

## Regards actuels sur les phénomènes d'altération hydrolytique

Leur nature, leur diversité et leur place au cours de l'évolution géochimique superficielle

Georges PEDRO et André-Bernard DELMAS  
Station de Science du Sol, C.N.R.A., 78000 Versailles

### RÉSUMÉ

*La mise au point présentée sera essentiellement consacrée aux aspects actuels de l'« altération hydrolytique ». En effet, si l'hydrolyse des minéraux et des roches a fait l'objet de nombreux travaux, elle a été étudiée jusqu'alors :*

- de manière globale, et sans se préoccuper du « système » au sein duquel elle se poursuivait ;*
- en considérant les réactions à l'équilibre thermodynamique ;*
- en présence d'eau « libre » à la pression atmosphérique et mise en mouvement par l'intermédiaire des phénomènes de convection.*

*Actuellement, un effort est sans conteste fait pour saisir les phénomènes de manière plus détaillée en considérant avant tout les horizons d'altérations comme des milieux hétérogènes. C'est pourquoi l'évolution peut être produite suivant les milieux ou les sites considérés (microsystèmes) :*

- en présence de contraintes hydriques plus élevées, c'est-à-dire dans des milieux où l'activité de l'eau est inférieure à 1 ;*
- en mettant en jeu d'autres processus que la convection : diffusion par exemple ;*
- et en prenant en compte un certain nombre de systèmes en équilibre métastable.*

*C'est donc dans celle dernière optique que les phénomènes d'altération seront plus spécialement abordés au cours du présent travail.*

### ABSTRACT

CURRENT ASPECTS OF THE PHENOMENA OF HYDROLYTIC WEATHERING. THEIR NATURE, DIVERSITY AND LOCATION DURING THE SURFACE CHEMICAL EVOLUTION.

*The current aspects of the « hydrolytic weathering » will be the main subject of this survey. As a matter of fact, if the mineral and rock hydrolysis was dealt with in numerous works, it was studied until now :*

- as a whole and without attending to the « system » where it developed ;*
- by considering the reactions to the thermodynamic equilibrium ;*
- in the presence of « free water » under atmospheric pressure and it was started through phenomena of convection.*

*Currently, an attempt is unquestionably made in order to come to a more detailed understanding of the phenomena*

by considering mainly the weathering horizons as heterogeneous environments. Therefore, the evolution can occur according to the environments or sites under consideration (microsystems):

— in the presence of more important hydrous requirements, that is to say in environments where the action of water is lower than 1;

— by using other processes than convection such as diffusion, for instance;

— and by taking account of a certain number of systems subject to a metastable equilibrium.

Therefore, in the present work, weathering phenomena will be more particularly dealt with from this last point of view.

## Introduction

L'œuvre pédologique de G. AUBERT en zone tropicale a été dès le début fortement marquée par l'aspect géochimique et cristalochimique des phénomènes d'altération superficielle, plus spécialement lorsque ceux-ci résultent de l'action des eaux météoriques (hydrolyse). Il ne faut d'ailleurs pas s'en étonner lorsque l'on sait qu'en préparant en 1941 sa monographie sur *les sols de la France d'Outre-mer*, G. AUBERT avait dû s'initier aux recherches fondamentales effectuées dans ce domaine par divers minéralogistes, et en particulier par A. LACROIX, H. HARRASSOWITZ et J. B. HARRISON. D'où l'importance prise par la nature des minéraux argileux et, ce faisant, par la valeur du rapport moléculaire  $K_i = \text{SiO}_2/\text{A}_2\text{O}_3$  déterminé à partir de l'analyse triacide, dans les premières caractérisations et classifications des sols des régions tropicales (cf. par exemple G. AUBERT, 1954; G. AUBERT et Ph. DUCHAUFOR, 1956; G. AUBERT, 1964...).

Depuis cette époque, à la suite de divers travaux expérimentaux (G. PEDRO, 1964; J. TRICHET, 1969; M. ROBERT, 1970; A. HERBILLON, 1974; A. B. DELMAS, 1979) ou d'études théoriques (R. M. GARRELS et P. HOWARD, 1957; H. C. HELGESON, 1968-1969; Y. TARDY, 1969; G. MICHARD et C. FOUILLAC, 1974; B. FRITZ, 1975; G. SARAZIN, 1979) la connaissance des phénomènes d'altération a fait de grands progrès. Ainsi, au moins si l'on appréhende les choses d'une manière *globale*, peut-on aujourd'hui interpréter convenablement les processus d'altération, et ce :

— en se référant à la chimie des solutions aqueuses *diluées*, c'est-à-dire ayant une grande « réserve » en molécule  $\text{H}_2\text{O}$  dont l'activité est de ce fait égale à 1;

— en estimant d'un autre côté que les réactions enregistrées peuvent être assimilées à des réactions d'équilibre justiciables de l'application de la loi d'action de masse et des données de la thermodynamique;

— en admettant que le mouvement des ions et éléments solubles extraits lors de l'altération ne pose pas de problèmes, c'est-à-dire en supposant que

celui-ci résulte d'un mouvement de *convection* affectant la phase aqueuse (percolation);

— enfin, sans se préoccuper outre mesure de la « géométrie » du milieu en voie d'évolution.

Sur ces bases, et notamment grâce à l'utilisation de méthodes de simulation, a été développée une série d'études quantitatives, dans lesquelles les minéraux secondaires caractéristiques de l'altération sont tous des constituants de *néoformation* résultant de réactions de *précipitation* à l'équilibre et correspondant en fait aux milieux les plus *ouverts* des systèmes envisagés.

En réalité, dès qu'on se réfère à des études fines réalisées en milieu naturel (cf. par exemple N. LENEUF, 1959; M. BONIFAS, 1959; J. DELVIGNE, 1965; J. J. TRESCASES, 1973; J. M. WACKERMANN, 1975; A. MEUNIER, 1977; R. M. GARDNER *et al.*, 1978; J. C. PION, 1979; A. BLOT, 1980), on se rend compte que les phénomènes d'altération sont beaucoup plus complexes que ceux découlant des modèles, tant expérimentaux que théoriques. Dans cette optique, on peut se contenter à ce stade de faire les deux remarques ci-après :

— les minéraux résultant de l'altération des roches primaires ne sont pas toujours des minéraux de néoformation. Beaucoup de constituants des sols proviennent d'une évolution progressive par réajustement des réseaux tels les minéraux de *transformation*, ce qui prouve qu'il existe aussi dans les niveaux de surface des systèmes *hors d'équilibre* ou des constituants en équilibre *métastable*;

— le milieu en voie d'altération n'est pas homogène, mais souvent très *hétérogène* du point de vue géométrique.

Dans ces conditions, si l'on veut appréhender correctement les phénomènes d'altération, il semble indispensable aujourd'hui de prendre en compte :

— non seulement la nature des processus, mais leur localisation;

— non seulement les réactions en solution, mais les phénomènes qui se produisent aux *interfaces*;

— non seulement les milieux dilués, mais les processus caractéristiques de milieux plus concentrés;

— non seulement les évolutions consécutives au mouvement de convection de la phase aqueuse, mais encore les phénomènes où les mouvements des ions résultent de l'existence de gradients (chimique, thermique...);

— non seulement enfin des systèmes *très hydratés* (donc dilués) mais aussi des systèmes *peu hydratés* ou encore *déficillaires en eau* (1).

En définitive, si la référence aux données minéralogiques globales et à la composition des solutions aqueuses diluées conduit à des résultats satisfaisants lorsque l'on veut indiquer les grandes tendances zonales de l'évolution (G. PEDRO, 1966-1978; G. PEDRO et G. SIFFERMANN, 1979; Y. TARDY, 1969), celle-ci ne permet pas de prévoir le détail des phénomènes enregistrés au cours de l'altération en un point déterminé de la surface du globe.

C'est ce qui nous a conduit à réaliser cette mise au point consacrée aux aspects actuels des phénomènes d'altération hydrolytique envisagés plus spécialement dans leur rapport avec les processus pédologiques, et à la dédier à G. AUBERT.

## 1. HÉTÉROGÉNÉITÉ GÉOMÉTRIQUE DES MILIEUX D'ALTÉRATION. SES CONSÉQUENCES

### 1.1. Description raisonnée de l'hétérogénéité. Nécessité d'une nomenclature adéquate

Les moyens techniques mis en œuvre ces dernières années, ont beaucoup contribué à faire prendre conscience de ces problèmes, en permettant des examens précis d'échantillons naturels, *non perturbés* et même hydratés : microscopie optique (lame d'épaisseur  $\neq 30 \mu$ ); microscopie électronique à transmission après amincissement ionique (lame d'épaisseur de l'ordre de 500 Å; cf. L. M. BRESSON, 1980); microscopie électronique à balayage (MEB). De ce fait, on est à même de *visualiser* les phénomènes jusqu'à un niveau très fin, c'est-à-dire jusqu'aux « microsystèmes », et aussi dans un certain nombre de cas, de procéder à des analyses *ponctuelles* grâce à l'utilisation de la microsonde ou de l'ESCA (ou XPS) (cf. R. PETROVIC *et al*, 1976; J. H. THOMASSIN, 1977).

Mais pour se repérer, il a fallu adopter une nomenclature. On connaît celle de R. BREWER (1964) pour les sols ou, en ce qui concerne plus

spécialement le « weathering », les recommandations du Working group of Soil Micromorphology (G. STOOPS, E. B. A. BİSDOM, J. DELVIGNE, E. FITZPATRICK, G. PANÈQUE, 1978; J. DELVIGNE, E. B. A. BİSDOM, J. SLEEMAN et G. STOOPS, 1979) relatives à la description des faciès et des degrés d'altération.

En ce qui concerne les mécanismes ponctuels de l'évolution d'une roche, et surtout leur succession au cours des transformations superficielles, la nomenclature la plus adaptée paraît aujourd'hui celle proposée par Ph. ILDEFONSE *et al* (1979) et qui résulte des travaux d'A. MEUNIER et B. VELDE (1976), D. PROUST (1976), A. MEUNIER (1977) et Ph. ILDEFONSE (1978).

A l'heure actuelle, il est permis de reconnaître 3 grands types de milieux dans une roche en voie d'évolution (fig. 1) :

(a) LES MICROSYSTÈMES DE CONTACT, qui agissent dans les tout premiers stades de l'altération lorsque les minéraux primaires sont encore jointifs.

(b) LES MICROSYSTÈMES PLASMIQUES qui interviennent lorsque la roche devient friable et que les minéraux endogènes se dégradent en donnant un plasma argileux. On distingue dans ce type 3 stades :

— *les surfaces de destabilisation* des minéraux le long des fissures, clivages et cassures;

— *le plasma primaire* qui se développe au sein d'un minéral primaire dont il respecte le volume;

— enfin, *le plasma secondaire* qui résulte d'une redistribution du plasma primaire au fur et à mesure de la progression de l'altération de la roche et de la réorganisation qui en résulte.

(c) Enfin, *le système fissural*, qui apparaît lorsque la roche est entièrement altérée avec élargissement généralisé des fissures, pores et chenaux, au sein desquels les eaux circulent très vite.

Une telle nomenclature paraît aujourd'hui fort intéressante dans la mesure où elle semble tout à fait adaptée à la connaissance des mécanismes de l'altération en fonction des caractéristiques physiques du milieu en voie d'évolution et notamment du développement de la porosité.

### 1.2. Conséquences générales de cette hétérogénéité. Aspect physique et physicochimique

Les niveaux d'altération sont donc des milieux plus ou moins *meubles* et hétérogènes granulo-

(1) Dans le métamorphisme aussi, la grille classique relative aux milieux excédentaires en eau (WINKLER, 1965) ne suffit pas à tout expliquer (cf. J. TOURET, 1980).

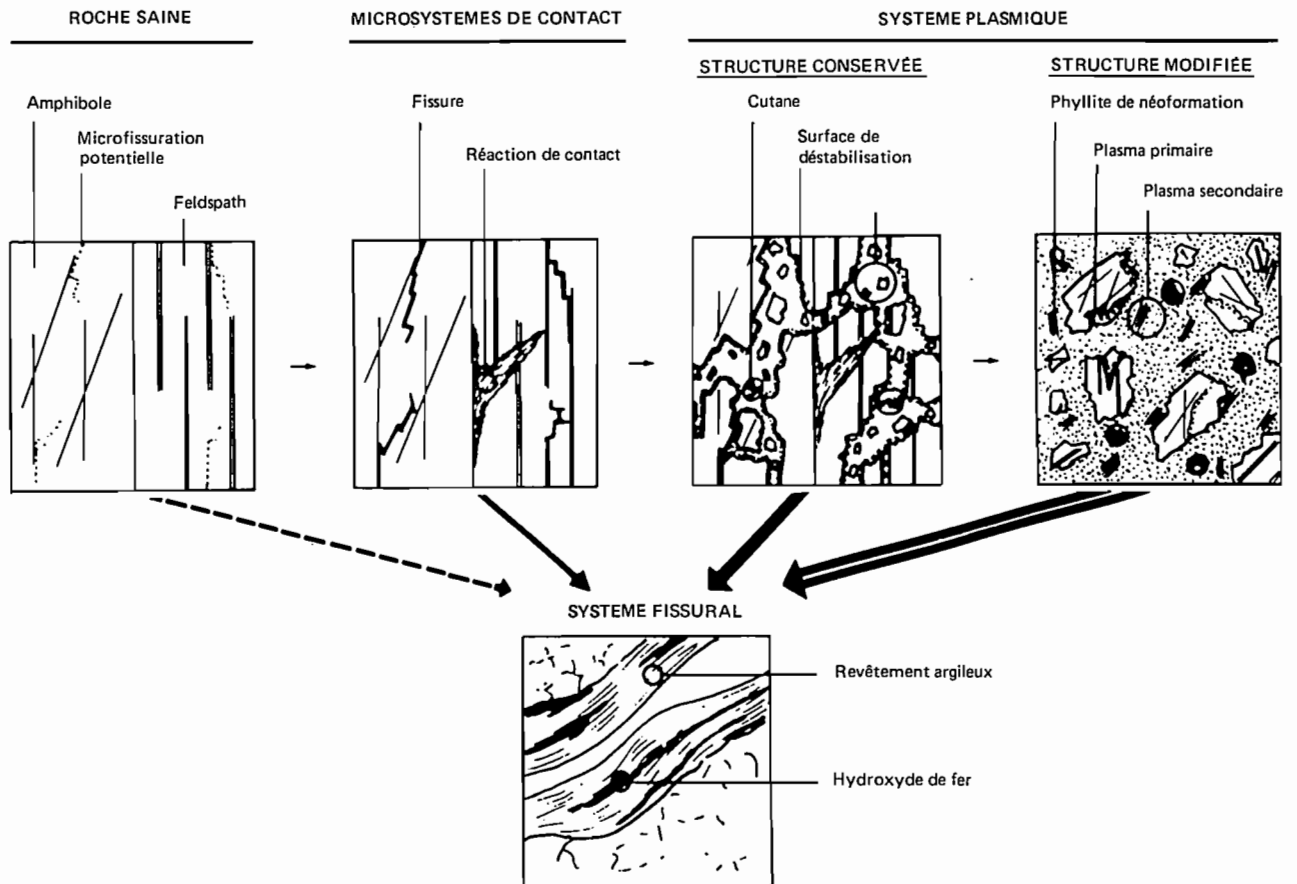


Fig. 1. — Les modalités de l'altération d'une roche cristalline dans les conditions superficielles.

métriquement. Dans ces conditions, si l'on veut appréhender la réactivité de tels systèmes vis-à-vis de la phase aqueuse qui est en fait le moteur de l'évolution, il est bon de se référer aux courbes classiques :  $\psi$  (potentiel de l'eau) —  $\theta$  (teneur en eau) ou encore  $pF = -\log_{10} \psi(1) - \theta$  (fig. 2), qui montrent que l'eau contenue dans un matériau est d'autant plus retenue à la surface des solides qu'elle est en plus faible quantité. D'autre part, en application de la loi de Kelvin, il est possible de relier le  $pF$  à la tension superficielle et de calculer ainsi la dimension des pores correspondant (rayon équivalent) (2); ce qui montre que plus l'eau est en faible quantité, plus elle tend à se localiser dans les pores les plus fins du milieu.

A côté de cette caractérisation de l'état de l'eau au niveau des contraintes, il faut en même temps se préoccuper de sa *mobilité*. A ce sujet, on commence à disposer aujourd'hui de quelques données concernant la valeur du coefficient de conductivité en fonction de  $\theta$  (ou de  $\psi$ ) (fig. 3). Or, l'examen de ces courbes montre que la mobilité de l'eau décroît rapidement dès que celle-ci se trouve dans des pores fins; la diffusivité prend alors le relais; elle se fait en phase liquide tant que le film d'eau est continu, mais ne peut s'effectuer qu'en phase vapeur aux faibles hydratations qui vont d'ailleurs de pair avec l'existence d'un film discontinu. De ce fait, si le mouvement des ions extraits par l'altération se propage avant tout par convection au sein du

(1)  $\psi$  est exprimé par une hauteur d'eau en cm =  $-h$ .

(2) Le calcul est fait ici pour un modèle de pores en coins.

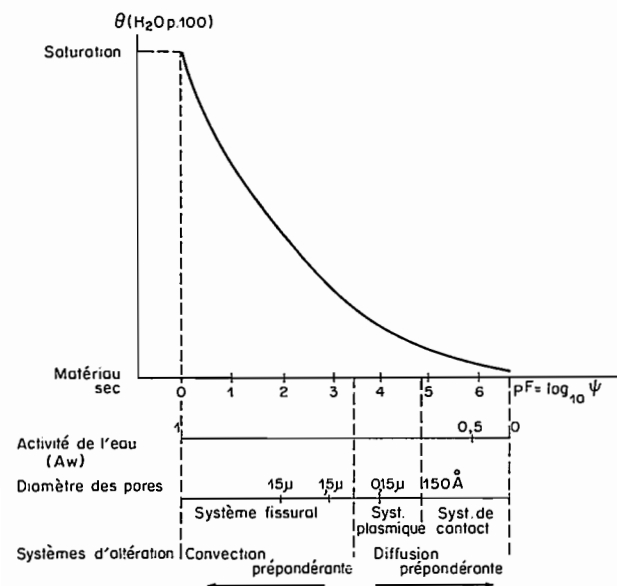


Fig. 2. — Courbe schématique  $\theta$  (teneur en eau %) — pF d'un matériau meuble avec indications complémentaires concernant l'activité de l'eau, le diamètre des pores et la nature des systèmes d'altération mis en cause.

système fissural, les phénomènes liés à la diffusion chimique apparaissent, puis prennent le pas dans les autres milieux : systèmes plasmiques et surtout système de contact (cf. fig. 1). Il faut donc donner maintenant quelques indications complémentaires sur le développement des processus d'altération dans ces deux derniers systèmes, c'est-à-dire en milieu non ou peu convectif.

### 1.3. Réalité de l'altération superficielle dans les milieux non ou peu convectifs

#### (a) RÉACTIONS LOCALISÉES ET DÉLOCALISÉES. QUELQUES DONNÉES EXPÉRIMENTALES

Pour illustrer cet aspect des phénomènes, il est bon de rappeler brièvement une expérience réalisée il y a quelques années (cf. S. HÉNIN et G. PEDRO, 1979) dans laquelle des constituants minéraux solides étaient placés au contact d'une phase aqueuse libre, mais totalement immobile. La convection est donc entièrement absente dans ce cas, en sorte que s'il se produit des modifications chimiques, celles-ci ne peuvent résulter que de la migration des éléments concernés par simple diffusion.

Considérons 2 sacs à dialyse contenant des constituants solides minéraux différents A et B (fig. 4), dont les éléments sont susceptibles de réagir entre eux pour donner naissance à de nouvelles espèces; nous avons donc là une sorte de « modèle »

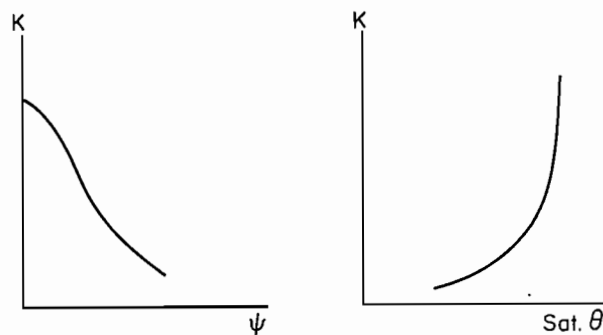


Fig. 3. — Variation du coefficient de la conductivité hydraulique K d'un sol en fonction de la teneur en eau  $\theta$  (à droite) ou en fonction du potentiel matriciel  $\psi$  de l'eau (à gauche).

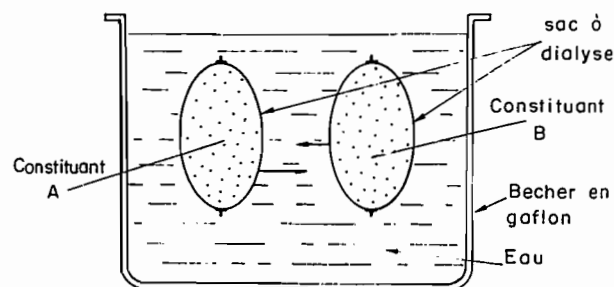


Fig. 4. — Schéma du dispositif expérimental.

représentatif d'un mélange de minéraux distincts comme cela existe dans la plupart des roches. On immerge alors ces sacs à dialyse remplis d'eau dans des récipients plastiques contenant eux-mêmes ce liquide et on les porte à l'étuve à 60 °C, sans leur faire subir d'agitation. Au bout de quelques temps (2 à 6 mois), on est amené à faire les observations suivantes :

1° Il ne se forme pas de précipité important en dehors des sacs à dialyse.

2° Les compositions des sacs A et B ont évolué, en sorte que des réactions se sont produites à l'intérieur des sacs et que des migrations d'éléments par simple diffusion se sont effectivement manifestées d'un sac à l'autre.

Dans le cas de l'un des systèmes étudiés :  $SiO_2-MgO$ , la silice était apportée dans le sac B sous forme de différents composés plus ou moins altérables : gels de silice frais ou desséchés, gels aluminosiliciques séparés ou mixtes, halloysite, montmorillonite, phlogopite. Quant au magnésium, il était disposé dans le sac A à l'état de carbonate hydraté ou de brucite  $Mg(OH)_2$ .

TABLEAU I  
Évolution dans le système  
SiO<sub>2</sub> (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) - MgO - CO<sub>2</sub>

Taux de migration SiO <sub>2</sub> (%)	Sac A		Sac B		Taux de migration MgO (%)
	Minéral néoformé	Nature des minéraux de départ		Minéral néoformé	
↑	Gel SiO <sub>2</sub> -MgO	MgCO <sub>3</sub>	Gel de silice	Stabilité croissante ↓	—
	Phyllite 2/1	MgCO <sub>3</sub>	Gel de silice déshydraté (110°C)		—
	Phyllite 1/1	MgCO <sub>3</sub>	Gel de silice chromatographié		—
	Phyllite 2/1	MgCO <sub>3</sub>	Gels séparés SiO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Boehmite Gibbsite
	Phyllite 2/1	MgCO <sub>3</sub>	Gels mixtes SiO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Hydrotalcite Mg <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> (OH) 16 CO <sub>3</sub> , 4H <sub>2</sub> O
	—	MgCO <sub>3</sub>	Halloysite		Pseudochlorite
	—	MgCO <sub>3</sub>	Montmorillonite		Vermiculite
	—	MgCO <sub>3</sub>	Phlogopite		

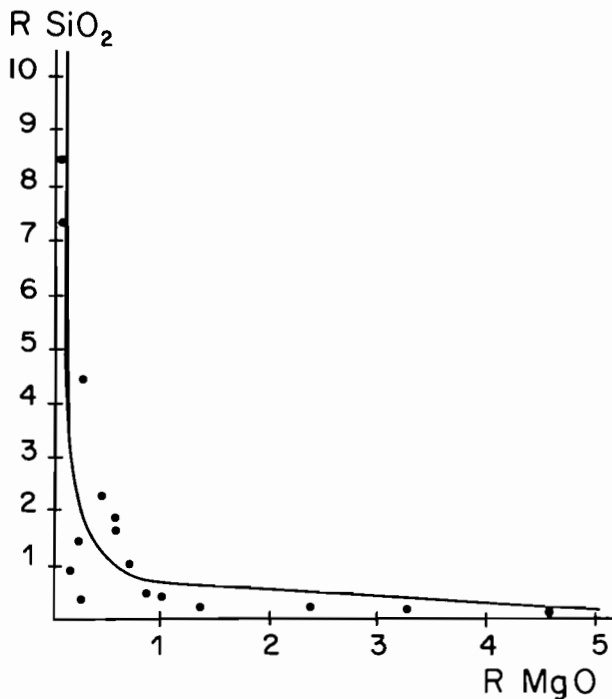


Fig. 5. — Relation entre le taux de migration de SiO<sub>2</sub> et celui de MgO au cours des essais (points expérimentaux et courbe d'ajustement).

A la fin des essais, l'analyse chimique et minéralogique a conduit à faire un certain nombre de constatations :

1<sup>o</sup> Les deux éléments ont pu migrer, mais toujours *différentiellement*; de ce fait, le taux de migration de la silice est d'autant plus important que celui de Mg est faible (et inversement); la courbe obtenue est de type *hyperbolique* (fig. 5).

2<sup>o</sup> Dans le compartiment A, il se forme des composés d'autant plus siliceux que la silice en B était plus labile; on obtient ainsi des gels silico-magnésiens, puis des phyllites 2/1 (tabl. I).

3<sup>o</sup> A l'opposé, dans le compartiment B, on voit apparaître des composés magnésiens qui correspondent à une néoformation, ou bien lorsque l'activité de la silice est faible (ce qui est le cas des phyllites), à des phénomènes de *transformation* avec apparition de vermiculites ou de pseudochlorites.

La conséquence essentielle de ces quelques résultats peut s'exprimer de la façon suivante : « *En milieu non ou peu conveclif*, les évolutions minéralogiques qui sont susceptibles de se produire, se manifestent toujours au *voisinage immédiat* du constituant le moins soluble ou contenant l'élément le moins

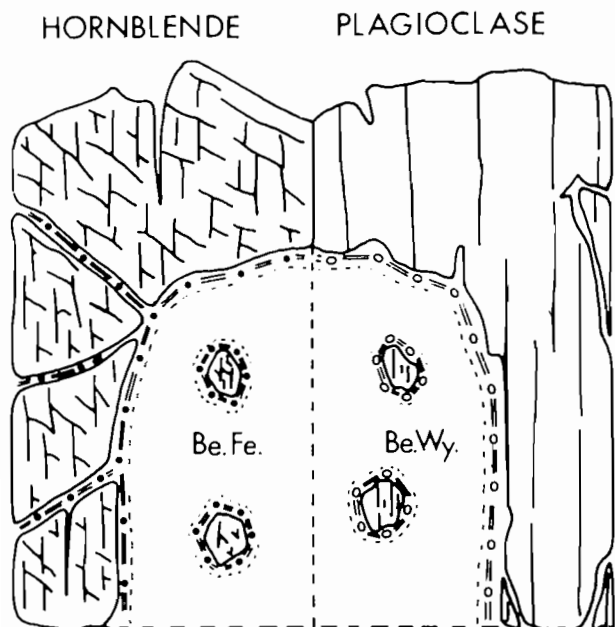


Fig. 6. — Localisation des différents minéraux argileux lors de l'altération des amphiboles et des plagioclases de l'amphibole de la Roche l'Abeille (D. PROUST et B. VELDE, 1978); leur composition : Be-Fe = Beidellite ferrifère; Be-W = Beidellite aluminuse de type Wyoming.

Allération Hornblende	$[Si_{3,42} Al_{0,58}]O_{10} [Al_{0,98} Fe^{2+}_{0,79} Ti_{0,02} Mg_{0,23}](OH)_2 Ca_{0,11} Na_{0,02} K_{0,03} Mg_{0,20}$
Allération Plagioclase	$[Si_{3,01} Al_{0,39}]O_{10} [Al_{1,26} Fe^{2+}_{0,34} Ti_{0,01} Mg_{0,20}](OH)_2 Ca_{0,10} Na_{0,14} Mg_{0,16}$

mobile, c'est-à-dire le plus inerte dans le sens de D. S. KORSHINSKII.

Ce sont donc les conditions physicochimiques particulières régnant au voisinage des constituants solides qui vont régler non seulement la nature des évolutions minéralogiques, mais encore le site où ceux-ci vont s'individualiser. On comprend ainsi le rôle que peut jouer l'hétérogénéité minéralogique du système dans le développement des phénomènes d'altération et de néoformation, rôle qui avait été pressenti il y a déjà longtemps par J. de LAPPARENT au sujet de la séricitisation des feldspaths et à propos duquel plus récemment on a été amené à concevoir la notion de « système d'agression » (S. HÉNIN *et al*, 1968) et à la définir en fonction de la « structure » du milieu.

Les résultats de l'étude de D. PROUST et B. VELDE (1968) sur l'altération des amphibolites en Haute-Vienne (France) en sont une illustration typique. L'amphibolite de la Roche l'Abeille est constituée essentiellement de plagioclase et de hornblende, qui se transforment *in situ* en smectites. Or, il a été constaté qu'au début de l'altération, la smectite

formée aux dépens et à la place de la hornblende était une beidellite ferrifère, alors que celle individualisée aux dépens du plagioclase est une beidellite aluminuse de type Wyoming (fig. 6).

Dans les deux cas, c'est donc bien l'élément le moins mobile du système qui a servi de support aux néoformations.

#### (b) CARACTÉRISTIQUES GÉOCHIMIQUES ET MINÉRALOGIQUES DE L'ALTÉRATION EN MILIEU NON OU PEU CONVECTIF

A partir des quelques résultats présentés ci-dessus, il devient possible maintenant de faire ressortir un certain nombre d'éléments relatifs plus précisément à cet aspect du problème.

— Tout d'abord, en milieu non ou peu convectif, les échanges chimiques se font essentiellement par diffusion au sein de la phase aqueuse, par suite de l'existence de gradients de potentiels chimiques. Ce mécanisme intervient d'ailleurs tant que la vitesse de mobilité du fluide reste inférieure ou voisine de la vitesse de la diffusion chimique; en revanche, il ne

joue plus aucun rôle, dès que le mouvement de convection (percolation) devient prédominant.

— Dans ce type d'altération apparemment statique et en système fermé, les évolutions minéralogiques sont tout à fait possibles. Elles ne résultent pas ici de l'agressivité des solutions à l'égard des roches en cours de percolation, mais de l'incompatibilité chimique entre deux milieux adjacents, entraînant des mobilités différentielles qui sont fonction de la nature des éléments considérés et de celle des minéraux en voie d'altération.

Or, il résulte de ces éléments plusieurs conséquences :

1° Lorsque les éléments extraits de minéraux primaires par diffusion ont une mobilité similaire, on obtient aisément des néoformations, alors que dès que les mobilités sont très différentes, l'évolution minéralogique ne peut se présenter que sous la forme de transformations, c'est-à-dire de processus dans lesquels les modifications de la constitution cristallogénétique se font progressivement sans réorganisation structurale majeure. En fait, tous les intermédiaires sont possibles, ce qui explique la variabilité des minéraux secondaires individualisés au sein des niveaux d'altération (contrairement à l'altération par convection qui simplifie et uniformise).

2° D'un autre côté, apparaît dans toute son ampleur, l'importance de la plus ou moins grande vulnérabilité du minéral en voie d'altération, en valeur absolue et aussi par rapport à ses voisins; d'où l'intérêt d'une connaissance précise de la nature des mécanismes d'altération qui se situent aux interfaces : dissolution, extraction non congruente, existence de réactions secondaires... et de leur cinétique (cf. à ce sujet A. B. DELMAS, 1979).

#### 1.4. Conclusions

A la lumière de ces diverses indications, il est donc clair que les conditions de l'altération ne peuvent être uniformes au sein d'une roche en voie d'évolution, qu'elles ne sont pas nécessairement les mêmes dans un système très hydraté ou dans un système faiblement hydraté, dans les gros pores (système fissural) ou dans les pores plus fins (systèmes plasmiques...). D'ailleurs les quelques données auxquelles on peut se référer à l'heure actuelle, montrent bien que la composition des eaux et leurs caractéristiques physico-chimiques dépendent de leur degré de rétention (pF), et de leur mobilité, c'est-à-dire de la dimension des pores dans lesquels elles se trouvent. Citons par exemple les résultats préliminaires de M. L. FERNANDES-MARCOS, F. MACIAS et F. GUITIAN-OJEA (1979) relatifs à l'altération des roches en Galice (Espagne) (fig. 7).

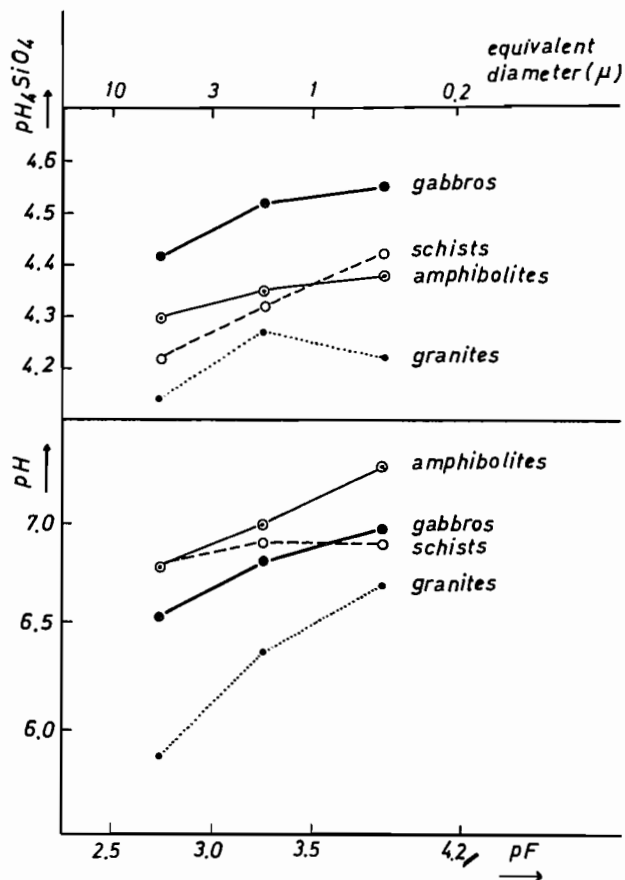


Fig. 7. — Variation du pSi(OH)<sub>4</sub> et du pH des sols en fonction du pF (M. L. FERNANDES-MARCOS *et al*, 1979).

Il nous faut donc envisager maintenant plus en détail les phénomènes d'altération en milieu très peu hydraté.

## 2. ASPECTS PARTICULIERS DE L'ALTÉRATION EN MILIEU FAIBLEMENT HYDRATÉ

Par milieu faiblement hydraté, il faut entendre des milieux non saturés du point de vue hydrique, ce qui correspond à ce qui se passe *grosso modo* au sein des microsystèmes plasmiques et de contact définis précédemment, et dans lesquels l'eau n'est pas « libre »; elle est en effet toujours sous contrainte, celle-ci pouvant être toutefois plus ou moins prononcée.

Dans ce domaine, deux aspects seulement sont à retenir :

— Le premier concerne l'état de l'eau, c'est-à-dire les problèmes en relation avec son activité et sa stabilité au sein de ces systèmes peu hydrates.



TABLEAU II

Relations entre le pF et l'activité de l'eau à 25° C

Tension équivalente (cm d'eau)	pF	Activité de l'eau $a_w$	Diamètre des pores (1) ( $\mu\text{m}$ )
100	2	0,9999	15
1 000	3	0,9993	1,5
10 000	4	0,9929	0,15
16 000	4,2	0,9888	
100 000	5	0,9312	0,015
	5,52	0,7898	
10°	6	0,4903	0,0015
	6,2	0,3232	
	6,4	0,1669	
10 <sup>7</sup>	7	0,0008	

(1) Évalué en se référant à un modèle de pores en coins.

TABLEAU III

Relations entre le pF, l'humidité relative à 25°C et le point de congélation

Tension équivalente (cm d'eau)	pF	Humidité relative (%)	Point de congélation (°C)
100	2	99,99	— 0,01°
1 000	3	99,93	— 0,08°
10 000	4	99,29	
16 000	4,2	98,88	— 1,1°
100 000	5	93,12	— 10°
	5,52	78,98	
10°	6	49,03	— 90°
	6,2	32,32	
	6,4	16,69	
10 <sup>7</sup>	7	0,08	

— Le second a trait à sa faible *mobilité* et à la prépondérance, dans de telles conditions des phénomènes de diffusion chimique. Comme ce second aspect vient d'être examiné (§ 1.3), nous nous bornerons maintenant à évoquer le premier.

**2.1. Activité et stabilité de l'eau au sein des systèmes peu hydratés** (Ph. Low, 1951 ; G. H. Bolt et M. J. Frissel, 1960 ; G. Bourrie et G. Pedro, 1979)

La transformation d'une mole d'eau pure à la pression de référence (1 atmosphère) en une mole d'eau sous tension, met en jeu à température constante une variation d'enthalpie libre, qui dépend de la contrainte. Si l'on exprime celle-ci en pF, on a :

$$\Delta G = -10 \text{ pF} \cdot 2,75$$

Or, on sait depuis Gibbs que l'enthalpie libre molaire partielle n'est autre que le potentiel chimique ; dans ces conditions il suffit d'appliquer à l'eau la définition de l'activité donnée par Lewis pour avoir la relation entre l'activité de l'eau et son potentiel matriciel, soit :

$$\psi = R T \text{ Ln } a_w$$

En appliquant cette formule à 25 °C pour l'eau pure, on obtient les résultats numériques qui sont consignés dans le tableau II. On constate alors aisément que l'activité de l'eau peut être très variable suivant la taille des pores, donc selon les milieux concernés (cf. fig. 2) :

— Ainsi, dans les systèmes fissuraux, l'eau est « libre » et présente effectivement une activité égale à 1.

— Au sein des systèmes plasmiques, l'eau est plus ou moins « liée », mais l'activité reste très proche de 1.

— Enfin, dans les systèmes de contact à très faible hydratation, l'activité de l'eau diminue rapidement et atteint des valeurs si faibles que l'eau en tant que molécule H<sub>2</sub>O devient même *instable* et qu'elle tend à se dissocier plus ou moins aisément en ions H<sup>+</sup> et OH<sup>-</sup>.

Au sein du milieu naturel, de tels systèmes très peu hydratés ne sont pas aussi rares qu'on aurait pu le penser à première vue. Évidemment, ils sont caractéristiques des niveaux les plus *profonds* de la zone d'altération superficielle (cf. § 3). Mais même tout au contact de la biosphère, on peut les rencontrer dans les régions sèches ou très froides par exemple. Il suffit de rappeler ici les relations permettant d'évaluer la variation de l'activité de l'eau en fonction de la température de congélation (l'abaissement du point de congélation est :  $\Delta T = \frac{RT_0^2}{L} \text{ Ln } a_w$ , L étant l'enthalpie de fusion-chaleur latente de la glace) et celle de l'humidité relative de l'air ( $a_w = \frac{\text{H.R.} (\%)}{100}$ ).

Le tableau III rassemble à ce sujet quelques valeurs numériques, qui permettent de constater que :

— dès que l'humidité relative tombe au-dessous de 100 %, l'activité diminue et devient même inférieure à 0,5 en dessous d'une H.R. de 50 % ;

— de même, dès que la température descend au-dessous de 0° ; à partir d'une température de — 90 °C, l'activité devient également inférieure à 0,5.

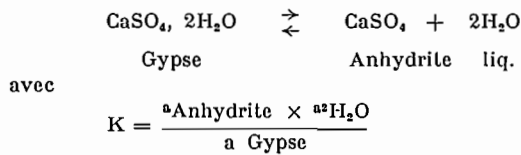
TABLEAU IV

Variation de l'activité de l'eau en fonction de la température pour la réaction gypse-anhydrite

Température (°C)	Activité de l'eau
58°	1,000
55°	0,960
50°	0,915
45°	0,880
39°	0,845
35°	0,825
30°	0,800
23°	0,770
18°	0,750
12°	0,725

## 2.2. Importance de la prise en compte de l'activité de l'eau dans les systèmes d'altération peu hydratés

On sait depuis longtemps que l'activité de l'eau contrôle la stabilité de certains équilibres mettant en jeu des minéraux hydratés. Le cas du système anhydrite-gypse a été étudié par exemple par L. A. HARDIE (1967) :



Si nous nous trouvons dans des conditions standard (pression = 1 atm et  $\theta = 25^\circ\text{C}$ , cela se simplifie en :

$$K = a_{\text{H}_2\text{O}}^2$$

En revanche, si la température est constante ( $25^\circ\text{C}$ ) mais que la pression varie, ou bien si on est à la pression atmosphérique et que la température évolue, la constante d'équilibre, donc l'activité de l'eau va alors varier (tabl. IV).

Naturellement, une telle action peut se manifester dans n'importe quel système d'altération. Si l'on prend comme exemple le cas classique étudié par R. M. GARRELS et P. HOWARD (1957) : feldspath-muscovite-kaolinite-gibbsite, il est possible d'envisager la modification du diagramme de stabilité en fonction de l'activité de l'eau. C'est ce qu'ont fait récemment S. V. MATTIGOD et J. A. KITTRICK (1980) qui ont abouti au schéma reproduit dans la figure 8 pour des activités allant de 1 à 0,5. On voit ainsi que l'activité de la silice correspondant à l'équilibre kaolinite-gibbsite diminue de plus de 5 fois, lorsque l'activité de l'eau décroît; or cela suggère que la kaolinite devient plus stable relativement à la

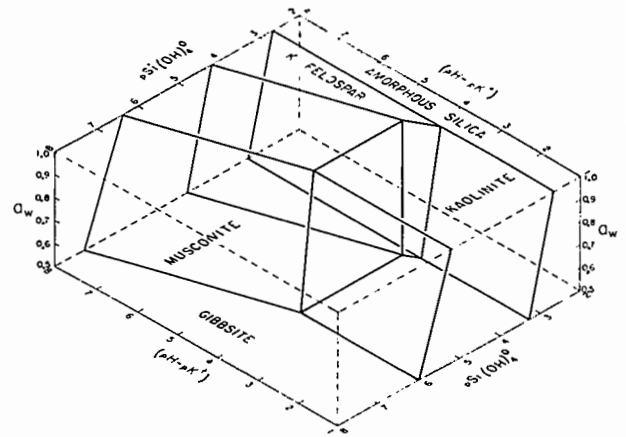
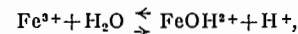


Fig. 8. — Diagramme du système  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-H}_2\text{O}$  à  $25^\circ\text{C}$  et 1 atmosphère pour une activité de l'eau variable (S. V. MATTIGOD et J. A. KITTRICK, 1980).

gibbsite lorsque l'humidité relative diminue, c'est-à-dire lorsque le climat devient plus sec.

## 2.3. Instabilité de l'eau dans les systèmes hydriques très déficitaires ; ses conséquences

Les ions fortement chargés, tels  $\text{Al}^{3+}$  ou bien les ions de transition ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ...), ont toujours tendance à réagir sur les molécules d'eau et à provoquer une réaction du type :



c'est-à-dire une dissociation de l'eau

Ce phénomène est alors plus ou moins prononcé suivant les conditions du milieu. Mais dans le cas ou par exemple le rapport  $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}$  est élevé, ce qui se produit, soit dans les milieux très peu hydratés, soit encore dans les milieux aqueux relativement concentrés, une grande partie ou même la totalité de l'eau peut ainsi être atteinte. L'évolution enregistrée se traduit donc par une sorte de « deshydratation » du système et corrélativement par une acidification du milieu (cf. à ce sujet Lj. NALOVIC, 1976 ; Lj. NALOVIC et G. PEDRO, 1979). On comprend alors pour de tels milieux (ce sont en gros les micro-systèmes de contact de l'altération) :

— d'une part que les minéraux secondaires engendrés soient généralement *hydroxylés*, mais non *hydratés* : séricite, chlorite, serpentines...;

— d'autre part, qu'un milieu puisse être très *agressif*, même au contact d'eau pure.

Or, dans les milieux très finement divisés correspondant aux constituants plasmiques argileux, on sait que lors de la dessiccation, les films d'eau

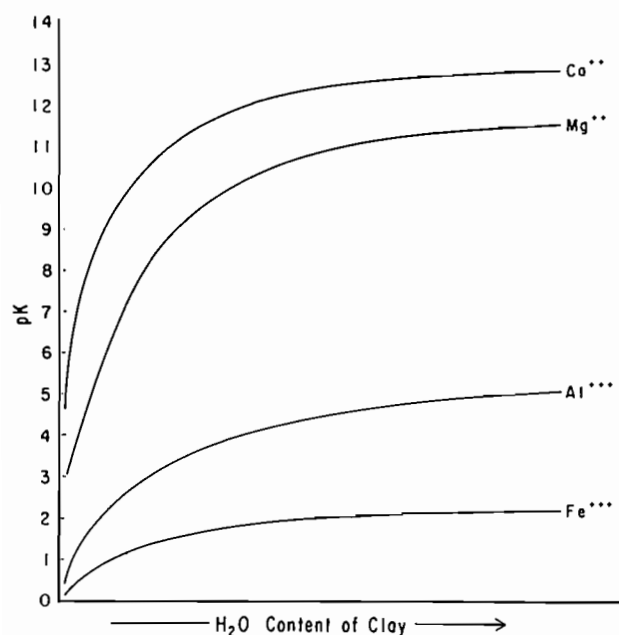


Fig. 9. — Variation supposée du logarithme négatif des constantes d'hydrolyse (pK) des différents cations échangeables de la montmorillonite en fonction de la teneur en eau de l'argile (d'après M. M. MORTLAND, 1968).

résiduelle sont très dissociés et que l'on peut atteindre de fortes acidités, correspondant à une concentration en HCl de l'ordre de 0,5 N (MM. MORTLAND, J. J. FRIPIAT, J. CHAUSSIDON et J. UYTTERHOEVEN, 1963 ; R. CALVET, J. CHAUSSIDON *et al*, 1964 ; MM. MORTLAND, 1968 ; J. J. FRIPIAT, 1971 ; J. CHAUSSIDON et G. PEDRO, 1979). M. M. MORTLAND (1968) a tracé à cet effet des courbes montrant la variation de pK des différents cations échangeables d'une montmorillonite en fonction de la teneur en eau de l'argile (fig. 9). Il en résulte naturellement des possibilités d'aulolyse progressive des minéraux argileux dans des conditions assez surprenantes peut-être, mais probablement pas aussi rares qu'on pourrait le penser à première vue.

### 3. PLACE DES PHÉNOMÈNES SPÉCIFIQUES AUX MILIEUX PEU HYDRATÉS AU COURS DE L'ÉVOLUTION HYDROLYTIQUE SUPERFICIELLE

Les observations de terrain ont montré depuis longtemps surtout dans les régions tropicales, que l'altération géochimique de surface se traduisait par la mise en place d'un « profil » formé de niveaux bien individualisés qui sont superposés les uns sur les autres depuis la roche mère jusqu'à la surface du sol

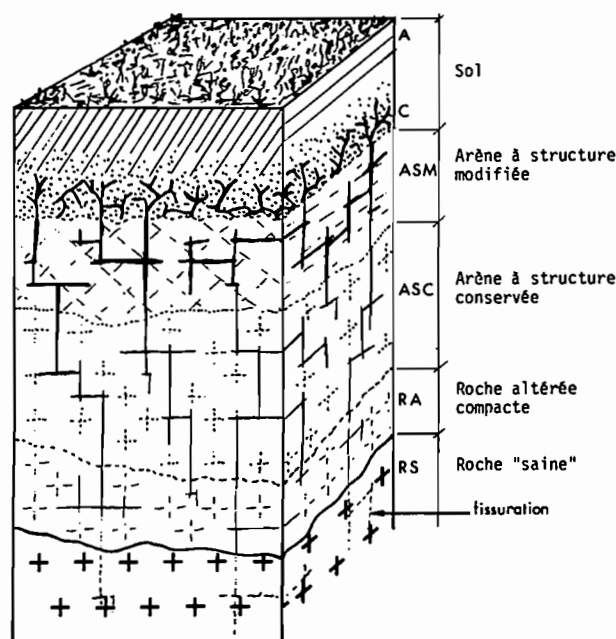


Fig. 10. — Schéma théorique d'un profil d'altération développé sur roches cristallines à la surface du globe.

(fig. 10; cf. aussi Y. CHATELIN, 1974). Ces différents niveaux plus ou moins meubles se retrouvent d'ailleurs quelle que soit la roche mère de départ, mais avec des épaisseurs qui peuvent être très variables en fonction de celle-ci (et aussi du climat). Les travaux les plus récents et les plus précis à cet effet (L. R. GARDNER *et al*, 1978 ; J. C. PION, 1979 et surtout A. BLOT, 1980) insistent sur le fait que l'existence des transformations superficielles se traduit essentiellement par une diminution progressive des densités apparentes correspondant à la création d'un système poral (résultant de pertes de matières) et simultanément par une *hydratation* plus ou moins importante des matériaux engendrés. On peut donc caractériser tout un profil d'altération en indiquant la répartition volumique de la matière solide, de la porosité et de la teneur en eau (profil hydrique) en fonction de la profondeur (fig. 11). D'une façon générale :

- dans la zone altérée compacte, la porosité est très faible et entièrement occupée par de l'eau ;
- au fur et à mesure que l'on monte, la porosité augmente jusqu'à un maximum, en même temps que la teneur en eau (cas des zones des altérites à structure conservée et modifiée). Si toute la porosité est occupée par de l'eau, le milieu est saturé (nappe) ; mais, d'une façon générale, on se trouve en milieu très humide, non saturé toutefois ;

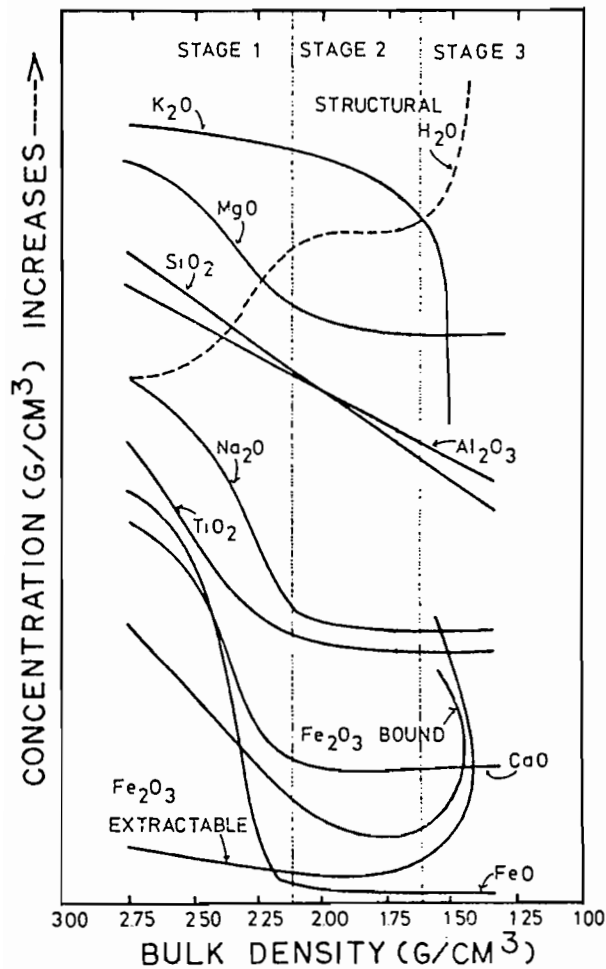


Fig. 11. — Variation de la teneur en différents éléments et en particulier en eau en fonction de la densité apparente des différents niveaux d'altération (L. R. GARDNER *et al.*, 1978).

— enfin, dans le niveau supérieur correspondant à la couverture pédologique, la porosité est maxima, mais en raison de l'évapotranspiration qui se produit au contact de l'atmosphère et de la biosphère, la teneur en eau peut être faible au moins pendant la saison sèche ou en climat très aride.

Il existe donc 3 grands niveaux (tabl. V) :

— un niveau *peu hydraté* où l'altération prend naissance dans les fissures et les *systèmes de contact*. C'est le domaine profond, qu'on peut appeler *altération du 1<sup>er</sup> degré* en adoptant la nomenclature de J. M. WACKERMANN (1975) ;

— un niveau *nettement hydraté* (sans aller nécessairement jusqu'à la saturation) où l'altération est de type *normal* et se produit en *systèmes plasmiques* (primaire et secondaire). C'est l'*altération du 2<sup>e</sup> degré* ;

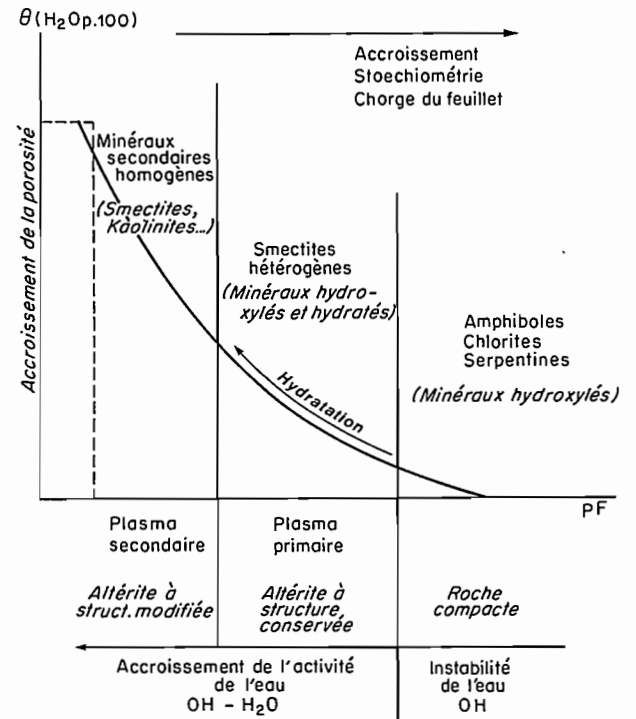


Fig. 12. — Position schématique des différents niveaux d'altération et des minéraux de néogénèse caractéristiques en fonction des conditions hydriques du milieu ( $\theta - pF$ ).

— enfin, un niveau supérieur soumis à la variation des actions climatiques (alternance de dessiccation et d'humectation) et à l'influence de la végétation et de la faune. Il peut être hydraté ou presque anhydre suivant les conditions climatiques. Ce niveau correspond à l'*altération du 3<sup>e</sup> degré*.

\* \*

Laissons pour l'instant le niveau typiquement pédologique et occupons-nous de l'altération naissante et de son passage à l'altération normale au fur et à mesure de l'accroissement de la porosité et de la teneur en eau. Aborder cette question revient en fait à remonter la courbe  $\theta$ - $pF$  (fig. 2) et ce, que l'on considère l'altération en fonction du temps en un même lieu, ou bien qu'à un moment donné on aille le long d'un profil depuis la roche jusqu'à l'altérite à structure modifiée. On peut donc appliquer ici ce qui a été exposé dans les paragraphes 1 et 2 et qui est schématisé dans la figure 12 et le tableau V.

— Au départ, dans les roches anhydres et compactes, il n'existe pas de réseau permettant la circulation des fluides. Le seul contact, qui peut se

TABLEAU V  
Caractérisation verticale des différents niveaux d'altération

Niveaux d'altération	Degré d'altération (J. M. WACKERMAN)	Taux d'hydroxylation et d'hydratation des minéraux caractéristiques	Système d'altération prépondérant	Phénomènes hydriques prépondérants (qualité et mobilité de l'eau)
A Sol C	Altération du troisième degré	Variable	Système plasmique secondaire et système fissural	Horizons zonaux (eau libre et phénomène de convection)
Allérite à structure modifiée (ASM)	Altération du deuxième degré	Minéraux secondaires hydratés et hydroxylés	Système plasmique primaire	Horizons azonaux (eau liée et phénomène de diffusion)
Allérite à structure conservée (ASC)				
Roche altérée compacte (RA)	Altération du premier degré	Minéraux secondaires hydroxylés non hydratés	Système de contact	
Roche saine (RS)	—	Minéraux primaires anhydres	—	—

produire entre les quelques molécules d'eau qui arrivent à ce niveau et le solide, se réalise donc localement dans des domaines situés à la surface ou au sein des minéraux primaires et de leurs discontinuités : fissures, clivages... Il s'agit donc des micro-systèmes de contact avec diffusion prépondérante, tellement déficients en solvant qu'on se trouve dans les conditions d'instabilité de l'eau. Il se produit alors une altération des minéraux primaires avec apparition *in situ* de minéraux secondaires très caractéristiques *hydroxylés, mais non hydratés*; leur constitution cristallographique est toujours *stoéchiométrique* et lorsqu'il s'agit de phyllites, leur charge est toujours très élevée ( $\neq 1$ ). On aboutit ainsi à la formation d'amphiboles à partir de pyroxènes (ourallitisation), d'épidote à partir de feldspath (saussuritisation), de chlorites et de serpentines à partir de minéraux ferromagnésiens, de petites muscovites (séricitisation)...

Ces minéraux secondaires sont très influencés par la composition des minéraux primaires. C'est ainsi que les constituants ferromagnésiens donnent toujours des édifices *trioctaédriques*, tandis que les minéraux aluminosilicatés conduisent à des constituants *dioctaédriques* et à fort taux de substitution Si-Al en couches tétraédriques.

— Lorsque l'altération progresse, se développent alors les systèmes *plasmiques* (primaires) qui sont plus hydratés; on reste toutefois dans le domaine où les phénomènes de diffusion, donc de mobilité à courte distance, continuent à se manifester. Ici, l'eau est stable, même si son activité est encore

inférieure à 1, en sorte qu'il se néoforme des *minéraux hydroxylés et hydratés* (de type argiles 2/1), mais avec une constitution encore proche des minéraux primaires parentaux (cf. fig. 6); les constituants ferromagnésiens donnant toujours des smectites *trioctaédriques*. Quant à la stoéchiométrie, elle est déjà moins bonne. On note en même temps, l'apparition de phénomènes de *transformation*. C'est le domaine correspondant à l'altérite à structure conservée.

— Enfin, dès que l'on tombe dans le niveau à structure modifiée, les systèmes fissuraux deviennent prépondérants par suite de la mise en œuvre de mouvements de convection. L'eau étant libre, on se trouve alors dans les conditions d'application des équilibres thermodynamiques : les minéraux de néoformation sont ici fonction de la vitesse de renouvellement des solutions qui est essentiellement sous la dépendance des conditions climatiques. Quoi qu'il en soit, les solutions étant toujours diluées, les minéraux formés (argiles ou hydroxydes) sont hydroxylés (et hydratés éventuellement) de type *dioctaédrique*, à charge faible, et lorsqu'il s'agit d'édifices 2/1, à composition chimique très loin de la stoéchiométrie. En outre, tout l'aluminium tend à disparaître des couches tétraédriques (tabl. VI).

Ce dernier niveau d'altération est en fait (avec les horizons superficiels naturellement) le seul niveau véritablement *zonal*; les 2 autres sont plutôt azonaux, c'est-à-dire *sans* relation directe avec les conditions climatiques (tabl. V).

\* \*

TABLEAU VI

Schéma des relations entre la constitution cristallochimique des phyllosilicates 2/1 de néogenèse et la nature des systèmes d'altération

Éléments interfoliaires caractéristiques		Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg(OH) <sub>2</sub>
Nature des minéraux 2/1	Di	Nontronite Montmorillonite	Beidellite		Séricites Illites	
	Tri	Saponites		Vermiculites	Chlorites	
Composition de la couche tétraédrique Phyllosilicate 2/1	Si	4	3,5	3,3	3	—
	Al <sup>IV</sup>	0	0,5	0,7	1	—
Charge interfoliaire et stoechiométrie		→				
Système d'altération		Système plasmique secondaire		Système plasmique primaire		Système de contact
Degré d'altération		Altération du deuxième degré				Altération du premier degré

Il faut maintenant dire un mot des phénomènes géochimiques (1) caractéristiques du niveau le plus superficiel qui se trouve au contact direct de la biosphère. Il évolue de ce fait sous l'influence de la végétation et des alternances de dessiccation et humectation.

La végétation se traduit, outre son influence physique, par la production de composés organiques qui peuvent être dans certains cas si importants que l'évolution n'est plus une hydrolyse, mais une acidocomplexolyse ou une acidolyse. Comme ces mécanismes interviennent assez peu en zone tropicale, nous ne les développerons pas ici. Cette remarque permet simplement de mieux les situer par rapport aux phénomènes plus profonds, donc moins directement zonaux.

Quant aux régions à climat très contrasté, on sait qu'elles peuvent être marquées en surface par une dessiccation extrême (F. X. HUMBEL, 1976 ; A. CHAUVEL, 1976). En saison sèche, l'humidité du matériau diminue fortement, en sorte que l'on redescend la courbe  $\theta$ -pF (fig. 13) et que l'on peut retomber de ce fait dans des systèmes très déficients

en eau où les phénomènes de diffusion deviennent prépondérants; d'où la diminution de l'activité de l'eau, puis son instabilité avec apparition d'une forte acidité.

— Si le matériau d'altération est essentiellement formé d'argiles 2/1, il peut alors y avoir destruction *sur place* des minéraux phylliteux avec individualisation d'un profil fortement différencié (planosol) caractérisé par un horizon superficiel A2 exclusivement *quartzeux*. C'est le phénomène de *ferrolyse* (R. BRINKMAN, 1970) ou tout simplement de *xérolyse* (J. CHAUSSIDON et G. PEDRO, 1980).

— Si le matériau est quartzokaolinique comme dans les régions à couvertures ferrallitiques, mais en même temps très riche en fer (D. NAHON, 1976 ; J. C. LEPRUN, 1979), la dessiccation saisonnière tend à acidifier fortement le milieu, en sorte qu'il y a en même temps (et progressivement en fonction du temps) :

— possibilité de redistribution du fer *in situ*, avec tendance à sa concentration sous forme d'oxydes (hématite) jusqu'à l'obtention de véritables *cuirasses* ;

(1) A ce niveau, il y a aussi des transferts et des redistributions en phase solide, dont on ne fera pas état ici.

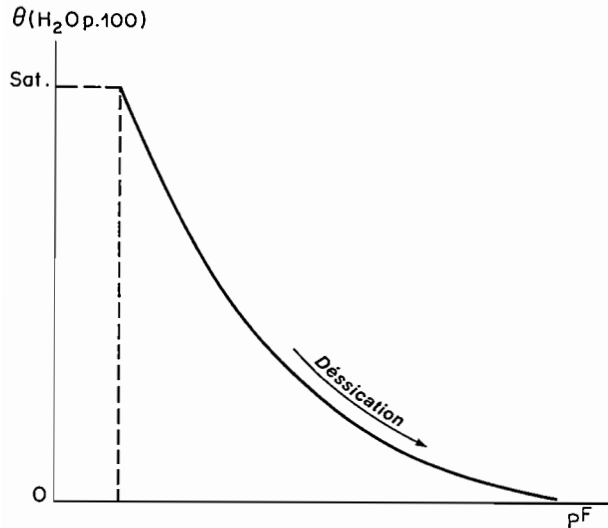


Fig. 13. — Déplacement des conditions hydriques du milieu d'évolution au cours de la dessiccation.

— possibilité d'attaque des argiles kaoliniques avec libération d'aluminium, qui peut alors se recombinaison avec le fer pour donner des oxydes ou oxyhydroxydes mixtes Fe-Al.

C'est ce que J. G. LEPRUN (1979) a appelé la *Ferrallitisation du 2<sup>e</sup> genre*, qui semble caractériser les phénomènes de *cuirassement* généralisé (« latérites »), si caractéristique de la zone intertropicale.

Quoi qu'il en soit, on voit que dans ces domaines pédologiques à ultradessiccation saisonnière, les minéraux secondaires en équilibre ne sont plus des silicates hydroxylés (comme dans l'altération profonde du 1<sup>er</sup> degré), mais plutôt des *oxydes anhydres*

(à la rigueur des oxyhydroxydes) :  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $(\text{FeAl})_2\text{O}_3$  (A. BLOT, 1980 ; J. G. LEPRUN, 1979).

Tout se passe ainsi dans ce cas comme si on était revenu, à un matériau anhydre (roche?), après avoir parcouru une longue « boucle » au long de laquelle se sont succédé à la surface du globe tous les degrés d'hydratation et la plupart des faciès de l'altération hydrolytique.

### Conclusion

Dans cette mise au point dédiée à G. AUBERT en souvenir de son œuvre pédologique et plus spécialement en témoignage de gratitude pour son action dans la zone intertropicale, il nous a paru opportun de revenir à l'étude des phénomènes de l'altération hydrolytique, afin de les analyser dans le contexte actuel et de mieux les replacer par rapport à l'ensemble des mécanismes mis en jeu au cours de l'évolution géochimique superficielle.

Notre but essentiel a été ainsi de montrer que les processus de l'hydrolyse ne sont pas aussi uniformes qu'on avait pu l'envisager dans la première phase des recherches et qu'ils présentent en réalité de multiples facettes. Ce sont ces diverses facettes qui ont été précisées au cours de cette étude, puis situées au sein d'une séquence ordonnée aussi bien du point de vue géochimique que structural.

En définitive, l'analyse présentée, qui complète la discussion récemment abordée par G. MILLOT (1980) au sujet de la place des phénomènes d'altération superficielle par rapport aux processus typiquement pédologiques, permet d'appréhender la genèse et la caractérisation des sols tropicaux sur des bases à la fois mieux définies et plus étendues que celles auxquelles on pouvait se référer jusqu'alors.

## BIBLIOGRAPHIE

- AUBERT (G.), 1941. — Les sols de la France d'Outre-Mer. Monogr. Minist. Agriculture, Paris, 90 p.
- AUBERT (G.), 1954. — Les sols latéritiques. 5<sup>e</sup> Cong. Int. Sc. Sol Léopoldville, 1, 103-118.
- AUBERT (G.), 1964. — La classification des sols utilisée par les pédologues français en zone tropicale et aride. *Sols africains*, IX, 1 : 97-106.
- AUBERT (G.), DUCHAUFOUR (Ph.), 1956. — Projet de classification des sols. *C.R. 6<sup>e</sup> Cong. Int. Sci. Sol*, Paris : 597-604.
- BLOT (A.), 1980. — L'altération climatique des massifs de granite du Sénégal. O.R.S.T.O.M., *Trav. et Doc.*, n° 114, 434 p.
- BOLT (G. H.), FRISSEL (M. J.), 1960. — Thermodynamics of soil moisture. *Neth. J. Agr. Sci.*, 8 : 57-78.
- BONIFAS (M.), 1959. — Contribution à l'étude géochimique de l'altération latéritique. *Mémoires Serv. Géol. Alsace-Lorraine*, n° 17, 159 p.
- BOURRIE (G.), PEDRO (G.), 1979. — La notion de pF, sa signification physico-chimique et ses implications pédogénétiques. I. Signification physicochimique. Relation entre le pF et l'activité de l'eau. *Science du Sol*, 4 : 313-322.
- BRESSON (I.-M.), 1980. — Étude ultramicroscopique d'assemblages plasmiques sur lames ultraminesces de sols réalisées par bombardement ionique. Workshop of the international Working-Group on submicroscopy of undisturbed soil materials. Wageningen, 14 p. (*mulligr.*).
- BRINKMAN (R.), 1970. — Ferrollysis, a hydromorphic soil forming process. *Geoderma*, 3 : 199-206.
- CALVET (R.), CHAUSSIDON (J.), CLOOS (P.), KIMPE (C. de), FRIPIAT (J. J.), GASTUCHE (M. C.), HELSEN (J.), JELLI (A.), LÉONARD (A.), PONCELET (G.), UYTTERHOEVEN (J.), 1964. — Protons de constitution, protons libres et eau adsorbée. *Bull. Gr. Fr. Argiles*, XIV : 59-98.
- CHÂTELIN (Y.), 1974. — Les sols ferrallitiques. III : L'altération. O.R.S.T.O.M. *Initiations Doc. Techniques*, n° 24, p. 144.
- CHAUSSIDON (J.), PEDRO (G.), 1979. — Rôle de l'état hydrique du système poreux sur l'évolution du milieu. Réalité de l'altération dans les systèmes à faible teneur en eau. *Science du Sol*, nos 2 et 3 « Altération des roches » : 223-237.
- CHAUVEL (A.), 1977. — Recherches sur la transformation des sols ferrallitiques dans la zone tropicale à saisons contrastées. Thèse Univ. Strasbourg. O.R.S.T.O.M., *Travaux et Documents*, n° 62, 532 p.
- DELMAS (A.-B.), 1979. — Étude expérimentale des phénomènes de dissolution des sels et des silicates. Approche cinétique. Thèse Univ. Paris VI, 256 p. *Éditions I.N.R.A.*
- DELVIGNE (J.), 1965. — Pédogenèse en zone tropicale, la formation des minéraux secondaires en milieu ferrallitique. O.R.S.T.O.M. *Mémoires* n° 13, 177 p.
- FERNANDEZ-MARCOS (F. L.), MACIAS (F.), GUITIAN-OJEA (F.), 1979. — A contribution to the study of the stability of clay minerals from the soil solutions composition at different pF values. *Clay Minerals*, 14, 1, p. 29-38.
- FRIPIAT (J. J.), 1971. — Interaction Eau - Argile. *Bull. Gr. Fr. Argiles*, XXIII : 1-8.
- FRTZ (B.), 1976. — Étude thermodynamique et simulation des réactions entre minéraux et solutions. Application à la géochimie des altérations et des eaux continentales. Thèse Univ. L. Pasteur et *Mém. Sci. Géol., Strasbourg*, 41 (1975), 152 p.
- GARDNER (L. R.), KHEORUENROMNE (I.), CHEN (H. S.), 1978. — Isovolumetric geochemical investigation of a buried granite saprolite near Columbia, SC, U.S.A. *Geochem. Cosmochim. Acta*, 42 : 417-424.
- GARRELS (R. M.), HOWARD (P.), 1957. — Reactions of feldspar and mica with water at low temperature and pressure. *Clay and clay minerals* (1959). Pergamon Press, 68-88.
- GARRELS (R. M.), CHRIST (C. L.), 1965. — Solutions, minerals and equilibria. 1 vol. Harper and Row NY, 450 p.
- HARDIE (L. A.), 1967. — The gypsum-anhydrite equilibrium at one atmosphere pressure. *Amer. Min.*, 52 : 171-200.
- HELGESON (H. C.), 1968. — Evaluation of irreversible reaction in geochemical process involving minerals and aqueous solution. I. Thermodynamic relation. *Geochem. Cosmochim. Acta*, 32, 853-877.
- HELGESON (H. C.), GARRELS (R. M.), MACKENZIE (F. T.), 1969. — II Applications. *Geochem. Cosmochim. Acta*, 33, 455-481.
- HÉNIN (S.), 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. *Int. Cong. Soil Sci.* III : 79-80.



- HÉNIN (S.), PEDRO (G.), 1979. — Rôle de l'hétérogénéité minéralogique du milieu sur les modalités de l'altération. *Science du Sol*, nos 2 et 3 « Altération des roches » : 209-221.
- HERBILLON (A.), 1974. — Modifications des propriétés de charge provoquées par l'altération chimique. *Pédologie* : 100-118.
- HUMBEL (F. X.), 1976. — L'espace poral des sols ferrallitiques du Cameroun : caractéristiques et comportements en relation avec les régimes hydriques et les bioclimats. — Thèse Sci., Paris VI, O.R.S.T.O.M. *Trav. et Doc.*, n° 64, 301 p.
- ILDEFONSE (Ph.), 1978. — Mécanismes de l'altération d'une roche gabbroïque du massif du Pallet. Thèse 3<sup>e</sup> cycle. Poitiers, 142 p.
- ILDEFONSE (Ph.), PROUST (D.), MEUNIER (A.), VELDE (B.), 1979. — Rôle des phénomènes de destabilisation - recristallisation successifs dans l'altération des roches cristallines au sein des microsystèmes chimiques. *Science du Sol*, nos 2 et 3, « Altération des roches » : 239-257.
- LENEUF (N.), 1959. — L'altération des granites calcoalcalins et des granodiorites en Côte d'Ivoire forestière. Thèse Paris, 210 p.
- LEPRUN (J.-C.), 1979. — Les cuirasses ferrugineuses des pays cristallins de l'Afrique Occidentale sèche. Genèse. Transformation. Dégénération. *Thèse Sci.* Strasbourg, 222 p.
- LOW (Ph. F.), 1951. — Force fields and chemical equilibrium in heterogeneous systems with special reference to soils. *Soil Sci.* 71 : 409-418.
- MATTIGOD (S. V.), KITTRICK (J. A.), 1980. — Temperature and water activity as variables in soil mineral activity diagrams. *Soil Sc. Soc. Am. J.* 44 : 149-154.
- MEUNIER (A.), 1977. — Les mécanismes de l'altération des granites et le rôle des microsystèmes. *Thèse Univ.* Poitiers, 248 p.
- MICHARD (G.), FOUILLAC (C.), 1974. — Évaluation des transferts d'éléments au cours des processus d'altération des minéraux par des fluides. *C.R. Ac. Sci. Paris*, 278 D, 2727-2729.
- MILLOT (G.), 1980. — Les grands aplanissements des socles continentaux dans les pays subtropicaux, tropicaux et désertiques. *Livre Jubilaire cent cinquantième Soc. Géol. France* : 295-305.
- MILLOT (G.), 1980. — Géochimie de la surface et formes du relief. *Comptes rendus Acad. Sciences. Exposés de Géologie*, 290 : 1-18.
- MORTLAND (M. M.), FRIPIAT (J. J.), CHAUSSIDON (J.), UYTTERHOEVEN (J.), 1963. — Interaction between ammonia and the expanding lattices of montmorillonite and vermiculite. *J. Phys. Chem.* 67 : 248-258.
- MORTLAND (M. M.), 1968. — Protonation of compounds at clay minerals surfaces. *9th. Int. Cong. Soil Sc.* Adelaïde, I : 691-698.
- NAHON (D.), 1976. — Cuirasses ferrugineuses et encroûtements calcaires au Sénégal Occidental et en Mauritanie. Thèse Univ. Marseille. *Sciences Géol. Strasb. Mémoires n° 44*, 232 p.
- NALOVIC (Lj.), 1976. — Recherches géochimiques sur les éléments de transition dans les sols ; Étude expérimentale de l'influence des éléments traces sur le comportement du fer et l'évolution des composés ferriques au cours de la pédogenèse. Thèse Univ., Paris VI, O.R.S.T.O.M., *Travaux et documents n° 66*, 235 p.
- NALOVIC (Lj.), PEDRO (G.), 1979. — Importance de la mise en jeu de micro-systèmes concentrés et de conditions fluctuantes au cours des phénomènes d'altération. *Science du Sol*, nos 2 et 3 « Altération des roches » : 195-207.
- PEDRO (G.), 1964. — Contribution à l'étude expérimentale de l'altération géochimique des roches cristallines. Thèse Paris, *Ann. Agron.* 15 : 85-191, 243-333, 339-456.
- PEDRO (G.), 1966. — Essai sur la caractérisation géochimique des différents processus zonaux résultant de l'altération superficielle. *C.R. Ac. Sc. Paris*, 262 D : 1828-1831.
- PEDRO (G.), 1968. — Distribution des principaux types d'altération chimique à la surface du globe. Présentation d'une esquisse géographique. *Revue Géog. Phys. Géol. Dyn.* X, p. 457-470.
- PEDRO (G.), 1978. — Les conditions de formation des constituants secondaires in *Pédologie*, tome II, in Ph. DUCHAUFOUR et B. SOUCHIER, tome II, chapitre V, p. 58-72.
- PEDRO (G.), SIEFFERMANN (G.), 1979. — Weathering of rocks and formation of soils. Review in modern problems of geochemistry. F. R. Siegel. Ed. U.N.E.S.C.O. : 39-55.
- PETROVIC (R.), BERNER (R. A.), GOLDBERGER (M. B.), 1976. — Rate control in dissolution of alkali feldspars : I. Study of residual feldspar grains by X-ray photoelectron spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* 40, 537-548.
- PION (J.-C.), 1979. — L'altération des massifs cristallins basiques en zone tropicale sèche. Étude de quelques toposéquences en Haute-Volta. Thèse Sci. Strasbourg, 220 p.
- PROUST (D.), 1976. — Étude de l'altération des amphibolites de la Roche l'Abeille. Évolutions chimiques et minéralogique des plagioclases et des hornblendes. Thèse 3<sup>e</sup> cycle, n° 605, Poitiers, 85 p.
- PROUST (D.), VELDE (B.), 1978. — Beidellite crystallization from plagioclase and amphibole precursors. *Clay Minerals*, 13, 2, 199-209.
- ROBERT (M.), 1970. — Étude expérimentale de la désagrégation du granite et de l'évolution des micas. Thèse Univ. Paris VI. *Ann. Agro.* 1970 : 777-817 ; 1971 : 43-93 et 155-181.
- SARAZIN (G.), 1979. — Géochimie de l'aluminium au cours de l'altération des granites et des basaltes sous climat tempéré. Thèse Univ. Paris VII, 170 p.
- TARDY (Y.), 1969. — Géochimie des altérations. Étude des arènes et des eaux de quelques massifs cristallins d'Europe et d'Asie. *Mém. Serv. Géol. Als. Lor.* Strasbourg, n° 31, 199 p.

- THOMASSIN (J.-H.), 1977. — Apport de la spectrométrie de photoélectrons (XPS) à la cinétique géochimique. Étude de la dissolution de quelques silicates magnésiens (forstérite, talc, chrysotile). Thèse de 3<sup>e</sup> cycle, Université d'Orléans.
- TOURET (J.), 1980. — Le métamorphisme régional : régime des fluides et grilles pétrogénétiques. Livre Jubilaire cent cinquantaire Soc. Géol. France : 63-70.
- TRESCASES (J.-J.), 1973. — L'évolution géochimique supergène des roches ultrabasiqes en zone tropicale et la formation des gisements nickélicifères de Nouvelle-Calédonie. Thèse Sci. Strasbourg et *Mém. O.R.S.T.O.M.*, 78, 259 p.
- TRICHET (J.), 1969. — Contribution à l'étude de l'altération expérimentale des verres volcaniques. Travaux Labo. Géol. E.N.S., n° 4, 152 p.
- WACKERMANN (J. M.), 1975. — L'altération des massifs cristallins basiques en zone tropicale semi-humide. Étude minéralogique et géochimique des arènes du Sénégal Oriental. Conséquences pour la cartographie et la prospection. Thèse Sci. Strasbourg, 373 p. *multigr.*
- WINKLER (H. G. F.), 1965. — Petrogenesis of metamorphic rocks. Springer Verlag.
- WORKING-GROUP on Soil Micromorphology. A.I.S.S.  
— 1978. — Weathering phenomena and neoformations. A progress report. Proceed. 5<sup>th</sup> Int. Meeting of soil micromorphology. II : 1429-1441.  
— 1979. — Olivines. Their pseudomorphs and secondary products. *Pédologie*. XXIX, 3 : 247-309.