entre le feldspath et la kaolinite sont trop grandes pour qu'une transformation de l'un en l'autre soit possible. Il y a donc hydrolyse complète précédant la néoformation de kaolinite, bien que l'amas des paillettes de kaolinite puisse reproduire la forme extérieure du feldspath. Le problème est le même lorsque, au lieu de kaolinite, c'est la séricite ou un autre minéral micacé qui se forme.

Les différences de structure entre un tectosilicate et une phyllite sont effectivement très grandes. Pourtant dans le milieu naturel et artificiel s'observent les remplacements de feldspaths par des phyllites variées, séricite, vermiculite, montmorillonite, pyrophyllite, kaolinite. De VORE (1957) a recherché comment ces remplacements peuvent s'effectuer suivant le minimum de travail, c'est-à-dire en conservant le plus possible de liaisons du feldspath.

Il existe dans les feldspaths des anneaux de 6 tétraèdres (Figure II) dans lesquels les silicium et aluminium sont en disposition variable suivant les plans cristallins. Les plans 100 et 010 se présentent suivant le schéma (1), le plan 001 suivant le schéma (2).

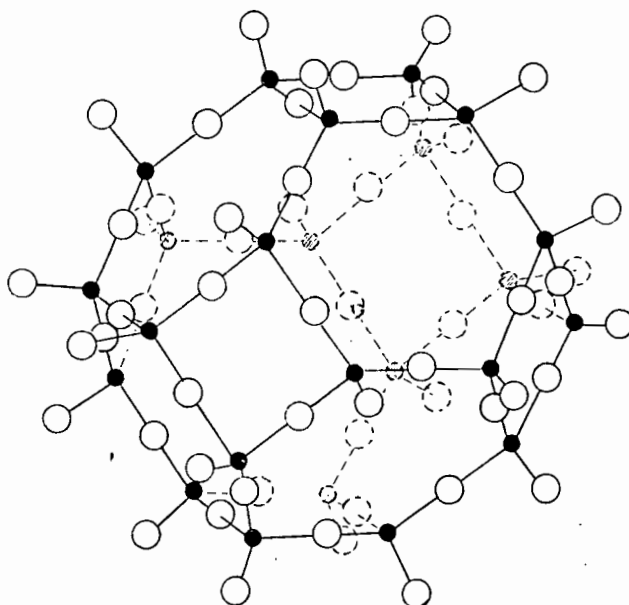
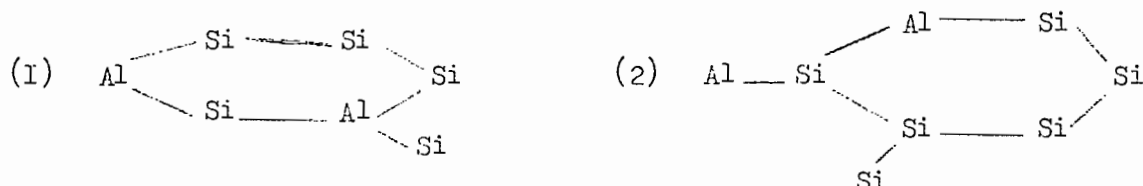


Fig 11. Schéma structural d'un feldspath

Ce sont des anneaux hexagonaux de cette sorte qui composent les couches tétraédriques des phyllites. Il est pourtant difficile d'admettre que les anneaux éventuellement libérés par la décomposition d'un feldspath puissent se recombinaient pour donner un feuillet continu. Aussi DeVORE envisage-t-il une deuxième possibilité, celle de la formation des phyllites à partir de chaînes de tétraèdres issues des feldspaths. Les plans 001 et 010 d'un feldspath peuvent libérer des chaînes du type Al-Si-Al-Si et Si-Si-Si-Si. L'assemblage des chaînes paraît plus vraisemblable que celui d'anneaux complets.

Des auteurs autres que DeVORE ont aussi envisagé l'existence de résidus feldspathiques pouvant se recombinaient, ou servir de germes, lors de la formation des phyllites. Peut-être faut-il attribuer la facilité avec laquelle la kaolinite se forme dans les altérations naturelles à la participation d'éléments "préfabriqués". Le problème est le même pour l'altération de cyclo et ino-silicates qui peuvent aussi libérer des assemblages utilisables à l'édification de phyllites. Cela toutefois n'est pas prouvé, et l'on considérera qu'il y a "néoformation" même si certains composés plus ou moins polymérisés entrent dans la réaction.

Les transformations concernent essentiellement les passages entre les diverses argiles micacées, des micas aux montmorillonites. Elles s'opèrent par remplacement des cations interfoliaires qui permettent ou non l'écartement des feuillets, déplacement des aluminium tétraédriques vers les cavités octaédriques, silicification complète de la couche tétraédrique, remplacement des cations octaédriques. Les transformations de l'altération conduisent des micas à feuillets à fort déficit de charge et potassium interfoliaire interdisant l'écartement, aux montmorillonites à feuillets à faible déficit de charge et espacement variable, les transformations de la diagenèse et du métamorphisme réalisent l'inverse. Les méthodes expérimentales permettent de reproduire partiellement ces transformations, en jouant sur les cations interfoliaires et l'espacement des feuillets, mais non sur la constitution des couches tétraédriques et octaédriques. Les transformations des argiles micacées ont fait l'objet de multiples travaux basés sur l'observation de phénomènes naturels et les méthodes expérimentales. Parmi les plus notables, nous mentionnerons les travaux de S. HENIN, M.L. JACKSON, J. LUCAS, et de leurs collaborateurs.

Le passage d'un mica à une montmorillonite constitue typiquement une "transformation" : la structure en trois feuillets (2:1 ou Te/Oc/Te) est conservée. Des modifications plus importantes sont impliquées dans le passage d'un minéral micacé à la kaolinite. Le passage de la biotite à la kaolinite présente le plus de complications car il correspond au passage d'un minéral trioctaédrique à trois couches et substitutions tétraédriques à un minéral dioctaédrique à deux couches et sans substitutions tétraédriques.

TARDY (1969) se basant sur les travaux de ALTSCHULER & al. (1963), GLENN & al. (1960), JACKSON (1965) a commenté les mécanismes qui peuvent être invoqués pour expliquer ce passage biotite-kaolinite. La première hypothèse suppose le départ brutal d'une couche de silice, après que les Al tétraédriques de la biotite aient gagné la couche octaédrique. Les autres hypothèses admettent d'abord une transformation progressive de la biotite en montmorillonite dioctaédrique. Entre les feuillets ouverts de la montmorillonite viendrait ensuite se fixer de l'alumine, jusqu'à constituer un minéral à quatre couches

(type chlorite) ayant la composition de la kaolinite. Une couche de silice du minéral primitif devrait rompre ses liaisons avec la couche octaédrique pour se lier à la nouvelle couche d'alumine, assurant ainsi le passage d'un minéral 2:2 à deux minéraux 1:1. Plus vraisemblable, la troisième hypothèse admet le dépôt d'alumine entre les feuillets, et la silicification de cette couche gibbsitique par la silice provenant de l'hydrolyse des feuillets primitifs qui disparaissent : c'est une néoformation.

A condition que le milieu d'évolution fournisse les éléments nécessaires, presque tous les passages d'une phyllite à une autre sont possibles, et se réalisent effectivement dans la nature, plus ou moins directement ou avec passage par des espèces intermédiaires, dans l'altération, la diagénèse ou le métamorphisme.

Nous devons nous contenter de donner ici vision très simplifiée des différents aspects de l'évolution des minéraux. Deux exemples seulement ont été rapidement traités, parce qu'ils semblent réunir les problèmes majeurs, celui de la naissance de la kaolinite dans les feldspaths, et celui du passage de la biotite à la kaolinite. Pour plus de détails, nous renvoyons aux auteurs cités. Certains problèmes seront repris plus loin.

13.3 Les séquences de minéraux

133.1 Composition, structure et stabilité

La thermodynamique permet une approche de la relation entre la composition chimique d'un minéral et sa stabilité générale. Plus grande est l'énergie de formation, plus grande est la stabilité du minéral.

KELLER (1963) a calculé les énergies de formation des oxydes simples dans les silicates, puis les énergies de formation des différents minéraux ramenés à une maille arbitraire de 24 oxygènes afin de permettre les comparaisons (Tableau 8). Pour les silicates, KELLER indique l'énergie des liaisons des atomes de silicium aux 24 oxygènes. Pour passer à une espèce minérale précise, il convient d'y ajouter les énergies de liaisons des cations M ou de l'hydrogène H avec les oxygènes.

Tableau 8 - Energies de formation des oxydes et des silicates en kilo calories par molécules, d'après KELLER (1968)

<u>Oxydes</u>			
H (dans OH)	515	Al ³⁺	1.873 (aluminate)
Na ⁺	322	"	1.793 (silicate)
Mg ²⁺	912	Si ⁴⁺	3.142 (dans M-SiO ₄)
K ⁺	299	"	3.137 (" M-Si ₂ O ₇)
Ca ²⁺	839	"	3.131 (" M-Si ₃ O ₃)
Fe ²⁺	919	"	3.127 (" M-Si ₄ O ₁₁)
Ti ⁴⁺	2.882	"	3.123 (" M-Si ₂ O ₅)
		"	3.110 (" SiO ₂)

<u>Silicates</u> (maille à 24 oxygènes)			
Nésosilicate	6.SiO ₄	:	18.852 k/cal, ajouter 12.M ²⁺
Sorosilicate	24/7.Si ₂ O ₇	:	21.511 k/cal, ajouter 20/7.M ²⁺
Inosilicate	8.SiO ₃	:	25.048 k/cal, " 7.M ²⁺ + 2.H ⁺
Phyllosilicate	24/5.Si ₂ O ₅	:	29.981 " " 6.M ²⁺ + 2.H ⁺
Tectosilicate	12.SiO ₂	:	37.320 "

Il apparaît immédiatement que les substitutions du silicium par l'aluminium diminuent fortement l'énergie de formation d'un minéral. L'énergie de formation, et la stabilité, augmentent régulièrement des néso aux soro, ino, phyllo puis tecto-silicates. Les minéraux les plus "acides" au sens où l'entendent les géologues, c'est-à-dire les plus siliceux, sont les plus résistants, les minéraux basiques les plus fragiles.

Il faut également considérer que les minéraux réalisent des assemblages plus ou moins compacts, et en conséquence plus ou moins résistants. Ainsi dans les feldspaths potassiques l'orthose est plus résistant que le microcline, ce qui est attribué au fait que le système monoclinique auquel il appartient réalise des ensembles plus compacts que le système triclinique du microcline. Le volume unitaire de la muscovite est légèrement plus faible que celui de la biotite : c'est une des raisons qui font que le mica blanc est le moins altérable. Autre exemple donné par BARSHAD : pour une maille comportant le même nombre d'oxygènes, l'olivine a un volume de 291 Å³, alors que le zircon n'atteint que 231 Å³. Formé d'un assemblage particulièrement serré, le zircon est l'un des minéraux les plus résistants, l'olivine est au contraire l'un des plus fragiles.

I33.2 La série de GOLDICH (1938)

Après étude de l'altération de roches cristallines aux USA, GOLDICH a reconnu que la séquence d'altérabilité des minéraux reproduit leur ordre d'apparition lors de la cristallisation fractionnée d'un magma tel que l'avait établi BOWEN (1928).

Par ordre d'altérabilité croissante, se classent le quartz, la muscovite, les feldspaths potassiques. Viennent ensuite, en deux séries parallèles, les plagioclases des espèces sodiques aux espèces calciques, et dans la série des ferro-magnésiens, la biotite, les amphiboles, les pyroxènes et l'olivine. On peut donner de la série d'altération la même représentation graphique à deux branches que celle de BOWEN (paragraphe II4.2).

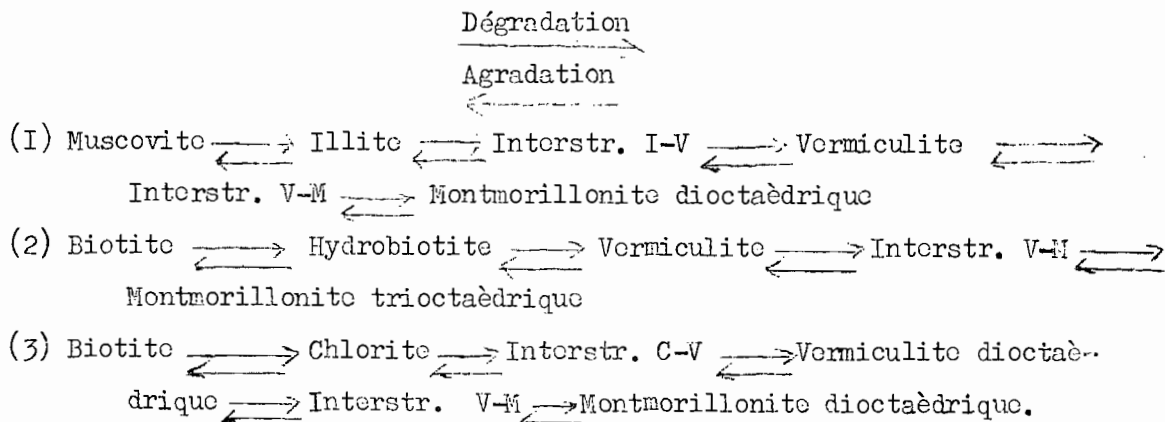
De nombreux auteurs se sont attachés à vérifier la série de GOLDICH dans des altérations diverses. Sa validité générale est reconnue, mais dans des conditions particulières, elle peut ne plus être respectée ainsi qu'il sera vu plus loin.

I33.3 Les séquences de dégradation et d'agradation des argiles

Les "transformations", telles que définies dans un paragraphe précédent, concernent essentiellement les argiles à feuillet micacé. LUCAS (1962) a souligné que ces transformations sont pilotées par les espaces interfoliaires et les cations qui assurent leur fermeture ou permettent leur écartement et leur hydratation. La "carcasse" de la phyllite est respectée, mais cependant modifiée par des remplacements d'ions tétraédriques et octaédriques.

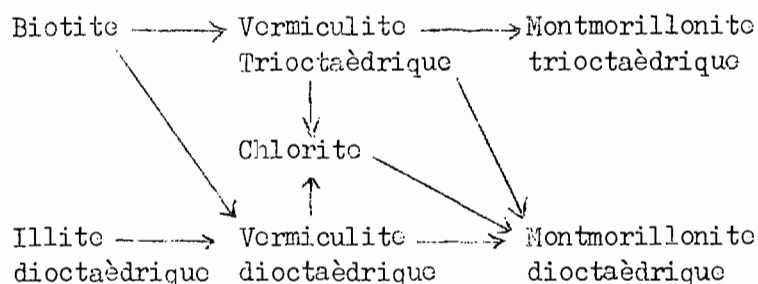
Les transformations sont réversibles, LUCAS (1962) et MILLOT (1964) les dénomment "dégradation" et "agradation" suivant qu'elles s'opèrent en un sens ou l'autre. La dégradation correspond à un lessivage de cations, elle conduit à des feuillets peu chargés, plus ou moins ouverts et gonflants. C'est un processus des milieux d'altération drainés. A l'inverse, l'agradation correspond à l'incorporation de nouveaux cations, à une augmentation de charge et à la fermeture des feuillets. Elle se réalise dans les milieux riches en bases de surface et plus souvent encore dans les zones de diagenèse. Les interstratifications expriment particulièrement bien ces transformations d'une espèce minérale à l'autre.

Toujours suivant LUCAS et MILLOT, les principales transformations conduisent des micas aux montmorillonites lorsqu'il s'agit de dégradation, ou à l'inverse dans le cas d'une agradation, suivant le schéma :



Les deux premières de ces séquences montrent des transformations relativement simples, puisque le caractère di ou trioctaédrique des minéraux est conservé. La troisième au contraire, à partir d'un mica trioctaédrique, aboutit à une argile dioctaédrique après passage par une chlorite (2:1:1) : les transformations sont ici beaucoup plus complexes.

Les dégradations qui s'accompagnent d'un passage de l'état tri à l'état dioctaédrique sont courantes dans les altérations et les sols. Emprunté à JACKSON (1959) le schéma suivant montre bien que le caractère dioctaédrique peut s'acquérir à différents stades des séquences conduisant des micas aux montmorillonites, et situe la place de la chlorite dans ces évolutions :



I33.4 La séquence d'altération de JACKSON (1948, 1968)

Un matériau d'altération, ou un sol, sont aussi bien caractérisés par les minéraux primaires (hérités) qui y subsistent que par les minéraux secondaires qui y sont nés. Jusqu'à présent, nous n'avons considéré avec la série de GOLDICH que les minéraux primaires courants des roches ignées, et avec les séquences aggradation-dégradation que des phyllites qui ne sont pas les seuls minéraux secondaires originaux des sols.

C'est la composition minérale complète des sols qu'a envisagé JACKSON en établissant sa séquence d'altération ("weathering sequence", ou "weathering index"). Les minéraux mentionnés sont ceux qui composent habituellement la fraction argileuse au sens granulométrique, comme les minéraux hérités qui appartiennent généralement aux fractions grossières des sols et sédiments.

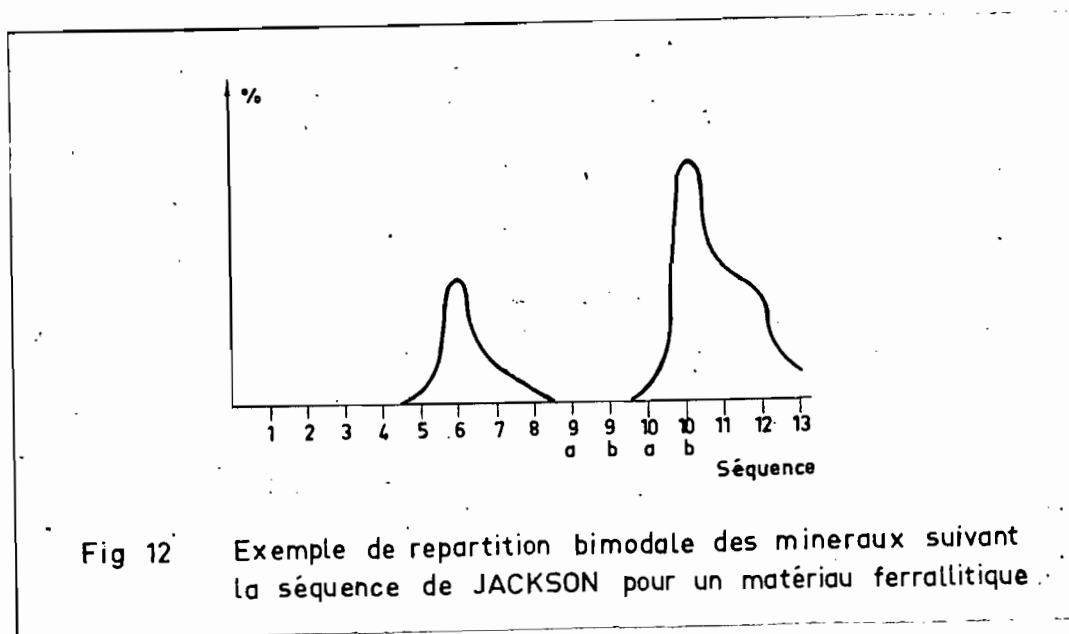
Cette séquence (Tableau 8) est en principe établie à partir des courbes de distribution observées dans une large gamme de sols appartenant aux principaux Grands Groupes et ayant atteint un stade plus ou moins avancé d'évolution ("young, normal and senescent soils"). Elle doit traduire le comportement différent de minéraux qui se transforment ou disparaissent, ou se maintiennent, dans un milieu lessivé et normalement oxydant.

Tableau 8 - Séquence d'altération suivant JACKSON (1968)

Indice et symbole	Minéraux
1 Gyp	<u>Gypse</u> , sel gemme ...
2 Clt	<u>Calcite</u> , dolomite, aragonite, apatite ...
3 Horn	<u>Hornblende</u> , olivine, pyroxène, anorthite, analcime ...
4 Biot	<u>Biotite</u> ,glauconite, chlorite ferro-magnésienne, antigorite, nontronite ...
5 Alb	<u>Albite</u> , plagioclase, microcline, verre volcanique ...
6 Qtz	<u>Quartz</u> , cristobalite, tridymite
7 Mi-d	Mica dioct. IMd, <u>muscovite</u> , séricite , <u>illite</u> ...
8 Verm	<u>Vermiculite</u> ...
9-a Mont	<u>Montmorillonite</u> , beidellite ...
9-b Al-Chl	<u>Chlorite</u> dioct. ...
10-a Allo	<u>Allophane</u> ...
10-b Kaol	<u>Kaolinite</u> , halloysite ...
II Gib	<u>Gibbsite</u> , boehmite ...
I2 Hem	<u>Hématite</u> , goethite , limonite , lépidocrocite, magnétite.
I3 Ana	<u>Anatase</u> , rutile, ilménite, leucoxène, zircon, corindon...

La position de certains minéraux dans la séquence prête à discussion. JACKSON considère que le quartz est moins stable que les micas et argiles micacées dioctaédriques dans lesquels les couches d'alumine diminuent les possibilités de solubilisation. Parmi les argiles micacées, la montmorillonite se place après les vermiculites et illites. JACKSON pense en effet que l'aluminium tétraédrique et les cations interfoliaires rendent les illites plus sensibles à l'altération que les montmorillonites. D'autres minéraux très difficiles à classer sont les allophanes, que JACKSON place très loin (stade 10) dans la séquence d'altération. L'argumentation de l'auteur pour l'établissement de cette séquence est en réalité fondée non seulement sur des faits d'observation, mais aussi sur l'interprétation de la structure des minéraux.

Figure I2



Chaque matériau pédologique comprend généralement des minéraux de 3 à 5 stades, dont I ou 2 sont dominants. Ainsi les sols ferrallitiques (Figure I2) sont caractérisés par les minéraux des stades IO-b, II et I2, auxquels s'ajoutent souvent le quartz et quelques phyllites micacées, dessinant ainsi une courbe de répartition bi-modale.

Pour JACKSON, le stade d'altération d'un matériau est la résultante des paramètres d' "intensité" (température, humidité, acidité, oxydo-réduction) et de "capacité" (nature, taille des particules). Dans les conditions définies précédemment pour la séquence, l'altération n'est jamais figée, les différents stades peuvent être parcourus plus ou moins vite en raison des facteurs d'intensité et capacité.

I33.5 La notion de système d'agression

Les premiers travaux sur l'altération ont donné une vision trop simplifiée de la réalité. La stabilité d'un minéral, dans la série de GOLDICH par exemple, a été considérée comme constante d'un milieu d'altération à l'autre, ce qui ne peut plus être admis actuellement.

HENIN, PEDRO & ROBERT (1968) ont donné une expression nouvelle de la variabilité des réactions entre les minéraux et leur environnement en définissant les "systèmes d'agression". L'altération des silicates se produit dans deux systèmes d'agression principaux. La décomposition acidolytique est réalisée au cours de la podzolisation (chéluviation acide). Dans les milieux moins acides et bien drainés, la décomposition est essentiellement hydrolytique

(soluviation). L'altérabilité d'un minéral ne peut être définie qu'en fonction du milieu d'évolution.

D'un milieu à l'autre, l'ordre de disparition des minéraux s'inverse, les éléments solubilisables s'éliminent avec des vitesses relatives variables, la destruction des silicates fait place à des néogénèses. De nombreux travaux illustrent cette notion des systèmes d'agression, en particulier ceux de TARDY sur le milieu naturel et ceux de PEDRO par la méthode expérimentale; sur lesquels nous reviendrons plus loin.

L'ordre d'altération des minéraux primaires présenté par GOLDRICH reste valable si l'on précise qu'il s'applique au cas d'une altération hydrolytique en milieu bien percolé. Plus ambitieuse, la séquence d'altération de JACKSON envisage minéraux primaires et secondaires. Son auteur a bien précisé qu'elle concerne les milieux lessivés et oxydants, pourtant elle ne réussit pas à être satisfaisante dans tous les cas envisagés. De telles classifications sont extrêmement intéressantes, elles servent de repères pour situer entre elles différentes évolutions mais on ne peut plus y voir l'expression de lois générales.

I33.6 Le pH d'abrasion (STEVENS & CARRON 1948)

Il reste à indiquer un critère de caractérisation des minéraux qui permet d'interpréter parfois leur comportement au cours de l'altération, le pH d'abrasion qui a été défini par STEVENS & CARRON. Les minéraux sont broyés avec quelques gouttes d'eau en présence d'indicateurs colorés qui indiquent le pH. Certains minéraux donnent un pH d'abrasion très constant, d'autres qui ont une composition moins stable en raison de la variabilité des substitutions peuvent donner une ou même deux unités pH d'écart.

Les valeurs indiquées par STEVENS & CARRON sont reproduites au Tableau 9. On peut les résumer plus simplement en disant que les pyroxènes et amphiboles ont des pH d'abrasion généralement de 10 et 11, les feldspaths et feldspathoïdes de 8 à 10, les micas de 8 à 9, Les pH tombent à 6 ou 7 pour kaolinite, montmorillonite, gibbsite.

Tableau 9 - pH d'abrasion suivant STEVENS & CARRON (1948)

pH 5	Glauconite - Kaolinite - Monazite - Nontronite - Paligorskite - Rectorite
pH 6	Boehmite - Brookite - Diaspore-Dickite - Gibbsite - Halloysite - Hématite-Ilménite - Kaolinite - Lépido-crocite - Montmorillonite - Opale-Pyrophyllite-Quartz.
pH 7	Andalousite - Beidellite - Boehmite - Chlorite et Chloritoïdes Diaspore-Grenat - Gibbsite - Kaolinite - Montmorillonite - Muscovite - Opale - Palygorskite - Quartz - Rutile -
pH 8	Anorthite - Anthophyllite - Apatite - Biotite - Calcite - Chlorite - Epidote-Hectorite - Hypersthène - Labradorite - Microcline - Muscovite - Orthose - Sépiolite - Serpentine - Vermiculite.
pH 9	Aegyrine - Albite - Antophyllite - Biotite - Chlorite - Clinocllore - Dolomite - Labradorite - Microcline - Oligoclase - Talc - Vermiculite.
pH 10	Albite - Amphibole - Augite - Diopside - Dolomite - Hornblende - Leucite - Olivine - Phlogopite - Pyroxène - Serpentine - Trémolite.
pH 11	Actinolite - Brucite - Diopside - Olivine - Phlogopite - Trémolite - Wollastonite
pH 12	Certains minéraux carbonatés.

Un minéral en cours d'altération acquiert une porosité extrêmement fine. Le fluide interstitiel qui l'imprègne peut s'enrichir en produits solubles qui ne sont que lentement évacués vers les solutions plus diluées qui parcourent les grands pores et cavités de l'ensemble du matériau. Il se crée dans le minéral lui-même un micro-confinement, et l'on admet généralement que le pH d'abrasion donne une image des conditions qui y règnent.

13.4 Les accumulations relatives et absolues

L'altération dissocie des éléments plus ou moins étroitement associés ou juxtaposés dans les roches, et les place dans de nouvelles conditions qui les rendent mobiles ou non. En fonction de leur immobilisation ou de leur déplacement, D'HOORE (1954) a défini des accumulations relatives et absolues pour les sesquioxides métalliques. Le même raisonnement peut être fait pour les autres éléments, et toute la partie minérale des sols peut être envisagée sous l'angle du mode d'accumulation.

Une accumulation relative se réalise par le maintien in-situ d'éléments insolubilisés alors que les autres éléments, mobiles, sont évacués. C'est ce que l'on appelle aussi une accumulation résiduelle, qui caractérise les milieux lessivés ou éluviaux évoluant par "soustraction" suivant le terme de MILLOT (1964). Des éléments exogènes, c'est-à-dire mobilisés ailleurs, déterminent en venant se fixer en un certain site une accumulation absolue. C'est ce que MILLOT dénomme une évolution par "addition".

Ces deux formes d'accumulations peuvent se réaliser avec apparition de nouveaux minéraux néoformés, et aussi au cours de simples transformations. Ainsi dans l'évolution des phyllites décrite plus haut, une dégradation se fait par lessivage ou soustraction tandis qu'une aggradation se fait par addition. Un matériau donné peut, en même temps, se lessiver en un certain élément et accumuler un autre de façon absolue. Tout ceci sera revu plus tard (Tome 7).

Pour conclure, nous pouvons dire que dans la rencontre de la lithosphère et de la biosphère, l'évolution géochimique réalisée par la pédogénèse sépare les éléments et les ventile en des accumulations relatives et absolues. La couverture ferrallitique des tropiques humides compose quant à elle une gigantesque accumulation relative.

x

x x

1.3 L'ETUDE GEOCHIMIQUE DES ALTERATIONS ET DES SOLS

Les techniques analytiques de laboratoire sont multiples. Elles doivent s'appliquer à des matériaux complexes dans lesquels un seul élément peut exister sous des formes différentes, et à des minéraux qui tout en gardant la même structure s'accroissent de larges variations de composition chimique. Aussi l'analyse des sols est-elle difficile à standardiser. Elle doit s'adapter aux matériaux étudiés et se prêter à des interprétations nuancées. Négligeant le matériel employé et les modes opératoires, nous examinerons rapidement le principe des méthodes et la signification qui peut être donnée à leurs résultats. Il est souvent difficile de parvenir à la connaissance qualitative et quantitative complète d'un matériau pédologique. C'est pourtant le but recherché.

L'ambition de la géochimie des sols est d'arriver à l'établissement de "bilans" faisant apparaître, par rapport à la roche mère ou au matériau originel, les éléments lixiviés, ceux qui s'accumulent de façon relative, ceux qui sont déplacés et vont constituer des accumulations absolues. C'est sur les méthodes d'approche de tels bilans que se terminera cette "Introduction à la géochimie des altérations et des sols".

13.1. Les moyens d'analyse

13.1.1. La spectrographie par les rayons X

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques à courte longueur d'onde émis lorsque des électrons d'un atome, après avoir été excités pour gagner un niveau d'énergie élevée, reviennent à un niveau d'énergie plus faible. En passant à la couche K, les électrons de la couche L émettent les radiations désignées par K_{α} , les électrons des couches M et N donnent les radiations K_{β} . En descendant des couches M, N, O à la couche L les électrons produisent les radiations L_{α} . Les rayons X sont émis dans ces conditions par différents métaux fonctionnant en anticathode soumise à un flux d'électrons. En pratique, on utilise les émissions du cuivre CuK_{α} , du cobalt CoK_{α} , et plus rarement du fer FeK_{α} , ou du chrome CrK_{α} .

Ces émissions conviennent à l'étude des plans cristallins car elles ont des longueurs d'onde du même ordre de grandeur que les distances entre les centres diffractants. L'émission X est filtrée de façon à obtenir une radiation monochromatique. Les plans cristallins donnent des réflexions lorsqu'est satisfaite l'équation bien connue de BRAGG : $2d \sin \theta = n\lambda$. La méthode expérimentale consiste à faire varier l'angle d'incidence θ du rayonnement par rapport à l'échantillon. La formule précédente permet de convertir la mesure d'angle en la distance réticulaire d , étant connue la longueur d'onde λ du rayonnement employé. Un compteur Geiger mesure généralement l'intensité du rayon diffracté.

Pour les argiles comme pour les autres minéraux, la géométrie cristalline est définie suivant la notation hkl de MILLER. Le plan 001 correspond à la face plane principale des phyllites. Dans une analyse aux rayons X, une même série de plans réticulaires donne plusieurs réflexions pour des valeurs θ_1 , θ_2 , θ_3 ... satisfaisant l'équation de BRAGG avec $n = 1$, $n = 2$, $n = 3$...

Ainsi les feuillets d'une phyllite donnent des réflexions de 1er, 2ème, 3ème... ordre notées 001, 002, 003 ...

L'état cristallin ou amorphe est généralement défini suivant que le spectrogramme X donne, ou ne donne pas, de réflexions nettes. On sait actuellement que la méthode n'est valable que pour les particules de taille supérieure à $0,1 \mu$ ($100 \text{ \AA}$). Les cristallites plus fins doivent être mis en évidence par d'autres méthodes, thermiques, absorption d'infra-rouges. La notion d'état amorphe n'est plus aussi absolue qu'il a paru autrefois. Les matériaux réellement amorphes, c'est-à-dire complètement désorganisés, sont rares. L'étude des gels d'alumine préparés au laboratoire le montre particulièrement bien : ces gels prennent plus volontiers la forme de "pseudo-boehmite" ou de "pré-gibbsite" que la forme totalement désorganisée.

La préparation des échantillons à soumettre à l'analyse par rayons X doit être adaptée aux objectifs recherchés. Une préparation "orientée" est obtenue en laissant les argiles se sédimenter elles-mêmes à partir d'une suspension qui s'évapore : les particules se déposent sur la partie plane de leurs feuillets. Cette méthode est la meilleure pour l'étude de l'espacement des feuillets, de leurs possibilités éventuelles de gonflement, pour l'appréciation de la régularité des empilements. Dans l'échantillon de "poudre", la substance à étudier est étendue mécaniquement sur la lamelle-support, les particules sont censées n'avoir aucune orientation privilégiée. C'est la méthode qui convient pour des études minéralogiques plus complètes puisque tous les plans cristallins peuvent donner des réflexions. En particulier il devient possible de reconnaître si un minéral est di ou trioctaédrique par la réflexion 060 qui se produit à $1,5 \text{ \AA}$ environ pour les premiers, et entre $1,53$ et $1,55 \text{ \AA}$ (se reporter aux paramètres exacts de chaque minéral) pour les seconds. Le diagramme de poudre permet aussi l'identification des oxydes et hydroxydes métalliques qui n'apparaissent guère avec les échantillons orientés. En réalité, dans les préparations de poudres courantes, les particules ne sont pas parfaitement orientées au hasard. BRINDLEY & KURTOSSY (1961) obtiennent cette disposition parfaitement désordonnée en cimentant les particules de l'échantillon par une résine, puis en opérant un broyage. Le rapport des intensités des réflexions 001 et 060 permet de vérifier qu'il n'y a pas d'orientation privilégiée. Suivant ses auteurs, cette technique permet des déterminations vraiment quantitatives, mais elle est trop longue pour être d'un usage courant.

Plusieurs traitements physiques ou chimiques peuvent être appliqués aux argiles. Les matières amorphes, ferrugineuses principalement, obscurcissent les réflexions des espèces cristallines. Elles peuvent être éliminées par un traitement réducteur (hydro-sulfite de soude employé pour les dosages du fer "libre") ou par une succession d'attaques légères acides et alcalines (soude et acide chlorhydrique) qui enlèvent également l'alumine amorphe. Des traitements thermiques ménagés débarrassent les diffractogrammes des réflexions parfois gênantes de certains minéraux. On élimine les pics de la gibbsite à 300° , ceux de la goethite à 350° , ceux de la kaolinite vers 525° , tout en respectant les phyllites micacées. Pour les phyllites gonflantes, la saturation par divers cations, les traitements au glycol et à l'éthylène-glycol, permettent d'obtenir des espacements variables qui servent de diagnostic.

Les diffractogrammes par rayons X donnent des déterminations qualitatives excellentes : on leur doit l'essentiel de nos connaissances minéralogiques des fractions fines des altérations et des sols. L'identification faite, un progrès supplémentaire est apporté par l'estimation de la "cristallinité" des minéraux. Sur les diffractogrammes, un pic aigu exprime un minéral formé de feuillets réguliers, un pic ouvert, asymétrique, qui arrive à dessiner une bande plutôt qu'un pic, traduit un édifice irrégulier, à feuillets plus ou moins baillants et hydratés, avec apparition d'interstratifications. Ce principe a été appliqué à l'établissement d'une expression chiffrée pour les illites, sur leur pic à $10 \text{ \AA}$. WEAVER (1959) a défini l' "indice d'aigu" comme le rapport des hauteurs mesurées sur le diagramme à 10 et $10,5 \text{ \AA}$. KUBLER (1966) lui a substitué un indice de cristallinité exprimé par la largeur du pic $10 \text{ \AA}$ à mi-hauteur.

Il est plus difficile d'obtenir une bonne détermination quantitative des espèces identifiées. Pour des conditions opératoires données, l'intensité d'une diffraction est théoriquement proportionnelle au pourcentage du minéral qui la produit. L'intensité du rayonnement diffracté est mesurée par compteur Geiger et transposée graphiquement. On admet comme mesure de cette intensité soit la hauteur du pic dessiné par l'enregistreur, soit sa surface. C'est généralement la réflexion 001, la plus intense, qui est retenue. Soulignons tout de suite que les chiffres traduisant cette surface ou cette hauteur dépendent directement des conditions opératoires, et en particulier de la vitesse de déroulement imposée à l'enregistreur. Les chiffres déterminés sur des diagrammes provenant d'appareillages différents ne sont pas comparables.

En opérant avec des minéraux purs mélangés artificiellement en proportions variables, et pour des conditions opératoires strictement identiques, les diagrammes donnent des déterminations quantitatives valables. Il n'en est plus de même avec des échantillons naturels variés, pour de multiples raisons.

Il est difficile par exemple de comparer des particules plates qui s'orientent bien et donnent des pics 001 aigus à des particules tubulaires comme celles de l'halloysite qui se traduisent par des bandes larges. Les recouvrements amorphes sont une source de perturbations. Enfin et surtout, des différences considérables apparaissent entre minéraux d'une même espèce suivant leurs tailles, l'ordre ou le désordre des feuillets. Après étude de kaolinites variées, Van der MAREL (1960) conclut que l'intensité des diffractions varie du simple au double suivant les échantillons et que les déterminations quantitatives sont illusoire. La situation est pire pour des argiles comme les vermiculites et montmorillonites qui sont encore plus irrégulières que les kaolinites. S'il faut renoncer à des dosages quantitatifs précis des phyllosilicates, il reste possible, avec une bonne pratique des matériaux étudiés, d'arriver à une évaluation déjà appréciable. La plupart des laboratoires indiquent les minéraux dominants, abondants, rares, en traces, ou donnent des estimations chiffrées de 0 à 10 par exemple.

Ce qui n'est pas possible pour les phyllosilicates est par contre réalisable pour certains minéraux de structure plus régulière et que l'on peut comparer facilement à des étalons. C'est le cas du quartz : parmi les publications récentes décrivant son dosage par rayons X, citons TILL & SPEARS (1969) tout en rappelant que c'est une méthode déjà ancienne bien que peu employée jusqu'à présent. L'échantillon contenant du quartz est chauffé à 950° de façon à détruire les argiles micacées dont les réflexions masqueraient les siennes, puis est mélangé à de la boehmite. Après étalonnage de mélanges connus, le quartz peut être dosé par les surfaces des pics à

1,82 - 3,34 - 4,26 Å qui sont respectivement comparés à ceux à 1,86 - 3,47 - 6,18 Å de la boehmite. Généralement satisfaisante, la méthode n'a cependant pas une valeur absolue : JACKSON (1964) rapporte que POLLACK & al. ont trouvé des quartz donnant des variations allant du simple au double. La taille des particules de quartz influe aussi sur les résultats.

Les déterminations quantitatives se font normalement, ainsi que cela a été indiqué pour le dosage du quartz, avec utilisation d'un minéral standard mélangé en proportion connue avec l'échantillon étudié. Ceci permet d'éliminer les erreurs dues à une absorption plus ou moins grande du rayonnement X par l'échantillon, et les défauts opératoires. Malgré cela, la spectrographie par rayons X reste surtout une méthode de déterminations qualitatives qui doit être complétée par d'autres techniques.

"The X-ray identification and crystal structures of clay minerals" édité par G. BROWN est l'outil de travail indispensable pour l'identification des minéraux des sols : il fournit les listes complètes des réflexions de chaque espèce argileuse. L'ouvrage de CAILLERE & HENIN, déjà cité, est aussi à consulter. Les lecteurs trouveront dans STOLL & al. (1964) des indications sur la préparation et le traitement des échantillons, et d'excellents exemples de déterminations des argiles dans les thèses de LUCAS (1962) et SIEFFERMANN (1969). Une théorie complète de la spectrographie par rayons X se trouvera dans le traité de GUINIER (1964).

131.2. Analyses thermiques, mesures des surfaces spécifiques, microscope électronique, diffraction d'électrons, fluorescence X.

Ces différentes méthodes seront mentionnées très rapidement : certaines sont très classiques et ne présentent pas de difficultés particulières dans le choix de modes opératoires ou dans l'interprétation, les autres sont peu employées dans les études de géochimie des sols.

Les analyses thermiques sont de deux sortes. L'analyse thermique différentielle donne des déterminations qualitatives. Elle est particulièrement intéressante pour mettre en évidence les allophanes et les sesquioxides métalliques qui n'apparaissent pas, ou mal, aux rayons X. L'analyse thermogravimétrique est au contraire quantitative, mais en fait elle n'est pas assez précise pour permettre l'établissement de la formule minéralogique d'un mélange complexe d'argiles. C'est une technique à utiliser avec d'autres.

Les surfaces spécifiques sont déterminées par des processus d'adsorption. Des molécules non polaires comme l'azote et le butane (GUYOT & DEJOU 1968) sont utilisées pour la mesure de la surface externe des particules. Les molécules polaires de l'éthylène glycol pénètrent entre les feuillets des phyllites expansibles et donnent une mesure des surfaces internes et externes. Ces méthodes sont intéressantes surtout pour les matériaux qui contiennent des allophanes à très grande surface spécifique, et pour les phyllites gonflantes.

Le microscope électronique permet l'identification de minéraux ayant une morphologie bien reconnaissable, comme c'est le cas pour les particules enroulées d'hallloysite. Dans la plupart des autres cas, il sert à préciser la morphologie et la taille de particules identifiées par d'autres méthodes, à étudier les figures de corrosion de phyllites altérées naturellement ou artificiellement, à examiner des complexes naturels ou de synthèse du fer et des

phyllosilicates. C'est par le microscope électronique que l'on peut révéler l'existence de minéraux trop peu abondants pour donner des diffractions X décelables, et d'éléments figurés comme les tests de diatomées. Les travaux récents de SIEFFERMANN (1969) ont montré les résultats remarquables que l'on peut obtenir ainsi.

La diffraction d'électrons, assez analogue dans son principe à la diffraction des rayons X, s'en distingue surtout par la pénétration beaucoup moins profonde des cristaux par les électrons que par les rayons X. C'est une spectrographie sur une épaisseur de l'ordre de 50 μ que réalisent les rayons X, alors que les électrons n'explorent guère plus de 0,05 μ . L'avantage principal de la diffraction d'électrons est de pouvoir s'appliquer à des cristaux de la taille des argiles, que l'on peut sélectionner au microscope électronique. La microsonde électronique peut focaliser un faisceau d'électrons sur une surface de quelques microns carrés et réaliser ainsi une analyse presque ponctuelle. Ces méthodes, délicates à mettre en oeuvre, sont encore très peu employées par les géochimistes et restent le privilège des minéralogistes.

Il est possible d'appliquer la méthode de fluorescence X à l'étude des matériaux pédologiques. Son principe consiste à analyser le rayonnement X intense provenant d'une source extérieure. Elle réalise l'analyse quantitative des constituants d'une substance, et non une analyse structurale. L'inconvénient principal de la méthode est que la fluorescence X est peu intense pour les atomes de petits numéros atomiques. Malgré les progrès de la sensibilité de l'appareillage, il reste assez difficile de doser le sodium (n° atomique 11) et même le magnésium (12), l'aluminium (13) qui sont parmi les constituants majeurs des sols.

Les lecteurs pourront trouver davantage de renseignements sur ces moyens d'analyse dans "Methods of soil analysis" (American Society of Agronomy, 1965). "Soil clay mineralogy" édité par C.I. RICH & G.W. KUNZE (1964), "Physical methods in determinative mineralogy" édité par J. ZUSSMAN (1967).

131.3. Les spectres d'absorption d'infra-rouges

Les premières études sur l'absorption de rayonnements infra-rouges ont été réalisées sur des minéraux à la fin du siècle dernier (d'après ALEXANIAN & al. 1966). Par la suite, cette nouvelle méthode a été surtout employée pour les matières organiques avant d'être utilisée à nouveau pour les minéraux cristallins. En 1950 sont publiés (ADLER & al., HUNT & al.) les spectres d'absorption d'une large gamme de minéraux argileux. Depuis cette date, la méthode s'est généralisée dans les travaux des minéralogistes. Si elle paraît encore peu employée dans l'étude des altérations et des sols, il est probable qu'il n'en sera plus longtemps ainsi.

Rappelons que les infra-rouges font suite au spectre visible pour les longueurs d'onde plus grandes. Ils sont définis par leur longueur d'onde exprimée en micron ($1\mu = 10^{-4}\text{cm}$), ou par leur fréquence (exprimée en cm^{-1}) qui est l'inverse de la longueur d'onde mesurée en centimètre (*). La gamme spectrale utilisée dans l'étude des minéraux des sols est comprise entre les longueurs d'onde $2,5$ (4.000 cm^{-1}) et 25μ (400 cm^{-1}). Plus précisément sont surtout étudiées les régions de $2,5$ à $3,5\mu$ (vibrations des hydroxyles) et de 8 à 11μ (vibrations du réseau silicaté).

L'analyse se fait par spectre d'absorption : l'échantillon filtre un rayonnement complexe dont il absorbe plus ou moins certaines vibrations. L'enregistreur dresse la courbe des intensités reçues en fonction de la longueur d'onde. Les mesures quantitatives se font (Figure 13) en comparant l'intensité de la radiation émise I_0 et celle de la radiation retransmise I , la différence des deux correspondant à l'absorption.

L'absorption des infra-rouges s'explique de la façon suivante (LECOMTE 1958, "Physical methods in determinative mineralogy" Ed. J. ZUSSMAN 1967). Toutes les molécules, ou groupements d'atomes des édifices cristallins, sont animés de mouvements vibrationnels. La masse des atomes, leur disposition réciproque, les forces de liaison, déterminent la fréquence de ces vibrations. Quand une source extérieure diffuse une onde de même fréquence, cette onde est absorbée. Le phénomène concerne une gamme de fréquence plus ou moins large et non une seule vibration bien définie. Pour les minéraux qui nous intéressent, les bandes d'absorption des hydroxyles ont été facilement identifiées. Celles déterminées par le squelette des silicates sont plus difficiles à interpréter. La méthode empirique a permis de les attribuer progressivement aux différents traits structuraux.

La préparation des échantillons à analyser se fait suivant plusieurs méthodes que nous résumerons en quelques lignes. La plus courante consiste à préparer une pastille de l'échantillon mélangé à un sel, bromure ou moins souvent iodure, de potassium ou de césium. Le sel étant déliquescent interdit l'étude de l'eau d'hydratation des argiles, aussi est-il parfois remplacé par une substance comme le teflon. Il est possible aussi d'utiliser des films d'argile orientée, à partir d'une suspension sédimentée par évaporation. Les films sont déposés sur des supports qui n'absorbent pas les infra-rouges, ou détachés s'ils résistent à l'effritement. Enfin l'analyse peut être faite sur un monocristal s'il est de taille suffisante.

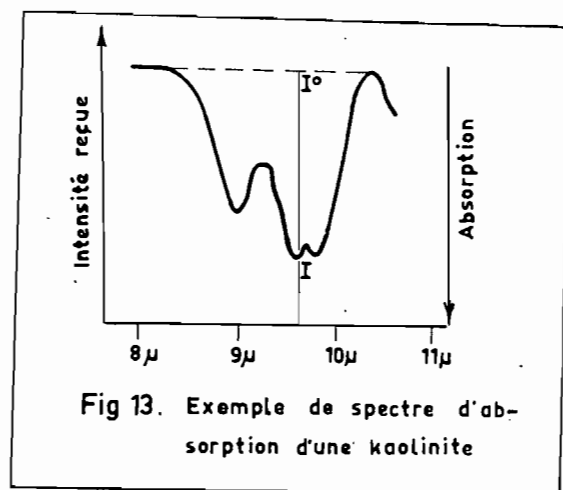


Fig 13. Exemple de spectre d'absorption d'une kaolinite

$$(*) \quad v(\text{cm}^{-1}) = 1/\lambda(\text{cm}) = 10^4/\lambda(\mu)$$

λ : longueur d'onde, en cm ou μ

v : fréquence, ou nombre d'ondes par centimètre.

Plusieurs traitements peuvent être appliqués aux échantillons. Le plus simple consiste dans le chauffage qui permet de comparer les spectres d'absorption avec et sans eau d'hydratation. La deutération consiste à substituer le deutérium à l'hydrogène. A température normale seule l'eau adsorbée est échangée, à haute température l'échange se fait aussi sur les hydroxyles de constitution. Enfin il est possible d'utiliser des argiles qui ont adsorbé, à leur surface ou dans les inter-feuillets, des substances variées telles que ammoniacale, urée, hydrazine, acétate. Tous ces traitements ont pour but de modifier certains caractères des argiles pour identifier, par les changements du spectre, de quelles bandes d'absorption ils sont responsables.

Le premier apport de la spectrographie infra-rouge est de donner un nouveau moyen d'identification des minéraux. Les spectres des principales argiles des sols sont maintenant bien connus. La méthode devient particulièrement intéressante quand elle peut suppléer aux insuffisances de la spectrographie par rayons X. C'est le cas par exemple pour détecter de la kaolinite en mélange avec la chlorite. Un minéral mal cristallisé est parfois plus difficile à diagnostiquer par les rayons X qu'avec les I-R. Certaines absorptions d'infra-rouges sont indépendantes de la qualité de la cristallisation, c'est le cas par exemple de la bande à 3698 cm^{-1} de la kaolinite. Il est possible aussi, avec les infra-rouges, de détecter de ses premiers stades la formation de kaolinite dans une montmorillonite.

Des déterminations quantitatives sont possibles, d'autant plus facilement que le minéral considéré a un spectre à bandes d'absorption très accusées. C'est en particulier le cas du quartz et de la kaolinite. Les argiles micacées par contre ne donnent pas de spectres assez nets.

Les vibrations des hydroxyles OH sont particulièrement faciles à identifier et, avec la deutération, elles prêtent à expérimentation. La transformation des spectres au cours du chauffage montre, pour les vermiculites et montmorillonites tout au moins, que la déshydroxylation débute avant la fin de la déshydratation, ce qui donne une mesure de la faible précision des analyses thermo-pondérales. L'hydratation des argiles expansibles est bien étudiée par les infra-rouges qui fournissent aussi un moyen de recherche des ions hydrogène, dans les illites notamment. Les hydroxyles qui établissent les ponts hydrogène entre les feuillets peuvent être identifiés par les spectres I-R.

L'absorption des infra-rouges est un outil précieux pour l'étude structurale, la détermination de la coordination des cations, des substitutions isomorphes, des variétés polymorphes. Les vibrations dues à la liaison métal-hydroxyle permettent de reconnaître les cations octaédriques et de distinguer par exemple aluminium et fer trivalent, ou fer ferreux et ferrique. De même peut-on étudier la distribution des silicium et aluminium dans les couches tétraédriques. Les variétés dioctaédriques ont un nombre de bandes plus élevé que les minéraux trioctaédriques : en effet plus faible est le degré de symétrie plus augmente le nombre des bandes d'absorption. Les argiles désordonnées donnent des bandes élargies, aussi peut-on apprécier la qualité de cristallisation d'une kaolinite par exemple par les bandes 3620 et 3695 cm^{-1} .

C'est donc une technique riche de possibilités qui complète parfaitement bien la diffractométrie par rayons X. Une méthode analyse la géométrie des assemblages, l'autre identifie les atomes et leur mode de liaison. Ces possibilités sont loin d'être épuisées, les paragraphes précédents ont

indiqué des orientations de recherches actuelles plus que des sujets exhaustivement connus.

La littérature concernant les infra-rouges devient volumineuse. Parmi les publications se rapportant à l'étude des sols par cette méthode, citons celles de ADLER & al. (1950), HUNT & al. (1950), FIELDS & al. (1956), TUDDENHAM & LYON (1959), FRIPIAT (1960), TOUILLAUX & al. (1960), STUBICAN & ROY (1961), KODAMA & OINUMA (1962), TARTE (1963), WHITE & BURNS (1963), SERRATOSA & al. (1963), KEYSER & al. (1963), LYON (1964), MORTENSEN & al. (1965), ALEXANIAN & al. (1966), FARMER & RUSSEL (1966), MACKENZIE & FARMER (1967), FARMER & al. (1968), PROST (1969).

1314. Méthodes chimiques et dosages fractionnés

Les déterminations **physiques** décrites précédemment ne sont pas encore réellement quantitatives, elles doivent être complétées par les analyses chimiques. Elles se heurtent de plus au fait que, avec les minéraux des sols, une structure donnée s'accomode d'assez larges variations de composition. Ainsi il a fallu l'analyse chimique pour montrer que l'illite se distingue des micas, alors qu'elle pouvait simplement être dite "mica-like" au vu des spectrogrammes X.

Les méthodes classiques de pédologie ont toujours essayé de réaliser des dosages fractionnés. Les déterminations des bases échangeables et totales, du phosphore assimilable et total, du fer libre et total, la séparation en plusieurs classes granulométriques avant analyse, en sont des exemples (BRUNEL 1948, DUCHAUFOR 1965, GEDROITS 1963).

L'étude minéralogique des altérations et des sols doit aussi s'appuyer sur des fractionnements. Les plus simples sont ceux réalisés par triage magnétique, séparation par densité (extraction des minéraux lourds), qui ne sont d'ailleurs valables que pour des particules assez grandes. Il a fallu rechercher des méthodes qui, par voie chimique, réussissent à départager les minéraux courants des sols, même dans les fractions les plus fines.

Quelque soit la méthode par laquelle il est réalisé (fusion alcaline, attaque fluorhydrique, quantomètre ...) un dosage chimique global soulève immédiatement le problème de la silice libre, c'est-à-dire du quartz puisque c'est presque toujours la seule forme notable de silice non combinée. Dans le calcul lithochimique appliqué à une roche cristalline, on attribue au quartz la silice qui reste en excédent après établissement de la formule des silicates. Dans les altérations et les sols, il faut malheureusement opérer à l'inverse et connaître la silice libre pour en déduire, par différence avec la silice totale, ce qui est combiné. En effet les silicates argileux pour la plupart n'ont pas, comme ceux des roches ignées, une composition stable. Si les méthodes physiques de détermination du quartz (R-X, I-R, analyse thermique) ne sont pas applicables ou sont jugées imprécises, il faut rechercher une séparation par dissolutions chimiques.

La première méthode réalisant une séparation de la silice libre et combinée est celle dite au "triacide" (acides sulfurique, chlorhydrique et nitrique) imaginée par HARRISON et utilisée maintenant depuis un demi-siècle. L'attaque acide détruit les silicates et entraîne bases et métaux, la silice combinée transformée en un résidu amorphe est solubilisée par la soude, le

quartz reste dans le résidu. Cette méthode est fortement critiquée par CLAISSE (1968) qui pense qu'elle solubilise des quantités importantes de quartz, d'autant plus fortes que le quartz est de taille plus fine, la solubilisation du quartz se produisant évidemment lors du traitement par la soude.

La méthode au triacide a été créée pour des matériaux ferrallitiques avec lesquels elle donne des résultats généralement jugés satisfaisants. L'analyse est souvent faite sur des fractions argileuses qui ne contiennent que très peu de quartz. Pratiquée sur des sols (0-2mm) assez peu quartzeux, elle donne encore des résultats admissibles. La présence d'une certaine quantité de quartz dans un échantillon n'interdit pas la mise en évidence de certains phénomènes, comme le passage de la gibbsite dans les tailles grossières, c'est-à-dire avec les limons et sables de quartz. En effet, dans les sols ferrallitiques évolués on obtient des rapports silice/alumine plus bas dans la fraction 2 μ -2mm (pourtant quartzeuse) que dans la fraction 0-2 μ . L'attaque triacide solubilise les sesquioxydes métalliques, la kaolinite, les argiles micacées, mais respecte plus ou moins complètement les silicates primaires, micas, ferromagnésiens, feldspaths. Les matériaux qui contiennent ces derniers minéraux doivent être analysés par d'autres moyens.

Une méthode également très ancienne est celle de la fusion au pyrosulfate de sodium ou de potassium, que KIELY & JACKSON (1962, 1965) ont adaptée à l'analyse des sols. La fusion du pyrosulfate réalise une attaque acide plus puissante que celle par la méthode aux trois acides, par libération du SO_3 . Les silicates sont détruits à l'exception des feldspaths qui restent avec le quartz dans le résidu. De même que dans la méthode précédente, un léger traitement à la soude est nécessaire pour enlever la silice des silicates détruits.

En l'absence de feldspaths, le quartz est obtenu par pesée du résidu. Si des feldspaths sont présents, il faut procéder à une attaque acide qui les détruit et à la volatilisation par chauffage avec l'acide fluorhydrique à 225° de toute la silice du quartz et des feldspaths. Les bases mises en solution sont dosées, ce qui permet de calculer le taux des feldspaths et d'obtenir par différence celui du quartz. CHAPMAN, SYERS & JACKSON (1969) ont modifié à nouveau la méthode : le mélange quartz-feldspaths est soumis à froid à l'acide hydrofluosilicique H_2SiF_6 qui dissout les feldspaths et épargne le quartz que l'on obtient donc en pesant le résidu.

C'est probablement à PASK & DAVIES (1945) que l'on doit l'idée de solubiliser les constituants d'une argile après avoir détruit son réseau par chauffage à la température convenable. M.L. JACKSON et ses collaborateurs ont largement utilisé ce procédé, en combinaison avec les autres méthodes de dosages chimiques.

La kaolinite est décomposée vers 500°, bien avant les phyllites micacées. Ceci est fréquemment vérifié sur les diffractogrammes X réalisés avant et après traitement thermique, qui montrent la disparition des pics de la kaolinite et le maintien pratiquement intacts de ceux des illites, vermiculites, montmorillonites. Il est possible de profiter de la disparition de la kaolinite pour vérifier par la réfraction 060 s'il existe un autre minéral dioctaédrique dans le matériau à l'étude. S'il y a de la chlorite, son diagramme X indique des transformations, mais suivant DIXON & JACKSON (1960)

il ne s'agit que d'une déshydratation partielle qui n'influe pas sur le traitement suivant. La silice et l'alumine libérées par la destruction du réseau de la kaolinite sont solubilisées par un traitement à la soude, et dosées.

Une analyse fractionnée assez complète devient possible en combinant aux méthodes classiques le dosage du quartz par le pyrosulfate et celui de la kaolinite par solubilisation après chauffage. C'est ce que pratiquent MACKENZIE et surtout JACKSON et ses collaborateurs. Les méthodes sont exposées principalement dans les publications suivantes : DIXON & JACKSON (1960), HASHIMOTO & JACKSON (1960), MACKENZIE (1960), JACKSON (1964), KIELY & JACKSON (1965), CHAPMAN & al. (1969).

La première phase consiste à doser les matières amorphes et les allophanes. Le fer amorphe est généralement enlevé avec la totalité du fer libre (oxydes et hydroxydes amorphes et cristallins) par le traitement classique par un réactif réducteur (hydrosulfite) et un complexant (citrate). La silice amorphe est ensuite solubilisée par un traitement rapide à la soude. C'est la méthode de JACKSON à laquelle on peut préférer celle de SEGALEN (1968) qui consiste en une succession d'attaques acides et alcalines dissolvant silice, alumine et fer amorphe.

Le stade suivant consiste à doser la kaolinite ainsi qu'il a été indiqué plus haut, par solubilisation à la soude des résidus amorphes de la kaolinite détruite par chauffage. La gibbsite, si elle est présente, introduit une légère difficulté. Elle peut être partiellement solubilisée par le traitement à la soude destinée à l'alumine amorphe, le restant étant dosé avec la kaolinite.

Enfin, la méthode au pyrosulfate donne le taux de quartz et éventuellement le pourcentage de feldspaths. La différence entre l'analyse totale et ces analyses partielles donne la composition des autres minéraux, s'il en existe.

Dans le détail opératoire, ces méthodes sont assez compliquées. Elles ne sont pas non plus sans inconvénient. En particulier, il faut pratiquement toujours faire appel à la soude qui risque de solubiliser un peu de quartz. Malgré cela, elles donnent des résultats valables, qui ont évidemment été testés de façons concluantes sur des mélanges artificiels de minéraux de composition connue. L'étude des sols se heurte depuis longtemps à la barrière qui sépare l'identification qualitative des déterminations quantitatives et de l'établissement des formules minéralogiques. Malgré leur imperfection, les dosages chimiques fractionnés complétés par les mesures physiques décrites plus haut, sont le meilleur moyen pour y parvenir actuellement.

Les lecteurs trouveront les précisions nécessaires sur ces méthodes dans les articles cités dans le texte, et pourront également consulter "Methods of soil analysis" (Amer. Soc. Agron. 1965) qui est un recueil très complet de tous les moyens, physiques et chimiques, d'analyses des sols.

131.5. Dosages par la capacité d'échange, et méthodes diverses.

Les analyses précédentes ne permettent pas de donner une mesure directe des vermiculites et montmorillonites. ALEXIADES & JACKSON (1965) ont suppléé à cette lacune par une méthode utilisant les déterminations de capacités d'échange. Elle est basée sur le fait que la vermiculite fixe dans ses

interfeuillets le potassium avec lequel on la sature expérimentalement, si le traitement est suivi d'une dessiccation par chauffage à 110°, alors qu'avec la montmorillonite le potassium reste encore échangeable et peut être déplacé par l'ion ammonium. La méthode consiste en une série de saturations et d'échanges avec Ca, Mg, K (et chauffage), NH_4 . La vermiculite est évaluée grâce au potassium qui reste fixé, par référence à sa capacité standard de fixation dans les sites interfoliaires. La différence entre la capacité d'échange totale (mesurée par saturation par Ca puis échange par Mg) et celle attribuée à la vermiculite, donne la capacité d'échange dont est responsable la montmorillonite.

Une autre méthode de détermination quantitative des argiles par mesures de capacités d'échange est due à AOMINE & JACKSON (1959). Elle est basée sur la différence des capacités d'échange mesurées après un traitement basique (au carbonate de soude à pH 10,5) qui donne une valeur élevée, et après un traitement acide (à l'acétate de soude à pH 3,5) qui donne au contraire un chiffre faible. La différence des capacités d'échange suivant les deux traitements est exprimée en m.eq./100gr. Nulle pour la kaolinite, elle atteint 5 pour l'illite, 10 pour la montmorillonite et la vermiculite, 18 pour l'halloysite, 70 pour l'imogolite, et 100 pour l'allophane s.s. Intéressante surtout pour les allophanes, cette méthode a été employée par divers auteurs avec des résultats variables. COUTINET (1967) ne lui accorde qu'une valeur indicative.

L'identification et le dosage des allophanes est habituellement assuré par le traitement au fluorure de sodium. Le mécanisme de la réaction consiste, suivant HUANG & JACKSON (1965), en la complexation de l'aluminium en un ion fluo-aluminate avec libération de soude. C'est l'alcalinisation du milieu par la soude qui permet de suivre la réaction. Un simple test qualitatif pour décélérer la présence d'allophane peut se pratiquer sur le terrain par mise en contact de l'échantillon avec le FNa et un indicateur coloré. En laboratoire on peut opérer des mesures quantitatives, doser le fluor consommé ou suivre la réaction par acidimétrie. Pratiquement tous les travaux sur les sols à allophane emploient ces techniques. Signalons l'article de HETIER (1969) qui donne une bonne critique de ces méthodes, et souligne que la réaction utilisée n'est pas spécifique des allophanes. Elle se produit encore plus facilement avec l'alumine amorphe non liée à la silice. Il y a également une certaine réaction avec l'halloysite. Le fer libre donne lui aussi des complexes, c'est la totalité des matières amorphes qui peut être touchée par la réaction.

Les argiles à feuillets micacés ont un nombre de substitutions tétraédriques variable qu'il est difficile d'estimer. Nous avons vu que la spectrographie par infra-rouges fournit un moyen d'aborder le problème. Une autre méthode est celle utilisée par BRINDLEY & YOELL (1951) et OSTHAUS (1954). Elle consiste à établir la cinétique de l'extraction de l'aluminium au cours d'une attaque acide prolongée. L'aluminium octaédrique est le premier solubilisé, la réaction se ralentit lorsque c'est l'aluminium tétraédrique qui commence à passer en solution.

Peu employée jusqu'à présent, il existe une possibilité de doser le quartz par méthode thermique en utilisant la transformation à 573° du quartz α en quartz β . Lorsque l'on chauffe l'échantillon la réaction

endothermique du passage de la forme α à la forme β est masquée la déshydroxylation des argiles. La transformation inverse peut être observée au refroidissement et donner lieu à une mesure quantitative qui serait d'une précision de l'ordre de 10 % suivant MURAT & DIDIER (1969).

Il reste enfin à rendre compte d'une méthode qui, si elle devient vraiment opérationnelle, apportera la meilleure solution au problème de l'étude des mélanges argileux. Imaginée depuis longtemps mais interdite semble-t-il par l'insuffisance du matériel opératoire, la séparation des argiles par électrophorèse a été réussie par DREVER récemment (1969) sur un mélange de kaolinite et montmorillonite. La séparation n'est pas parfaite, il est d'ailleurs douteux qu'elle puisse jamais l'être, mais c'est déjà un progrès considérable que d'obtenir des produits fortement enrichis.

131.6. L'établissement des formules minéralogiques

Beaucoup de travaux pédologiques se sont limités à l'identification des minéraux et à l'établissement des rapports de la silice aux sesquioxides. Ceci paraît maintenant insuffisant. En combinant plusieurs méthodes, et en particulier les dosages chimiques fractionnés, il devient possible d'établir la formule minéralogique approchée des matériaux étudiés. Le problème est relativement simple lorsque sont en présence des minéraux de compositions stables, et beaucoup plus compliqué lorsqu'apparaissent des argiles à substitutions isomorphes nombreuses.

Il est indispensable de disposer d'une identification des minéraux avant d'interpréter les analyses chimiques globales ou fractionnées. Le calcul de la composition d'un mélange peut être très simple. Ainsi dans l'association de kaolinite et de gibbsite, toute la silice combinée est attribuée à la kaolinite, et l'alumine excédentaire à la gibbsite. Dans les cas plus compliqués, les calculs s'effectuent suivant les mêmes principes généraux que pour les calculs lithochimiques des roches.

Les premiers minéraux considérés sont ceux directement dosés par une méthode spécifique: le quartz, les matières amorphes, le fer libre. On retranche de l'analyse globale les composants de ces premiers minéraux. Ainsi la différence entre fer total et libre indique le fer inclus dans les silicates. Viennent ensuite les minéraux qui sont les seuls à posséder tel ou tel élément. Cela peut être le cas par exemple pour les feldspaths sodiques auxquels est attribué tout le sodium, ou pour l'illite qui est souvent dans les sols le seul minéral potassique. En procédant par élimination, il devient possible d'évaluer des minéraux qui échappent à l'analyse quantitative directe. L'eau de constitution, mesurée par perte au feu à 1.000° ou par l'analyse thermopondérale progressive, donne un contrôle de la vraisemblance des formules établies. La démarche à suivre dans ces calculs doit évidemment être adaptée à chaque cas particulier.

Les oxydes et hydroxydes métalliques libres n'introduisent généralement pas de difficultés dans les calculs. Sauf pour les matériaux les plus ferrugineux, les dosages du fer amorphe et du fer libre (amorphe et cristallin) sont satisfaisants. Il reste parfois à départager oxydes et hydroxydes, ce qui peut se faire par la teneur en eau. Les méthodes analytiques pour l'alumine sont moins bonnes, car s'il est possible de doser l'alumine amorphe il est

moins facile d'obtenir l'ensemble de l'alumine libre, amorphe et cristalline. La nature apporte généralement d'elle-même une simplification à ce problème, car des quantités notables d'alumine libre n'apparaissent généralement pas avec d'autres silicates que la kaolinite : ce cas est facile à résoudre. Les formes prises par le titane dans les argiles sont difficiles à identifier. La spectrographie X ne le permet généralement pas, les raies des minéraux du titane, peu intenses en raison des faibles quantités concernées, étant masquées par celle des autres minéraux. On admet donc souvent que le titane garde dans les sols la forme qu'il a dans la roche-mère. S'il s'agit de rutile, le titane reste indépendant des autres éléments, s'il s'agit d'ilménite il faut tenir compte du fer qui lui est associé. Il est possible aussi que le titane existe sous forme d'hydrate. Les seuls travaux qui paraissent pouvoir être cités sur le titane dans les sols sont ceux de SHERMAN (1952).

De tous les silicates argileux, la kaolinite est celui qui donne au calcul le plus de facilité du fait de sa composition constante, à quelques éléments traces près dont on ne tient pas compte. Les complications apparaissent avec les argiles à feuillets micacés et les chlorites. Les formules de ces derniers minéraux, qui ne se trouvent presque jamais à l'état pur dans un sol, sont donc établies suivant la composition obtenue par les dosages fractionnés.

Le calcul s'effectue généralement à partir du nombre d'oxygènes. On admet que la demi-maille d'une argile micacée comprend 10 O et 2 OH, comme c'est le cas d'un mica. Après avoir ramené les proportions des différents cations en nombre d'atomes par demi-maille, la formule s'établit comme suit. Tout le silicium est placé en position tétraédrique avec l'aluminium nécessaire pour que l'occupation tétraédrique soit complète (4 atomes par demi-maille). Le restant de l'aluminium, les cations di et trivalents habituellement hexacoordonnés, sont placés dans la couche octaédrique, les cations de compensation de charge dans les sites interfoliaires. Cette méthode conduit donc à une formule à couche tétraédrique obligatoirement complète, mais dans laquelle les cations octaédriques et interfoliaires n'assurent pas toujours exactement l'équilibre des charges. La méthode est la même pour les chlorites dont la demi-maille comprend 10 O et 8 OH. Pour les principes de l'établissement des formules, les lecteurs pourront consulter CAILLIERE & HENIN (1953).

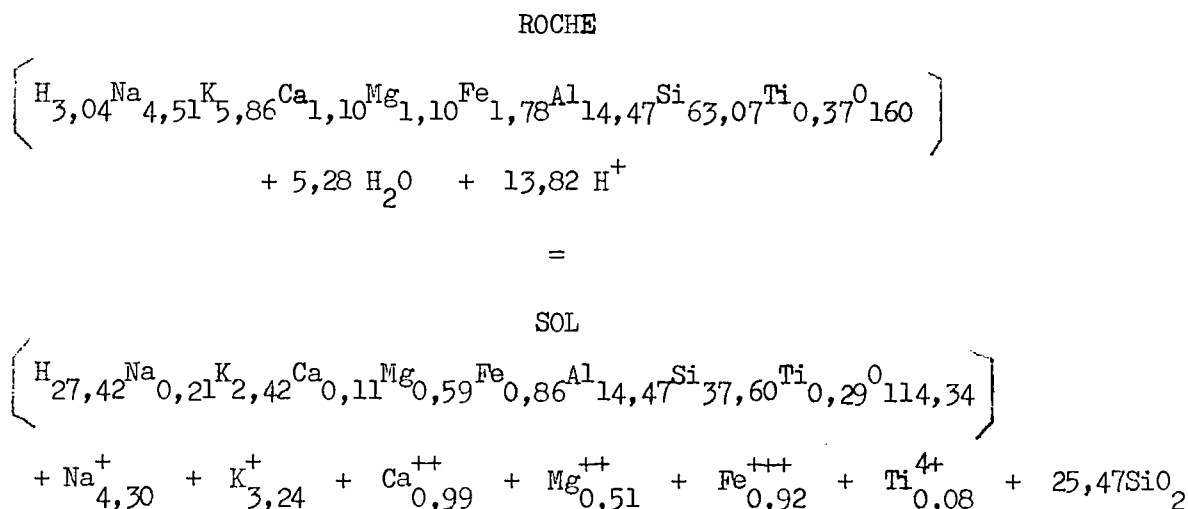
Les positions à donner aux différents cations découlent des principes de coordination énoncés plus haut (11.3). Le silicium est obligatoirement tétraédrique, l'aluminium se partage entre les positions tétra et octaédriques. Se placent avec l'aluminium dans les couches octaédriques le magnésium, fer, manganèse, chrome, cobalt, nickel. Il n'est généralement pas tenu compte des éléments mineurs moins abondants que ceux qui viennent d'être cités. Lorsque les formes di et trivalentes du fer ne peuvent pas être séparées dans l'analyse, tout le fer octaédrique est considéré comme divalent. Bien qu'il accepte la coordination voulue, le titane n'est généralement pas placé dans les octaèdres des argiles, mais est considéré comme libre ou inclus dans l'ilménite. Les cations interfoliaires sont le potassium, sodium, calcium. Le magnésium peut aussi être placé en position interfoliaire s'il est en excès pour les octaèdres, ou s'il apparaît lors de l'extraction des bases dites échangeables. Ces principes généraux étant admis, la répartition des cations doit se faire de façon à approcher le plus possible l'équilibre des charges.

Dans les cas les moins favorables, certaines limites tout au moins peuvent être fixées. Par exemple, pour un rapport silice/alumine inférieur à 2 la quantité minimum d'alumine devant être libre peut être calculé, de même qu'il est possible avec la simple teneur en potasse de fixer un plafond au taux d'illite. Il est généralement possible d'aller beaucoup plus loin dans l'établissement de la formule minéralogique des sols. BARSHAD (1965) a exposé de façon didactique quelques modes de calcul, adapté à des matériaux variés, qui peuvent servir de modèles.

L'intérêt de calculer des compositions minéralogiques détaillées est évident. Rappelons que c'est en établissant la formule de montmorillonites que PAQUET (1969) a pu expliquer la dynamique du fer de certains paysages.

13.2. Les principes de l'établissement des bilans

L'altération d'un matériau donné peut se concevoir comme une réaction chimique et s'exprimer de la même manière, bien que la réaction soit complexe et puisse faire jouer des réactants et des produits finaux variés. KELLER (1968) a donné quelques exemples de ce mode d'expression. Ainsi transposant des analyses obtenues par HARRISON, KELLER écrit comme suit (*) la transformation d'un granite de Guyane à la latérite qui le surmonte :



Commentant les altérations qu'il a réalisées expérimentalement au laboratoire, PEDRO (1964) propose le schéma suivant d'expression plus générale :



(*) La roche et le sol s'écrivent chacun comme s'ils constituaient une phase solide unique. Une maille conventionnelle de 160 oxygènes est adoptée pour la formule de la roche. L'aluminium, supposé se transmettre intégralement de la roche au sol, permet l'établissement de la formule. Les éléments en excès dans la roche par rapport aux sols ont été solubilisés et lixiviés.

Dans la terminologie de PEDRO, le reliquat comprend la portion de roche restée intacte qui est dénommée "résistat" et les minéraux nouveaux, néoformés ou issus de transformations, qui correspondent à l' "éluviat". La fraction de la roche qui a été décomposée est appelée "hydrolysats". Elle s'est partagée en l'éluviat maintenu sur place et le "lessivat" entraîné par les eaux de percolation.

En présentant l'altération sous cette forme d'équation, il devient évident que les bilans géochimiques peuvent s'établir de deux façons. L'analyse pédologique classique du résidu de l'altération fournit la première méthode : la différence roche - résidu donne le troisième membre de la réaction, le lessivat. Facile à appliquer aux altérations expérimentales où l'opérateur contrôle les réactants, cette méthode trouve dans le milieu naturel une difficulté à déterminer quelle quantité de roche donne telle masse de résidu. La deuxième méthode mesure le lessivat et obtient à l'inverse le résidu par différence avec la roche. C'est la méthode idéale pour donner de l'altération une vision instantanée, il est au contraire difficile de l'appliquer à des phénomènes qui se développent dans le temps.

L'altération peut être considérée à l'échelle d'un minéral, d'une roche, d'un bassin versant, du globe terrestre. Les premiers géochimistes qui ont envisagé l'altération suivant les dimensions de la Terre sont CLARKE, GOLDSCHMIDT, POLYNOV (op. cités). Des visions plus complètes ont été présentées depuis, notamment par ERHART (1956) et MILLOT (1964). Donnant à l'altération l'image d'une réaction chimique unique, KELLER (1968) souligne qu'elle aboutit à la séparation de deux phases, l'une soluble qui va constituer dans les océans un pôle alcalin, l'autre formée des alumino-silicates des continents qui représentent un pôle acide.

La géochimie à l'échelle du globe reste surtout qualitative. Les bilans quantitatifs ne s'établissent avec quelque certitude qu'à une échelle plus réduite, suivant des méthodes que nous essaierons de dégager maintenant.

132.1 Les analyses pondérales exprimées en pourcentages

C'est le moyen d'expression le plus courant : l'échantillon de roche altérée ou de sol a sa composition indiquée en poids pour un total de 100.

Si tous les éléments des échantillons sont susceptibles de variations, par départ ou par apport, l'établissement de bilans véritables est rigoureusement impossible. Tout au plus peut-on comparer entre eux les éléments, par les rapports de leurs pourcentages, ce qui s'effectue couramment pour silice/alumine par exemple.

En réalité, l'interprétation des analyses pédologiques postule souvent implicitement la stabilité de certains éléments. Le "coefficient de lessivage" de l'argile ou du fer, établi par le rapport des pourcentages enregistrés dans deux horizons, suppose l'absence de variations des autres constituants. Sont admis comme stables les éléments granulométriques grossiers, ou les résidus des attaques acides.

Les analyses pondérales peuvent être utilisées directement pour établir les apports ou départs si certains éléments restent stables. C'est ce qu'a montré D'HOORE (1954) à l'aide d'une représentation graphique (Fig. 14). Le matériau étudié est considéré comme le mélange de trois fractions telles que $A + B + C = 100$, avec :

A = les éléments qui peuvent s'accumuler de façon relative ou absolue

B = les éléments exportables.

C = les éléments inertes.

Si la composition d'un matériau est figurée par le point P, un calcul mathématique simple montre que, après accumulation relative ou absolue le déplacement du point figuratif ne peut se faire que dans le triangle A-P-A/C. Si l'accumulation est absolue, le rapport B/C reste constant et le déplacement se fait suivant P-A. Si l'accumulation est relative, c'est au contraire le rapport A/C qui reste constant et le déplacement se fait suivant P-A/C. Le matériau qui a donné la composition P par accumulation relative ou absolue de A doit avoir obligatoirement son point figuratif dans le triangle B-P-B/C.

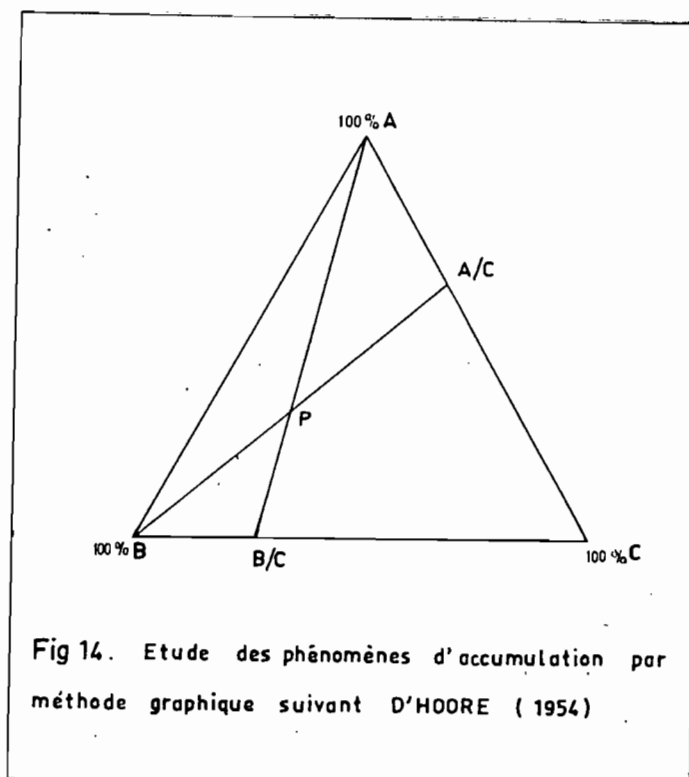


Fig 14. Etude des phénomènes d'accumulation par méthode graphique suivant D'HOORE (1954)

D'HOORE a appliqué cette méthode pour des sols ferrallitiques évoluant par soustraction de bases et de silice (fraction B), accumulations relatives et absolues de sesquioxides métalliques (fraction A), avec des minéraux inertes (fraction C) qui sont le quartz et les minéraux lourds résistants à la fusion au pyrosulfate. La stabilité du quartz sera discutée plus loin. La méthode peut s'appliquer à des matériaux qui ont une évolution autre que ferrallitique, en adaptant les définitions à donner aux fractions A, B, C.

132.2 La recherche d'invariants

L'étude des altérations tropicales a conduit à considérer pendant longtemps l'aluminium comme le plus stable de tous les éléments qui participent à la pédogenèse. Depuis les travaux de BAUER, il semblait bien en effet que l'alumine soit le dernier résidu laissé par les altérations les plus agressives. HARRISON a été le premier à chercher à établir des bilans par la méthode iso-alumine, et jusqu'à LENEUF (1959), de nombreux auteurs l'ont

suivi dans cette voie. Cette méthode semblait largement justifiée par le fait que l'aluminium paraît insoluble dans les conditions ordinaires des altérations et des sols (121.6), et par le fait que l'on ne trouve pratiquement pas d'aluminium dans les eaux de drainage (HARRISON, TARDY 1969).

Une meilleure connaissance de l'altération ferrallitique a fait apparaître que cette stabilité dans le milieu naturel est loin d'être absolue. BONIFAS (1959) observe dans des altérations à structure conservée que l'aluminium disparaît des résidus laissés par des minéraux alumineux assez basiques. DELVIGNE (1965), NOVIKOFF (1967, 1969) découvrent deux sortes de cristaux de gibbsite. Les uns occupent les fantômes de minéraux primaires disparus, ils se sont formés in-situ par cristallisation immédiate. Les autres tapissent les parois de cavités et tubulures, ils se sont formés par des apports.

L'altération réalisée artificiellement sans que le milieu ne soit acidifié, fait aussi apparaître une certaine mobilité de l'aluminium; et PEDRO (1964) en conclut que certaines bauxites peuvent se former par accumulation absolue. Des observations géologiques mettent aussi en évidence (KELLER 1964) des déplacements de l'aluminium. Dans les altérations et les sols, l'aluminium peut voyager sous forme d'éléments figurés, silicates ou gibbsite: il s'agit alors d'un processus classique de lessivage d'argile. Enfin dans des conditions de pédogenèse complexantes et acidifiantes, l'aluminium est lessivé: c'est ce que réalise la podzolisation.

Par ses caractères intrinsèques, le titane est probablement plus stable que l'aluminium. Il se trouve en effet dans les roches sous une forme moins altérable que les silicates d'alumine, et il n'est solubilisé que dans des conditions très acides (pH inférieur à 2,5). Aussi a-t-il été testé comme invariant par HARRISON puis par d'autres chercheurs. Son inconvénient majeur est d'être très peu abondant dans les roches^{des} variations faibles en valeur absolue peuvent modifier considérablement les bilans. Le problème est le même pour le chrome que MILLOT & BONIFAS (1955) trouvent très constant dans certaines altérations ferrallitiques.

Nous avons vu plus haut que le quartz est souvent pris comme élément de référence, explicitement ou non, dans les études d'évolution des sols. Peut-il être considéré comme un invariant plus ou moins fidèle? C'est une question qui mérite discussion. Il est certain que, à l'échelle géologique, le quartz peut être solubilisé. CAILLEUX & TRICART (1963) lui donnent un indice de résistance chimique de 530 contre 6 à 700 pour les minéraux les plus stables (rutile, tourmaline, zircon). Certains paysages développés dans les grès montrent (MAINGUET-MICHEL 1971) des formes de dissolution, dolines, grottes, analogues à celles des karsts calcaires.

Un paysage peut assurer la convergence d'eaux d'infiltrations lointaines en certains points qui seront abondamment percolés aussi longtemps que l'évolution du paysage lui-même le permettra. Les concentrations d'eaux souterraines exercent leurs dissolutions en profondeur. Formations de surface, les sols ne sont percolés que par les eaux reçues directement ou, pour les bas de pentes, collectées dans la maille élémentaire de relief. L'érosion décape les sols et les rajeunit progressivement. Ceci explique que les réseaux karstiques soient développés dans des paysages qui portent souvent une majorité de sols calcaires. Pour ces mêmes raisons, le comportement du quartz dans les

sols ne peut se déduire de son comportement comme matériau géologique.

C'est dans le milieu ferrallitique où les dissolutions sont les plus vives que doivent être recherchés les indices de stabilité ou d'instabilité du quartz. La fragmentation des sables quartzeux est évidente, leur dissolution beaucoup moins marquée. LELONG (1969) décrit des quartz qui conservent leur éclat et leurs arêtes anguleuses, sans corrosion profonde, mais avec un aspect poli attribué à de légères dissolutions. RUXTON & BERRY (1967) concluent à la stabilité du quartz, tandis que NICOLAS & VERDIÉ (1964) observent sa dissolution dans des matériaux dérivés de quartzites. LAJOINIE & BONIFAS (1961) décrivent des quartz fissurés, craquelés, légèrement corrodés, mais identifient aussi des quartz de néoformation. Avec une certaine variabilité, les observations morphologiques paraissent attribuer au quartz une résistance élevée mais non absolue envers la dissolution.

Des bilans du quartz ont été tentés, toujours pour des altérations ferrallitiques, par la méthode iso-volume (133.3). En Guinée, sur schistes et dolérites, LAJOINIE & BONIFAS (op. cité) obtiennent des résultats dispersés indiquant suivant les cas des pertes ou des gains. Sur roches granitiques en Guyane, LELONG (1969) trouve des pertes de 34% dans certains échantillons, qui s'annulent dans d'autres. Il retient une perte moyenne de 15% qui semble à TARDY (1969) être un ordre de grandeur acceptable.

Les échantillons étudiés par LELONG ont été choisis pour représenter un même type d'altération, et la dispersion des résultats souligne la difficulté d'obtenir des bilans sûrs. La solubilité théorique du quartz dans les eaux d'altération permet une autre approche du problème de sa stabilité. Avec une solubilité qui peut être comprise entre 7 et 14 ppm à 25° (121.5), il semble que le quartz trouve dans les eaux d'altération des solutions qui apparaissent pour lui sursaturées en silice. A Madagascar sur basaltes, on Côte d'Ivoire sur migmatite, TARDY (1969) trouve respectivement 16 et 20 ppm de silice comme teneur moyenne des eaux d'évacuation. Il s'agit de régions tropicales dont la température moyenne doit s'approcher de 25°. En France, les chiffres obtenus sont plus faibles, mais il faut tenir compte du fait qu'avec des températures plus basses la solubilité du quartz diminue. Les mesures faites par TARDY concernent des bassins de faibles superficie. Si les rivières du globe ont une teneur moyenne de 13 ppm de silice, elles apparaissent saturées ou sursaturées par rapport au quartz (121.5). Il semble donc que le quartz ne soit généralement pas en situation d'être facilement dissous, mais cela ne doit pas être considéré comme une règle absolue.

Pour les raisons déjà indiquées (132.1) beaucoup de bilans partiels ont été basés sur la reconnaissance implicite de la non variance du quartz. Certains auteurs ont appliqué plus complètement l'hypothèse de la stabilité du quartz à l'étude des accumulations de fer et d'alumine (D'HOORE 1954) et à celle des altérations et sols ferrallitiques et ferrugineux tropicaux (LELONG 1969, CHATELIN 1969). La méthode de LELONG utilise le "quartz constant corrigé", la correction correspondant à une perte moyenne de 15% ainsi qu'indiqué précédemment. Les bilans établis grâce au quartz ne sont pas très rigoureux, ils peuvent entraîner un certain pourcentage d'erreur systématique, mais ils ne risquent pas d'être complètement faussés comme cela peut être le cas avec les calculs iso-alumine s'il s'est produit un mouvement de l'aluminium. La méthode iso-quartz ne s'applique évidemment pas aux matériaux remaniés.

133.3 La méthode isovolumétrique

Elle a été imaginée par MILLOT & BONIFAS (1955), puis appliquée par BONIFAS dans sa thèse sur l'altération de roches basiques de Guinée (1959) avant de devenir une méthode d'usage courant.

Beaucoup de roches cristallines s'altèrent tout en conservant leur architecture. Les minéraux primaires sont détruits et remplacés par de nouvelles espèces qui reproduisent fidèlement leurs formes et assemblages. Ce sont de tels faciès que LACROIX a décrit autrefois sous le nom de faciès "pain d'épices" ou "pierre ponce". MILLOT & BONIFAS ont mis au point leur méthode avec une dunite dans laquelle les cristaux de serpentine dessinent un quadrillage caractéristique qui se retrouve dans l'altération, la serpentine étant remplacée par des substances ferrugineuses. Les feldspaths encastrés entre les rubans de serpentine disparaissent au profit d'amas de fines paillettes de gibbsite.

L'analyse chimique doit être complétée par la mesure des densités apparentes de la roche-mère et de son altération. La connaissance de la densité permet de calculer les poids des divers éléments contenus dans un volume unité. Les différences entre les deux séries de valeurs, roche et altération, indiquent en valeur absolue les gains ou les pertes. Le pourcentage d'exportation d'un élément i s'écrit :

$$\frac{t_i d - t'_i d'}{t_i d} \quad \text{avec :} \quad \begin{array}{l} t_i = \text{teneur de } i \text{ dans la roche de densité } = d \\ t'_i = \text{teneur de } i \text{ dans l'altération de densité } = d' \end{array}$$

La méthode isovolumétrique est incontestablement la meilleure pour l'établissement de bilans, mais elle ne s'applique malheureusement qu'à des altérations de faciès particuliers et ne peut jamais être utilisée pour les horizons évolués des sols. Sa précision dépend aussi bien entendu de l'hétérogénéité des roches. La dispersion des résultats obtenus pour le quartz suivant cette méthode par LAJOINIE & BONIFAS et par LELONG (op. cités) est probablement imputable à la variabilité des roches.

133.4 L'établissement des bilans par la mesure des éléments lixiviés

Précurseur inévitablement rencontré lorsqu'il s'agit de l'étude des altérations, HARRISON ne s'est pas contenté de tester par les calculs iso-alumine et iso-titane les invariants possibles des résidus d'altération, mais il a aussi entrepris des mesures de la minéralisation des eaux de drainage sans toutefois parvenir à avancer très loin dans cette voie. SMYTH puis POLYNOV (op. cités, 121.7) ont tiré de la confrontation des éléments dissous à ceux contenus dans les roches une échelle des mobilités relatives, mais pas de bilan géochimique. Avec toutes les incertitudes de ses hypothèses de départ, c'est au contraire un bilan complet des roches altérées ou détruites que CLARKE (op. cité, 11.1) a tiré de l'analyse du sodium solubilisé par l'hydrosphère.

Pour la méthode des bilans de l'altération par les éléments dissous, les travaux précédents ne sont que des ébauches très lointaines. Il conviendrait d'y ajouter pour être complet quelques études isolées comme celles de

ANDERSON & HAWKES (1958) et toutes les mesures faites sur la minéralisation des eaux d'écoulement. La véritable méthode d'établissement de bilans stricts par l'étude du couple roche - lessivat est due à PEDRO (1964) qui l'a appliqué à des altérations expérimentales, puis à TARDY (1968) pour le milieu naturel.

Ce sont les vitesses relatives d'élimination et non les quantités d'éléments lixiviés en valeur absolue qui permettent de préciser le type d'une évolution. PEDRO (1964, 1966) a appliqué son raisonnement à l'altération de roches dans lesquelles dominent les silicates d'alumine, et en dehors des conditions podzolisantes. Cela correspond au milieu pédogénétique le plus fréquent.

L'alumine ne passe pas dans les eaux de drainage et reste donc intégralement dans les résidus de l'altération (à l'intérieur desquels elle peut éventuellement se déplacer, ainsi qu'il a été vu plus haut). La silice au contraire peut rester dans le résidu en formant des silicates d'alumine argileux, ou passer dans la phase solubilisée. Les bases aboutissent à peu près intégralement dans le lessivat. Si la silice et les bases se retrouvent dans les eaux de drainage exactement dans les mêmes proportions que dans la roche, cela signifie que l'alumine reste seule dans le résidu : l'évolution est allitique. Au contraire s'il se forme des silicates d'alumine dans le résidu (siallitisations), la proportion de silice par rapport aux bases sera plus faible dans les eaux de drainage que dans la roche.

PEDRO définit les paramètres moléculaires R = silice combinée/somme des bases dans la roche, et L = silice/bases du lessivat. L'allitisation se produit pour $L = R$, et la siallitisations pour $L < R$. La kaolinite est formée de deux molécules de silice pour une molécule Al_2O_3 . Au cours de la kaolinisation d'une roche, le rapport silice/bases du lessivat sera tel que :

$$L_K = \text{Silice comb. roche} \cdot 2 (Al_2O_3 \text{ roche}) / \text{bases roche}$$

Chaque roche ayant une certaine valeur R doit aussi avoir une valeur propre L_K correspondant à sa transformation en kaolinite. Après étude statistique de la composition d'un grand nombre de roches endogènes, PEDRO a montré que R et L_K sont étroitement corrélés et que l'on peut admettre que la kaolinisation est réalisée dans tous les cas pour $0,64 L = R$. Les paramètres géochimiques caractérisant les principales évolutions s'établissent donc ainsi :

- allitisation : $L \geq R$
- monosiallitisations : $0,64 R \leq L < R$
- bisiallitisations : $L < 0,64 R$

TARDY (1968, 1969) a établi qu'il peut suffire de connaître la minéralisation des eaux de drainage pour en déduire la composition du résidu laissé par l'altération, la roche étant identifiée seulement qualitativement. Dans les roches cristallines acides, granites et gneiss, ce sont essentiellement les feldspaths qui fournissent silice, alumine et bases. Ces éléments sont dans des proportions constantes. A une molécule K_2O ou Na_2O correspondent toujours une molécule Al_2O_3 et 6 molécules SiO_2 . Une molécule CaO est

toujours accompagnée d'une molécule Al_2O_3 et de 2SiO_2 . Les bases étant solubilisées, leur teneur dans les eaux de drainage permet de calculer les quantités de silice et d'alumine libérées. La différence entre la silice libérée ainsi calculée et la silice dosée dans les eaux indique la fraction fixée dans le résidu. Puisqu'elle ne passe généralement pas en solution, toute l'alumine libérée calculée d'après les bases appartient au résidu. Dans ces conditions, le rapport silice/alumine R_E du résidu d'altération est calculé à partir des éléments solubilisés suivant la relation (en valeurs moléculaires) :

$$R_E = \frac{\text{SiO}_2 \text{ fixée}}{\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ fixé}} = \frac{6\text{K}_2\text{O} + 6\text{Na}_2\text{O} + 2\text{CaO} - 2\text{SiO}_2 \text{ évacuée}}{\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{CaO}}$$

La formule précédente suppose que la muscovite, si elle est présente, ne s'altère pas, et qu'il n'y a pas de minéraux ferro-magnésiens. Le calcul reste valable s'il existe de la biotite parce qu'elle contient les mêmes proportions de silice, alumine et potasse qu'un feldspath.

Très simple pour les roches cristallines acides, la méthode peut aussi s'appliquer à des roches basiques, mais cette fois sous réserve de connaître leur composition. TARDY a établi les valeurs moyennes de 70 échantillons de basaltes et de gabbros dans lesquels il existe en plus des feldspaths de la wollastonite qui contient du calcium et de l'enstatite magnésienne. Pour ces roches, le rapport silice/alumine R_F du résidu d'altération s'établit ainsi à partir des éléments solubilisés :

$$R_F = \frac{\text{SiO}_2 \text{ fixée}}{\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ fixé}} = \frac{6\text{K}_2\text{O} + 6\text{Na}_2\text{O} + 1,53\text{CaO} + \text{MgO} - \text{SiO}_2 \text{ évacuée}}{\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + 0,52\text{CaO}}$$

Il est important de souligner que les méthodes de PEDRO et de TARDY, lorsqu'elles s'appliquent à des roches quartzieuses, supposent que le quartz ne soit pas solubilisé.

Les formules précédentes établissent la dynamique de l'altération à un moment donné, mais il est possible d'introduire le paramètre "temps" dans le raisonnement. Plusieurs tentatives ont été faites pour évaluer l'action de l'altération pendant une longue période, en supposant constants les bilans hydriques et la minéralisation des eaux de drainage. Ainsi LENEUF & AUBERT (1960) estiment que dans les conditions climatiques les plus humides de Côte d'Ivoire, entre 22.000 et 77.000 ans sont nécessaires pour obtenir l'allitisation complète d'un granite sur une épaisseur de 1 mètre. A partir des observations actuelles prises à leur plus faible valeur possible, SIEFFERMANN (1969) calcule que depuis le Pliocène, en 12 millions d'années, une épaisseur de 120 à 150 m de roches volcaniques a pu disparaître des régions tropicales humides du Cameroun, par dissolution et érosion des résidus de l'altération. Ce sont des ordres de grandeur relativement comparables qu'a obtenu CORBEL (1957) pour le bassin de l'Amazonie : au cours du Tertiaire (57 millions d'années) l'altération aurait pu détruire une épaisseur moyenne de 228 mètres de roches avec un climat de type tropical, et de 513 mètres avec un climat de type équatorial. CORBEL et SIEFFERMANN en concluent que l'altération des roches peut façonner la surface terrestre sans action érosive particulièrement intense.

BIBLIOGRAPHIE

- Anonyme (1964) "Soil clay mineralogy"
C.I. RICH & G.W. KUNZE Ed., The University of North Carolina Press, Chapel Hill, 330 p
- " (1965) "Methods of soil analysis"
C.A. BLACK Ed., Amer. Soc. Agron., Madison, n°9, 2 vol., 1572 p
- " (1967) "Physical methods in determinative mineralogy"
J.ZUSSMAN Ed., Academic Press, London
- ACQUAYE D.K., TINSLEY J. (1965) "Soluble silica in soils"
In Experimental Pedology Ed. E.G. HALLSWORTH & D.W.CRAWFORD, BUTTERWORTH, London, pp 126-148
- ADJANOHOUN E. (1964) "Végétation des savanes et des rochers découverts en Côte d'Ivoire centrale"
Mém. ORSTOM, n°7, 178 p
- ADLER H.H., BRAY E.E., STEVENS N.P., HUNT J.M., KELLER W.D., PICKETTE E.E., KERR P.F. (1950) "Infrared spectra of reference clay minerals"
Amer. Petrol. Inst., Pr. 49, Prel. Rep. 8
- AHRENS L.H. (1952) "The use of the ionization potentials"
Geochim. Cosmochim. Acta, 2, pp 155-169
- " (1953) "The use of the ionization potentials"
Geochim. Cosmochim. Acta, 3, pp 1-20
- " (1964) "The significance of the chemical bond for controlling the geochemical distribution of the elements"
in "Physics and chemistry of the earth"
Vol. 5, pp 1-54, Pergamon Press
- ALEXANDER G.B., HESTON W.M., ILER R.K. (1954) "The solubility of amorphous silica in Water"
Journ. Phys. Chem., 58, pp 453-455
- ALEXANDROVA L.N.(1954) "Nature et propriétés des produits de la réaction des acides humiques et des humates avec les sesquioxydes"
Pochvoved., 1, pp 14-29
- ALEXANDROVA L.N.(1960) "On the composition of humus substances and the nature of organo-mineral colloids in soil"
7th Intern. Congr. Soil Sci., Madison, 2, pp 74-90
- ALEXANIAN C., MOREL P., LE BOUFFANT L. (1966) "Sur les spectres d'absorption infra-rouge des minéraux naturels"
Bull. Soc. Fr. Ceram, 71, 3, pp 3-38
- ALEXIADES C.A., JACKSON M.L. (1965) "Quantitative determination of vermiculite in soils"
Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 29, 5, pp 522-527

- ALEXIADIS C.A., JACKSON M.L. (1965) "Quantitative clay mineralogical analysis of soils and sediments"
14th Nat. Conf. Clays & Clay Miner., Pergamon Press, London, pp 35-52
- ALTSCHULER Z.S., DWORNIK E.J., KRAMER H. (1963) "Transformation of montmorillonite to kaolinite during weathering"
Science, 141, pp 148-152
- ANDERSON D.H., HAWKES H.E. (1958) "Relative mobility of the common elements in weathering of some schist and granite area"
Geochim. Cosmochim. Acta, 14, pp 204-210
- AOMINE S., JACKSON M.L. (1959) "Allophane determination in Andosols by cation exchange capacity delta value"
Soil Sci. Soc. Amer., Proc., 23, 3, pp 210-214
- ARISTOVSKAYA T.V., KUTUZOVA R.S. (1968) "Microbiological factors in the mobilization of silica from difficultly soluble natural compounds"
Pochvovedenie, 12, pp 59-66
- AUBOUIN J., BROUSSE R., LEHMAN J.P. (1968) "Précis de géologie - Tome I - Pétrologie"
Dunod, Paris, 712 p
- BARSHAD I. (1965) "Thermal analysis techniques for mineral identification and mineralogical composition"
in "Methods of soil analysis", Amer. Soc. Agron., 1, pp 699-742
- " (1965) "Chemistry of soil development"
in "Chemistry of the soil", Ed. F.E. BEAR, Reinhold Publ.Co, 2nd Ed., pp 1-70
- BECWITH R.S., REEVE R. (1963) "Studies on soluble silica in soils. I - The sorption of silicic acid by soils and minerals"
Aust. Journ. Soil Res., 1, 2, pp 157-168
- " , REEVE R. (1969) "Dissolution and deposition of monosilicic acid in suspensions of ground quartz"
Geoch. Cosmoch. Acta, 33, 6, pp 745-750
- BLOOMFIELD C. (1955) "The movement of sesquioxides and clay in the soil"
African Soils, 3, 4, pp 489-506
- BONIFAS M. (1959) "Contribution à l'étude géochimique de l'altération latéritique"
Mém. Serv. Carte Géol. Als. Lorr., 17, 159 p
- BOWEN N.L. (1928) "The evolution of igneous rocks"
Dover Publ., Inc., New-York
- BRINDLEY G.W., KURTOSY S.S. (1961) "Quantitative determination of kaolinite by X-ray diffraction"
Amer. Mineral., 46, 11-12, pp 1205-1215

- BRINDLEY G.W., YUELL R.F. (1951) "A chemical determination of tetrahedral and octahedral aluminium ions in a silicate"
Acta Crystall., 4, pp 495-496
- BRUNEL A. (1948) "Traité pratique de chimie végétale"
Imp. Georges Frère, Tourcoing, 2, 515 p
- CAILLERE S., HENIN S. (1958) "Méthode d'utilisation des résultats de l'étude chimique d'une roche argileuse en vue de la détermination de sa composition minéralogique"
Bull. Gr. Fr. Argiles, pp 61-70
- " , HENIN S. (1963) "Minéralogie des argiles "
Masson, Paris, 355 p
- CAILLEUX A., TRICART J. (1963) "Initiation à l'étude des sables et des galets"
C.D.U., Paris, 369 p
- CARROLL D. (1962) "Rainwater as a chemical agent of geological processes, a review"
Geol. Surv. Water - Supply Pap. 1535-G, 16 p
- CHAPMAN S.L., SYERS J.K., JACKSON M.L. (1969) "Quantitative determination of quartz in soils, sediments and rocks by pyrosulfate fusion and hydrofluosilicic acid treatment"
Soil Sc., 107, 5, pp 348-355
- CHATELIN Y. (1969) "Contribution à l'étude de la séquence sols ferrallitiques rouges et ferrugineux tropicaux beiges. Examen de profils centrafricains"
Cah. ORSTOM, Sér. Pédol., 7, 4, pp 449-494
- " (1970) "Les sols ferrallitiques - Tome I - Historique. Développement des connaissances et formation des concepts actuels"
ORSTOM, Bangui, 110 p. multigr.
- CLAISSE G. (1968) "Etude expérimentale de l'analyse aux trois acides; comportement du quartz pur à l'attaque triacide"
Cah. ORSTOM, Sér. Pédol., 6, 2, pp 129-149
- CLARKE F.W. (1959) "The data of geochemistry"
U.S. Geol. Surv. Bull. 770, 1st Ed. 1924, 841 p
- COLLIER D. (1951) "Sur l'altération du granite à gros grains en Auvergne"
C.R. Acad. Sci., 233, pp 96-98
- CORBEL J. (1957) "L'érosion chimique des granites et silicates sous climats chauds"
Rev. Géomorph. Dynam., 8, 1-2, pp 4-8.
- COUTINET S. (1967) "Contribution à l'étude de sols à allophanes"
Agron. Trop., 22, 12, pp 1157-1175
- DAVIS S.N. (1964) "Silica in streams and ground water"
Amer. Journ. Sci., 262, 7, pp 870-891

- DEER W.A., HOWIE R.A., ZUSSMAN J. (1969) "An introduction to the rock-forming minerals"
Longmans, Green and Co, London, 5th Ed., 528 p
- DELVIGNE J. (1965) "Pédogenèse en zone tropicale; la formation des minéraux secondaires en milieu ferrallitique"
Mém. ORSTOM, 13, 177 p., Dunod, Paris
- De VORE G.W. (1959) "The surface chemistry of feldspars as an influence on their decomposition products"
Clays and Clay Minerals, 6th Nat. Conf. 1957, pp. 26-41
- DIXON J.B., JACKSON M.L. (1960) "Mineralogical analysis of soil clays involving vermiculite-chlorite-kaolinite differentiation"
Clays and Clay Minerals, 8th Nat. Conf. MacMillan, N.Y., pp 274-286
- DREVER J.I. (1969) "The separation of clay minerals by continuous particle electrophoresis"
The Amer. Mineral., 54, 5-6, pp 937-942
- DUCHAUFOUR P. (1964) "Evolution de l'aluminium et du fer complexés par la matière organique dans certains sols"
Science du Sol, 2, pp 3-17
- " (1965) "Précis de pédologie"
Masson, Paris, 2ème Ed., 482 p
- DUNITZ J.D., ORGEL L.E. (1957) "Electronic properties of transition metal oxides. 2 Cation distribution amongst octahedral and tetrahedral sites"
Phys. Chem. Solids, 3, 3-4, pp 318-323
- ERHART H. (1956) "La genèse des sols en tant que phénomène géologique"
Masson, Paris, 83 p
- " (1966) "Sur le rôle biochimique joué par le couvert végétal dans la genèse de la kaolinite"
C.R. Acad. Sci., 262, pp 602-605
- FARMER V.C., RUSSEL J.D. (1966) "Infrared absorption spectrometry in clay studies"
15th Nat. Conf. Pittsburgh - Clays and Clay Miner., Pergamon Press, pp 121-142
- " , RUSSELL J.D., AHLRICHS J.L. (1968) "Characterization of clay minerals by infrared spectroscopy"
9th Intern. Congr. Soil Sci., Adelaïde, 3, pp 101-110
- FIELDES M., WALKER L.K., WILLIAMS P.P. (1956) "Clay mineralogy of New Zealand soils. Part 3 : Infrared absorption spectra of soil clays"
New Zeal. Journ. Sci. Technol., 38, pp 31-43
- FREDERICKSON A.F. (1951) "Mechanism of weathering"
Bull. Geol. Soc. Amer., 62, 3, pp 221-232

- FRIPIAT J.J.(1960) "Application de la spectroscopie infra-rouge à l'étude des minéraux argileux"
Bull. Gr. Fr. Argiles, 12, 7, pp 25-43
- " , HERBILLON A.J.(1969) "Formation and transformation of clay minerals in tropical soils"
Symposium on tropical weathering, Bandoeng, Document provisoire 12 p ronéo
- GASTUCHE M.C., BRUGGENWERT T., MORTLAND M.M. (1964) "Cristallization of mixed iron and aluminium gels"
Soil Sci., 98, 5, pp 281-289
- GEDROITS K.K.(1963) "Chemical analysis of soils"
Israël Program for Scientific Translations, Jerusalem, Ed. Olbourn Press, 602 p
- GERASIMOV J.P., ROMASHKEVIC A.I. (1964) "Profil génétique de la latérite actuelle (d'après recherches en Guinée)"
MOSKVA. IZDAT. NAUK. SSSR, pp 9-24, Trad. BRGM, R. RELIANT, n°4846
- GOLDICH S.S. (1938) "A study in rock weathering"
The Journ. Geol., 46, pp 17-58
- GOLDSCHMIDT V.M. (1937) "The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks"
Journ. Chem. Soc., pp 655-673
- " (1962) "Geochemistry"
Ed. by A. MUIR, Clarendon Press, Oxford, 730 p., 1st Ed. 1954
- GREENLAND D.J.(1965) "Interaction between clays and organic compounds in soils. I - Mechanisms of interaction between clays and defined organic compounds"
Soils and fertilizers, 28, 5, pp 415-425
- " (1965) "Interaction between clays and organic compounds in soils. II - Adsorption of soil compounds and its effect on soil properties"
Soils and fertilizers, 28, 6, pp 521-532
- GUINIER A (1964) "Théorie et technique de la radiocristallographie"
Dunod, Paris, 740 p., 3ème Ed.
- GUYOT J., DEJOU J. (1968) "Détermination des surfaces spécifiques des argiles à l'aide du butane"
Rev. Gen. Caoutch., 45, 5, pp 635-637
- HARRISON J.B., cité par CHATELIN (1970)
- HASHIMOTO I., JACKSON M.L. (1960) "Rapid dissolution of allophane and kaolinite-halloysite after dehydration"
Clays and Clay Minerals, pp 102-113

- HENIN S. (1956) "Quelques oxydes et hydroxydes considérés du point de vue pédologique"
Bull. Gr. Fr. Argiles, 8, pp 1-10
- " , PEDRO G., ROBERT M. (1968) "Considérations sur les notions de stabilité et d'instabilité des minéraux en fonction des conditions du milieu. Essai de classification des 'systèmes d'agression' "
9th Intern. Congr. Soil Sci., Adelaïde, 3, pp 77-90
- HETIER J.M. (1969) "Etude de l'application du test FNa à l'estimation des constituants amorphes dans les sols tempérés"
Science du Sol, 2, pp 91-97
- Van HISE C.R. (1904) "A treatise on metamorphism"
U.S. Geol. Surv. Monogr. 47, 286 p
- HOLT P.F., KING D.T. (1955) "The chemistry of silica surfaces"
Journ. Chem. Soc., pp 773-779
- D'HOORE J. (1954) "L'accumulation des sesquioxides libres dans les sols tropicaux"
INEAC, Sér. Sci., n°62, 132 p
- HUANG P.M., JACKSON M.L. (1965) "Mechanism of reaction of neutral fluoride solution with layer silicates and oxides of soil"
Soil Sci. Soc. Amer., Proc. 29, pp 661-665
- HUNT J.M., WISHERD M.P., BONHAM L.C. (1950) "Infrared absorption spectra of minerals and other inorganic compounds"
Analytical Chemistry, 22, pp 1478-1497
- ILIER R.K. (1955) "The colloid chemistry of silica and silicates"
Cornell University Press, N-Y, 324 p
- ISMARD P., LA ROCHE P. de (1966) "Evaluation statistique du bilan chimique de l'altération naissante dans le granite du Sidobre (Tarn)"
C.R. Acad. Sci., 262, pp 2573-2576
- JACKS G.V. (1953) "Organic weathering"
Science Progress, 41, pp 301-305
- JACKSON M.L. (1959) "Frequency distribution of clay minerals in major soil groups as related to the factors of soil formation"
6th Nat. Conf. Clays and Clay Min., pp 133-143
- " (1964) "Soil clay mineralogical analysis"
in "Soil clay mineralogy" Ed. RICH C.I. & KUNZE G.W., Univ. North Carolina Press, Chapel Hill, pp 245-294
- " (1967) "Chemical composition of soils"
in "Chemistry of the soil" Ed. F.E. BEAR Amer. Chem. Soc. Monogr. 160, Reinhold Publ. Co, N-Y, 3rd Ed., pp 71-141
- " (1968) "Weathering of primary and secondary minerals in soils"
9th Intern. Congr. Soil Sci., Adelaïde, 4, pp 281-292

- JACKSON M.L. , TYLER S.A., WILLIS A.L., BOURBEAU G.A., PENNINGTON R.P. (1948)
 "Weathering sequence of clay-size minerals in soils and sediments.
 I - Fundamental generalizations"
 Journ. Phys. Colloid. Chem., 52, pp. 1237-1260
- KELLER W.D. (1962) "Diagenesis in clay minerals. A review"
 11th Nat. Conf. Ottawa, Clays and Clay Min., pp 136-157
- " (1964) "Processes of origin and alteration of clay minerals"
 in "Soil clay mineralogy" Ed. by C.I. RICH & G.W. KUNZE University
 North Carolina Press, Chapel Hill, pp 3-76
- " (1968) "Principles of chemical weathering"
 Lucas Brothers Publishers 2nd Ed. 111 p.
- " , FREDERICKSON A.F. (1952) "Role of plants and colloidal acids in
 the mechanism of weathering"
 Amer. Journ. Sci. 25, pp 594-608
- KEYSER W.L. de, WOLLAST R., LEAT L. de (1963) "Contribution to the study of
 OH groups in kaolin materials"
 Intern. Clay Conf., Stockholm, Pergamon Press, 2, pp 75-86
- KIELY P.V., JACKSON M.L. (1962) "Quartz determination"
 Research Report n°7, Department of soil science, University of
 Wisconsin.
- " , JACKSON M.L. (1965) "Quartz, feldspar and mica determination for
 soils by sodium pyrosulfate fusion"
 Soil Sci. Soc. Amer., Proc., 29, 2, pp 159-163
- KITTRICK J.A. (1969) "Soil minerals in the $Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ system and a
 theory of their formation"
 Clays and Clay Minerals, 17, 3, pp 157-167
- KODAMA H., OINUMA K. (1962) "Identification of kaolin minerals in the presence
 of chlorite by X-ray diffraction and infrared absorption spectra"
 11th Nat. Conf. Ottawa, Clays and Clay Min. , pp 236-249
- KONONOVA M.M. (1966) "Soil organic matter"
 Pergamon Press, London, 2nd Ed., 544 p.
- KOVDA V. (1956) "Composition minérale des plantes et formation des sols"
 C.R. 6e Congr. Intern. Sci. Sol Paris, E, pp 207-212
- KRAUSKOPF K.B. (1956) "Dissolution and precipitation of silica at low tempe-
 ratures"
 Geochim. Cosmochim. Acta, 10, pp 1-26
- " (1959) "The geochemistry of silica in sedimentary environments"
 Soc. Econ. Pal. Miner., Spec. Publ., 7, pp 4-19
- " (1967) "Introduction to geochemistry"
 MacGraw-Hill, Intern. Ser. In the Earth and Planetary Sci., 721 p.

- KUBLER B. (1966) "La cristallinité de l'illite et les zones tout à fait supérieures du métamorphisme"
Colloque de Neuchatel, 18-21 avril, Inst. Géol. Univ. Neuchatel, pp 105-122
- KULCHITSKII L.I. (1963) "Studies on the crystal chemistry of the surface of clay minerals and the clay-water-ions system by spectrophotometric analysis"
2nd Intern. Clay Conf., Stockholm, pp 315-324
- LACROIX A., cité par CHATELIN (1970)
- LAJOINIE J.P., BONIFAS M. (1961) "Les dolérites du Konkouré et leur altération latéritique"
Bull. Bur. Rech. Géol. Min., pp 1-34
- LAPADU-HARGUES P. (1954) "Précis de minéralogie"
Masson, Paris, 311 p.
- LECOMTE J. (1958) "Spectroscopie de l'infra-rouge"
Handbuch der Physik, 26, 700 p
- LELONG F. (1969) "Nature et genèse des produits d'altération de roches cristallines sous climat tropical humide (Guyane française)"
Sciences de la Terre, Mém. n°14, 188 p
- LENEUF N. (1959) "L'altération des granites calco-alcalins et des granodiorites en Côte d'Ivoire forestière et les sols qui en sont dérivés"
Thèse, Paris, 210 p.
- " , AUBERT G. (1960) "Essai d'évaluation de la vitesse de ferrallitisation"
7th Intern. Congr. Soil Sci., Madison, 4, pp 225-228
- LIER J.A. Van, BRUYN P.L. de, OVERBEEK T.G. (1960) "The solubility of quartz"
The Journ. of Phys. Chemistry, 64, pp 1675-1682
- LUCAS J. (1962) "La transformation des minéraux argileux dans la sédimentation. Etudes sur les argiles du Trias"
Mém. Serv. Carte Als. Lorr., 23, 202 p
- LYON R.J.P. (1964) "Infrared analysis of soil minerals"
In "soil clay mineralogy" Ed. C.I. RICH & G.W. KUNZE, Univer. North Carolina Press, Chapel Hill, pp 170-199
- MACKENZIE R.C. (1960) "The evaluation of clay mineral composition with particular reference to smectite"
Silic. Industr., 25, pp 12-18 et 71-75
- " , FARMER V.C. (1967) "Techniques in soil-clay mineralogy"
Rep. Progr. Appl. Chem., 52, pp 269-279
- MAIGNIEN R. (1958) "Le cuirassement des sols en Guinée (Afrique Occidentale)"
Mém. Serv. Carte Géol. Als. Lorr., 16, 235 p
- MAINGUET-MICHEL M., Thèse à paraître en 1971

- MAREL H.W. Van der (1960) "Quantitative analysis of kaolinite"
Silic. Industr., 25, pp 23-31 et 76-86
- MacKEAGUE J.A., CLINE M.G. (1963) "Silica in soil solution I - The form and concentration of dissolved silica in aqueous extracts of some soils. 2 - The adsorption of monosilicic acid by soil and by other substances"
Canad. Journ. Soil Sci., 43, 1, pp 70-96
- " , CLINE M.G. (1963) "Silica in soils"
Adv. in Agron., 15, pp 339-396
- MERRIL G.P. (1921), cité par CHATELIN (1970)
- MILLOT G. (1949) "Relations entre la constitution et la genèse des roches sédimentaires argileuses"
Thèse Nancy. Géol. Appl. Prosp. Min., 2, 2-3-4, pp 1-352
- " (1962) "Silicifications et néoformations argileuses : problèmes de genèse"
Colloque CNRS 105, Genèse et Synthèse des argiles 1961, Paris, pp 167-176
- " (1962) "Some geochemical aspects of weathering and sedimentation"
In "Physical Science. Some recent advances in France and USA", New-York Univ. Press, pp 159-169
- " (1962) "Crystalline neoformations of clays and silica"
In "Physical Sciences. Some recent advances in France and USA", New-York Univ. Press, pp 180-191
- " (1964) "Géologie des argiles"
Masson, Paris, 499 p.
- " , BONIFAS M. (1955) "Transformations isovolumétriques dans les phénomènes de latéritisation et de bauxitisation"
Bull. Serv. Carte Géol. Als. Lorr., 8, 1, pp 3-10
- MOHR E.C.J., cité par CHATELIN (1970)
- MORTENSEN J.L., ANDERSON D.M., WHITE J.L. (1965) "Infrared spectrometry"
In "Methods of soil analysis", Amer. Soc. Agron., 9, pp 745-770
- MUNTZ A., MARCANO (1889), cité par CHATELIN (1970)
- MURAT M., DIDIER G. (1969) "Application de l'analyse thermique différentielle au dosage semi-quantitatif du quartz dans les argiles"
Bull. Gr. Fr. Argiles, 21, 2, pp 131-150
- NEUZIL J., KUZVART M. (1964) "Lateritic and kaolinitic weathering in Ghana"
22th Intern. Geol. Congr. New-Dehli, 14, pp 188-212

- NICOLAS J., VERDIER J. (1964) "Sur l'altération des quartzites ferrugineux et des roches basiques de la Sierra de Imataca"
C.R. Acad. Sci., 259, 22, pp 4077-4078
- NOVIKOFF A. (1967-1969) "L'altération des roches dans le Massif du Chaillu (République du Congo)"
Lab. Géol. Paléontol. Strasbourg, Centre ORSTOM, Brazzaville, Cah. 1 à 7, 277 p
- OKAMOTO G., OKURA T., GOTO K. (1957) "Properties of silica in water"
Geochim. Cosmochim. Acta, 12, 1-2, pp 123-132
- OSTHAUS B.B. (1955) "Interpretation of chemical analysis of montmorillonite"
Clays and Clay Techn., California State Div. Mines, Bull. 169, pp 95-100
- PANNETIER G. (1966) "Chimie générale. Atomistique. Liaisons chimiques"
Masson, Paris, 590 p.
- PAQUET H. (1969) "Evolution géochimique des minéraux argileux dans les altérations et les sols des climats méditerranéens et tropicaux à saisons contrastées"
Thèse, Strasbourg, 348 p. multigr.
- PASK J.A., DAVIES B. (1954) "Thermal analysis of clays and acid extraction of alumina from clays"
U.S. Bur. Mines Techn. Pap. 664, pp 56-78
- PAULING L. (1960) "The nature of the chemical bond"
Cornell Univ. Press, 644 p., 1st Ed. 1939
- PEDRO G. (1964) "Contribution à l'étude expérimentale de l'altération géochimique des roches cristallines"
Ann. Agron., 15, 2-3-4, pp 85-456
- " (1966) "Essai sur la caractérisation géochimique des différents processus zonaux résultant de l'altération des roches superficielles"
C.R. Acad. Sci., 262, 17, pp 1828-1831
- " (1967) "Sur l'évolution chimique des roches dans les conditions superficielles"
19e Congr. Nat. Soc. Sav., C.R. Sect. Sc. II, Rennes, 1966
Gauthier-Villars, Paris, pp 129-137
- " (1968) "Distribution des principaux types d'altération chimique à la surface du globe. Présentation d'une esquisse géographique"
Rev. Géogr. Phys. Géol. Dyn., 10, 5, pp 457-470
- POLYNOV B.B. (1937) "The cycle of weathering"
Transl. by A. MUIR, Thomas Murby & Co, London, 219 p., 1st Ed. URSS, 1934
- " (1945) "The first stages of soil formation on massive-crystalline rocks"
Pochvovedenie, 7, pp 327-339

- PONOMAREVA V.V., RAGIM-ZADE A.I. (1969) "Comparative study of fulvic acids and humic acids as agents decomposing silicate minerals"
Pochvovedenie, 3, pp 26-36
- PROST R. (1969) "Remarques générales sur l'application de la spectroscopie infra-rouge à l'étude des silicates"
Ann. Agron., 20, 6, pp 547-564
- RIQUIER J. (1960) "Les phytolithes de certains sols tropicaux et des podzols"
7th Intern. Cong. Soil Sc., Madison, 4, pp 425-431
- ROCHE H. de la, LELONG F., FRANCOIS J. (1966) "Données géochimiques sur les premiers stades de l'altération dans le massif de Saint-Renan (Finistère)"
C.R. Acad. Sci., 262, pp 2409-2412
- ROUGERIE G. (1958) "Acidité des eaux en milieu forestier intertropical"
C.R. Acad. Sci., 246, pp 447-449
- RUXTON B., BERRY L. (1967) "Weathering of granite and associated erosional features in Hong-Kong"
Bull. Geol. Soc. Amer., 68, 10, pp 1263-1292
- SCHALSCHA E.B. (1967) "Chelation as a weathering mechanism
I - Effect of complexing agents on the solubilization of iron from minerals and granodiorite"
Geochim. Cosmochim. Acta, 31, 4, pp 587-596
- SEGALEN P. (1965) "Les produits alumineux dans les sols de la zone tropicale humide"
Cah. ORSTOM, Sér. Pédol., 3, 2-3, pp 149-205
- " (1965) "Le fer dans les sols"
ORSTOM, Sér. Initiat. Doc. Techn., 4, 150 p.
- " (1968) "Note sur une méthode de détermination des produits minéraux amorphes dans certains sols à hydroxydes tropicaux"
Cah. ORSTOM, Sér. Pédol., 6, 1, pp 105-126
- SERRATOSA J.M., HIDALGO A., VINAS J.M. (1963) "Infrared study of the OH groups in kaolin minerals"
Intern. Clay Conf. Stockholm, 1, pp 17-26
- SHERMAN G.D. (1952) "The titanium oxide content of Hawaiian soils and its significance"
Soil Sc. Soc. Amer. Proc., 16, pp 15-18
- SIEFFERMANN G. (1969) "Les sols de quelques régions volcaniques du Cameroun"
Thèse, Strasbourg, 290 p.
- SIEVER R. (1957) "The silica budget in the sedimentary cycle"
Amer. Mineral., 42, pp 821-841
- SIFFERT B., SANYAL P. (1968) "Comportement anormal des ions chrome (III) vis-à-vis de la silice d'une solution monomoléculaire"
Bull. Gr. Fr. Argiles, 20, 2, pp 99-107

- SMYTH C.H. (1913) "The relative solubilities of the chemical constituents of rocks"
The Journal Geol., 21, pp 105-120
- STEVENS R.E., CARRON M.K. (1948) "Simple field test for distinguishing minerals by pH abrasion"
Amer. Min., 33, pp 31-49
- STOLL J.M., LUCAS J., MILLIOT G., WEY R. (1964) "Contribution à l'étude des méthodes pratiques d'examen aux rayons X des minéraux phylliteux. Influence du mode de séchage et de la saturation par les ions potassium"
Bull. Serv. Carte Géol. Als. Lorr., 17, 4, pp 235-246
- STUBICAN V., ROY R. (1961) "Infrared spectra of layer-structure silicates"
Journ. Amer. Ceramic. Soc., 44, 12, pp 625-627
- " , ROY R. (1961) "Isomorphous substitution and infrared spectra of the layer lattice-silicates"
Amer. Mineral., 46, pp 32-51
- TAN K.H. (1966) "On the pedogenetic role of organic matter in volcanic ash soils under tropical conditions"
Soil Sc. Plant Nutr., 12, 2, pp 34-38
- TARDY Y. (1966) "Mobilité relative des éléments au cours des phénomènes d'altération de quelques roches cristallines"
Bull. Serv. Carte Géol. Als. Lorr., 19, 3-4, pp 255-270
- " (1968) "Une méthode de détermination des types d'altération actuels par l'étude des eaux en pays granitiques et gneissiques"
C.R. Acad. Sci., 267, 6, pp 579-582
- " (1969) "Géochimie des altérations. Etude des arènes et des eaux de quelques massifs cristallins d'Europe et d'Afrique"
Thèse, Strasbourg, 274 p.
- TARTE P. (1963) "Applications nouvelles de la spectrométrie infra-rouge à des problèmes de cristallogénie"
Silic. Industr., 28, pp 345-354
- TAYLOR S.R. (1964) "Abundance of chemical elements in the continental crust"
Geochim. Cosmochim. Acta, 28, pp 1280-1281
- TILL R., SPEARS D.A. (1969) "The determination of quartz in sedimentary rocks using an X-ray diffraction method"
Clays and Clay Min., 17, 5, pp 323-327
- TOUILLIAUX R., FRIPIET J.J., TOUSSAINT F. (1960) "Etude en spectroscopie infra-rouge des minéraux argileux"
7th Intern. Congr. Soil Sci., Madison, 4, pp 460-467
- TRICART J., CAILLEUX A. (1965) "Traité de géomorphologie. I- Introduction à la géomorphologie climatique"
SEDES, Paris, 306 p.
- " , CAILLEUX A. (1965) "Traité de géomorphologie V- Le modelé des régions chaudes, forêts et savanes"
SEDES, Paris, 322 p.

- TUDDENHAM W.M., LYON R.J.P. (1959) "Relation of infrared spectra and chemical analysis for some chlorites and related minerals"
Ann. Chem., 31, pp 377-380
- TUREKIAN K.K., WEDEPOHL K.H. (1961) "Distribution of the elements in some major units of the earth's crust"
Bull. Geol. Soc. Amer., 72, pp 175-
- VISSER S.A., THEISEN A.A., MEHLICH A. (1965) "Long-term influence of decomposing organic matter on various clay minerals"
Soil Sci., 100, 4, pp 232-237
- VINOGRADOV A.P. (1962) "Average content of chemical elements in the principal types of igneous rocks of the earth's crust"
Geochemistry, 7, pp 641-664
- WAGNER M., SCHWARTZ W. (1967) "Geomicrobiological investigations. VIII- The behaviour of bacteria on the surface of rocks and minerals; and their role in weathering"
Z. Allg. Mikrobiol., 7, pp 33-52
- WEAVER C.E. (1959) "Possible uses of clay minerals in the search for oil"
Clays and Clay Min., pp 214-227
- WEY R., SIFFERT B. (1962) "Réactions de la silice monomoléculaire en solution avec les ions Al^{3+} et Mg^{2+} "
Genèse et synthèse des argiles, Coll. Intern. CNRS, n°105, Paris, pp 11-23
- WHITE J.L., BURNS A.F. (1963) "Infrared spectra of hydronium ion in micaceous minerals"
Science, 141, pp 800-801