



HAL
open science

Etude théorique de l'altération des plagioclases. Bilans et conditions de stabilité des minéraux secondaires en fonction de la pression partielle de CO₂ et de la température (0 °C à 100 °C)

Abdallah Droubi, Philippe Vieillard, Guilhem Bourrie, Bertrand Fritz, Yves Tardy

► **To cite this version:**

Abdallah Droubi, Philippe Vieillard, Guilhem Bourrie, Bertrand Fritz, Yves Tardy. Etude théorique de l'altération des plagioclases. Bilans et conditions de stabilité des minéraux secondaires en fonction de la pression partielle de CO₂ et de la température (0 °C à 100 °C). *Sciences Géologiques Bulletin*, 1976, 29 (1), pp.45-62. hal-01189767

HAL Id: hal-01189767

<https://hal.science/hal-01189767>

Submitted on 1 Sep 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ÉTUDE THÉORIQUE DE L'ALTÉRATION DES PLAGIOCLASES BILANS ET CONDITIONS DE STABILITÉ DES MINÉRAUX SECONDAIRES EN FONCTION DE LA PRESSION PARTIELLE DE CO₂ ET DE LA TEMPÉRATURE (0 °C à 100 °C)

Abdallah DROUBI ⁽¹⁾, Philippe VIEILLARD ⁽²⁾, Guilhem BOURRIÉ ⁽³⁾,
Bertrand FRITZ ⁽⁴⁾ et Yves TARDY ⁽³⁾

RÉSUMÉ. — Les itinéraires chimiques de l'altération des plagioclases sont calculés en considérant les relations thermodynamiques d'équilibre entre minéraux et solutions, et en utilisant les données déterminées expérimentalement. L'influence de la température, de la pression partielle de CO₂ et de la composition du mélange initial est étudiée. Les voies de la podzolisation, de la bauxitisation et de la transformation en kaolinite et en montmorillonite sont retrouvées.

GÉOCHIMIE — ALTÉRATION — THERMODYNAMIQUE — FELDSPATHS

L'aspect théorique ou expérimental de l'altération des feldspaths a été abordé depuis longtemps par de nombreux chercheurs dont CORRENS et von ENGELHARDT (1938), HEMLEY (1959), HEMLEY et JONES (1964), HEMLEY, MEYER et RICHTER (1961), LAGACHE (1965), LAGACHE, WYART et SABATIER (1961), TSUZUKI, MIZUTANI et SHIMIZU (1972). HELGESON *et al.* (1969) ont proposé une méthode de calcul sur ordinateur de l'altération des feldspaths au moyen d'un programme de simulation utilisant les principes de la thermodynamique des équilibres entre minéraux et solutions. Nous nous proposons de reprendre cette étude pour l'appliquer cette fois au mélange de deux minéraux, albite et anorthite, s'altérant en présence de gaz carbonique et à différentes températures : 0 °C, 25 °C, 60 °C et 100 °C.

I — MÉTHODES DE CALCUL

Les méthodes de calcul utilisées sont celles d'HELGESON (1969), HELGESON *et al.* (1969, 1970), déjà décrites par ALLÈGRE et MICHARD (1973), modifiées et appliquées par FRITZ et TARDY (1973, 1974, 1975), FOUILLAC (1975) et FRITZ (1976).

(1) Service de la Carte géologique d'Alsace et de Lorraine (Université Louis Pasteur et BRGM)*.

(2) Institut National Agronomique, rue Claude Bernard, 75005 Paris.

(3) Centre de Sédimentologie et de Géochimie de la Surface (CNRS)*.

(4) Institut de Géologie, Université Louis Pasteur*.

* 1, rue Blessig, 67084 Strasbourg Cedex.

Le programme DISSOL (originellement PATH I d'HELGESON) effectue les opérations suivantes :

— Calcul du nombre de moles de minéraux dissous ou précipités au cours de la progression de réactions par étapes très petites.

— Calcul des changements de molalités, des coefficients d'activité, des activités et de la distribution des espèces au cours de cette réaction en utilisant simultanément les équations d'activité, la conservation des éléments et les constantes d'équilibre entre tous les corps solides, les complexes formés et les ions dont ils sont composés.

— Calcul de l'état de saturation de la solution vis-à-vis des différents minéraux susceptibles de précipiter ou en cours de dissolution.

— Définition de l'état d'équilibre entre espèces en solution et minéraux initiaux, et arrêt du calcul à ce point.

— Fonctionnement en système ouvert ou fermé pour les minéraux avec utilisation possible d'une réserve infinie de CO_2 à pression partielle définie.

Le programme KELLEYCOB (HELGESON) effectue le calcul des constantes d'équilibre des minéraux, des constantes de dissociation des espèces aqueuses complexes ainsi que des entropies, enthalpies, énergies libres de réaction pour des températures comprises entre 0 °C et 300 °C. Ce programme utilise les coefficients a, b et c de la fonction de KELLEY (1960) : $C_p = a + bT + cT^{-2}$ pour le calcul de

$$\log K_{(T)} = - \frac{\Delta G_{R(T)}^{\circ}}{2,303 RT}$$

avec :

$$\Delta G_{R(T)}^{\circ} = \Delta G_{R(298,15)}^{\circ} - (T - 298,15) \Delta S_{R(298,15)}^{\circ} + \int_{298,15}^T \Delta C_p dT - T \int_{298,15}^T \Delta C_p \frac{dT}{T}$$

II — DONNÉES THERMODYNAMIQUES CONCERNANT LES ESPÈCES EN SOLUTION ET LES MINÉRAUX

Les différents éléments impliqués dans la dissolution de l'albite et de l'anorthite sont Si, Al, Na, Ca auxquels se joint CO_2 . En solution, ces éléments et le gaz carbonique se trouvent sous forme ionique libre ou sous forme d'ions ou de molécules complexes. Les équations de dissociation correspondantes et les constantes sont données dans le tableau I (ces valeurs sont celles d'HELGESON, 1969). Les minéraux qui se dissolvent sont l'albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) et l'anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). On considèrera, dans les calculs, que les plagioclases sont représentés par des mélanges de deux phases distinctes et ne sont pas des solutions solides de ces deux phases.

Les minéraux secondaires susceptibles de se former sont la gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$), la boehmite ($\text{AlO}(\text{OH})$), la kaolinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), la montmorillonite-Na ($\text{Si}_{3,67}\text{Al}_{0,33}\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{Na}_{0,33}$), la montmorillonite-Ca ($\text{Si}_{3,67}\text{Al}_{0,33}\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{Ca}_{0,167}$), la pyrophyllite ($\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), le mica-Na ($\text{Si}_3\text{AlAl}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{Na}$), la calcite (CO_3Ca), le quartz (SiO_2) et la silice amorphe (SiO_2). Les équations de solubilisation de ces minéraux et les valeurs des constantes sont données dans le tableau II. Ces résultats sont établis à partir des valeurs de FRITZ et TARDY (1973) pour la gibbsite et la kaolinite, d'HELGESON (1969) pour les montmorillonites, la calcite et le quartz, de ZEN (1972) pour la pyrophyllite, de TARDY et GARRELS (1974) pour le mica-Na, considéré comme une argile-Na fortement substituée, et de PARKS (1972) pour la boehmite. Les valeurs des coefficients a, b, c permettant le calcul des chaleurs spécifiques sont données dans le tableau III. Les coefficients obtenus pour le mica-Na et SiO_2 amorphe sont calculés en faisant la somme des coefficients des oxydes constituants (HELGESON, 1969).

TABLEAU I

Constantes de dissociation des espèces aqueuses en fonction de la température pour une pression de 1 atm

Réactions	Log K	0°C	25°C	60°C	100°C
$H_2O_{(l)}$	$\log [H^+] + \log [OH^-]$	-14,93	-14	-13,03	-12,26
$CO_{2(g)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_2CO_3^o$	$\log [H_2CO_3] - \log pCO_2$	-1,12	-1,46	-1,78	-1,97
$H_2CO_3^o \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$	$\log [HCO_3^-] + \log [H^+] - \log [H_2CO_3]$	-6,47	-6,35	-6,32	-6,32
$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$	$\log [CO_3^{2-}] + \log [H^+] - \log [HCO_3^-]$	-10,55	-10,32	-10,15	-10,16
$Al(OH)^{2+} \rightleftharpoons OH^- + Al^{3+}$	$\log [Al^{3+}] + \log [OH^-] - \log [Al(OH)^{2+}]$	-9,23	-9,25	-9,5	-10,0
$Al(OH)_4^- \rightleftharpoons Al^{3+} + 4OH^-$	$\log [Al^{3+}] + 4 \log [OH^-] - \log [Al(OH)_4^-]$	-33,68	-32,73	-32,20	-32,20
$H_4SiO_4^o \rightleftharpoons H_3SiO_4^- + H^+$	$\log [H_3SiO_4^-] + \log [H^+] - \log [H_4SiO_4]$	-9,8	-9,65	-9,20	-9,0
$NaCO_3^- \rightleftharpoons Na^+ + CO_3^{2-}$	$\log [Na^+] + \log [CO_3^{2-}] - \log [NaCO_3^-]$	-0,71	-1,27	-2,03	-2,09
$CaCO_3^o \rightleftharpoons Ca^{2+} + CO_3^{2-}$	$\log [CO_3^{2-}] + \log [Ca^{2+}] - \log [CaCO_3^o]$	-2,99	-3,2	-3,5	-3,29
$CaHCO_3^+ \rightleftharpoons Ca^{2+} + HCO_3^-$	$\log [HCO_3^-] + \log [Ca^{2+}] - \log [CaHCO_3^+]$	-11,42	-11,58	-11,95	-12,59
$Ca(OH)^+ \rightleftharpoons Ca^{2+} + OH^-$	$\log [Ca^{2+}] + \log [OH^-] - \log [Ca(OH)^+]$	-1,15	-1,234	-1,40	-1,62

III — DIAGRAMMES DE STABILITÉ ET SOLUBILITÉ DES MINÉRAUX À DIFFÉRENTES TEMPÉRATURES

Les diagrammes de stabilité des minéraux : $\log [Ca^{2+}]/[H^+]^2$, $\log [H_4SiO_4]$ et $\log [Na^+]/[H^+]$, $\log [H_4SiO_4]$, établis à différentes températures à partir des données des tableaux II et III, sont présentés sur la figure 1. Pour les valeurs de la silice en solution faible, nous avons considéré que seule la gibbsite était stable et que la boehmite n'apparaissait pas. Ceci résulte des conclusions de ERVIN et OSBORNE (1951), KENNEDY (1959) et CHESWORTH (1972) qui admettent que, sous pression d'une atmosphère et au contact de l'eau, la boehmite ne devient stable qu'à partir de 100 °C. On remarque que les domaines de stabilité de la gibbsite, du mica-Na et de l'anorthite sont moins étendus à 0 °C qu'à 100 °C. Celui de la kaolinite est plus étendu aux basses

TABLEAU II

Produits de solubilité des minéraux en fonction de la température (pour une pression de 1 atm)

Réaction de dissolution		Log K	0°C	25°C	60°C	100°C
Albite	$Si_3AlO_8Na + 4H^+ + 4H_2O \rightleftharpoons 3H_4SiO_4 + Al^{3+} + Na^+$	$3 \log [H_4SiO_4] + \log [Al^{3+}]/[H^+]^3 + \log [Na^+]/[H^+]$	5,07	3,94	2,61	1,48
Anorthite	$Si_2Al_2O_8Ca + 8H^+ \rightleftharpoons 2H_4SiO_4 + 2Al^{3+} + Ca^{2+}$	$2 \log [H_4SiO_4] + 2 \log [Al^{3+}]/[H^+]^3 + \log [Ca^{2+}]/[H^+]^2$	29,41	24,69	19,32	14,53
Gibbsite	$Al(OH)_3 + 3H^+ \rightleftharpoons Al^{3+} + 3H_2O$	$\log [Al^{3+}]/[H^+]^3$	9,86	8,23	6,4	4,81
Kaolinite	$Si_2Al_2O_5(OH)_4 + 6H^+ \rightleftharpoons 2H_4SiO_4 + 2Al^{3+} + H_2O$	$2 \log [H_4SiO_4] + 2 \log [Al^{3+}]/[H^+]^3$	10,02	7,41	4,55	2,09
Montmorillonite-Na	$3[Si_{3,67}Al_{0,33}O_{10}(OH)_2Al_2Na_{0,33}] + 22H^+ + 8H_2O \rightleftharpoons 11 H_4SiO_4 + 7Al^{3+} + Na^+$	$11 \log [H_4SiO_4] + 7 \log [Al^{3+}]/[H^+]^3 + \log [Na^+]/[H^+]$	27,42	19,05	9,48	1,17
Montmorillonite-Ca	$3[Si_{3,67}Al_{0,33}O_{10}(OH)_2Al_2Ca_{0,167}] + 22H^+ + 8H_2O \rightleftharpoons 11 H_4SiO_4 + 7Al^{3+} + \frac{1}{2} Ca^{2+}$	$11 \log [H_4SiO_4] + 7 \log [Al^{3+}]/[H^+]^3 + \frac{1}{2} \log [Ca^{2+}]/[H^+]^2$	27,24	18,60	8,67	0,06
Pyrophyllite	$Si_4Al_2O_{10}(OH)_2 + 6H^+ + 4H_2O \rightleftharpoons 4H_4SiO_4 + 2Al^{3+}$	$4 \log [H_4SiO_4] + 2 \log [Al^{3+}]/[H^+]^3$	3,965	1,763	-0,643	-2,716
Mica-Na	$Si_3AlO_{10}(OH)_2Al_2Na + 10H^+ \rightleftharpoons 3H_4SiO_4 + 3Al^{3+} + Na^+$	$3 \log [H_4SiO_4] + 3 \log [Al^{3+}]/[H^+]^3 + \log [Na^+]/[H^+]$	22,47	17,837	12,707	8,224
Quartz	$SiO_2 + 2H_2O \rightleftharpoons H_4SiO_4$	$\log [H_4SiO_4]$	-4,44	-4	-3,52	-3,08
Silice amorphe	$SiO_2 + 2H_2O \rightleftharpoons H_4SiO_4$	$\log [H_4SiO_4]$	-3,0	-2,7	2,373	-2,075
Calcite	$CaCO_3 + 2H^+ \rightleftharpoons Ca^{2+} + CO_{2(g)} + H_2O_{(l)}$	$\log [Ca^{2+}]/[H^+]^2 + \log pCO_2$	9,94	9,76	9,51	9,06

TABLEAU III

Constantes servant à la détermination des chaleurs spécifiques des minéraux et ions en solution ($C_p = a + BT + CT^{-2}$)

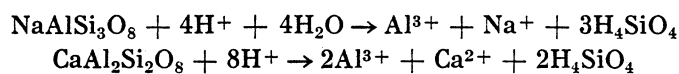
Espèces		a	b. 10 ³	c. 10 ⁻⁵
Albite	Si ₃ AlO ₈ Na	61,70	13,90	- 15,01
Anorthite	Si ₂ Al ₂ O ₈ Ca	64,42	13,7	- 16,89
Kaolinite	Si ₂ Al ₂ O ₅ (OH) ₄	67,93	19,22	- 13,78
Montmorillonite-Na	Si _{3,67} Al _{0,33} O ₁₀ (OH) ₂ Al ₂ Na _{0,33}	84,9	34,3	- 19,7
Montmorillonite-Ca	Si _{3,67} Al _{0,33} O ₁₀ (OH) ₂ Al ₂ Ca _{0,167}	84,2	33,6	- 20,0
Gibbsite	Al(OH) ₃	8,65	45,6	0,0
Quartz	SiO ₂	11,22	8,20	- 2,70
Silice amorphe	SiO ₂	11,22	8,20	- 2,70
Mica-Na	Si ₃ Al ₃ O ₁₀ (OH) ₂ Na	91,74	31,5	- 20,7
Pyrophyllite	Si ₄ Al ₂ O ₁₀ (OH) ₂	81,37	35,6	- 19,2
Na ⁺		9,8	-	-
Ca ⁺⁺		-3,2	-	-
H ₄ SiO ₄		47,5	-	-
Al ³⁺		-2,6	-	-

températures. Les domaines de la montmorillonite-Na ou de la montmorillonite-Ca conservent à peu près une surface constante. On remarque aussi que les limites des domaines gibbsite-kaolinite, kaolinite - mica-Na se déplacent, quand la température augmente, vers la droite des figures c'est-à-dire vers les fortes teneurs en silice. En revanche, les limites des domaines mica-Na - kaolinite et anorthite-kaolinite se déplacent vers les pH acides et les faibles teneurs en cations Na⁺ et Ca²⁺.

L'existence et l'étendue du domaine de stabilité d'un minéral à une température donnée dépend de plusieurs facteurs : pH, produit de solubilité du minéral en question et des autres minéraux susceptibles de se former, et constantes de dissociation des espèces aqueuses complexes. Lorsque la température change, l'étendue des domaines de stabilité change. En considérant seulement, par exemple, les constantes (produits de solubilité) du tableau II, on peut dire que la solubilité de tous les minéraux impliqués dans cette étude, sauf le quartz et la silice amorphe, diminue lorsque la température augmente. En considérant de façon globale la composition chimique des minéraux, on peut prévoir que, pour un même nombre de moles d'aluminium dans la formule, un silicate apparaît d'autant plus stable quand la température augmente, qu'il est plus riche en sodium et en calcium et plus pauvre en silicium. C'est le cas des feldspaths, des micas et des argiles à forte substitution tétraédrique.

IV — DISSOLUTION DE L'ALBITE ET DE L'ANORTHITE

L'albite et l'anorthite se dissolvent suivant les réactions :



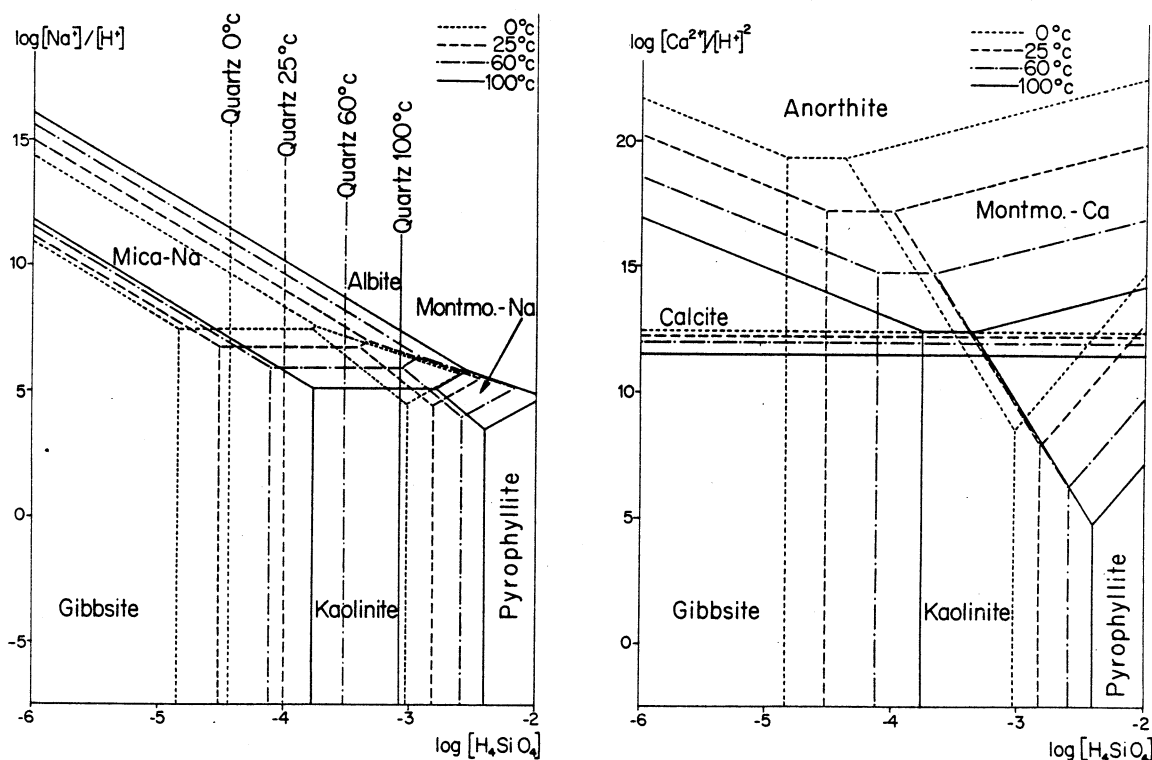


FIG. 1. — Domaines de stabilité des minéraux en fonction de la température

La dissolution d'un mélange de ces minéraux libère en solution Na^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} et H_4SiO_4 , tout en consommant H^+ . En partant d'une solution très diluée, les quantités de ces espèces aqueuses augmentent en solution au fur et à mesure de la dissolution du mélange des minéraux initiaux; on atteint alors le produit de solubilité de minéraux secondaires qui précipitent. Les équations de dissolution ou de précipitation sont données dans le tableau II.

1. Exemple de dissolution du mélange albite (50%) - anorthite (50%) en système ouvert pour $\text{pCO}_2 = 10^{-2,5}$ atm maintenue constante et à 25° C

Les résultats sont donnés dans les tableaux IV et V, et illustrés par les figures 2, 3, 4. Si le paramètre ξ est le degré d'avancement de la réaction (nombre de moles du mélange initial dissoutes), on remarque que :

— Jusqu'à $\log \xi = -6,89$, soit pour 0,06 μ moles d'anorthite et 0,06 μ moles d'albite dissoutes, la dissolution est congruente; les concentrations de tous les éléments en solution augmentent proportionnellement à leurs quantités respectives dans le mélange de minéraux primaires.

— De $\log \xi = -6,89$ à $\log \xi = -4,92$ on précipite de la gibbsite (17,8 μ moles au total); dans la solution la concentration en aluminium décroît, le pH augmente, les concentrations en Na, Ca et H_4SiO_4 continuent à augmenter linéairement.

— De $\log \xi = -4,92$ à $\log \xi = -3,23$ on précipite la kaolinite (0,432 m moles au total). La concentration en aluminium reste plus ou moins constante. La concentration en silice continue à augmenter, mais moins fortement qu'auparavant. Une partie de la silice libérée par dissolution est en effet consommée par la kaolinite qui précipite. Les concentrations en sodium et calcium continuent à augmenter de façon linéaire.

TABLEAU IV

Variations de la composition chimique de la solution au cours de l'expérience de dissolution du mélange albite (0,5) - anorthite (0,5) (système ouvert, 25 °C, $p\text{CO}_2$ constant = $10^{-2,5}$ atm)
Les concentrations sont exprimées en logarithmes des molalités

	Solution initiale	Saturation gibbsite	Saturation kaolinite	Saturation montmorillonite-Ca	Saturation calcite	Saturation silice amorphe	Saturation albite
Ions totaux							
Al total	- 9,78	- 6,72	- 7,67	- 9,09	- 8,89	- 9,16	- 9,06
Na total	- 8,42	- 7,17	- 5,22	- 3,53	- 2,98	- 2,27	- 2,11
Ca total	- 10,25	- 7,19	- 5,22	- 3,53	- 3,05	- 3,61	- 3,84
SiO ₂ total	- 9,56	- 6,5	- 4,52	- 3,21	- 3,08	- 2,68	- 2,68
CO ₂ total	- 3,93	- 3,93	- 3,88	- 3,00	- 2,53	- 2,23	- 2,09
Cl total	- 9,00	- 9,00	- 9,00	- 9,00	- 9,00	- 9,00	- 9,00
pH	5,15	5,17	5,61	7,23	7,71	8,02	8,15
Espèces aqueuses							
Al ³⁺	- 10,32	- 7,28	- 8,59	- 14,61	- 16,27	- 17,75	- 18,10
Al(OH) ⁺⁺	- 9,92	- 6,86	- 7,74	- 12,21	- 13,44	- 14,64	- 14,88
Al(OH) ₄ ⁻	- 12,98	- 9,86	- 9,42	- 9,09	- 8,89	- 9,19	- 9,05
Na ⁺	- 8,42	- 7,17	- 5,22	- 3,53	- 2,98	- 2,27	- 2,11
NaCO ₃ ⁻	- 17,47	- 16,18	- 13,35	- 8,42	- 6,90	- 5,57	- 5,15
Ca ⁺²	- 10,26	- 7,19	- 5,22	- 3,53	- 3,07	- 3,66	- 3,90
CaCO ₃	- 17,38	- 14,28	- 11,43	- 6,56	- 5,17	- 5,17	- 5,17
CaHCO ₃ ⁺	- 14,15	- 11,08	- 8,66	- 5,40	- 4,48	- 4,78	- 4,91
CaOH ⁺	- 17,87	- 14,79	- 12,38	- 9,11	- 8,20	- 8,50	- 8,62
H ₄ SiO ₄	- 9,56	- 6,50	- 4,52	- 3,22	- 3,09	- 2,70	- 2,70
H ₃ SiO ₄ ⁻²	- 14,05	- 10,94	- 8,55	- 5,61	- 4,99	- 4,28	- 4,15
CO ₃ ⁻²	- 10,31	- 10,27	- 9,39	- 6,09	- 5,07	- 4,43	- 4,15
HCO ₃ ⁻	- 5,15	- 5,13	- 4,69	- 3,05	- 2,56	- 2,24	- 2,11
H ₂ CO ₃ ⁻	- 3,96	- 3,96	- 3,96	- 3,96	- 3,96	- 3,96	- 3,96
Cl ⁻	- 9,00	- 9,00	- 9,00	- 9,00	- 9,00	- 9,00	- 9,00
HCl	- 20,25	- 20,27	- 20,71	- 22,35	- 22,84	- 23,16	- 23,30
OH ⁻	- 8,84	- 8,82	- 8,38	- 6,74	- 6,25	- 5,93	- 5,80
H ₂ O	1,74	1,74	1,74	1,74	1,74	1,74	1,74
Force ionique	$7,10^{-6}$	$7,7 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$	$6,06 \cdot 10^{-3}$	$8,1 \cdot 10^{-3}$
log ξ	- 11	- 6,89	- 4,92	- 3,23	- 2,679	- 1,97	- 1,811
Nombre de moles d'albite dissoute	$5 \cdot 10^{-12}$	$6,3 \cdot 10^{-8}$	$5,9 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$1,04 \cdot 10^{-3}$	$5,35 \cdot 10^{-3}$	$7,7 \cdot 10^{-3}$
Nombre de moles d'anorthite dissoute	$5 \cdot 10^{-12}$	$6,3 \cdot 10^{-8}$	$5,9 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$1,04 \cdot 10^{-3}$	$5,35 \cdot 10^{-3}$	$7,7 \cdot 10^{-3}$

TABLEAU V

Transferts de masse et nombre de millimoles de minéraux secondaires formés pour 1 kg d'eau, en système ouvert, à 25 °C, pour un $p\text{CO}_2 = 10^{-2,5}$ atm et pour un rapport albite/anorthite = 1

Points de saturation Nombre de m moles fermées	Gibbsite	Kaolinite	Montmorillonite-Ca	Calcite	Silice amorphe	Albite
Gibbsite	—	0,018	0,018	0,018	0,018	0,018
Kaolinite	—	—	0,432	0,432	0,432	0,432
Montmorillonite-Ca	—	—	—	0,969	6,51	9,55
Calcite	—	—	—	—	4,03	5,98
Silice amorphe	—	—	—	—	—	0,654
Albite	—	—	—	—	—	—
log ξ	-6,89	-4,92	-3,23	-2,67	-1,97	-1,81

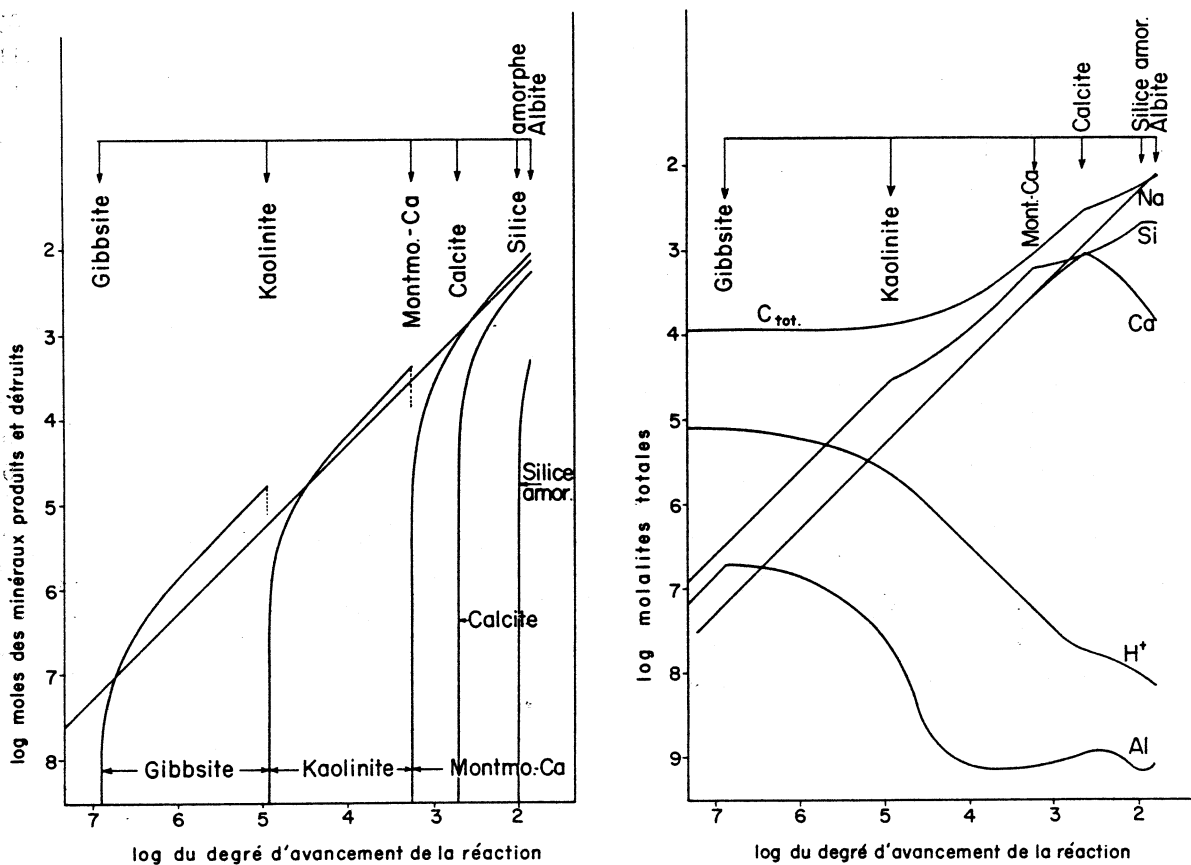


FIG. 2. — Variations de la composition chimique des solutions et du nombre de moles de minéraux formés et dissous (système ouvert : 25 °C ; $p\text{CO}_2 = 10^{-2,5}$ atm et albite/anorthite = 1)

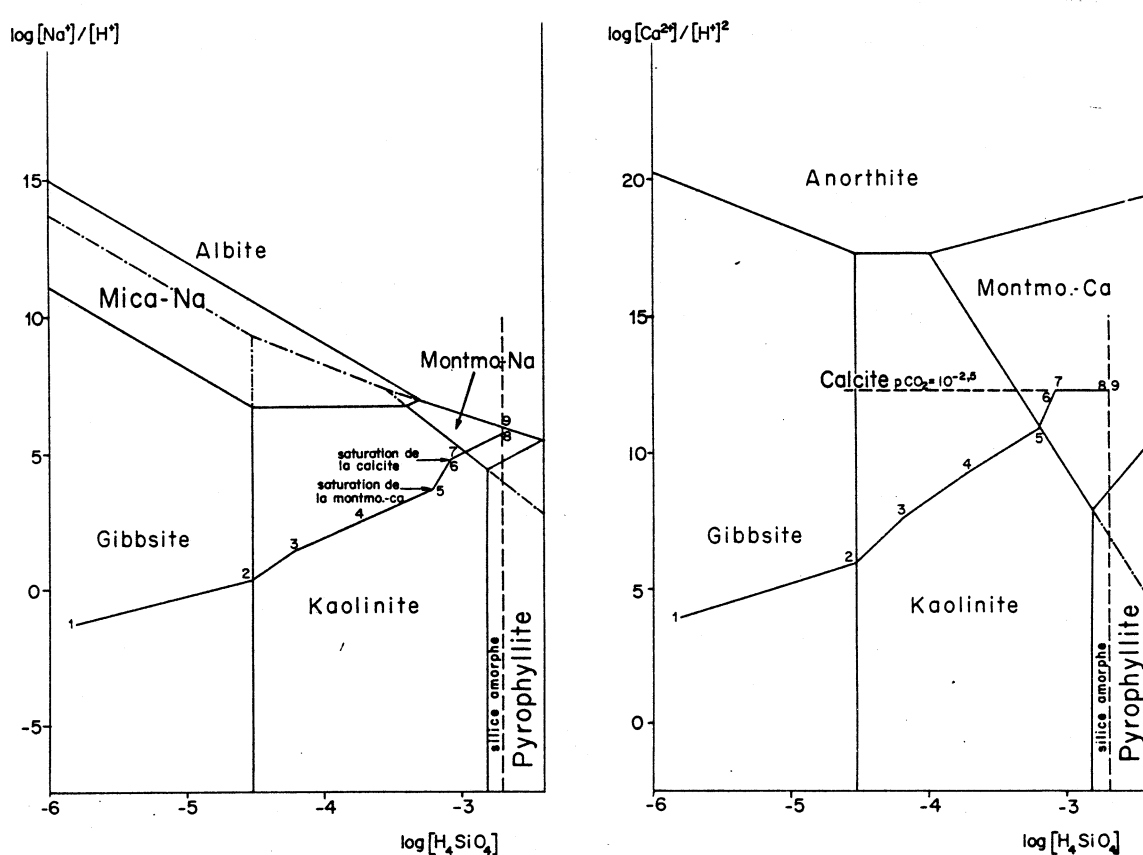


FIG. 3. — Itinéraires chimiques suivis au cours de la dissolution d'un mélange albite (0,5) - anorthite (0,5) à 25 °C en système ouvert et pour $p\text{CO}_2 = 10^{-2,5}$ atm

— De $\log \xi = -3,23$ à $\log \xi = -2,679$ on ne précipite plus la kaolinite, mais la montmorillonite calcique. L'augmentation de la concentration du sodium se poursuit linéairement, celle du calcium se ralentit; l'augmentation de la concentration en silice est très faible.

— De $\log \xi = -2,679$ à $\log \xi = -1,97$ la calcite et la montmorillonite calcique précipitent simultanément. La concentration en calcium des solutions chute brutalement.

— De $\log \xi = -1,97$ à $\log \xi = -1,811$ la précipitation de silice amorphe s'ajoute à celle de la calcite et de la montmorillonite. En solution, la concentration en silice reste constante.

— Pour $\log \xi = -1,811$ on parvient à la saturation vis-à-vis de l'albite. La composition chimique de la solution finale est donnée dans la dernière colonne du tableau IV. Le bilan de nombre de moles de minéraux secondaires formés est donné dans le tableau V et sur la figure 4.

La saturation vis-à-vis de la montmorillonite-Na n'est pas atteinte. En effet à 25 °C la constante d'échange entre les deux montmorillonites est : $2 \log [\text{Na}^+] - \log [\text{Ca}^{2+}] = 1,1$. Au point de saturation de l'albite, la valeur de cette expression vaut $-0,25$: seule la montmorillonite calcique est stable. Cependant, en l'absence de calcium en solution, la montmorillonite sodique se formerait. De même, le point de saturation de l'anorthite n'est pas atteint. Les concentrations en Ca, Al et Si sont contrôlées par la précipitation de la calcite, de la montmorillonite et de la silice amorphe. L'anorthite continue à se dissoudre, son point de saturation ne sera jamais atteint. Le point de saturation du quartz est rapidement atteint. Cependant, pour des raisons de cinétique de précipitation, on a choisi de ne pas laisser le quartz se former comme minéral secondaire.

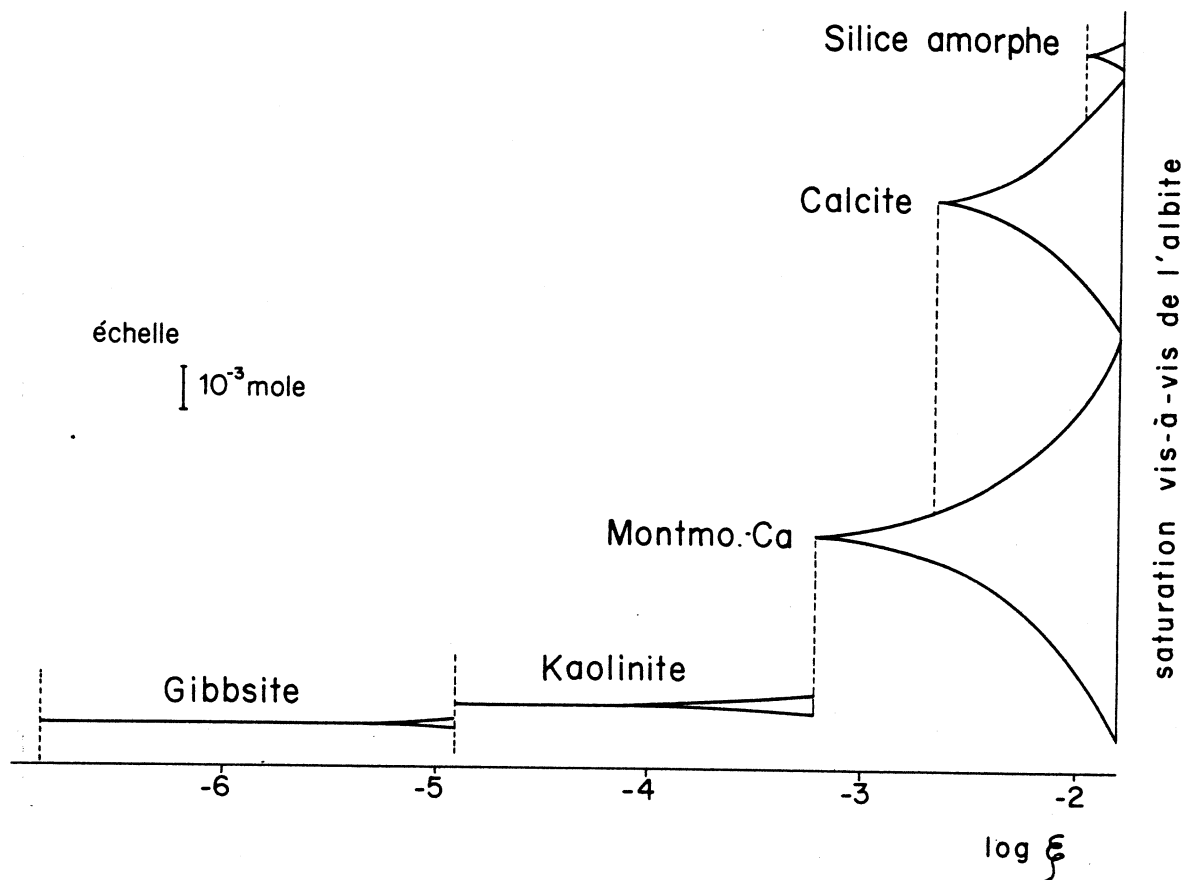


FIG. 4. — Nombre de moles de minéraux secondaires produits au cours de la réaction de dissolution du mélange albite (0,5) - anorthite (0,5)

2. Influence de la pression partielle de CO_2

Lorsque pour les mêmes conditions initiales et notamment pour une même proportion d'albite et d'anorthite (0,5 moles Ab - 0,5 moles An), on change la valeur de la pression partielle de CO_2 maintenue constante pendant le calcul, on obtient les résultats suivants (tableau VI et fig. 5) si la pression partielle de CO_2 augmente :

- le point de saturation de l'albite est atteint plus tard, c'est-à-dire pour un $\log \xi$ plus grand; le pH est plus faible et les quantités de sodium sont plus fortes : le nombre total de moles d'albite dissoutes jusqu'à saturation est plus grand;

- les minéraux secondaires obtenus sont les mêmes que dans l'expérience précédente, mise à part la silice amorphe qui n'apparaît pas lorsque $p\text{CO}_2 = 10^{-3,5}$ atm;

- le point de saturation de la gibbsite est atteint plus tard, celui de la kaolinite ne varie pas, ceux de la montmorillonite, de la calcite et de la silice amorphe sont atteints pour un $\log \xi$ plus grand; au total, les quantités de tous les minéraux détruits ou formés, sauf la gibbsite, augmentent.

Au cours du calcul $p\text{CO}_2$ reste constant. L'équilibre $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ est toujours vérifié et $\log [\text{HCO}_3^-] - \text{pH} = \log K + \log (p\text{CO}_2)$.

TABLEAU VI

Nombre de millimoles d'albite et d'anorthite dissoutes et de minéraux secondaires formés au point de saturation de l'albite et pour différentes valeurs de $p\text{CO}_2$

	Pression partielle de CO_2 (en atm)		
	$10^{-1,5}$	$10^{-2,5}$	$10^{-3,5}$
Albite	23,6	7,70	3,80
Anorthite	23,6	7,70	3,80
Gibbsite	0,017	0,018	0,018
Kaolinite	0,670	0,432	0,285
Montmorillonite-Ca	29,8	9,55	4,67
Calcite	18,5	5,98	2,98
SiO_2 amorphe	5,5	0,654	0

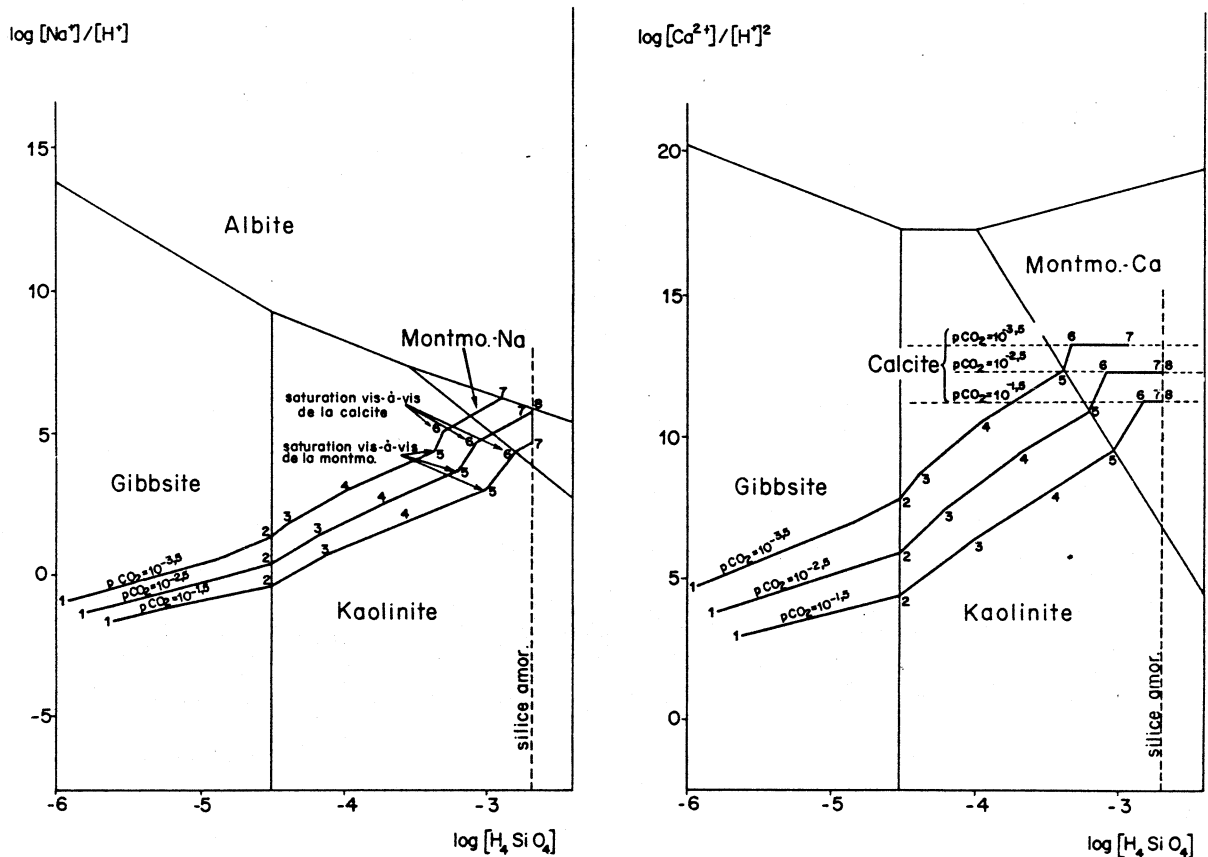


FIG. 5. — Itinéraires chimiques lors de la dissolution d'un mélange albite (0,5) - anorthite (0,5) à 25 °C sous différentes pressions partielles de CO_2

Si $p\text{CO}_2$ augmente, pour arriver au même pH on aura beaucoup plus de HCO_3^- et beaucoup plus de cations; ceci signifie qu'un même pH sera atteint pour des taux de dissolution plus importants. De la même manière, pour un taux de dissolution donné, le pH est plus faible lorsque $p\text{CO}_2$ est plus fort, et les équilibres où H^+ est impliqué sont atteints plus tard. Seule la réaction de transformation gibbsite-kaolinite, qui est indépendante du pH, se réalise pour une même concentration en silice et donc pour un même degré d'avancement de la réaction. La précipitation de la silice amorphe est, elle aussi, indépendante du pH (pour des pH inférieurs à 9), mais son point de saturation est atteint pour des $\log \xi$ qui dépendent de la silice consommée auparavant, et donc des quantités de kaolinite et de montmorillonite formées. Pour des $p\text{CO}_2$ faibles, la quantité de minéraux argileux est plus faible, le point de saturation de la silice amorphe est avancé, mais il est dépassé par celui de l'albite qui arrive plus tôt à saturation.

Au total, une augmentation de la pression partielle de gaz carbonique favorise une plus grande altération des plagioclases et, de ce fait, la formation d'une quantité plus grande de minéraux secondaires.

3. Influence de la composition du mélange initial

En maintenant toutes les conditions initiales déjà décrites et notamment $p\text{CO}_2 = 10^{-2,5}$ atm, mais en faisant varier le rapport albite/anorthite, on obtient les résultats suivants (tableau VII, fig. 6) lorsque le rapport albite/anorthite augmente :

— le point de saturation de l'albite est obtenu pour un état d'avancement de la réaction plus faible; à ce stade, les quantités d'albite et d'anorthite dissoutes sont plus faibles;

— la succession des minéraux secondaires est la même, mais la gibbsite apparaît plus tard et précipite en quantité moins abondante; la kaolinite apparaît plus tôt et se forme en quantité moins abondante car la montmorillonite apparaît, elle aussi, plus tôt; la montmorillonite se forme en quantité moins abondante, car la silice amorphe et l'albite elle-même apparaissent plus tôt; la quantité de silice amorphe précipitée est plus importante;

— ceci vient du fait que l'albite est, par rapport à l'anorthite, plus riche en silice et plus pauvre en aluminium. Le point de saturation des minéraux se trouve ainsi d'autant plus avancé qu'ils sont plus riches en silice. Ainsi, pour des mélanges initiaux plus riches en albite, la kaolinite, par exemple, gagne sur la gibbsite mais perd par rapport à la montmorillonite; la montmorillonite gagne sur la kaolinite, mais perd par rapport à l'albite.

TABLEAU VII

Nombre de millimoles d'albite et d'anorthite dissoutes et de minéraux secondaires formés au point de saturation de l'albite en fonction de la composition du mélange initial

	Albite 0,6 Anorthite 0,4	Albite 0,5 Anorthite 0,5	Albite 0,3 Anorthite 0,7
Albite	7,72	7,70	15,1
Anorthite	5,15	7,70	35,2
Gibbsite	0,016	0,018	0,022
Kaolinite	0,365	0,432	16,74
Montmorillonite-Ca	7,40	9,55	22,30
Calcite	3,77	5,98	31,50
Silice amorphe	3,51	0,654	0

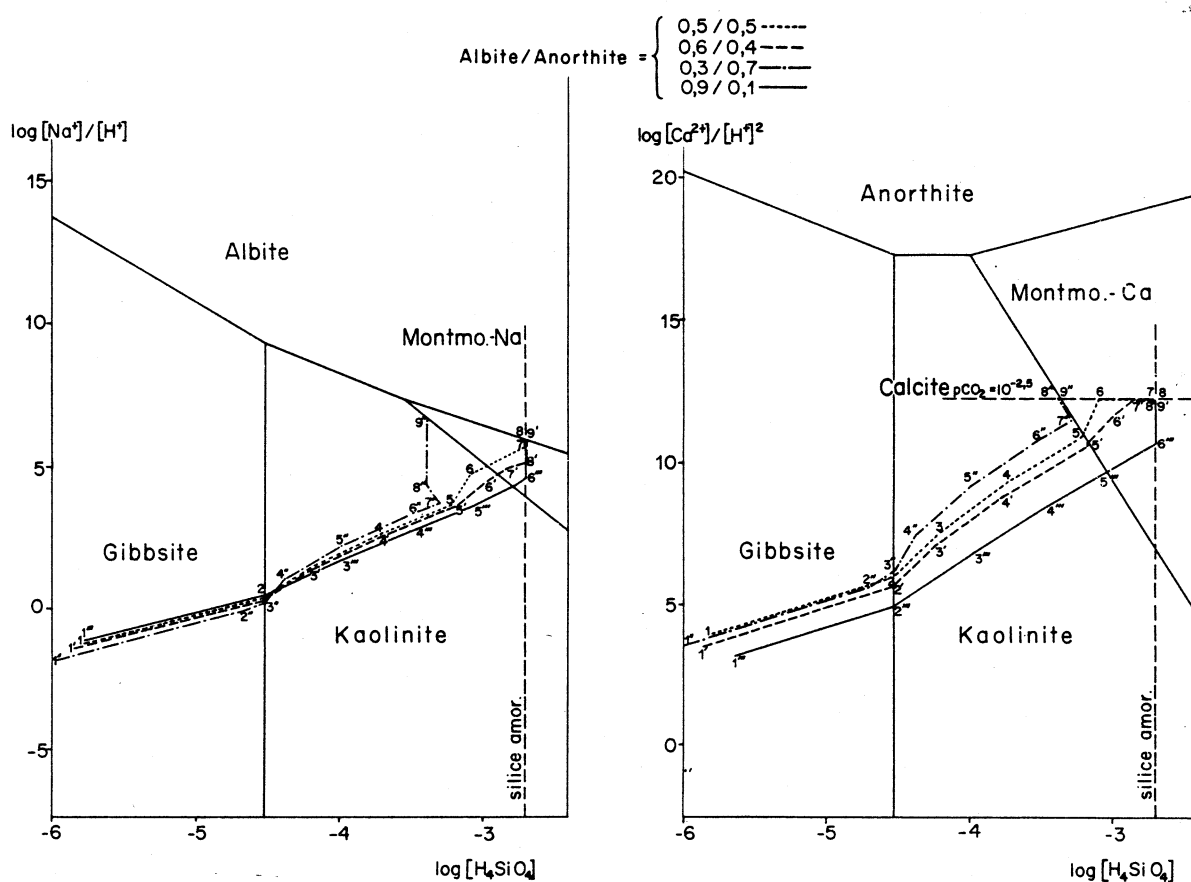


FIG. 6. — Itinéraires chimiques lors de la dissolution de plagioclases à composition variable

Lorsque le mélange devient assez riche en anorthite (0,7 An - 0,3 Ab), des événements de nature différente se produisent. Les rapports entre silice et alumine libérées sont tels que la kaolinite se maintient en présence de la montmorillonite, pour assurer une plus grande consommation d'aluminium. L'équilibre kaolinite-montmorillonite se prolonge jusqu'à la saturation vis-à-vis de l'albite.

Mais la précipitation de la calcite, qui intervient assez tôt, entraîne une forte diminution du calcium et permet la saturation par rapport à la montmorillonite sodique. La montmorillonite calcique n'est plus stable. Par la suite, le chemin chimique suivi (fig. 6) est celui de l'équilibre kaolinite - montmorillonite-Na - calcite jusqu'au point de saturation de l'albite. Après avoir augmenté, la silice en solution diminue et le point de saturation de la silice amorphe n'est pas atteint.

La montmorillonite sodique est bien entendu obtenue lorsque l'albite est pure ou que la proportion d'anorthite ne dépasse pas sept moles pour cent du mélange. Au-dessus de cette valeur, la montmorillonite calcique est plus stable que la montmorillonite sodique. Mais paradoxalement la montmorillonite sodique redevient stable pour des mélanges relativement riches en anorthite. Cette particularité est due à la précipitation plus précoce de la calcite qui abaisse la concentration en calcium de la solution. La composition du mélange de minéraux primaires influence donc fortement la nature des produits secondaires obtenus.

4. Influence des variations de température

Un mélange équimolaire d'albite et d'anorthite (0,5 Ab - 0,5 An) se dissout sous une pression partielle de CO_2 de $10^{-2,5}$ atm maintenue constante et à des températures variables : de 0 °C à 100 °C. Les résultats sont donnés dans le tableau VIII et sur la figure 7.

Lorsque la température diminue de 25 °C à 0 °C :

— les quantités d'albite et d'anorthite dissoutes sont plus importantes (au point de saturation de l'albite);

— la quantité de gibbsite précipitée est deux fois plus faible; celle de la kaolinite est à peu près la même; les quantités de montmorillonite calcique, de calcite et de silice amorphe sont beaucoup plus importantes;

— à 0 °C et pour une pression partielle de CO_2 de $10^{-1,5}$ atm, la pyrophyllite peut se former en petite quantité avant la silice amorphe.

Lorsque la température augmente de 25 °C à 60 °C, puis 100 °C, on observe :

— une diminution du nombre des moles d'albite et d'anorthite dissoutes (au point de saturation de l'albite);

— une augmentation de la quantité de gibbsite formée et une diminution des quantités de kaolinite, de montmorillonite-Ca et de calcite;

— que le point de saturation au mica-Na peut être atteint pour une température de 100 °C.

Aux faibles températures, les minéraux riches en silice (pyrophyllite ou silice amorphe) sont favorisés. Aux fortes températures, les minéraux les plus substitués dans les tétraèdres ont plus de chances de se former.

TABLEAU VIII

Nombre de millimoles d'albite et d'anorthite dissoutes et de minéraux secondaires formés au point de saturation de l'albite en fonction de la température

	0°C	25°C	60°C	100°C
Albite	14,2	7,70	6,28	5,65
Anorthite	14,2	7,70	6,28	5,65
Gibbsite	0,007	0,018	0,044	0,095
Kaolinite	0,392	0,432	0,381	0,286
Montmorillonite-Ca	18,5	9,55	7,73	6,44
Calcite	11,3	5,98	4,95	4,55
Silice amorphe	3,60	0,654	—	—
Mica-Na	—	—	—	0,413

V — DISCUSSION - INTERPRÉTATION

Il est difficile de retrouver par un calcul théorique toutes les évolutions observées dans la nature. En effet, les valeurs thermodynamiques, tout d'abord, sont données avec une certaine incertitude; l'altération naturelle des plagioclases, ensuite, se fait dans des milieux plus complexes

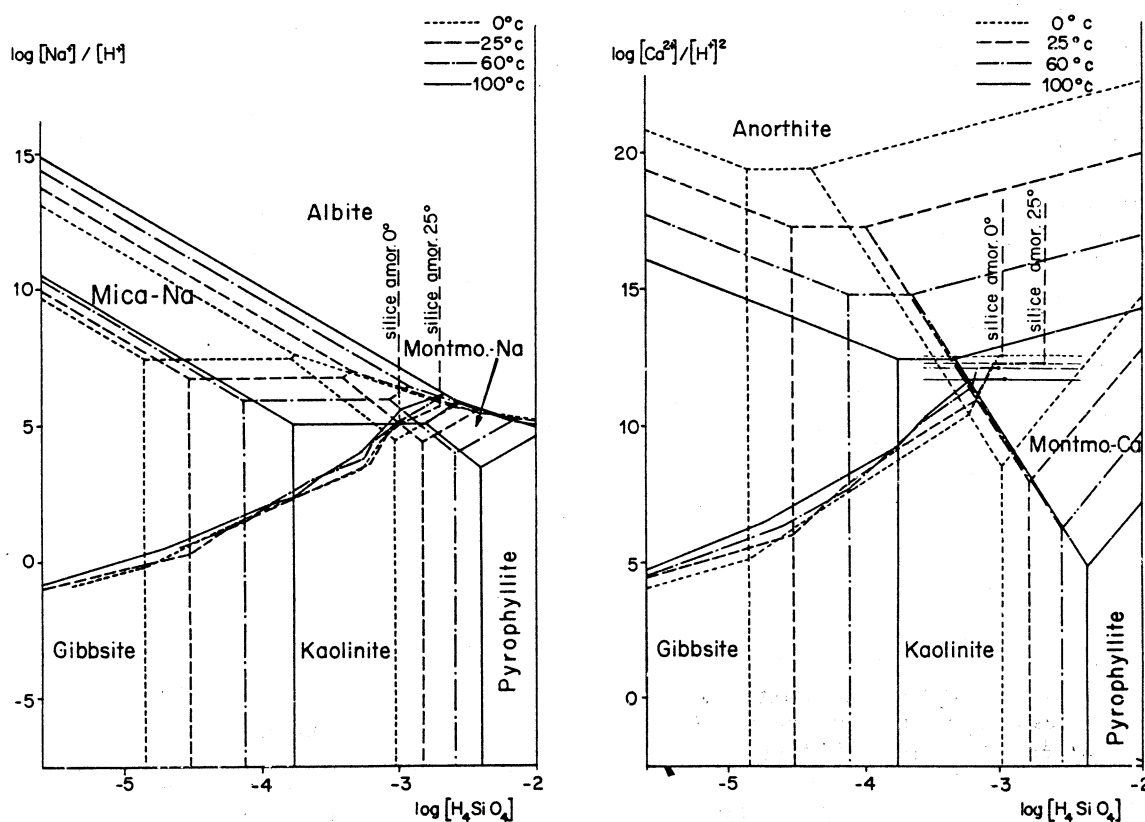


Fig. 7. — Itinéraires chimiques suivis par la dissolution d'un mélange albite (0,5) - anorthite (0,5) pour $p\text{CO}_2 = 10^{-2,5}$ atm en fonction de la température

que ceux que nous avons étudiés : présence de potassium, de fer, de magnésium; la composition chimique des minéraux secondaires, enfin, n'est pas toujours celle de la nature : c'est notamment le cas des édifices phylliteux tels que l'illite, les interstratifiés et la montmorillonite dont le nombre a été réduit et dont la composition a été délibérément simplifiée. Malgré ces restrictions, on peut faire quelques remarques sur le sens des évolutions.

1) L'influence de la pression partielle du gaz carbonique est importante. Elle conditionne la quantité de minéraux dissous et produits, et peut changer quelquefois la nature et l'ordre d'apparition des minéraux secondaires.

Les pressions partielles fortes imposent des pH bas et entraînent des bilans d'altération importants. C'est ce qu'avait remarqué PEDRO (1960) dans ses expériences de laboratoire. Lorsque $p\text{CO}_2 = 10^{-1,5}$ atm, valeur couramment trouvée dans les sols et environ cent fois plus forte que $p\text{CO}_2$ atmosphérique ($10^{-3,5}$ atm), le bilan de l'altération est multiplié par six. De plus, la quantité de calcite est plus abondante et la formation des minéraux les plus siliceux est favorisée par rapport à la formation des minéraux les plus alumineux.

On peut donc s'attendre à ce que dans les formations les plus organiques, et dans les provinces thermominérales à gaz carbonique, la kaolinite soit bien représentée, son domaine de stabilité étant étendu par rapport au degré d'avancement des réactions. Cependant, pour des temps de contact longs ou pour des chemins parcourus importants, c'est-à-dire pour des degrés d'avancement des réactions importants, on peut s'attendre à la formation de montmorillonites à faible taux de substitution tétraédrique, accompagnées de silice amorphe et éventuellement

de calcite. En l'absence de matière organique ou de gaz carbonique, les chances d'obtenir la kaolinite, la calcite et la silice amorphe sont plus faibles. Les montmorillonites formées pourraient alors présenter des taux de substitution tétraédrique plus forts.

2) L'influence de la température est également très importante. Une augmentation de la température diminue la quantité de plagioclases dissous et celle des minéraux secondaires formés, sauf la gibbsite. De plus, de façon relative, une augmentation de température favorise bien entendu le développement de la gibbsite par rapport à la kaolinite, mais aussi de la kaolinite par rapport à la montmorillonite et à la calcite. Les chances d'obtenir de la silice amorphe diminuent, tandis que celles d'obtenir des minéraux à forte substitution tétraédrique augmentent.

3) Dans les expériences de simulation, nous avons décidé de ne pas tenir compte de la précipitation du quartz qui contrôlerait très vite la concentration en silice des solutions; dans les milieux naturels évoluant à basse température, il est évident que les concentrations en silice des solutions sont supérieures à celle qui correspond à la saturation vis-à-vis du quartz. Pour des raisons de cinétique, le quartz ne précipite pas ou ne précipite qu'en quantité assez faible. A plus haute température, il est possible que le quartz précipite plus rapidement et puisse ainsi contrôler la concentration en silice des solutions et la maintenir à un niveau assez faible. Dans ce cas, le point de saturation de la montmorillonite a moins de chances d'être atteint ou, s'il l'est, la montmorillonite présente un taux de substitution tétraédrique plus fort; à la limite, une précipitation précoce de quartz favorise la formation de minéraux micacés.

4) Le point de saturation de l'albite est facilement atteint. Celui de l'anorthite ne l'est pratiquement jamais. En effet, les équilibres anorthite-kaolinite ou anorthite-montmorillonite ne sont atteints que pour des fortes valeurs de H_4SiO_4 , de Ca^{2+} et du pH dans les solutions. Dans les conditions naturelles caractérisées par $pCO_2 > 10^{-3,5}$ atm, supérieure à pCO_2 atmosphérique, et pour des températures inférieures à $100^\circ C$, ces concentrations sont dans tous les cas limitées et contrôlées par la précipitation de la calcite ou de la silice amorphe. Pour cette raison, la néoformation d'anorthite dans les sols, les sédiments ou les altérations hydrothermales est pratiquement impossible. Celle de l'albite dans les sédiments récents ou ayant subi une diagenèse est plus fréquente (FÜCHTBAUER, 1974). Ceci permet également de comprendre pourquoi l'anorthite s'altère plus vite que l'albite et pourquoi, dans les sols, les plagioclases s'appauvrissent en anorthite (TARDY, 1969; KARPOFF *et al.*, 1973).

CONCLUSION

Une démarche théorique fondée sur le calcul des réactions d'équilibre entre minéraux et solutions a permis de simuler les réactions d'altération des plagioclases en faisant varier la température, la pression partielle de gaz carbonique et la composition du mélange initial. Quelques leçons peuvent être dégagées.

1) La nature des minéraux obtenus dépend d'abord du degré d'avancement de la réaction de dissolution considérée. L'altération d'un plagioclase peut en effet conduire à la formation de gibbsite, de kaolinite, de montmorillonite, de calcite et de silice amorphe. Théoriquement on peut même atteindre le point de saturation de l'albite. Dans cette séquence, la nature du dernier minéral obtenu dépend de l'état d'avancement de la réaction au moment où la solution quitte le contact avec le mélange de minéraux initiaux qui réagissent. Le degré d'avancement d'une réaction est fonction de la vitesse d'altération des minéraux et, pour une vitesse donnée, ce paramètre est d'autant plus grand que le temps de contact est plus important, que la longueur du chemin parcouru est plus grande ou que le débit de l'eau est plus faible. Dans les sols et les altérations superficielles, le stade atteint ne dépend pas seulement du climat, mais aussi de la longueur du versant ou de la profondeur du profil considéré. Le fait de caractériser un climat par une paragenèse de minéraux secondaires obtenus n'a donc qu'une valeur statistique et n'est utilisable que dans la mesure où on ne s'adresse qu'à des versants de même morphologie.

2) Les paragenèses de minéraux secondaires obtenus sont, en première approximation, toujours les mêmes, quelles que soient les températures et les pressions partielles de gaz carbonique considérées. L'itinéraire géochimique de la dissolution est aussi grossièrement le même : la gibbsite, la kaolinite, la montmorillonite et la calcite sont obtenues systématiquement. A ce stade d'investigation qualitative, rien ne permet de distinguer une altération hydrothermale réalisée à 100 °C d'une altération latéritique à 25 °C ou d'une altération en climat froid à 10 °C. Seule une estimation des quantités relatives de minéraux produits pourrait fournir une indication sur le type d'altération réalisé.

3) Dans des conditions moyennes de température et de pression partielle de gaz carbonique, l'itinéraire géochimique suivi est tel qu'on évite la formation de pyrophyllite ou de mica-Na. Leur formation correspond à des conditions exceptionnelles. Mais si l'on veut bien considérer la pyrophyllite comme le pôle des montmorillonites sans substitution tétraédrique et le mica-Na comme le pôle micacé le plus substitué, on peut conclure qu'une élévation de température ou un abaissement de la pression partielle de gaz carbonique devraient favoriser la formation de minéraux phylliteux 2 : 1 à taux de substitution élevés (vermiculites, illites, interstratifiés), tandis que les faibles températures et les fortes pressions partielles de gaz carbonique favorisent la formation de montmorillonites faiblement chargées et riches en silice. C'est ce que MILLOT (1964) exprimait en disant que l'aluminium opte en profondeur pour le statut tétracoordonné et en surface pour le statut hexacoordonné : dans les réactions de la diagenèse, l'illite est plus stable que la montmorillonite (DUNOYER DE SEGONZAC, 1969); dans la zone de rétrodiagenèse (LELONG et MILLOT, 1966), les feldspaths s'altèrent plus volontiers en séricite; dans les altérations de surface, les plagioclases livrent la montmorillonite et la vermiculite (TARDY, 1969); dans les podzols, où sont réunies les conditions de faible température et de fortes pressions partielles de gaz carbonique, la montmorillonite et la silice amorphe sont associées (GJEMS, 1960; MILLOT, 1964).

On retrouve ainsi, par le calcul, les grandes voies géochimiques livrées par l'observation de la nature.

Manuscrit déposé le 18 novembre 1975

Summary

Using a theoretical approach based on experimental thermodynamic data and solution-mineral equilibria, the chemical ways of plagioclase weathering are calculated. Influences of temperature, CO₂ partial pressure and initial composition are discussed. Evolutions towards podzolic or bauxitic soils and towards kaolinitic or montmorillonitic products are confirmed.

GEOCHEMISTRY — WEATHERING — THERMODYNAMIC — FELDSPARS

Zusammenfassung

Die chemischen Abläufe bei der Verwitterung von Plagioklasen wurden berechnet unter der Annahme thermodynamischer Gleichgewichtsbeziehungen zwischen Mineralen und Lösungen und unter Verwendung der experimentell bestimmten Daten. Der Einfluss von Temperatur, des partiellen CO₂ Drucks und die Zusammensetzung der Ausgangsmischung wurden untersucht. Die Prozesse der Podsolbildung, der Bauxitbildung der Umbildung in Kaolinit und Montmorillonit werden erneut bestätigt.

GEOCHEMIE — VERWITTERUNG — THERMODYNAMIK — FELDSPÄTHER

Резюме

**ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПЛАГИОКЛАЗОВ.
БАЛАНСЫ И УСЛОВИЯ СТАБИЛЬНОСТИ ВТОРИЧНЫХ МИНЕРАЛОВ В ЗАВИСИМОСТИ
ОТ ПАРЦИАЛЬНОГО ДАВЛЕНИЯ CO₂ И ТЕМПЕРАТУРЫ (0 °C - 100 °C)**

Определяются пути изменения плагиоклазов, учитывая термодинамические соотношения равновесия между минералами и растворами. Используются также экспериментальные данные. Учитывается влияние температуры, парциального давления CO₂ и состава исходной смеси. Найдены пути подзолитизации, бокситизации и превращения в каолинит и монтмориллонит.

Геохимия — изменение — термодинамика — полевые шпаты

BIBLIOGRAPHIE

- ALLÈGRE C. et MICHARD G. (1973) — Introduction à la géochimie. P.U.F. éd., Paris, 220 p.
- CHESWORTH W. (1972) — The stability of gibbsite and boehmite at the surface of earth. *Clays and clay minerals*, 20, p. 369-374.
- CORRENS C.W. et von ENGELHARDT W. (1938) — Neue Untersuchung über die Verwitterung des Kalifeldspates. *Chem. Erde* 12, p. 1-22.
- DUNOYER de SEGONZAC G. (1969) — Les minéraux argileux dans la diagenèse. Passage au métamorphisme. *Mém. Serv. Carte géol. Als. Lorr.*, 29, 320 p.
- ERVIN G. et OSBORNE E.F. (1951) — The system Al₂O₃-H₂O. *J. Geol.* 59, p. 381-394.
- FOUILLAC C. (1975) — Thèse 3^e cycle, Université Paris VII.
- FRITZ B. et TARDY Y. (1973) — Etude thermodynamique du système gibbsite, quartz, kaolinite, gaz carbonique. Application à la genèse des podzols et des bauxites. *Sci. Géol., Bull.*, 26, 4, p. 339-367.
- FRITZ B. et TARDY (1974) — Predictions on mineralogical sequences in tropical soils by a theoretical dissolution model. Intern. Symposium on water-rock interaction. Prague, September 1974 (à paraître).
- FRITZ B. et TARDY Y. (1975) — Séquences des minéraux secondaires dans l'altération des granites et roches basiques. Modèles thermodynamiques. *Bull. Soc. Géol. Fr.* (à paraître).
- FRITZ B. (1976) — Modèles thermodynamiques. Thèse de Doct.-Ing., Univ. Louis Pasteur, Strasbourg (à paraître).
- FÜCHTBAUER H. (1974) — Sediments and sedimentary rocks. 1. John Wiley and Sons Inc., ed., 464 p.
- GJEMS O. (1960) — Some notes on clay minerals in podzol profiles in Fennoscandia. *Clay Min. Bull.*, 4, p. 208-211.
- HELGESON H.C. (1969) — Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. *Amer. J. Sci.*, 267, p. 729-804.
- HELGESON H.C., GARRELS R.M. et MACKENZIE F.T. (1969) — Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solution. II, Applications. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 33 p. 455-481.
- HELGESON H.C., BROWN T.H., NIGRINI A. et JONES T.A. (1970) — Calculations of mass transfer in geochemical processes involving aqueous solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 34, p. 569-592.
- HEMLEY J.J. (1959) — Some mineralogical equilibria in the system K₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O. *Amer. J. Sci.*, 257, p. 241-270.
- HEMLEY J.J., MEYER C. et RICHTER D.H. (1961) — Some alteration reactions in the system Na₂O-SiO₂-H₂O. *U.S. Geol. Survey, Prof. Paper*, 424 D, 338.
- HEMLEY J.J. et JONES W.R. (1964) — Chemical aspects of hydrothermal alteration with emphasis on hydrogen metasomatism. *Econ. Geol.*, 59, p. 538-569.
- KARPOFF A.M., BOCQUIER G., ISNARD P. et TARDY Y. (1973) — Géochimie d'une toposéquence de sols tropicaux du Tchad. Utilisation des méthodes statistiques. *Sci. Géol., Bull.*, 26, 4, p. 315-338.

- KELLEY K.K. (1960) — Contribution to the data on theoretical metallurgy. XIII, High temperature, heat content, heat capacity and entropy data for the elements and inorganic compounds. *U.S. Bur. Mines Bull.*, 584, 232 p.
- KENNEDY G.C. (1959) — Phase relation in the system $Al_2O_3-H_2O$ at high temperatures and pressures. *Amer. J. Sci.*, 257, p. 563-573.
- LAGACHE M. (1965) — Contribution à l'étude de l'altération des feldspaths dans l'eau entre 100 °C et 200 °C sous diverses pressions de CO_2 et applications à la synthèse des minéraux argileux. *Bull. Soc. franç. Miner. Crist.*, 88, p. 223-253.
- LAGACHE M., WYART J., SABATIER G. (1961) — Dissolution des feldspaths alcalins dans l'eau pure ou chargée de CO_2 à 200 °C. *C.R. Acad. Sci. Paris*, 253, p. 2019-2022.
- LELONG F. et MILLOT G. (1966) — Sur l'origine des minéraux micacés des altérations latéritiques. Diagenèse régressive. Minéraux en transit. *Bull. Serv. Carte géol. Als. Lorr.*, 19, 3-4, p. 271-287.
- MILLOT G. (1964) — Géologie des Argiles. Masson, éd., Paris, 499 p.
- PARKS G.A. (1972) — Free energies of formation and aqueous solubilities of aluminum hydroxides and oxide hydroxides at 25 °C. *Amer. Min.*, 57, p. 1163-1189.
- PEDRO G. (1960) — Altération expérimentale des roches par l'eau sous atmosphère de CO_2 . *C.R. Acad. Sci. Paris*, 250, p. 2035-2038.
- TARDY Y. (1969) — Géochimie des altérations. Etude des arènes et des eaux de quelques massifs cristallins d'Europe et d'Afrique. *Mém. Serv. Carte géol. Als. Lorr.*, 31, 190 p.
- TARDY Y. et GARRELS R.M. (1974) — A method of estimating the Gibbs energies of formation of layer silicates. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 38 p. 1101-1116.
- TSUZUKI Y., MIZUTANI S. et SHIMIZU H. (1972) — Kinetics of alteration of K-feldspar to kaolinite and its application to the genesis of kaolin deposits. *Proc. Internat. Clay Conf.*, Madrid, p. 313-319.
- ZEN E. AN. (1972) — Gibbs free energy enthalpy and enthalpy of ten rock forming minerals : calculations, discrepancies, implications. *Amer. Min.*, 57, p. 524-553.