

## L'ARGILE, MINERAL PLURIEL

Jacques THOREZ

### Résumé

Les minéraux argileux font partie intégrante de l'environnement géologique dans lequel ils naissent majoritairement à la surface de et dans la lithosphère continentale et océanique, y provoquant une véritable métamorphose des lithologies silicatées et des paysages, s'y différenciant et s'associant de multiples manières, avant de retourner vers les profondeurs de l'écorce terrestre par enfouissement et de disparaître au seuil du métamorphisme. Sont ici passées en revue différentes facettes des minéraux argileux : domaines des recherches fondamentales et appliquées, techniques d'étude, structures et propriétés, origines et géologie diversifiées, cycle géologique, et utilisations (bentonite, kaolin, palygorskite et sépiolite). En dehors de leur intérêt dans les Sciences de la Terre, les minéraux argileux font partie de l'environnement dans lequel se déroulent toutes les activités de l'Homme, en lui permettant de fabriquer une foule de produits dont il ne pourrait se passer dans la vie courante. La présente synthèse, qui s'adresse à des lecteurs francophones, s'efforce de couvrir la littérature des cinquante dernières années.

*Mots -clés:* Argile et minéraux argileux- aspects fondamentaux et appliqués

### Abstract

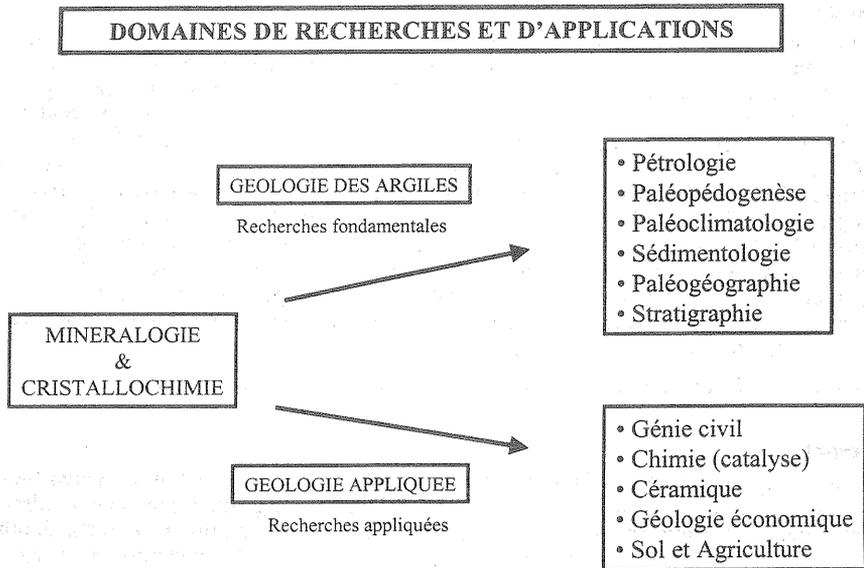
Clays and clay minerals are an integral part of the geological environment in which they are born through a real metamorphosis affecting silicate-bearing lithologies and landscapes, become there differentiated and diversely associated, before returning back to the depths of the terrestrial crust and being doomed to disappear at the entry of the metamorphic realm. The present contribution intends to review an array of facets about the clay minerals : domains of fundamental and applied researches, structures and related properties, origins and variable geology, geological cycle, and uses (bentonite, kaolin, palygorskite and sepiolite). Clay minerals are part of the environment in which the Man's activities do take place, permitting to devise many products which he could not dispense with in its very day life. The present synthesis aimed to French-speaking readers, attempts to covers the literature of the last fifty years.

*Key - words:* Clay and clay minerals- fundamental and applied aspects

## INTRODUCTION

La présente contribution propose un large survol à propos de l'argile, un matériau constitué essentiellement de minéraux argileux, qui fait l'objet de très nombreuses recherches fondamentales (géologie des argiles) et trouve de multiples applications dans la vie courante (géologie économique). L'argile intéresse ainsi divers utilisateurs, directs ou indirects, au fur et à mesure que l'homme exerce son contrôle à la surface de la Terre. Les caractéristiques minéralogiques et gîtologiques, d'une part, et la vocation économique et les nombreuses utilisations, d'autre part, constituent les deux volets de la publication ici très condensée «l'Argile, minéral pluriel». Le but poursuivi est de faire connaître les multiples facettes de ce matériau à un plus large public que les spécialistes *es* argiles, encore que ces derniers oeuvrent eux-mêmes dans des secteurs devenus bien différents et très buissonnants, sans qu'ils puissent avoir encore une vue globale des argiles et des minéraux argileux, tant sont désormais séparées les disciplines qui s'en préoccupent.

## I. LES DOMAINES DE RECHERCHES ET DES APPLICATIONS



**Figure 1.** Domaines des recherches fondamentales et appliquées des minéraux argileux.

L'étude des minéraux argileux reste du ressort du géologue ou du minéralogiste, tant sur le terrain qu'au laboratoire, avant que ces minéraux puissent être mis en oeuvre, après diverses manipulations en usine et orientés vers des applications spécifiques, notamment la fabrication de nombreux produits finis indispensables à la vie courante (Figure 1). La minéralogie et la cristallographie des argiles et des minéraux argileux impliquent, à l'amont, un large éventail de recherches fondamentales et appliquées. Ces deux disciplines visent

l'identification la plus détaillée et précise que possible de la nature des minéraux argileux, mais elles s'intéressent également à leurs genèse, modes d'assemblages et évolution, bref, à leur histoire ; ces recherches recourent à différentes techniques d'analyse plus ou moins complémentaires (Figure 2).

En géologie des argiles, la minéralogie et la pétrologie des minéraux et des matériaux argileux s'adressent aux composition, classification, conditions génétiques et évolution. La pédogenèse permet, grâce à l'étude des minéraux argileux qui forment la matrice des sols, de remonter à leur origine, de reconstituer les conditions, notamment climatiques, qui en ont piloté leur diversification actuelle des sols; dans le cas des paléosols, ces reconstitutions sont possibles pour autant que les assemblages argileux originaux n'aient pas subi une trop forte lapidification ainsi que les effets de la diagenèse, deux processus majeurs responsables d'une simplification plus ou moins intense de la composition des minéraux argileux en leur faisant perdre la « mémoire » ou la signature des anciens climats qui les ont engendrés. La sédimentologie analyse les caractéristiques spatio-temporelles des particules argileuses livrées aux bassins sédimentaires, en aval des continents nourriciers, en précisant autant que possible: la nature, l'intensité et la durée des altérations dans les amphithéâtres continentaux; la composition argileuse résultante; les conditions de l'accumulation finale, après que les particules aient passé au travers du filtre de l'érosion, du transport et du dépôt par l'eau. Les minéraux argileux offrent aussi un cadre à la stratigraphique et aux reconstitutions paléogéographiques et paléo-océanographiques (*i.e.* Millot, 1964 ; Chamley, 1989 & 1997 ; Weaver, 1989 ; Thorez, 1989 a&b ; Velde, 1985, 1992 & 1995). Les argiles sont le support, en milieu marin, de l'évolution de la matière organique qu'elles transportent avant que n'interviennent l'enfouissement et la transformation en roches sédimentaires (*i.e.* Boski *et al.*, 1998; Keil *et al.*, 1994 ; Henrichs & Farrington, 1987 ; Buridge & Martens, 1988).

En géologie appliquée, une abondante littérature est à la disposition des chercheurs appartenant à différentes disciplines qui se préoccupent des usages réservés aux minéraux argileux, (*i.e.* Galan, 1996 ; Grim & Güven, 1978 ; Harvey & Murray, 1997 ; Jepson, 1984 ; Keegan (Ed.), 2000 ; Murray, 1999 & 2000 ; Velde, 1992). Par exemple, le pédologue est concerné par les propriétés des sols dont les analyses minéralogiques, pédochimiques et texturales permettent de comprendre la nature et surtout l'évolution des minéraux argileux lors de la pédogenèse, en conférant aux sols leur potentialité et donc leur vocation agricole (Pedro, 1984 & 1997). Le céramiste étudie les propriétés des argiles après cuisson à hautes températures (*i.e.* Veniale & Palmonari, 1973). Le géomécanicien n'est pas en mesure de choisir les argiles auxquelles il est confronté lors de l'édification d'ouvrages d'art : il doit donc accepter de travailler avec elles, sans pouvoir les modifier (Parker & Rae, 1998). Les propriétés minéralogiques, gîtologiques et comportementales d'argiles à vocation économique comme le kaolin, la bentonite, la palygorskite et la sépiolite, conditionnent leur usage et la fabrication d'une large panoplie d'objets. Les caractéristiques chimiques (Weaver & Pollard, 1975) de ces quatre « minerais » argileux leur confèrent une vocation économique indéniable, mais variable selon les conditions gîtologiques et/ou après valorisation recourant à différents procédés industriels. On soulignera l'importance des argiles dans les recherches d'hydrocarbures piégés dans des séries sédimentaires au sein desquelles les minéraux argileux ont évolué intimement et en parallèle avec la matière organique ; certaines argiles interviennent dans les procédés de cracking et comme support de la catalyse en chimie (*i.e.* Kellendonk *et al.*, 1987), en particulier grâce aux argiles à piliers (« pillared clays ») dont les propriétés de surface sont accrues en insérant des piliers cationiques entre les feuillettes.

A titre anecdotique, on rappellera aussi que certaines argiles gonflantes et ferrières (nontronite) sont considérées par certains (*i.e.* Cairns-Smith, 1990) comme le support des premiers pas de la vie sur la Terre; cette nontronite est néoformée à proximité de sources chaudes des abysses et des « fumeurs noirs », là où les systèmes hydrothermaux représentent des environnements propices à la synthèse de molécules organiques prébiotiques. Enfin, avant l'usage même du papyrus et ensuite du papier, les tout premières écritures ne nous sont-elles pas parvenues intactes grâce à des tablettes en argile tout couvertes de

caractères cunéiformes? Et si divers objets (poterie, statues) n'avaient pas été fabriqués en argile, crue ou cuite, bien des indices remontant aux civilisations révolues ne nous seraient pas parvenus!

## II. LES TECHNIQUES D'ANALYSES

Les techniques d'analyse des argiles sont éminemment diversifiées en fonction des buts poursuivis et des utilisations fondamentales ou appliquées (Figure 2). La caractérisation de n'importe quel matériau argileux commence par celle de sa composition chimique et minéralogique ainsi que de ses textures et structures (fabriques) (Kühnel, 1990). Ces informations forment la base de la connaissance des minéraux et matériaux argileux. A partir des compositions chimiques, des phases minérales engagées ainsi que des fabriques, on peut déduire ou prévoir les propriétés physiques et chimiques, les reconnaître, les discriminer et les expliquer. En raison de la géométrie non isométrique des particules argileuses, n'importe quel corps argileux constitue, en effet, un système habituellement hétérogène à toutes les échelles d'observation ; il en résulte un certain degré d'anisotropie des propriétés chimiques, physiques, environnementales et comportementales. Ce dernier qualificatif réfère à tous changements intervenant, dans le temps et l'espace, dans la nature et les propriétés des minéraux argileux en fonction des conditions environnementales : par exemple, des alternances humidité-sécheresse durant l'argilisation, ou les modifications minéralogiques et texturales induites par des traitements thermiques.

## III. LA CARACTERISATION DES MINERAUX ARGILEUX PAR LA DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)

Les minéraux argileux font partie intégrante de la classe des phyllosilicates dont ils sont les «cousins» directs : ils partagent avec eux une structure faite de feuillets mais développée à l'échelle des Angströms et identifiée par la diffraction des rayons X (DRX); cette méthode d'analyse de routine conserve tous ses avantages depuis les années '50, car elle est aisée et rapide à mettre en oeuvre. Les minéraux argileux se différencient des phyllosilicates traditionnels (*i.e.* mica ou talc) par une taille plus petite (micrométrique) et par un état plus hydraté. La caractérisation par DRX peut être réalisée à partir de l'analyse d'une poudre sèche et désorientée du matériau : le diffractogramme obtenu permet l'identification de toutes les réflexions (hkl) dans le cas d'une phase monominérale, mais elle est plus délicate à assurer en cas de mélanges (*i.e.* Besson, 1990). L'autre méthode de préparation et d'analyse nécessite la confection d'agrégats orientés; ceux-ci sont confectionnés sous la forme d'un film argileux, de quelque 40 microns d'épaisseur, dans lequel toutes les particules sont orientées parallèlement au support, avec leur axe cristallographique «c» perpendiculaire à ce dernier: le diffractogramme qui en résulte est simplifié suite à la disparition de la «forêt» de réflexions (hk) car il ne livre plus que les réflexions harmoniques de la série (00l) (Figure 3). En effet, grâce à leur structure foliaire et à leur morphologie générale en plaquettes (à l'exception de quelques variétés fribreuses comme l'halloysite, la palygorskite (attapulgit) et la sépiolite), les minéraux argileux se prêtent bien à la confection d'un tel dépôt orienté formé par l'empilement de plaquettes ou de particules argileuses dont la taille est voisine de 2 microns ; cette fraction, dite argileuse, est extraite du matériau géologique ou pédologique, par sédimentation et centrifugation en milieu d'eau déminéralisée, sans recourir, de préférence, à des pré-traitements chimiques ; ces derniers peuvent, en effet, se révéler dommageables pour certaines espèces minérales (Thorez, 1983 ; Thorez & Kanda, 1987).

La réflexion basale (001), variable entre 7 et 17Å, peut être comparée à une «empreinte digitale» caractéristique de la composition des minéraux argileux. Cette réflexion mesure l'épaisseur fondamentale de l'unité structurale (*voir ci-après*), et varie selon les espèces minérales et en fonction des post-traitements diagnostiques. Classiquement, l'agrégat

l'agrégat orienté est analysé à la DRX à l'état séché (dit normal ou naturel), ensuite après solvataion avec des liquides organiques (éthylène glycol ou glycérol) (*cf.* identification de minéraux argileux gonflants, comme les smectites), et finalement après chauffage à 500°C (*cf.* le tassement possible de la réflexion basale, voire la destruction du minéral argileux). D'autres post-traitements peuvent être appliqués, qui permettent une identification plus précise des espèces minérales (*i.e.* une attaque acide afin de discriminer la kaolinite de la chlorite dont certaines réflexions sont communes; des saturations cationiques aux Li, K, Mg afin de différencier les espèces de smectites même en cas de mélanges avec d'autres espèces minérales voire sous forme de mélanges de smectites (Thorez, 2000).

		LES TECHNIQUES ANALYTIQUES														
		CHOIX OU COMBINAISON DES TECHNIQUES ANALYTIQUES														
		Géologie	Spectroscopie infrarouge (IR)	Analyses thermiques (ATD, TTR)	Analyses chimiques	Résonnance magnétique nucléaire (RMN)	Microscopie polarisante	Microscopie électronique (MET, MET/EDS)	Granulométrie	Surface spécifique	Limite de plasticité	Limite de liquidité	Atterberg	Cationisme	pH	Capacité d'échange cationique (CEC) (Microbrosante)
DOMAINES D'APPLICATION																
RECHERCHES FONDAMENTALES	Pétrologie	●	●	●	●	●	●	●								●
	Paléopédogenèse	●	●	●	●	●	●	●						●		
	Sédimentologie	●	●	●	●	●	●	●								●
	Paléoclimatologie	●	●	●	●	●	●	●								
	Paléogéographie	●	●	●	●	●	●	●								
	Stratigraphie	●	●	●	●	●	●	●								
RECHERCHES APPLIQUÉES	Génie civil	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
	Chimie	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
	Céramique	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
	Géologie économique	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
	Agriculture	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●

Figure 2. Les différentes techniques d'analyses des minéraux argileux en fonction des orientations en recherches fondamentales ou appliquées

### III.A. Rappel à propos des structures des minéraux argileux simples

La structure caractéristique en feuillets des phyllosilicates et des minéraux argileux résulte de l'association, perpendiculairement à l'axe «c», de deux types de «briques» élémentaires : les tétraèdres et les octaèdres avec, respectivement, le silicium et l'aluminium occupant leurs centres (Figure 3). Les tétraèdres et octaèdres s'associent pour former les couches tétraédriques (oxygène-silicium) et octaédriques (hydroxyles-aluminium) selon deux modes: a) par association d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique (cas des minéraux 1:1, comme la kaolinite); b) par association d'une couche octaédrique «sandwichée» entre deux couches tétraédriques (cas des minéraux 2:1, dans les phyllosilicates - talc, micas, chlorites et vermiculite-, et dans la plupart des minéraux argileux dits simples - illites et smectites). Dans le cas de la palygorskite et de la sépiolite, l'arrangement des couches tétraédriques et octaédriques forme des fibres comprenant des vides, une sorte de tunnels, développés parallèlement à l'allongement. Bien que ces deux derniers minéraux ne soient pas strictement des minéraux argileux, on les y range néanmoins



en raison de leur composition chimique proche, de leur arrangement en couches tétraédriques et octaédriques et de leurs conditions génétiques (*voir plus loin*).

Deux feuillets directement superposés le long de l'axe «c» sont séparés par un espace dit interfoliaire. Cet espace peut être vide (cas du talc, de la pyrophyllite, des minéraux du sous-groupe des kaolinites) ou garni par : a) des cations secs (K dans les illites-muscovite) ; b) des cations plus ou moins hydratés (Mg dans les vermiculites) ; c) des cations complètement hydratés (Na ou Ca dans les smectites dont la bentonite) ; d) une couche complémentaire d'hydroxydes de Mg ou Al (cas des chlorites). Enfin, un feuillet et son espace interfoliaire directement adjacent constituent l'unité structurale dont l'épaisseur fondamentale est déterminée en Angströms (avec le  $d(001)$  compris entre 7 et 17Å) le long de l'axe «c» (*cf.*  $d(001)$ ) ; cette épaisseur est ainsi variable selon les espèces minérales simples et constitue un critère d'identification. Cette épaisseur fondamentale peut atteindre des valeurs proches de 31Å dans le cas des minéraux interstratifiés réguliers (*voir plus loin*).

### III.B. Les substitutions isomorphes et les désordres structuraux

Si le monde des minéraux argileux simples se limitait à l'architecture foliaire des minéraux 1:1 et 2:1, le nombre d'espèces serait obligatoirement très limité. Pour le bonheur des cristallographes, minéralogistes et géologues, bien d'autres caractéristiques interviennent pour moduler le contenu et l'organisation des couches et des unités structurales, en multipliant ainsi le nombre d'espèces (la **Figure 3** en fournit quelques exemples). Il existe des substitutions isomorphes affectant tantôt la couche octaédrique, tantôt la couche tétraédrique, tantôt les deux couches à la fois. Par exemple, la substitution (jusqu'à 15%) de Si par Al, et occasionnellement par Fe<sup>3+</sup>, dans la couche tétraédrique de certains minéraux 2:1. Par convention, on estime que tous les sites en position tétraédrique sont occupés de manière stœchiométrique par des atomes d'oxygène disposés dans les deux plans fondamentaux de la couche tétraédrique. Par ailleurs les cations peuvent être variables dans la couche octaédrique : Al peut y être partiellement ou complètement substitué par Mg<sup>2+</sup> et Fe<sup>2+</sup> mais aussi par Fe<sup>3+</sup>, Ti, Ni, Cr, Zn ou Mn. La liaison entre les couches tétraédriques et octaédriques superposées se fait par l'intermédiaire des oxygènes apicaux des tétraèdres, qui pointent dans la même direction, mais aussi par les hydroxydes de la couche octaédrique ; ces hydroxydes peuvent être remplacés partiellement par F ou Cl.

Ces substitutions tétraédriques et/ou octaédriques créent des déficits de charge qui s'expriment au niveau des espaces interfoliaires et y sont compensés par l'insertion de cations secs (micas) ou plus ou moins hydratés (vermiculites, smectites) ; la compensation est réalisée par l'existence de K dans les micas et par une couche complémentaire d'hydroxyde d'Al ou de Fe dans les chlorites. Par ailleurs, l'occupation par Al des sites octaédriques peut être soit complète (3/3) soit être limitée aux 2/3, ce qui différencie respectivement les minéraux trioctaédriques (tri) et dioctaédriques (di). Les substitutions isomorphes ainsi que les dioctaédrie et trioctaédrie sont une des causes de la variabilité compositionnelle des minéraux argileux dont résulte la complexité chimique la plus diversifiée dans le monde minéral. Quelques compositions chimiques sont indiquées dans la **figure 3**.

En dehors des substitutions isomorphes, il existe bien d'autres «modulations» structurales qui font aussi les délices des cristallographes. Par exemple, dans les kaolinites, micas et chlorites, des feuillets superposés peuvent être déplacés latéralement, une caractéristique responsable du polytypisme ; ainsi, dans le sous-groupe de la kaolinite, au lieu d'être simplement superposés et sans déplacement latéral (cas de la kaolinite *sensu stricto*), les feuillets peuvent se regrouper par deux (dickite) ou par trois (nacrite), par rotation des tétraèdres. On peut encore citer : a) la substitution des cations interfoliaires (Na par Ca et *vice versa* dans les smectites) ; b) une inversion périodique dans la couche octaédrique ; c) la disposition, un peu «tordue», des atomes d'oxygène autour du potassium interfoliaire dans

les micas; d) la variabilité de l'épaisseur fondamentale, par exemple par «gonflement» de l'unité structurale au contact de l'eau ou de liquides polaires (éthylène glycol ou glycérol) (cas des smectites et de la chlorite gonflante); e) le tassement partiel (chlorite gonflante) ou complet des espaces interfoliaires lors d'un chauffage (entre 325°C et 550°C) (smectites et vermiculites), ou la destruction de la structure (kaolinite); f) l'existence de «vides» dans les mosaïques structurales; g) la courbature des feuillettes selon l'axe «b», due à des couches octaédriques surdimensionnées; h) la distorsion de l'environnement octaédrique, en raison de l'Al occupant le centre des octaèdres; i) une certaine rotation des atomes d'oxygène des tétraèdres, autour du potassium compensatoire logé dans la couche hexagonale interfoliaire. L'ensemble de ces particularités structurales et compositionnelles augmente encore la multiplicité des espèces minérales argileuses dans la nature.

### III.C. Les minéraux et édifices interstratifiés

Il existe une autre caractéristique essentielle au «royaume» des minéraux argileux. A côté des minéraux argileux qualifiés de simples (kaolinite, micas-illites, chlorites, vermiculite, smectites), qui comptent déjà près de quatre-vingt espèces minérales en raison des substitutions et autres «perturbations» structurales (voir le paragraphe précédent), il faut en plus tenir compte de l'existence des minéraux et des édifices appelés interstratifiés, dont la contribution propre correspond à quelque 70% de l'inventaire des minéraux argileux dans les sols, manteaux d'altération et sédiments. Comme on le soulignera plus loin, ces interstratifiés sont l'expression d'un certain déséquilibre géochimique, thermodynamique et cristallographique intervenant au cours de l'argilogenèse, en réponse à divers «stimuli» tant internes qu'externes induisant la quête vers à un équilibre compositionnel mieux adapté aux environnements. Pour l'instant, en simplifiant, il suffit de signaler (Figure 4, V) que les interstratifiés sont constitués par la superposition, régulière ou irrégulière, de deux types différents de feuillettes disposés le long de l'axe «c».

Quand la superposition est parfaitement régulière, elle engendre différents modes périodiques; par exemple, si A et B désignent deux types de feuillettes, les interstratifiés A/B peuvent prendre la forme de AABBAABBAA ou AAABBAABB. Ces interstratifiés sont de véritables minéraux argileux; certains portent même un nom: tosudite ou de corrensite pour les interstratifiés chlorite-smectite; rectorite-allevardite pour les interstratifiés illite-smectite. Pour les coder, Thorez (1976) a proposé de recourir, en lieu et place d'une expression écrite comme «interstratifié régulier X-Y», à un code utilisant les symboles des minéraux engagés, avec les symboles mis entre parenthèses: (I-C) pour illite-chlorite, (I-S) pour illite-smectite, (C-V) pour chlorite-vermiculite. On peut nuancer davantage cette codification en indiquant la contribution relative (calculée à partir d'abaques) des deux types de feuillettes engagés; par exemple: (I45-C55), (I50-Sm50), ou (C75-V25). Dans les diffractogrammes représentatifs, ces minéraux interstratifiés réguliers (A-B) sont caractérisés par leur propre séquence de réflexions harmoniques (001); le comportement de la réflexion basale (001) (cf. de surstructure), est dicté par et mime celui des feuillettes constitutifs A et B lors de la solvatation à l'éthylène glycol ou au glycérol et après chauffage. On faut également signaler qu'une formulation telle (I-Sm) (avec I= illite et Sm= smectite) peut être davantage précisée en fonction du contexte géologique: en effet, le composant «illite» peut être de type muscovitique et dioctaédrique (di), du talc ou de la biotite trioctaédrique (tri), tandis que le partenaire «smectite» peut correspondre à de la montmorillonite (di), à de la beidellite (di), ou à de la saponite (tri), pour former des minéraux interstratifiés réguliers di- ou trioctaédriques.

En ce qui concerne les édifices interstratifiés irréguliers (qui ne peuvent être considérés somme de véritables minéraux), les feuillettes constitutifs peuvent appartenir à deux voire à trois espèces minérales distinctes. L'empilement peut être plus ou moins irrégulier jusqu'à complètement irrégulier et donc aperiodique, par exemple: AABAABBBABB ou ABBAABABAAB. L'absence de périodicité se traduit, dans les diffractogrammes, par des «bandes de diffraction» en lieu et place de réflexions bien définies, notamment la réflexion

basale «(002)»; ces bandes de diffraction ou plateaux sont plus ou moins larges, tandis que leurs limites sont fixées par la position des réflexions des feuillettes A et B constitutifs et dépendent de leur comportement respectif à sec et lors des solvations et chauffage. La codification des interstratifiés irréguliers peut être traduite, cette fois, à l'aide de chiffres qui rappellent la valeur de la réflexion basale des types de feuillettes engagés (Thorez, 1976). Par exemple, un édifice interstratifié irrégulier chlorite-vermiculite est désigné par (14c-14v), les chiffres 14 indiquant la position basale des feuillettes à comportement de chlorite (14A) et de vermiculite (14A); l'interstratifié illite-smectite est codifié (10-14sm) en rappelant ainsi que l'illite a son d(001) à 10A et la smectite, à 14A. Il est à noter que les interstratifiés irréguliers peuvent encore comprendre dans leur structure une fraction du minéral simple dont ils dérivent ou vers lequel ils se transforment : C-(14c-14v), (14c-14v), (14c-14v)-V. On notera aussi, pour compléter ce survol de l'interstratification, que certains édifices irréguliers peuvent être bâtis uniquement sur un type bien défini de feuillette (par exemple d'illite avec un d(001) à 10A), tandis que les espaces interfoliaires présentent un comportement de chlorite, de vermiculite ou de smectite ; ces associations sont indiquées respectivement par les codes (10-14c), (10-14v) et (10-14sm).

L'interstratification peut exister soit uniquement dans la particule argileuse (avec toutes les particules du matériau présentant le même degré d'interstratification) soit dans l'ensemble des particules (avec des taux d'interstratification variables d'une particule à l'autre); ceci conditionne l'existence de tout un éventail d'intermédiaires engageant les interstratifiés, les minéraux-«pères» et les minéraux-«fils» simples, avec des combinaisons qualitatives et quantitatives très variables selon les conditions génétiques et géologiques (*i.e.* Lucas, 1968). L'analyse d'un diffractogramme d'un édifice interstratifié ne peut discriminer entre elles toutes les formes d'interstratifiés présentes dans le matériau : la bande de diffraction, n'est somme toute qu'une forme de «globalisation» des différents états d'interstratification irrégulière et ne permet pas de séparer les différents composants: un interstratifié (14c-14sm) peut en effet, dans sa réflexion basale «(002)», n'engager que cet interstratifié, ou au contraire «synthétiser» en une seule réflexion «(002)» un mélange comprenant: (14c-14sm), C-(14c-14sm) et (14c-14cm)-Sm, où la forme prédominante peut être (14c-14sm) ou un autre interstratifié chlorite-smectite.

### **III.D. Critères fondamentaux communs des minéraux argileux simples et interstratifiés**

Pour résumer, les minéraux argileux sont composés de couches bidimensionnelles, tétraédriques et octaédriques, superposées le long de l'axe cristallographique «c», en formant des feuillettes eux-mêmes superposés et développés dans leurs plans (a,b). Il en découle une morphologie générale comparable à une pile de minces feuilles de papier, chaque feuille ayant une épaisseur inframillimétrique (*cf.* l'épaisseur fondamentale d(001)), mais avec des surfaces variables (*cf.* plans (a,b) des minéraux argileux). Ainsi, un petit cristal de mica, d'un millimètre d'épaisseur, compte environ 10.000 feuillettes superposés, ce qui en facilite le débitage en feuillettes distincts de quelques millimètres ou moins d'épaisseur, mais sans atteindre l'épaisseur (en Angströms) des feuillettes proprement dits.

La classification et la nomenclature des phyllosilicates et des minéraux argileux, simples et interstratifiés, sont basées sur une série de critères fondamentaux : a) types, composition et mode d'association des couches tétraédriques et octaédriques, avec ventilation entre minéraux 1:1 et 2:1 ; b) nature et occupation des octaèdres, déterminant la di- ou la trioctaédrie ; c) nature du cation interfoliaire, en cas de substitution isomorphe dans les couches tétraédriques et/ou octaédriques ; d) importance de la charge foliaire induite par les substitutions ; e) polytypisme ; f) composition chimique globale ; g) mode et régularité (périodicité) dans la superposition des feuillettes, permettant la distinction entre minéraux argileux simples et interstratifiés, réguliers ou irréguliers.

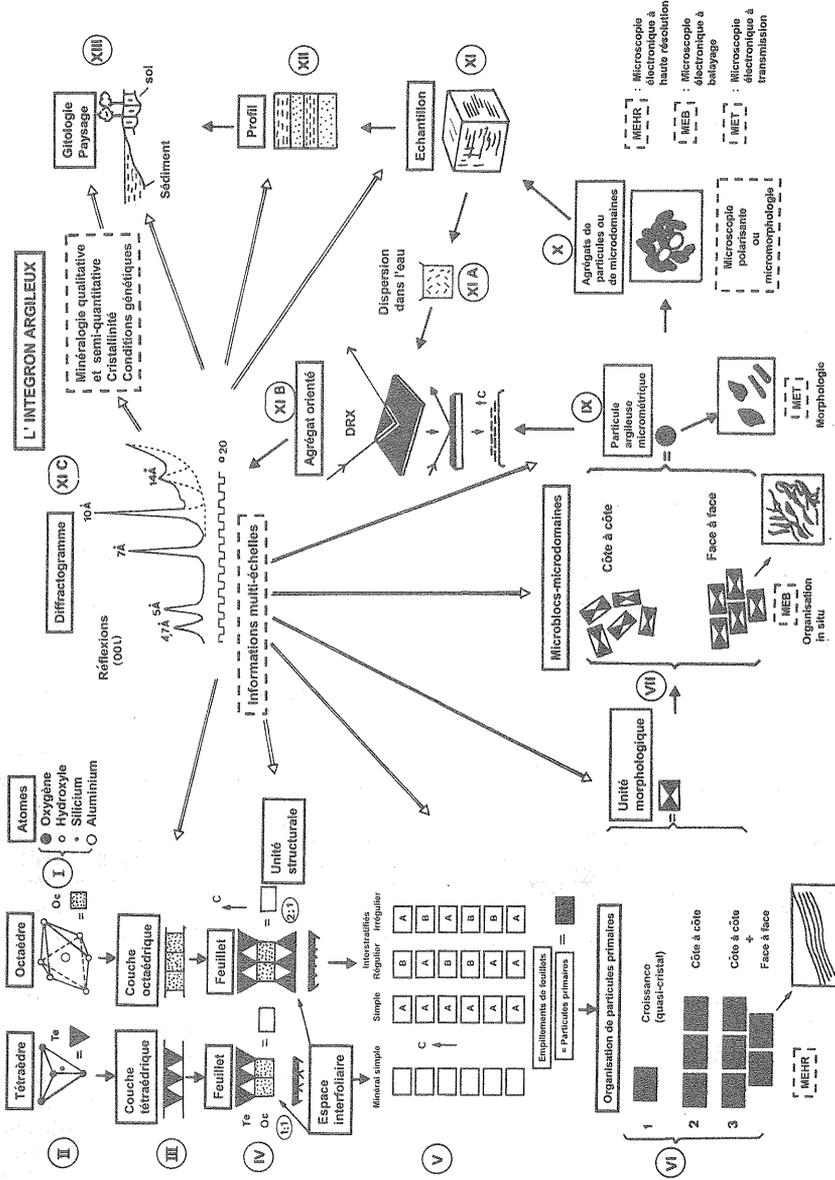


Figure 4. L'Intégron argileux ou l'organisation multidimensionnelle des minéraux argileux, depuis l'échelle des plans d'atomes dans les couches et feuillets (échelle des Angströms) jusqu'à celle des paysages argileux ou des substrats argileux. Relation entre les réflexions dans un diffractogramme et les différents niveaux d'organisation (modifié d'après Thorez, 1986).

#### IV. AUTRES PROPRIETES DES MINERAUX ARGILEUX: LEUR COMPORTEMENT LORS DE LA SOLVATATION ET DU CHAUFFAGE

En raison de leur structure foliaire, de leur morphologie planaire et de leur taille micrométrique, les minéraux argileux présentent d'autres propriétés remarquables et intéressantes à plus d'un titre. Par exemple, une grande surface spécifique par rapport au volume : grâce à la présence de charges à la surface et en bordure des cristaux, cette surface spécifique facilite le transport des particules par/en suspension dans l'eau ou dans d'autres liquides. Les molécules d'eau sont adsorbées par les particules auxquelles elles sont liées d'une manière assez lâche ; par conséquent, elles sont aisément éliminées par un simple chauffage à 110°C. Les smectites, minéraux argileux typiquement gonflants, peuvent incorporer (absorber) de l'eau ou d'autres liquides polaires dans leurs espaces interfoliaires ; cette caractéristique provoque une augmentation très sensible de volume par rapport à l'épaisseur fondamentale à sec (une hectorite, smectite lithique, voit son volume croître 40 fois au contact de l'eau). Au contact de l'eau, de l'éthylène glycol ou du glycérol, le  $d(001)$  des smectites passe d'une valeur de 14-15Å à 17Å dans les smectites calciques ou traitées avec du  $MgCl_2$ , mais de 12Å jusqu'à 20Å dans les smectites sodiques. Cette dernière caractéristique est recherchée ou provoquée pour certaines applications (*voir plus loin*).

Par ailleurs, à des températures plus élevées comprises entre 325 et 500°C, les espaces interfoliaires des smectites mais aussi des vermiculites et de certains interstratifiés comme (I-V)/(10-14v) et (I-Sm)/(10-14sm) se tassent avec l'épaisseur fondamentale passant à 9,7-10Å. La cuisson du kaolin (un matériau argileux constitué essentiellement de kaolinite) provoque, entre 500°C et 1000-1400°C, le départ de toute l'eau de constitution et d'absorption, en engendrant de nouveaux minéraux mais complètement anhydres (mullite, spinel, cristobalite) utilisés comme argiles réfractaires: la kaolinite  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ , chauffée à 550°C, donne du métakaolin  $Al_2Si_2O_7$  ; du spinel  $(Al_2O_3)_2(SiO_2)_3+SiO_2$ , à 1000°C ; de la pseudomullite  $Al_2O_3(SiO_2)_2$ , à 1100°C ; de la mullite  $(Al_2O_3)_3(SiO_2)_2$  et de la cristobalite  $(SiO_2)$ , vers 1400°C.

#### V. L'INTEGRON ARGILEUX, OU L'ORGANISATION PLURI-EHELLE DES MINERAUX ET DES MATERIAUX ARGILEUX

L'Intégron argileux (Thorez, 1986) (Figure 4) est un modèle conceptuel qui permet de définir, un peu à la manière de poupées russes emboîtées, l'architecture, l'organisation spatiale et les variations dimensionnelles et volumiques des minéraux argileux, en passant de l'échelle des Angströms (caractéristique des couches et feuilletts) à l'échelle des affleurements et des gisements de matériaux argileux. Le concept de l'Intégron est basé sur les résultats obtenus par les cristallographes, les minéralogistes, les géotechniciens et les géologues, en fonction de différentes méthodes d'investigation conduites à différentes échelles d'observation (diffraction des rayons X; microscopies électroniques à balayage, MEB, et à transmission (MET); microscopie polarisante). On peut distinguer plusieurs niveaux intégrés dans l'organisation des différentes «unités» qui constituent l'Intégron argileux.

Les deux premiers niveaux concernent, en succession : les tétraèdres et les octaèdres (Figure 4, II), les couches tétraédriques et octaédriques (III), le feuillet et l'unité structurale (IV) : la particule primaire (cristallite ou tactoïde) (V), est constituée par la superposition, jusqu'à une dizaine, de feuilletts perpendiculairement à l'axe «c».

Le troisième niveau concerne l'unité morphologique (VI) qui résulte du mode d'empilement d'un certain nombre de cristallites ou de particules primaires selon le plan de base. Trois modes différents sont reconnus avec: 1) le quasi-cristal, qui se développe par croissance autour d'un nucléus selon les lois de la cristallographie (un peu à la manière d'un petit cristal de sucre ou de sel plongé un certain temps dans une solution saturée en sucre ou en sel) ; c'est ainsi que des cristaux de kaolinite peuvent atteindre des dimensions plurimicrométriques ; 2) les particules primaires disposées côte-à-côte pour former des fibres

fibres (palygorskite, sépiolite, certaines smectites) ; 3) la juxtaposition, côte-à-côte et face-à-face, des particules primaires rappelant un mur en brique. Ces deux dernières dispositions sont observées au microscope électronique à haute résolution (MEHR).

Le quatrième niveau (VII-VIII) implique le regroupement d'unités morphologiques sous la forme de microblocs ou de microdomaines, en fonction de deux modes d'agencement directement observables au microscope électronique à balayage (MEB). Le premier mode d'agrégation assemble les unités morphologiques côte-à-côte et, par là, induit une certaine microporosité «interdomaines» dont l'existence et le comportement, notamment au contact de l'eau, intéressent directement les mécaniciens des sols : les solutions peuvent, en effet, circuler entre les unités morphologiques et les faire gonfler en sus des espaces interfoliaires (cas de minéraux argileux gonflants dont la bentonite). Le deuxième mode d'agrégation est la conséquence du séchage, naturel ou artificiel, d'une suspension argileuse; ce traitement provoque le tassement, face-à-face, des microdomaines en réduisant, en parallèle et de manière sensible, la microporosité initiale.

Le cinquième niveau d'organisation (IX) concerne les particules argileuses micrométrique (0,5-4 microns); celles-ci font l'objet, au laboratoire, d'une extraction et mise en suspension dans de l'eau, ensuite d'une séparation par sédimentation différentielle et par centrifugation, en vue de confectionner les agrégats orientés. Mais ces mêmes particules placées sur un support et plus ou moins isolées peuvent être étudiées au microscope électronique à transmission (MET) afin d'en déterminer la morphologie : plaquettes pseudohexagonales (kaolinite), «écailles» (chlorites), plaquettes tabulaires et irrégulières (micas), «tubes» ou glomérules (halloysite), fibres (palygorskite et sépiolite) ou faciès «nuageux» (certaines smectites). A noter, sauf exception des minéraux fibreux, que la MET ne permet pas une identification minéralogique à l'abri de toute réserve et que cette identification doit quand même être assurée par la DRX.

Le sixième niveau (X) est celui des particules argileuses mais agrégées en domaines de dimensions plurimicrométriques, en constituant le ciment ou la matrice argileuse par exemple des (paléo)sols, des manteaux d'altération mais aussi de sédiments et de roches sédimentaires argileuses. Ce liant argileux peut être analysé et décrit par la micromorphologie ou la micropédologie, à l'aide d'un microscope polarisant, outil classique du géologue. Enfin, pour achever cette présentation structurale, faciétale et pluridimensionnelle, le niveau XI est celui de l'échantillon de matériau argileux à partir duquel on confectionne la lame mince pétrographique; cet échantillon est prélevé dans un affleurement ou dans un profil (XII), partie d'un paysage argileux ou argilisé (sol, sédiment, affleurement) (XIII).

L'échantillon (XI) est préparé au laboratoire sous la forme d'un agrégat orienté (XIA-XIB) présenté ensuite en séquence au diffractomètre sous trois états classiques : séché, solvate avec des vapeurs d'éthylène glycol, et chauffé à 500°C. Les résultats de la DRX (XIC) permettent de fixer ou d'approcher, avec une bonne approximation, la composition du minéral argileux ou des assemblages de minéraux argileux.

Dans le concept de l'Intégron argileux, la place de la DRX est ainsi bien soulignée comme la méthode d'analyse la plus rapide d'identification. Tout diffractogramme d'agrégat orienté intègre, en effet, toutes caractéristiques structurales à différentes échelles intégrées (Fig.4, I à VIII), depuis l'échelle des Angströms jusqu'à celle des paysages, amphithéâtres privilégiés de l'argilogenèse à la Surface.

## VI. DEFINITION D'UNE ARGILE

Après ce rapide survol des caractéristiques des minéraux argileux, il convient maintenant de préciser ce qu'est une argile. Toute argile répond à trois définitions mais associées. En premier lieu, au point de vue géologique *sensu lato*, une argile est un matériau meuble pouvant correspondre à un (paléo)sol, à un manteau d'altération, à un sédiment ou encore à une roche sédimentaire contenant des minéraux argileux en grande abondance.

Au point de vue granulométrique, il s'agit d'un matériau dans lequel la taille des minéraux argileux est micrométrique (voisine du micron). Enfin, au point de vue minéralogique, une argile peut être composée différemment tant qualitativement que quantitativement selon son histoire par : a) des minéraux argileux *sensu stricto* ; b) des phyllosilicates réduits à une taille micrométrique ; c) d'autres minéraux silicatés (comme le quartz, les feldspaths et des ferromagnésiens), des carbonates, des sulfates, des chlorures ; e) de matériaux amorphes ; f) de la matière organique ; g) d'un certain contenu originel en eau d'adsorption et d'absorption. Cependant, il ne faut pas considérer que tous ces «ingrédients» figurent nécessairement ensemble dans une argile. Ici encore les associations différentes de tous ces «ingrédients» sont à la base de la multiplicité compositionnelle des argiles.

En effet, dans la nature, comme on le verra plus loin, un matériau argileux est rarement unicompositionnel ; il est au contraire et généralement (très) hétérogène et composé de mélanges, en toutes qualités et proportions, de minéraux argileux variés mêlés à d'autres minéraux ; ces caractéristiques multiplient presque à l'infini les compositions et les types de sites d'accumulation, en fonction de l'histoire et de l'évolution des matériaux argileux, l'argilogenèse se révélant ainsi comme un véritable décor kaléidoscopique (*voir plus loin*).

## VII. GITOLOGIE ET MOTEURS DE L'ARGILOGENESE

### VII.A. Les matériaux parentaux des minéraux argileux

Dans la grande majorité de ses affleurements, continentaux mais aussi océaniques, l'écorce terrestre, ou la lithosphère, est essentiellement formée par des silicates variés, assemblés dans les roches magmatiques et métamorphiques ainsi que dans diverses roches sédimentaires plus ou moins riches en silicates (*cf.* silicoclastiques). Arrivées à la surface par soulèvement tectonique et par érosion, ces roches silicatées sont inéluctablement vouées aux altérations. Les minéraux silicatés qui subissent ces altérations sont parfois eux-mêmes hérités d'argilogenèses anciennes dont les minéraux argileux, encore présents, ont passé à travers le filtre de la diagenèse et échappé au métamorphisme ; ces anciens minéraux argileux peuvent cependant avoir été modifiés et ont perdu la «mémoire» de leurs origines. Lors de l'enfouissement et à l'occasion de la diagenèse, certaines argiles, «métamorphisées» en roches sédimentaires silicoclastiques, peuvent ainsi renfermer des minéraux argileux hérités et peu touchés, ou transformés plus ou moins profondément à l'occasion de leur retour dans l'écorce terrestre : les associations de minéraux argileux n'y représentent donc plus nécessairement le stock original datant d'avant la diagenèse ; la diagenèse provoque une simplification structurale et minérale matérialisée généralement par le «couple» à illite-chlorite tel identifié dans nombre de séries sédimentaires anciennes datant du Paléozoïque.

### VII.B. Les altérations physiques et (bio)physico-chimiques

Quand les altérations sont strictement physiques, les silicates parentaux sont simplement désagrégés, ensuite libérés tout en conservant leur composition originelle. Ainsi, les micas et chlorites, réduits en taille, échappent à l'argilisation. Mais quand les altérations sont (bio)physico-chimiques, initiées et entretenues grâce à la pluviosité et à la chaleur, le destin des silicates parentaux est leur transformation, ensuite leur destruction au sein des substrats et dans les paysages. Cette évolution peut se développer à condition que l'altération s'exerce durant un certain temps sans qu'intervienne l'érosion ; cette évolution peut ne pas être continue et être temporairement interrompue. Le produit de l'évolution des silicates à la surface, quand elle est pilotée par les altérations biophysico-chimiques, est donc l'état argile. Le préfixe bio- implique l'impact de la végétation comme «partenaire» ou catalyseur supplémentaire : l'activité des racines mais aussi celle des acides humiques libérés par la dégradation des matières humiques favorisent et accélèrent la transformation des silicates parentaux anhydres mais aussi des minéraux argileux eux-mêmes.



## VII.C. La «Machine à argile»

L'argilogenèse peut être comparée à une sorte de «machine à argile» («Clay Machinery») (Thorez, 1989 a&b) dont le fonctionnement et le rendement (Figure 5) dépendent des principaux paramètres et stimuli associés aux transformations (bio)physico-chimiques, essentiellement au contact de l'eau (cf. hydrolyse) et durant un certain temps. L'argile est le résultat d'une réaction, éventuellement réversible selon les conditions du milieu d'accueil, qui peut être formulée comme suit :

*silicates parentaux primaires + eau de percolation = silicates stables (quartz) ou incomplètement altérés (feldspaths) + minéraux secondaires (minéraux argileux + (hydr)oxydes de Fe ou d'Al) + solutions enrichies en ions*

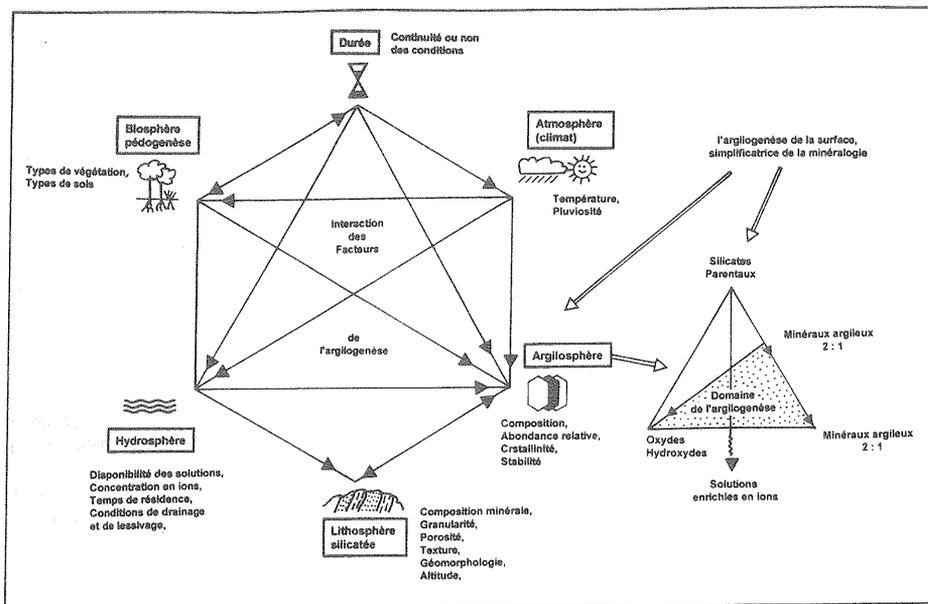
En général, les solutions de lessivage enrichies en ions quittent par gravité l'amphithéâtre des altérations; mais elles peuvent également, momentanément ou définitivement, être concentrées selon d'autres conditions géologiques, en néoformant des minéraux argileux (voir plus loin). En d'autres termes, si la lithosphère est silicatée et anhydre en profondeur, sa surface est silicatée et hydratée, et vouée à terme à l'argilisation. Les transformations et éventuellement la destruction des structures silicatées par l'hydrolyse, entretenue non nécessairement continue, surviennent dans le temps et dans l'espace à toutes échelles, tant que la réaction hydrolytique est réalisée de gauche à droite dans la réaction indiquée plus haut. L'état argile est acquis à travers une véritable «chromatographie ionique» (Tardy, 1969) qui élimine, par/dans les solutions, certains cations (K, Ca, Mg, Na) et même Si ou Al (selon le pH), tout en bloquant éventuellement sur place Si et Al recombinaison au cours de la néosynthèse de la kaolinite, par exemple. Comme l'indique la réaction, l'altération associe régulièrement minéraux argileux aux (hydr)oxydes de Fe. En outre, elle se développe en cascades par une sorte de «culbutot», en produisant tantôt des minéraux argileux simples tantôt des interstratifiés plus stables au cours d'une série de processus enchaînés ou associés, variables selon les espèces minérales parentales. Ces processus géochimiques ont noms d'héritage (aucune modification structurale), de dégradation, d'agradation et de néoformation (Figure 5). Si l'argilogenèse est un mécanisme particulièrement actif à la surface de la lithosphère grâce au mariage silicates-eau, elle peut aussi se développer en profondeur dans la croûte terrestre: par exemple, par l'altération hydrothermale d'un massif granitique en le kaolinisant, ou par hydrothermalisme dans les océans qui engagea des fluides relativement chauds (jusqu'à 450°C) visitant et lessivant les substrats basaltiques fissurés du plancher océanique (voir plus loin).

## VII.D. Les stimuli internes et externes de l'argilogenèse

À la Surface, l'argilogenèse est conditionnée par l'action et l'interaction de stimuli externes et internes (Figure 6): en sus de la composition nécessairement silicatée des matériaux parentaux, il faut tenir compte de l'impact des conditions climatiques (pluviosité, température), des types et tendances de l'argilogenèse-pédogenèse, de la durée des processus géochimiques engagés; ces derniers processus sont eux-mêmes susceptibles de changer de tendance et donc de nature, avec arrêts, détours et même retours. En outre, toute argilisation tend *in fine* vers une simplification des structures et donc des compositions minérales (Figure 6, petit triangle): en subissant l'altération, les minéraux silicatés parentaux fournissent des illites et chlorites, minéraux argileux argileux 2:1; ceux-ci sont repris en relais par des vermiculite, chlorite secondaire, smectites et interstratifiés divers, pour aboutir finalement à des minéraux 1:1 (kaolinites) fréquemment pigmentés par et associés à des (hydr)oxydes de Fe ou d'Al, tandis que les solutions de lessivage, enrichies en ions, quittent le système d'altération.

L'illite et la chlorite peuvent eux-mêmes être issues d'autres silicates au cours d'une étape préliminaire de l'altération (par rétrogradation superficielle provoquant la séricitisation des feldspaths et la chloritisation de minéraux ferromagnésiens). Illite et chlorite jouent alors le rôle de minéraux parentaux à l'amont des autres minéraux 2:1 et 1:1 auxquels ils donnent ensuite naissance. Cette transformation passe obligatoirement par un éventail de phases

intermédiaires, fugaces ou définitives, représentées par des interstratifiés; ces derniers sont généralement de type irrégulier dans les altérations superficielles (sols, manteau d'altération ou régolites), ou plus ou moins réguliers à complètement réguliers dans les altérations hydrothermales ainsi que dans certaines diagenèses. Par exemple, lors de l'enfouissement et passage à la diagenèse, certaines smectites se transforment en interstratifiés réguliers (I-Sm) avant d'être complètement illitisées selon la séquence : I-- (I/S) ou (I-Sm) -- I (Anceau, 1992; Hower, 1981b; Hower *et al.*, 1976; Inoue *et al.*, 1988 & 1989; Lanson & Meunier, 1995; Nadeau *et al.*, 1984 a&b & 1986; Pollastro, 1985; Srodon, 1980; Whitney & Velde, 1984).



**Figure 6.** Relations entre les différents paramètres pilotant et développant l'argilogenèse. Destin (sous la forme d'une représentation triangulaire) des silicates parentaux quand ils subissent une altération croissante, avec passage aux minéraux 2:1 puis 1:1 associés à des (hydr)oxydes et aux solutions enrichies en ions.

### VII.E. Les minéraux argileux, indicateurs des transformations

Les minéraux argileux peuvent être considérés comme de véritables «mutants» minéraux de l'argilosphère (Thorez, 1989) (Figure 7). Les lettres formant le qualificatif mutant permettent de donner une triple définition, certes non orthodoxe, aux produits de l'argilogenèse laquelle engage diverses conditions gîtologiques ainsi que des processus géochimiques induisant des mutations en saccades, structurales et compositionnelles, évoluant vers un (le) meilleur état d'équilibre thermodynamique. Les processus engagés (héritage, dégradation, agradation et néoformation) sont les véritables moteurs à la base de la très grande variabilité tant qualitative que quantitative des minéraux argileux dans

l'argilosphère, avant leur passage éventuel aux solutions, en engendrant alors *in fine* selon Millot (*comm. verbale*) des silicates de «rien-du-tout» ou de la «riendutoutite de silice»).

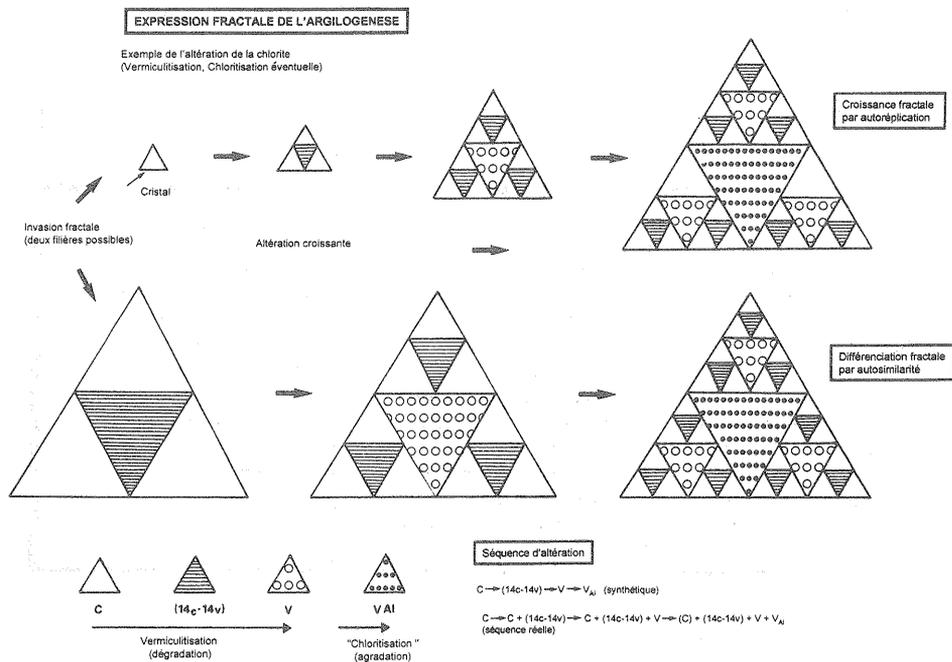
DEFINITION	STATUT	MECANISMES
Matériaux Ultra -- Ténus (micrométriques) Affleurant, Nés ou en Transit à la Surface	Minéraux Universels Thermodynamiquement Adaptés aux Nouvelles Tendances et Situations (gîtologiques)	Minéraux Ubiquistes (hérités) Transformés (dégradés) Agradés, Néoformés ou Traverstis en ions en Solutions
<p style="text-align: center;">↓</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Structures organisées dans l'Intégron argileux</li> <li>• Inscrits dans le cycle géologique</li> <li>• Expression minéralogique de la réaction : silicates + eau (hydratation dans la lithosphère et l'hydrosphère)</li> </ul>	<p style="text-align: center;">↓</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Marqueurs des altérations (météoriques, pédologiques et hydrothermales et de certaines conditions sédimentaires et diagénétiques)</li> <li>• Grandes diversité minérales (minéraux argileux simples et interstratifiés)</li> <li>• En mélange complexes reflétant la recherche constante d'équilibre thermoqynamique</li> </ul>	<p style="text-align: center;">↓</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Indicateurs des sources, des types d'altération et des conditions génétiques, paléoclimatiques et gîtologiques à travers</li> <li>• Chromatographie des ions (géochimie des environnements)</li> </ul>

**Figure 7.** Une définition simplifiée et synthétique, non orthodoxe, des minéraux argileux, minéraux «mutants» dans les altérations des roches silicatées (Thorez, 1989a)

### VII.F. Le comportement fractal des altérations

On pourrait comparer les transformations des substrats silicatés en minéraux argileux à une forme d'évolution fractale susceptible de se développer soit au sein de chaque particule soit dans le matériau parental (**Figure 8**). Par exemple, au niveau de la particule, la chlorite, C, se transforme en vermiculite (V) par autoreplication ou par différenciation par autosimilarité via les interstratifiés de type (14c-14v) ; toutefois, à l'intérieur de la particule en voie de vermiculitisation, se trouve encore de la chlorite intacte directement associée à sa bordure aux interstratifiés; ces derniers acquièrent, de leur côté, un statut de plus en plus vermiculitisé, acquis également par culbutot compositionnel, et représentée par la séquence «centrifuge»: V-- V-(14c-14c) -- (14c-14v) -- (14c-14v)-C -- C; V occupant la zone centrale de la dégradation qui s'étend en «taches d'huile» vers l'extérieur. Au terme de l'évolution, la particule et tout le substrat chloritique se vermiculitisent complètement, avant de passer,

éventuellement, au stade représentatif du meilleur état d'équilibre thermodynamique et cristallochimique: la néosynthèse de la kaolinite. Cette dernière est engendrée par la recombinaison des Al et Si demeurés piégés sur place. Certes, avant d'atteindre le stade de la kaolinisation, d'autres stades intermédiaires peuvent apparaître, de manière fugace ou définitive: par exemple, une chloritisation secondaire peut se développer après le stade de la vermiculite V, grâce à l'insertion de piliers Al-hydroxylisés dans les espaces interfoliaires distendus, en produisant de la Vermiculite-Al (VAI). Il s'agit ici d'un processus cette fois d'agradation, dit de chloritisation secondaire (Cal ou C2), qui n'engendre cependant pas de véritable chlorite en retour puisque cette chlorite secondaire ne contient pas de Fe, Mg dans ses espaces interfoliaires. Cette chlorite secondaire (ou intergrade) est le «minéral» dont la mise en solution fournit la matière première pour la néosynthèse de la kaolinite.

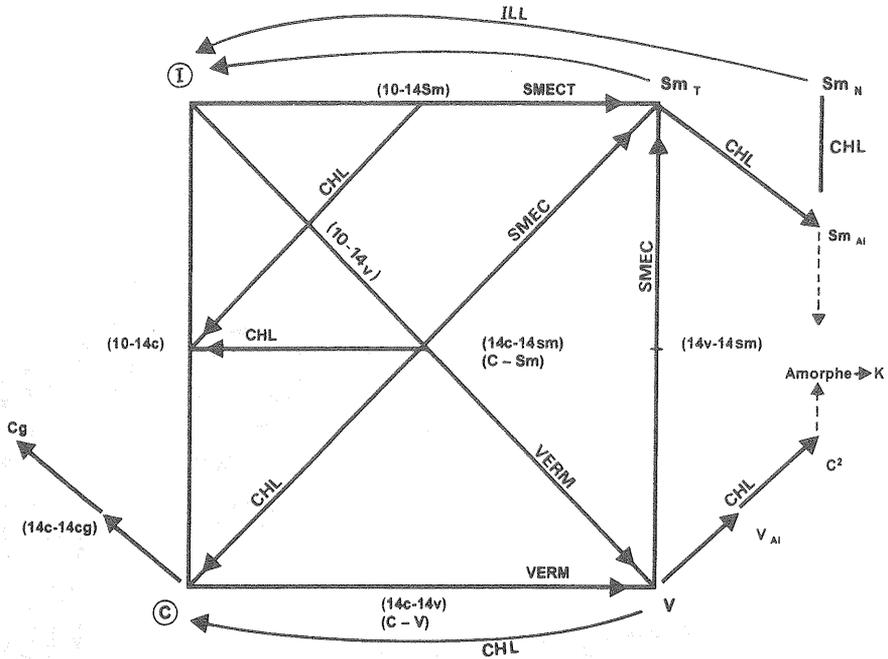


**Figure 8.** Les deux modes possibles d'une altération sur le mode fractal (par croissance par autoreplication, ou par différenciation par autosimilarité). Cas de l'altération d'une particule de chlorite ou d'un matériau chloritique, avec représentation des séquences d'altération intermédiaire et passage à des interstratifiés (14c-14v) et à de la vermiculite Al

### VII.G. Les itinéraires des altérations

Si la chlorite est ainsi susceptible de se vermiculitiser (VERM) et même de se chloritiser (CHL), il en va de même pour l'illite (terme général englobant les séricites du pétrographe, la muscovite, la biotite et la phlogopite). Cependant, en fonction des conditions de l'altération, illite et chlorite peuvent suivre d'autres itinéraires de transformation comme la smectitisation (SMEC) (Figure 9). De même, au cours de la diagenèse, une ancienne smectite de transformation (SmT) peut s'illitiser (ILL) par agradation grâce au piégeage et à l'insertion de K dans les interfoliaires distendus (cf. la «mémoire» structurale de l'illite

parentale avant que ne se développe la smectitisation. Par contre, une smectite de néoformation, SmN, comme celle issue de l'altération d'un verre volcanique ou d'un feldspath, peut engendrer au cours de la diagenèse une «illite» que rien, dans le diffractogramme, ne permet de la différencier au plan génétique d'une illite « banale » si l'on ne tient pas compte du contexte géologique.



**Figure 9.** Représentation graphique des différents itinéraires suivis au cours des transformations des minéraux parentaux, illite (I) et chlorite (C): vermiculitisation (VERM), smectitisation (SMEC), chloritisation (CHL), et illitisation (ILL), avec positionnement de la néogenèse de la kaolinite (K) et de la smectite (SmN). Ces processus géochimiques sont matérialisés par leurs interstratifiés réguliers ou irréguliers (Thorez, 1989)

Le diagramme présenté dans la figure 9 synthétise les positions de départ, les intermédiaires (interstratifiés) ainsi que les termes des transformations, en tenant compte de tous les types possibles d'itinéraires (Thorez, 1989b). Les lettres majuscules I et C cerclées indiquent les minéraux parentaux susceptibles d'évoluer selon les itinéraires indiqués par les lettres SMEC, VERM, CHL, ILL. Le symbole Cg correspond à une chlorite gonflante. Certes, dans le cours de ces transformations, toutes ces filières ne sont pas nécessairement complètes. En effet, l'altération peut être interrompue temporairement ou définitivement à n'importe quel stade; par exemple, lors de la vermiculitisation d'une chlorite, l'acquisition de l'interstratifié (14c-14v) peut marquer le terme de la vermiculitisation : l'assemblage peut associer une fraction plus ou moins importante de la chlorite parentale combinée avec l'interstratifié (14c-14v). De même, une tendance peut bifurquer : une illite en voie de

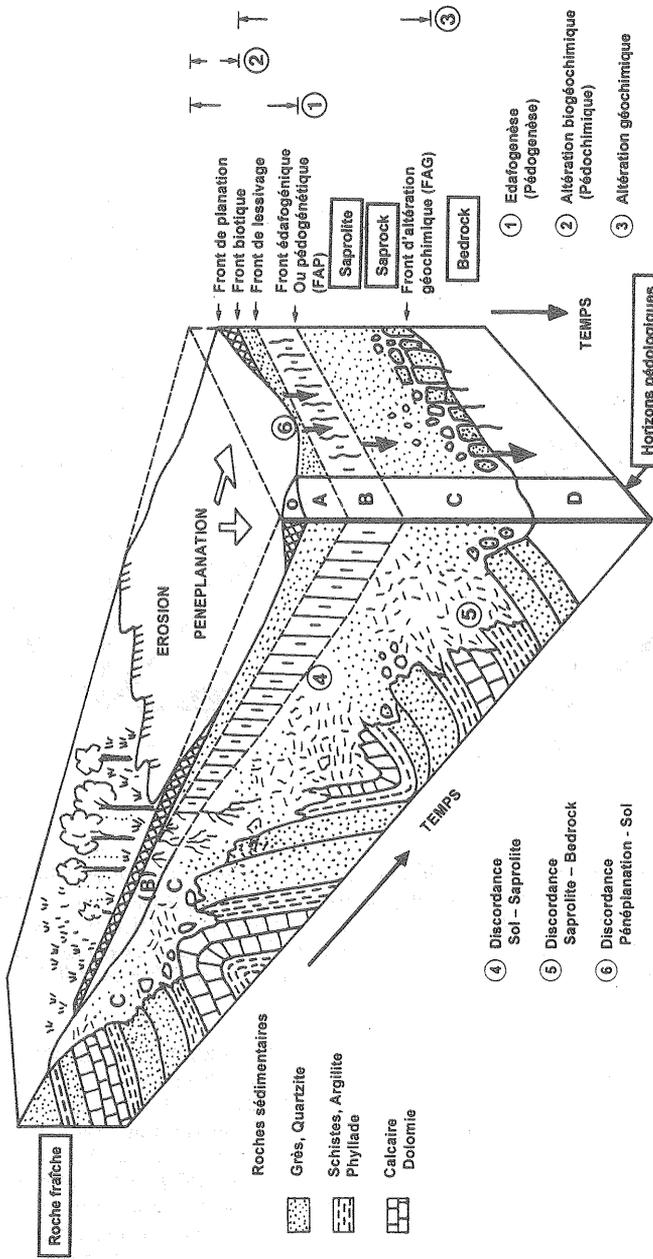
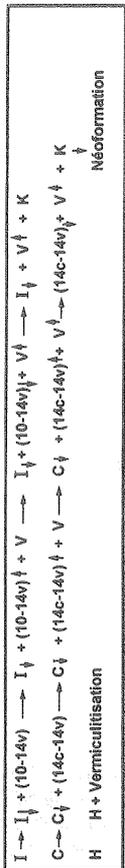


Figure 10. Illustration d'une pédogenèse «banale» développée au cours du temps aux dépens d'un substrat de roches sédimentaires mises à l'affleurement par la tectonique et par la pénéplation: singularisation des saprock et saprolite; enfoncement déphasé des fronts d'altération géochimique (FAG) et pédogénétique (FAP); horizonation subséquente du sol (superposition des horizons O, A, B et C). Exemple de séquence de transformation des illite et chlorite parentales.

vermiculitisation partielle (indiquée par la présence de l'interstratifié (10-14v)) peut s'aggraver en un interstratifié (10-14c) par chloritisation secondaire; ou, au contraire, l'interstratifié (10-14v) est soumis en relais à une smectitisation via un interstratifié (10-14sm), ensuite est voué à une smectitisation complète (cf. smectite de transformation, SmT). Suite à ces changements d'itinéraires au cours d'altération, tout assemblage initial comportant illite (I) et chlorite (C) pourra(it) engendrer un assemblage relativement complexe comprenant, en proportions variables: I, C, (10-14v), (10-14c), (10-14m), SmT, (14c-14v), V, et éventuellement la kaolinite (K). A noter ici le mimétisme de la vermiculite car elle peut être issue, en parallèle, de la vermiculitisation des deux minéraux parentaux, I et C.

## VIII. FRONTS DES ALTERATIONS METEORIQUES ET PEDOGENIQUES

Le (paléo)climat, en particulier, joue un rôle majeur à travers sa pluviosité (abondance, régularité, distribution saisonnière ou pérenne des pluies) tandis que la chaleur active et même accélère les transformations. Il faut aussi tenir compte de la durée de cette altération et surtout de l'absence de toute érosion (cette dernière, en rafraichissant les substrats, y interrompt définitivement ou temporairement l'altération). La **figure 10** schématise une pédogénèse «banale», qui se développe de haut en bas dans un substrat de roches sédimentaires plissées et mises à l'affleurement par soulèvement tectonique et érosion (cf. pénaplanation). Sous des conditions (paléo)climatiques favorables et entretenues, le substrat (cf. l'horizon D du futur sol) s'argilise par enfoncement d'un front d'altération géochimique (FAG); le FAG est ensuite relayé dans le temps et l'espace par le front édafogénique ou pédogénétique (FAP) susceptible de rattraper le FAG et de fusionner même avec lui (Millot, 1982). Au fil du temps (ce qui implique quelques centaines à des milliers d'années) et à l'occasion de cette double invasion descendante, la roche parentale D («bedrock») se mue en «saprock» dont la partie supérieure est complètement argilisée (cf. le saprolite). Cette argile d'altération constitue l'horizon C du sol qui va, au fil du temps, subir une horizonation; cette dernière se matérialise à travers la trilogie classique d'horizons, avec de haut vers le bas : O (horizon riche en matière organique), A (horizon mixte, mêlant argile et matière organique éluviée), B (horizon illuvial) et C (reste de l'horizon C). Dans d'autres cas, un sol peut directement s'enraciner dans un matériau meuble, comme dans des sédiments de plaines, sur les levées de cours d'eau ou sur les bords de lacs.

Lors de l'altération géochimique et plus tard pédogénique, les minéraux parentaux des roches sédimentaires, l'illite et la chlorite, vont être progressivement dégradés et être relayés par des interstratifiés avant d'atteindre éventuellement le stade de la kaolinisation. Il faut souligner que si les fronts d'altérations FAG et FAP s'enfoncent et peuvent fusionner, l'argilisation est, elle, «remontante» vers la surface, à travers les horizons, comme l'indique l'occurrence et le développement des phases minérales attestant un degré le plus en plus avancé dans l'altération (voir les séquences de minéraux argileux encadrées).

## IX. LA CHROMATOGRAPHIE DES IONS A TRAVERS LES SUBSTRATS SOUMIS A L'ARGILISATION ET DANS LES PAYSAGES

### IX.A. Les altérations de la Surface

A côté de cette vision «verticaliste» de la pédogénèse et de l'horizonation résultante (**Figure 10**) responsables de la panoplie de sols de par le monde, il faut également envisager l'évolution latérale de la pédogénèse dans les paysages: ici, le relief joue un rôle dominant en orientant les transformations pédogéniques d'amont vers l'aval dans la liaison relief-dépression (**Figure 11**). La différence de relief dicte, en effet, la composition et le volume des argiles engendrées par les altérations météoriques et surtout pédogéniques. Les dépressions seront moins affectées par la pédogénèse ou peuvent devenir le réceptacle, temporaire ou définitif, de solutions (Bocquier, 1971; Millot, 1980; Millot *et al.*, 1976; Tardy, 1969). La différence de relief favorise l'évacuation, par gravité, des solutions qui emportent les cations libérés à l'amont pour les accumuler en aval, tout en entretenant, en parallèle, les transformations verticales dans les reliefs. En modulant par exemple les conditions (paléo)climatiques (du tropical humide au tropical aride), Boquier (1971) montre



ainsi la variation latérale dans la composition des minéraux argileux issus de l'altération pédogénique en fonction des conditions climatiques. Des conditions les plus humides aux plus arides, on voit ainsi la gibbsite être relayée par la smectite (transformée ou néoformée).

Par ailleurs Tardy (1969) démontre les effets d'une véritable «chromatographie ionique» engageant la néoformation de minéraux autres que les argiles; ces néoformations sont cependant déphasées dans le temps et dans l'espace selon des conditions climatiques quand ces dernières deviennent de plus en plus arides: les solutions et les ions qu'elles transportent jusque dans les dépressions de l'aval peuvent engendrer en relais: les encroûtements «latéritiques» (Fe), puis les entablements (croûtes) carbonatés (Ca, Mg), avant d'atteindre le stade ultime des efflorescences salines sous les conditions les plus arides. On peut également observer de véritables épigénies au cours desquelles des substrats silicatés (granite) ou des sols (calcrètes) sont complètement envahis par la calcite (Paquet & Ruellan, 1997).

Les puissantes altérations latéritiques développées sous les tropiques et affectant des substrats ultrabasiques, riches en minéraux ferromagnésiens, peuvent en libérer le nickel utilisé abondamment dans la fabrication des aciers et des alliages (Trescases, 1997). Les olivine, pyroxène et serpentine contenus dans les dunites et harzburgites à Ni font place, à travers le filtre des transformations, à des smectites ferro-nickelifères, puis à de la garnièrite (un minéral argileux 1:1 riche en Ni), à de la goethite (hydroxyde de fer) et à de l'hématite (oxyde de fer); ces deux sesquioxides sont enrichis en Ni concentré alors dans les croûtes latéritiques superficielles ou reprécipité en profondeur dans les fissures. Cet exemple indique comment l'argilisation peut concentrer un minerai grâce à l'altération de substrats particuliers sous le quadruple contrôle de la lithologie, de la géomorphologie, du climat et du temps géologique. L'or aussi peut être une «retombées similaire des attaques argilisantes.

#### **IX.B. Les altérations en milieu océanique**

Géomorphologie, lithologie, climat et durée géologique ne sont cependant pas les seuls acteurs responsables de l'argilisation. Les «fumeurs noirs», identifiés dans les planchers océaniques à proximité des dorsales océaniques, sont aussi de grands fabricants de minéraux argileux par voie hydrothermale; sont ainsi néoformés de la smectite (saponite ou nontronite), des interstratifiés divers chlorite-smectite, du talc, de la chlorite et de la serpentine. Cette panoplie de minéraux argileux est engendrée à la faveur de la circulation de l'eau de mer surchauffée (jusqu'à 450°C): celle-ci a pénétré auparavant dans le plancher basaltique à la faveur de fissures, a rencontré en profondeur la chaleur émise par le magma sous-jacent, se vaporise et remonte vers la surface en précipitant en même temps divers sulfures; ceux-ci sont susceptibles de se concentrer dans les «nodules métalliques» enrichis en Fe, Ni, Cu, Co et Pb, future pactole minier déjà convoité par les grandes nations qui auront les moyens de les exploiter dans les profondeurs des océans (Chamley, 1989 & 1997; Hoffert, 1980; Kurnosov *et al.*, 1981; ). Les néogénèses dans ces milieux particuliers comprennent aussi des sulfates, des oxyhydroxydes, de la silice amorphe, de la barite.

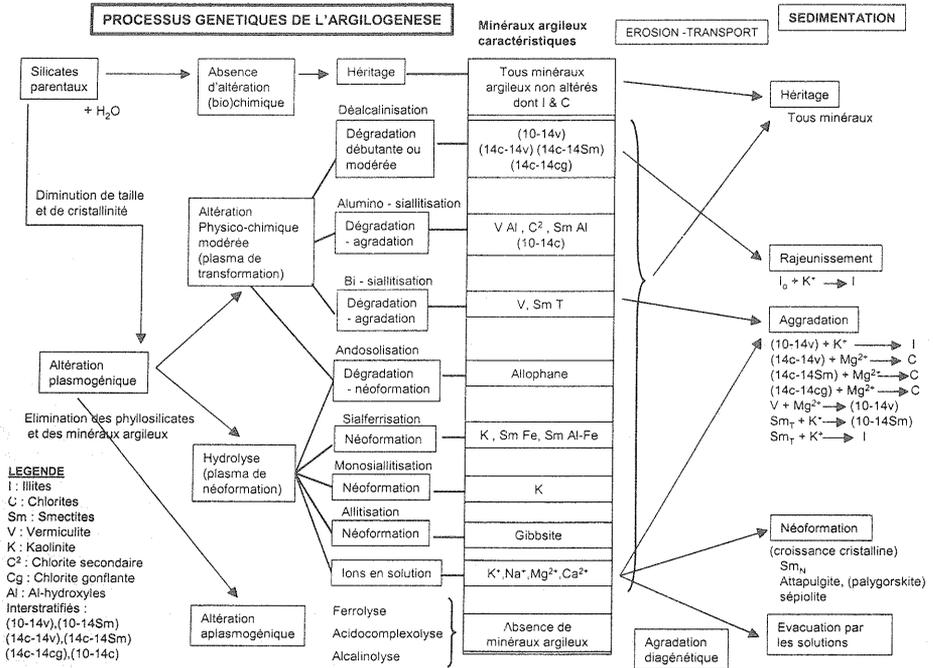
#### **IX.C. Les altérations halmyrolitiques dans les eaux superficielles**

Parmi les processus d'altération dans l'eau de mer, il faut encore mentionner l'halmyrolyse (hydrolyse) de verres volcaniques dans les eaux peu profondes de lacs et de mers épicontinentales; est néoformée en particulier une montmorillonite, la bentonite. Cette montmorillonite sodique est accompagnée par du quartz, de la cristobalite, de l'opale A, des résidus de feldspath sodique incomplètement altéré et par des paillettes de biotite.

### **X. LE DESTIN DES MINÉRAUX ARGILEUX DANS LA SEDIMENTATION**

Cette facette de l'argilogenèse est, sans aucun doute, la plus prolifique au point de vue des espèces minérales, et donc la plus attractive pour les chercheurs comme en témoigne l'abondance de publications et diverses synthèses (*i.e.* Millot, 1964; Paquet & Clauer (Eds), 1997; Poter *et al.*, 1984; Thorez, 1989a; Velde, 1985; Weaver, 1989). On ne peut en détailler

ici tous les aspects caractéristiques : nature et contribution relative des minéraux argileux, états de leur cristallinité, sites de formation ou d'accumulation sédimentaire. Les études sédimentologiques tendent de remonter aux sources potentielles des argiles (altérats et roches parentales fraîches ou décomposées), de reconstituer les conditions de leurs formation et libération sur les surfaces continentales, de mesurer les effets de l'érosion, du transport et de la sédimentation des particules argileuses en remplaçant le tout dans un cadre stratigraphique en vue de reconstitutions paléogéographiques et paléoclimatologiques.



**Figure 12.** La filiation entre les processus pédogéniques, producteurs de divers minéraux argileux sur le continent via les altérations physico-chimiques et l'hydrolyse, et le devenir potentiel des minéraux argileux dans la sédimentation (avec quelques exemples liés aux processus d'héritage, de rajeunissement, d'aggradation et de néoformation) (*modifié* d'après Pedro, 1976, et Lucas, 1968).

### X.A. Le mimétisme minéral, ou des difficultés à remonter aux sources des argiles

C'est évidemment l'eau qui joue un rôle impérial puisqu'elle est un acteur essentiel activant et orientant les altérations productrices des manteaux d'altération et des sols; elle filtre aussi les particules fines lors de l'érosion, eu cours du transport et durant la phase

ultime de l'accumulation sédimentaire dans les fleuves, lacs, milieu marin de faible profondeur d'eau (soumis à l'activité des courants, vagues, marées, tempêtes) ainsi que dans le milieu océanique (activité des courants de turbidité, pourvoyeurs en argiles des milieux hémipélagiques à pélagiques).

Si l'on considère avec Millot (1967) que «l'amont nourrit l'aval», il faut cependant souligner que nombre parmi ces réceptacles sédimentaires peuvent être interprétés comme de véritables «poubelles» argileuses; ces réceptacles accueillent en vrac des minéraux argileux de toutes provenances, à l'état frais ou plus moins fortement altéré; ces particules sont mêlées mécaniquement par l'hydrodynamisme régional à local depuis l'amont (affleurements érodés par l'eau) jusqu'en aval (redistribution des particules par les courants de tous types). Il en résulte, dans ces «poubelles», des assemblages argileux relativement complexes dont, dès lors, les sources de l'amont sont délicates à cerner avant les mélanges méaniques effaceurs des sources initialement séparées. Les compositions et proportions très variables des assemblages dans les sédiments rendent ainsi difficiles bien des reconstitutions paléogéographiques, paléoclimatiques et paléocourantologiques dont les résultats peuvent paraître douteux, faussés voire le fruit de l'imagination ou de l'acharnement du chercheur! En effet, comme le synthétise la **Figure 12**, toute reconstitution doit tenter d'envisager la nature des processus qui ont engendré les minéraux argileux en leurs sites propres, avant leurs livraison et accumulation dans les bassins sédimentaires. Ces processus de l'amont engendrent des minéraux dont l'occurrence sur le continent peut être due à différents modes génétiques (héritage, transformation, néoformation) (**Figure 12**). Lors de l'arrivée des particules argileuses dans les bassins sédimentaires, nombre de ces minéraux perdent leur mémoire des lieux de leur genèse et des conditions subies: les représentants des stades les plus avancés des altérations physico-chimiques sont susceptibles ainsi de se mélanger, en aval dans les bassins sédimentaires, à des minéraux frais issus d'autres sources; il en résulte inmanquablement une forme de mimétisme gênant pour les reconstitutions. Cette situation est également due au fait que, dans la nature ancienne, rares ont pu être préservées, en amont des bassins, les surfaces continentales porteuses des manteaux d'altération et des sols. Enfin, certains minéraux argileux peuvent avoir été entraînés très loin de leurs sources par les courants côtiers; leurs assemblages deviennent de simples curiosités anonymes, incapables de fournir des indications paléogéographiques sûres!

### **X.B. Les bassins évaporitiques, lieux de la néogénèse argileuse**

Heureusement dans certains cas, l'anonymat des conditions génétique de l'amont peut être levé tandis que les conditions syn- et post-sédimentaires de formation et d'accumulation en aval sont déduites et assurées grâce à l'occurrence de minéraux argileux marqueurs. Dans certains réceptacles sédimentaires (lagunes évaporitiques continentales ou péri-marines), des minéraux argileux peuvent, en effet, s'agradier ou se néoformer en développant des espèces différentes de celles héritées depuis le continent. C'est le cas, par exemple, de smectites Al-Fe héritées dans le bassin et y agradées en smectites Al-Mg ou prises en relais par les néoformation, précipitation et recristallisation de minéraux: smectite Mg (stevensite), palygorskite et sépiolite, au fur et à mesure que la concentration en Mg des solutions s'accroît grâce à évaporation (Trauth, 1977). On peut encore citer le cas d'une illite livrée dégradée (ouverte) au bassin; n'y retrouvant pas de K mais du Mg, cette illite s'agrade en chlorite-Mg via les interstratifiés chlorite-smectite, en perdant ainsi sa «mémoire» structurale originelle pour le K (Lucas, 1968). Ces minéraux agradés et néoformés fournissent des indications paléogéographiques et surtout paléoclimatiques dans le cas de bassins évaporitiques où sont concentrées particules argileuses dégradées et solutions enrichies en ions.

La grande majorité des minéraux argileux est produite dans des sites pédogéniques ou par altération atmosphérique (*cf.* manteaux d'altération). La **figure 12** synthétise l'éventail des altérations pédogéniques soit plasmogéniques (formation d'un plasma composé de minéraux argileux) soit aplasmogéniques (absence de plasma argileux) (Pedro, 1984); elle fournit en parallèle quelques indications relatives aux assemblages argileux présents dans ces altérats. Ensuite, l'érosion de ces altérats nourrit les bassins sédimentaires en assemblages

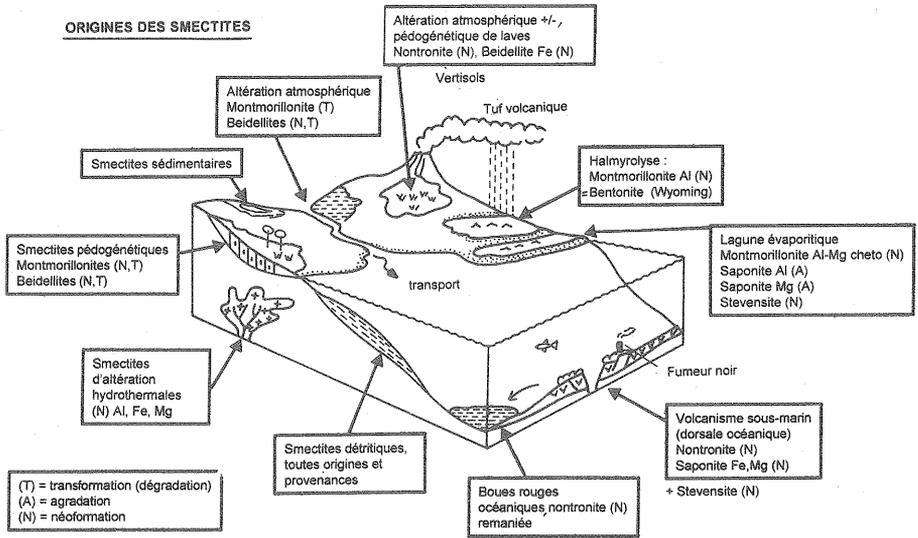


Figure 13. Origines et sites d'accueil des smectites (y compris de la bentonite).

**ORIGINES DES KAOLINITES**

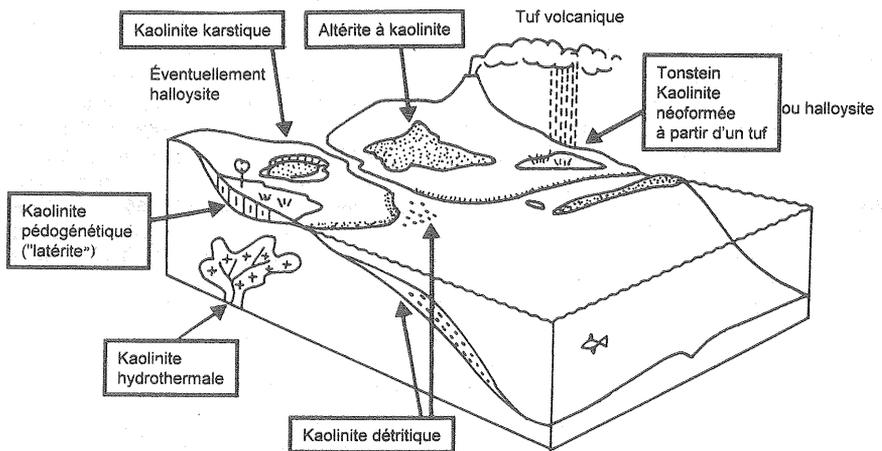
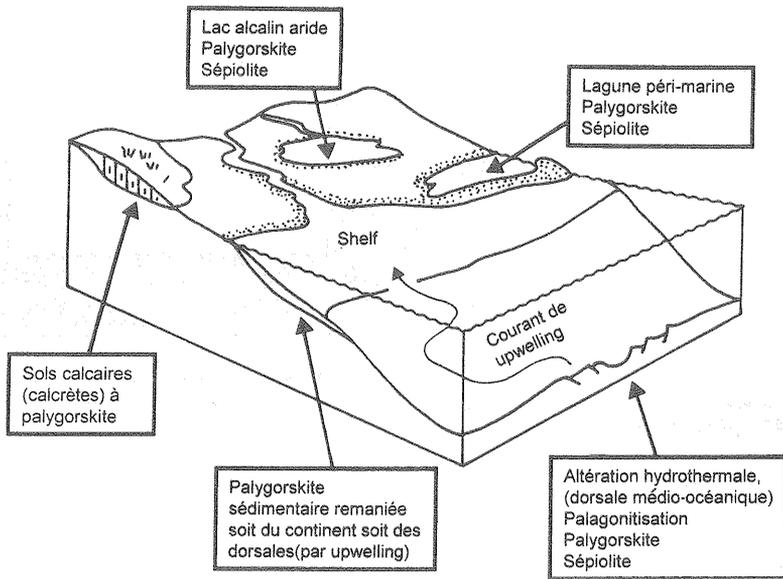


Figure 14. Origines et sites d'accueil de la kaolinite.

## ORIGINES DE LA PLYGORSKITE ET DE LA SEPIOLITE



**Figure 15.** Origine et sites d'accumulation des sépiolite et palygorskite.

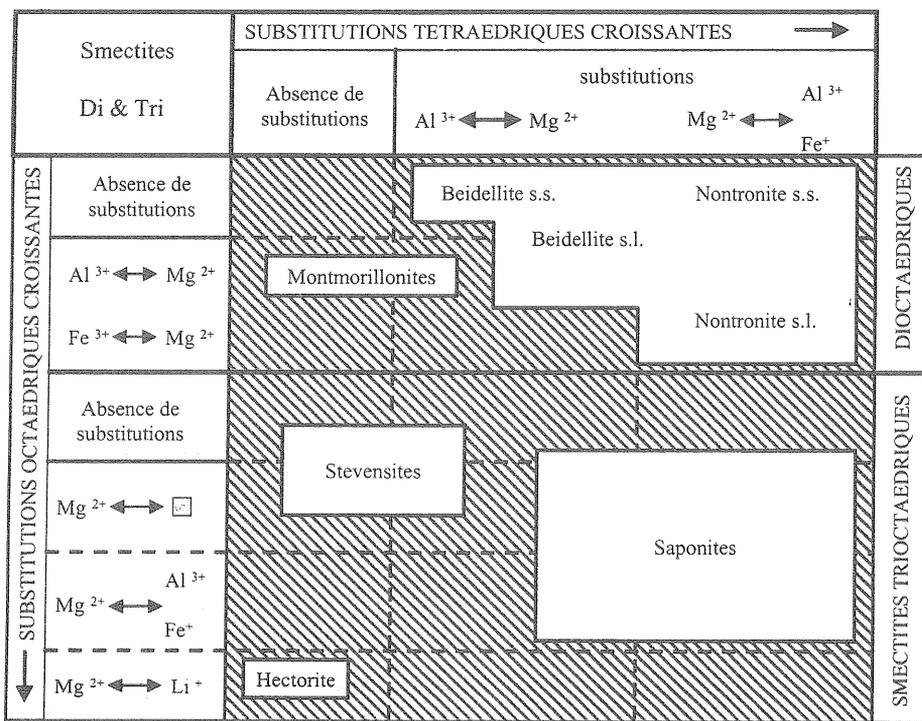


Figure 16. Classification des smectites di- et trioctaédriques en fonction des substitutions (Holtzapf, 1985)

FORMULES STRUCTURALES	
<b>MONTMORILLONITE</b>	$(Al_{2-x} Mg_x) AlSi_4O_{10}(OH)_2, Na^+/Ca^{2+}$
<b>BEIDELLITE</b>	$(Al_{2-x} Fe^{3+}_x Mg) (Si_{4-y} Al_y) O_{10}(OH)_2, Na_{x-y}$
<b>NONTRONITE</b>	$(Fe^{3+}_{2-x} Al_x) (Si_{4-y} Al_y) O_{10}(OH)_2, K_y$
<b>STEVENSITE</b>	$(Mg_{3-x} \square_x) Si_4O_{10}(OH)_2, \square = \text{lacune}$
<b>SAPONITE</b>	$Mg_3 (Si_{4-y} Al_y) (OH)_2, Na_y$
<b>HECTORITE</b>	$(Mg_{3-z} Li_z) Si_4O_{10}(OH)_2, Na_z$

Figure 17. Composition chimique de quelques smectites di- et trioctaédriques

bassins où les minéraux peuvent être simplement hérités, rajeunis (par piégeage des mêmes cations extraits lors de l'altération), agradés (par insertion de cations dans les espaces interfoliaires), ou néoformés.

### X.C. Gîtologie des kaolinites, palygorskite, sépiolite et smectites (bentonite)

En fonction de données de la littérature, il est possible de schématiser, pour les smectites, kaolinites, palygorskite-sépiolite, la localisation des sites de leur genèse et d'accumulation *in situ* à la Surface continentale, mais aussi en profondeur de la croûte terrestre et dans les bassins sédimentaires (Figures 13, 14 et 15). Parmi cette panoplie gîtologique, il existe des gisements de ces quatre minéraux, dont la qualité et le volume disponible sont déterminants pour leur vocation économique (*voir plus loin*).

## XI. LES SMECTITES, BONS INDICATEURS GENETIQUES

Nombreux sont les minéraux argileux complètement ubiquistes donc trop «anonymes» pour permettre de reconstituer leurs conditions précises de leur genèse et/ou pour s'en servir comme des marqueurs sûrs de source(s) dans les reconstitutions paléogéographiques et paléoclimatiques. Si l'on excepte les minéraux fibreux (palygorskite, sépiolite), c'est bien le cas des illites, de la plupart des chlorites ainsi que de la kaolinite dont les lieux d'occurrence sont par trop variés.

Par contre, il existe les smectites dont l'identification par DRX et les conditions de genèse, même en cas de mélanges avec d'autres minéraux argileux, peuvent néanmoins être précisées grâce au recours à des saturations cationique Li, K, Mg (Thorez (2000). Comme le souligne Chamley (1997; Thorez, 2000), dans le cas des smectites, il est parfois difficile de différencier les origines possibles entre : a) l'héritage à partir de (paléo)sols développés plus ou moins contemporanément avec la sédimentation; b) le produit du remaniement de sédiments plus anciens et/ou de paléosols à smectites Al-Fe ; c) la néoformation de smectite Al-Fe ou Mg ou Fe dans les altérats subaériens recouvrant des appareils volcaniques ; d) l'évolution sous-marine de matériaux volcaniques préalablement soumis à des altérations hydrothermales ou halmyrolitiques, productrices de smectites Al (montmorillonite Wyoming ou bentonites), Mg (saponites) ou Fe (nontronite) ; e) la précipitation *in situ* de smectites dans des bassins évaporitiques lagunaires ou périmarins (smectites Mg ou montmorillonite Cheto, saponites Al et Mg, stevensite Mg) ; f) la préservation de diverses smectites dans des roches épimétamorphiques surtout carbonatées.

Le groupe des smectites (Figure 16) comprend différentes espèces di- et trioctédriques selon le type et l'intensité des substitutions responsables des compositions chimiques quelque peu différentes et, partant, des espèces (montmorillonites, beidellites, nontronite, stevensite, saponites et hectorite (Figure 17). Parmi ces espèces smectitiques figure la bentonite, une montmorillonite néoformée qui constitue la matière première de la bentonite commerciale dont les utilisations multiples seront passées en revue.

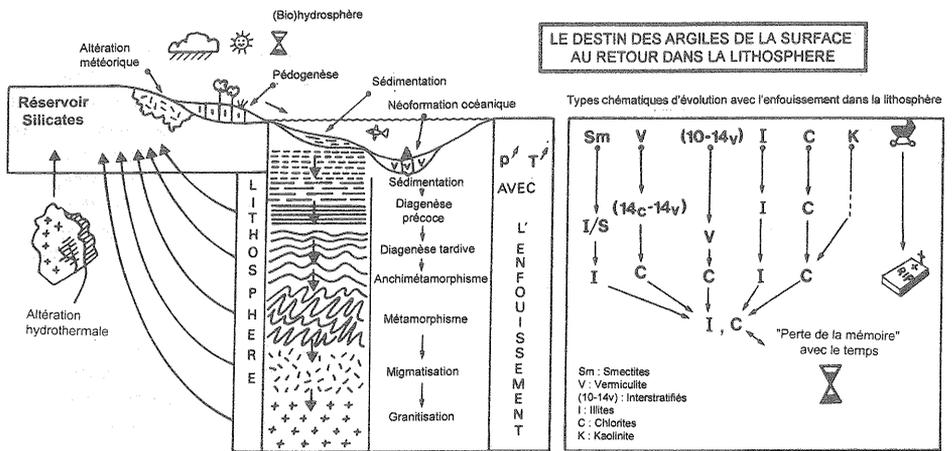
## XII. LES ARGILES, AGENT DU TRANSPORT DES MATIERES ORGANIQUES EN MILIEUX SEDIMENTAIRES MARINS

Une abondante littérature traite aussi de l'interface minéraux argileux-matières organiques au cours de leur transport et de leur sédimentation mutuels notamment en milieu marin. La grande capacité d'adsorption de certains minéraux argileux (smectites) résulte de leur grande surface spécifique (Mayer, 1994) ; cette surface spécifique influence grandement la distribution et la composition de la matière organique (*i.e.* Keil *et al.*, 1994). En particulier, la liaison entre les acides aminés et le substrat inorganique fourni par les minéraux argileux micrométriques plus ou moins désordonnés et présentant une grande surface spécifique joue un important rôle dans la production et le budget marin de l'azote (Heinrichs & Farrington, 1987 ; Buridge & Martens, 1988). Par exemple, les expériences d'adsorption-désorption indiquent que la kaolinite et la montmorillonite présentent une

grande affinité vis-à-vis des acides aminés (Hedges & Hare, 1987 ; Wang & Lee, 1993 ; Boski *et al.*, 1998). Dans les sédiments récents, une fraction des acides aminés, engendrés par la dégradation, peut être soumise à une rapide minéralisation grâce à l'activité des bactéries porteuses d'enzymes (Mayer *et al.*, 1995).

### XIII. LE DESTIN DES MINEAUX ARGILEUX DANS L'ENFOUISSEMENT ET LA DIAGENESE

Les minéraux argileux nés à la Surface et ayant gagné les réceptacles sédimentaires vont y subir, par subsidence et au cours de l'enfouissement dans les profondeurs de l'écorce terrestre, des transformations diagénétiques plus ou moins intenses (Figure 18). Ces transformations sont activées par l'élévation de la température et de la pression lithostatique tandis que les minéraux se simplifient au contact de fluides qui circulent et favorisent les échanges et les migrations ioniques en système pratiquement fermé. Se déroulent alors en profondeur : des recristallisations et purifications des structures (cas des illites transformées par agrandement en muscovite) ; des dissolutions suivies de précipitations (smectite passant à des interstratifiés illite-smectite réguliers) ; des dissolutions induisant la formation d'un minéral argileux différent (passage de la kaolinite à de l'illite ou à de la chlorite) ; une chloritisation en retour de la vermiculite ; une néosynthèse d'illite en chevelu ; la disparition des interstratifiés. La littérature rapporte nombre de ces évolutions qui conduisent, à terme, au mélange banal et ubiquiste à illite et chlorite, deux minéraux caractéristiques de roches argileuses ayant subi la diagénèse d'enfouissement.



**Figure 18.** Le destin de quelques minéraux argileux, depuis leur formation sur les continents (par altérations physique et (bio)physico-chimique et par météorisation), ensuite dans la sédimentation, lors de la subsidence, de l'enfouissement et de la diagenèse, jusqu'au seuil du domaine métamorphique. On soulignera (*cf.* les flèches) les sources d'alimentation en silicates des altérations à la Surface, aux dépens de différents types de roches. Au sein de la lithosphère, des massifs granitiques peuvent aussi être livrés à l'argilisation productrice, en particulier, du kaolin.

L'histoire diagénétique des minéraux argileux est étroitement associée à celle de la matière organique dans les séries sédimentaires soumises aux explorations et à l'exploitation des hydrocarbures. Il existe une abondante littérature relative à ce domaine de recherches: les

minéraux argileux jouent, en effet, un rôle majeur dans la genèse, la migration, l'accumulation, la conservation et l'exploitation des hydrocarbures. Par exemple, lors de la genèse, de la mise en place et du piégeage des hydrocarbures, une smectite favorise par sa présence et son abondance : a) l'adsorption des composés organiques ; b) la libération de l'eau véhiculant les composés organiques; c) la dégradation de ces derniers tout en augmentant la perméabilité du sédiment-hôte et celle des réservoirs ; d) enfin, la catalyse naturelle des composés organiques. L'occurrence d'interstratifiés réguliers illite-smectite de type (I-Sm) survient souvent juste après la genèse et la migration des huiles, en soulignant ainsi l'interaction entre matières organiques et inorganiques.

Au cours de la diagenèse tardive, les smectites sont soumises à des transformations : agradation directe d'une smectite de transformation (SmT) en illite-smectite (I/Sm) sur le chemin d'une illitisation complète, ou son passage en solution pour permettre ensuite la néoformation, mais déphasée, de ces mêmes interstratifiés réguliers. De l'illite au faciès particulier en «cheveux» peut se néoformer dans les pores des sédiments. Au cours de la diagenèse, la montmorillonite volcanogène (SmN) issue de la transformation halmyrolytique des cendres acides, peut s'aggrader en I/Sm dont le taux de gonflement devient de plus en plus faible en profondeur suite à la fermeture des espaces interfoliaire. Le produit de cette transformation est alors une bentonite potassique ou K-bentonite. Cette phase diagénétique est abondamment représentée, par exemple, dans les minces bancs argileux intercalés dans les calcaires tournaisiens et viséens de Belgique (Anceau, 1992). De plus il faut signaler qu'au sein de cette «matrice» bentonitisée, les quelques paillettes de biotite volcanique peuvent subir aussi des transformations singulières en une chlorite Al, la sudoïte (Anceau, 1996).

A côté des transformations développées en profondeur et au seuil du métamorphisme (ce dernier constituant une «zone-de-mort» pour les argiles), il existe d'autres conditions qui favorisent l'argilogenèse, par exemple, l'hydrothermalisme visitant un massif granitique. La **figure 18** souligne l'importance des réservoirs silicatés (roches magmatiques, métamorphiques et sédimentaires) alimentant des diverses altérations à la Surface.

#### XIV. LE KALEIDOCOPE DES MINÉRAUX ARGILEUX

Les environnements de formation, de résidence ou de remaniement des minéraux argileux sont sous l'étroite dépendance des processus géochimiques responsables de l'éventail minéralogique. Cependant, le «mariage» entre processus et minéralogie n'est pas systématique ; il existe, en effet, des «contrats de mariage» bien établis et bien particularisés (indiqués par les points noirs dans le **figure 19**), mais aussi des antagonismes n'autorisant aucune «mariage». Le bilan, établi dans la **figure 19** à partir d'une revue de la littérature, rend compte de la diversification et les combinaisons entre processus géochimiques producteurs et environnements accumulateurs d'argiles à la fois à la Surface et dans la Profondeur.

#### XV. LE CYCLE GEOLOGIQUE DES ARGILES

A l'instar de l'existence et des caractéristiques du cycle géologique (un des thèmes abordés obligatoirement dans tout cours de base en géologie), les minéraux argileux s'inscrivent également dans un cycle propre plus ou moins superposé sur le cycle géologique général des roches (**Figure 20**). Différentes étapes y sont matérialisées et relayées dans le temps et dans l'espace. Le cycle des argiles débute avec les altérations (A) développées à la Surface, dans les manteaux d'altération et dans les sols; l'érosion ultérieure par l'eau décape plus ou moins profondément ces matériaux ameublis; l'eau filtre et transporte les particules argileuses jusqu'aux bassins de sédimentation (lacs, berges et lits des fleuves, deltas, lagunes, mers épicontinentales de faible profondeur, bassins océaniques: c'est l'étape de la sédimentation (S). L'accumulation dans les bassins marins et océaniques se poursuivant, les couches sédimentaires s'entassent, sont enfouies par subsidence et tendent progressivement à se lapidifier en profondeur, en subissant les effets de la diagenèse; la tectonique (plissement

des roches) active davantage la déshydratation des particules argileuses; les structures tendent à se purifier, à rajeunir, à s'agradar, éventuellement à se néoformer tandis que la taille des particules s'accroît en parallèle.

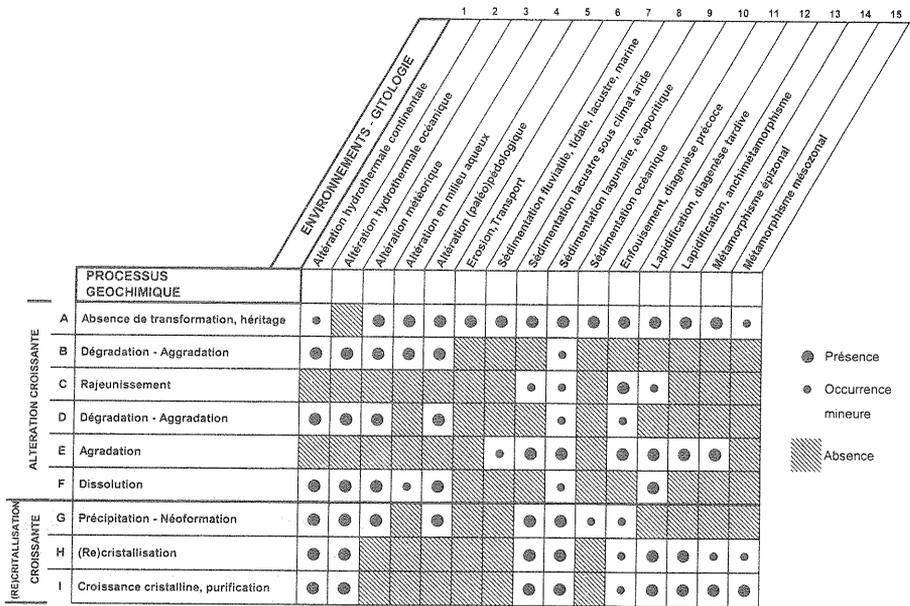
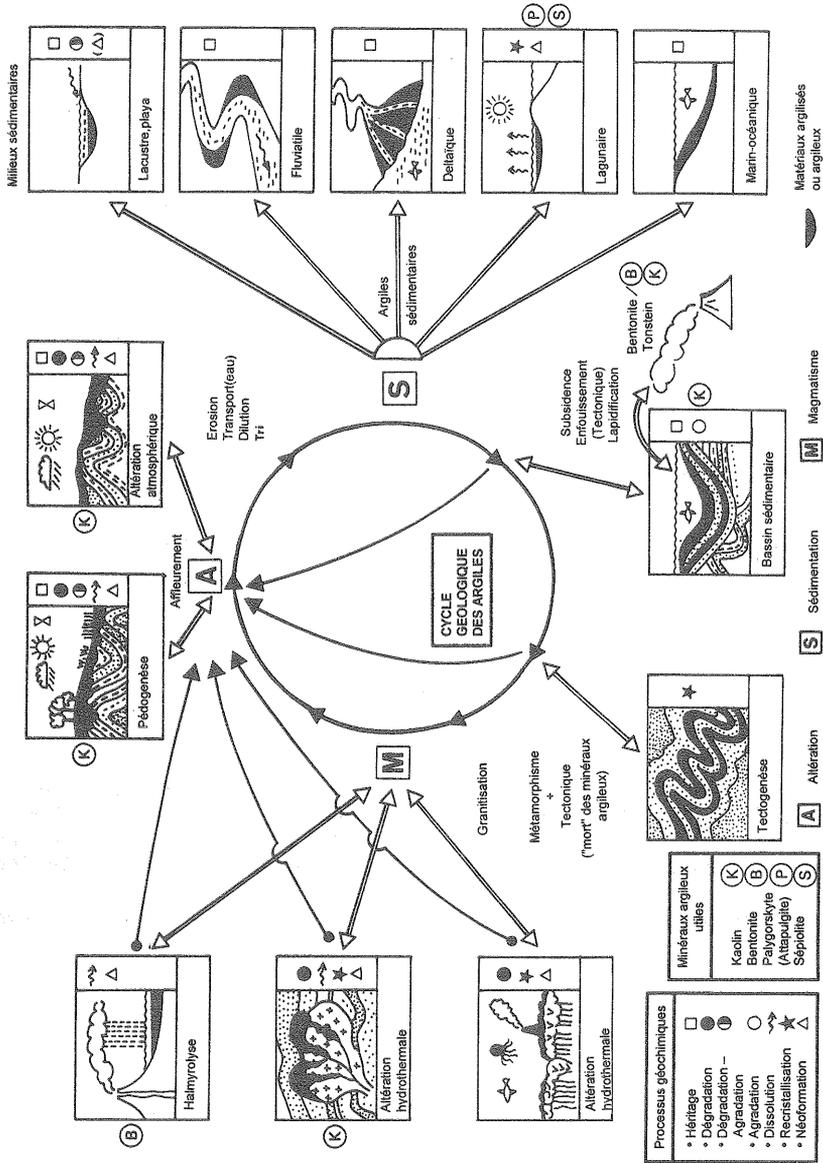


Figure 19. Le kaléidoscope génétique des minéraux argileux, indiquant les relations entre les processus géochimiques producteurs et les milieux de formation et d'accueil (modifié d'après Thorez, 1989b)

Sur le plancher océanique, au droit ou à proximité des dorsales, des néoformations argileuses s'amorcent par hydrothermalisme associé à des systèmes fissuraux traversant les basaltes ou en relation directe avec les fumeurs noirs. Mais l'hydrothermalisme peut également exister en contexte continental, à des profondeurs kilométriques, par exemple à l'occasion de la circulation ascendante de fluides hydrothermaux dans des massifs granitiques qui se kaolinisent. Ces massifs kaolinisés affleurent à la Surface par soulèvement tectonique et érosion, cette dernière débarrassent la couverture de terrains sédimentaires et métamorphiques. Enfin, toujours dans le cadre de l'altération superficielle et par action de l'eau (cf. halmyrolyse), des cendres volcaniques, accumulées dans des lacs ou en milieu marin de faible profondeur, sont transformées en argile (bentonite).

Lors de l'enfouissement, les argiles sédimentaires et les minéraux argileux qu'elles contiennent arrivent au seuil du métamorphisme. A l'exception d'un métamorphisme léger (cf. anchimétamorphisme), le métamorphisme *sensu stricto* est comparable à un «cimetière» pour les minéraux argileux inéluctablement voués à la simplification minérale imposant un assemblage banal à illite et chlorite, en perdant à cause de cette «métamorphose», tous les minéraux argileux issus des altérations superficielles mais devenus instables en raison des températures et pressions croissantes avec la profondeur et suite aux effets de la tectonique

**GÉOLOGIE DES ARGILES ET LES MINÉRAUX ARGILEUX A INTERETS APPLIQUES**



**Figure 20. Le Cycle géologique des argiles, avec indications des lieux de genèse et d'accumulation d'argiles à vocation économique (kaolin, bentonite, polygorskite et sépiolite) (modifié d'après Thorez, 2000).**

(plissements) (Dunoyer de Ségonzac, 1960; Dunoyer de Ségonzac *et al.*, 1970; Kubler, 1964 & 1968; Millot, 1967). Le cycle géologique des argiles peut se poursuivre au-delà du métamorphisme en livrant les roches métamorphiques (micaschiste, phyllade) à la fusion dont le produit, le magma, engendre en retour les granites. Le cycle est ainsi bouclé. Mais il peut aussi être syncoché ou raccourci avec, par exemple, avec la mise à l'affleurement mais séparément de roches sédimentaires, métamorphiques ou magmatiques directement soumises alors à l'altération à la Surface. La **figure 20** indique, en particulier, les sites dévolus aux «minerais» argileux économiques ou à vocation industrielle : kaolin, bentonite, palygorskite et sépiolite précédemment illustrés dans les **figures 13 à 15**.

## XVI. LES UTILISATIONS INDUSTRIELLES DE QUELQUES ARGILES

On se limitera ici à présenter brièvement, l'intérêt économique des bentonite, kaolin, palygorskite et sépiolite: a) dans la fabrication de nombreux produits de la vie courante; b) l'importance de la smectite dans une variété de sol (vertisols); c) l'utilisation des argiles gonflantes (smectitiques) dans l'édification de barrières argileuses des centres techniques d'enfouissement. Un exposé plus détaillé à propos des utilisations offertes par ces quatre «minerais» argileux sort des limites de la présente publication. Les principales utilisations des argiles sont résumées dans les **Tableaux 1 à 3** et dans la **figure 21**. Parmi ces argiles, la bentonite offre incontestablement le plus de propriétés valorisées, raison pour laquelle on en détaillera davantage ses caractéristiques. Divers ouvrages de synthèses et de nombreuses publications sont consacrées aux aspects appliqués de ces «minerais» argileux auxquels Ivon *et al.* (2002) donnent le nom de minéraux techniques naturels. Divers ouvrages de synthèse et de nombreuses publications sont consacrés aux caractéristiques et minéralogiques et géologiques, notamment en ce qui concerne l'occurrence de minéraux argileux gonflants (*i.e.* Dayal *et al.*, 1981; Dimanche *et al.*, 1974; Galan, 1987 & 1996; Gillot, 1987; Grim & Guven, 1978; Yvon *et al.*, 1989; Jepson, 1984; Keegan (Ed.), 2000; Murray, 1999 & 2000; Odon, 1984). Une revue de ces différentes publications permet de dresser un tableau synthétique des usages recherchés pour ces quatre minéraux argileux aux vocations économiques et industrielles remarquables et parfois bien particulières.

### XVI.A. La bentonite

Au point de vue génétique, la bentonite (nom du minéral et du produit commercial) résulte de l'argilisation (par aqualyse ou halmyrolyse) de cendres volcaniques acides accumulées dans des plans d'eau (lacs, marécages, bassins sédimentaires marins) (**Figure 13**). Le produit de cette argilisation est en général une montmorillonite Al, de type Wyoming (**Figures 13 & 21**). Les minéraux accessoires sont le quartz, le feldspath (résiduel), la cristobalite et l'opale A, ainsi que quelques paillettes de biotite, de la calcite voire du gypse, tous minéraux «gênants» que le traitement industriel fait disparaître lors de la finalisation du produit. La bentonite présente des propriétés remarquables: des charges électriques négatives superficielles élevées; une morphologie foliaire; une grande surface spécifique chimiquement très active; une capacité d'échange cationique (CEC) la plus élevée parmi les minéraux argileux. Dans ses gisements originels, la bentonite est sodique, mais en raison du contact de la bentonite Na avec des eaux de surface percolant à travers le gisement et chargées en carbonate, l'échange du Na par le Ca est pratiquement immédiat en donnant une bentonite Ca. La manipulation industrielle restitue le caractère sodique des interfoliaires (Grim & Guven, 1978).

Au point de vue économique, la bentonite comprend cinq catégories: les deux premières concernent le matériau naturellement sodique, calco-sodique ou calcique exploité en carrières (**Figure 21**); les trois dernières catégories nécessitent un traitement en usine en vue d'obtenir une bentonite Na (par réaction de la bentonite Ca avec du carbonate de soude), ainsi que des bentonites activées et des bentonites organophiles.

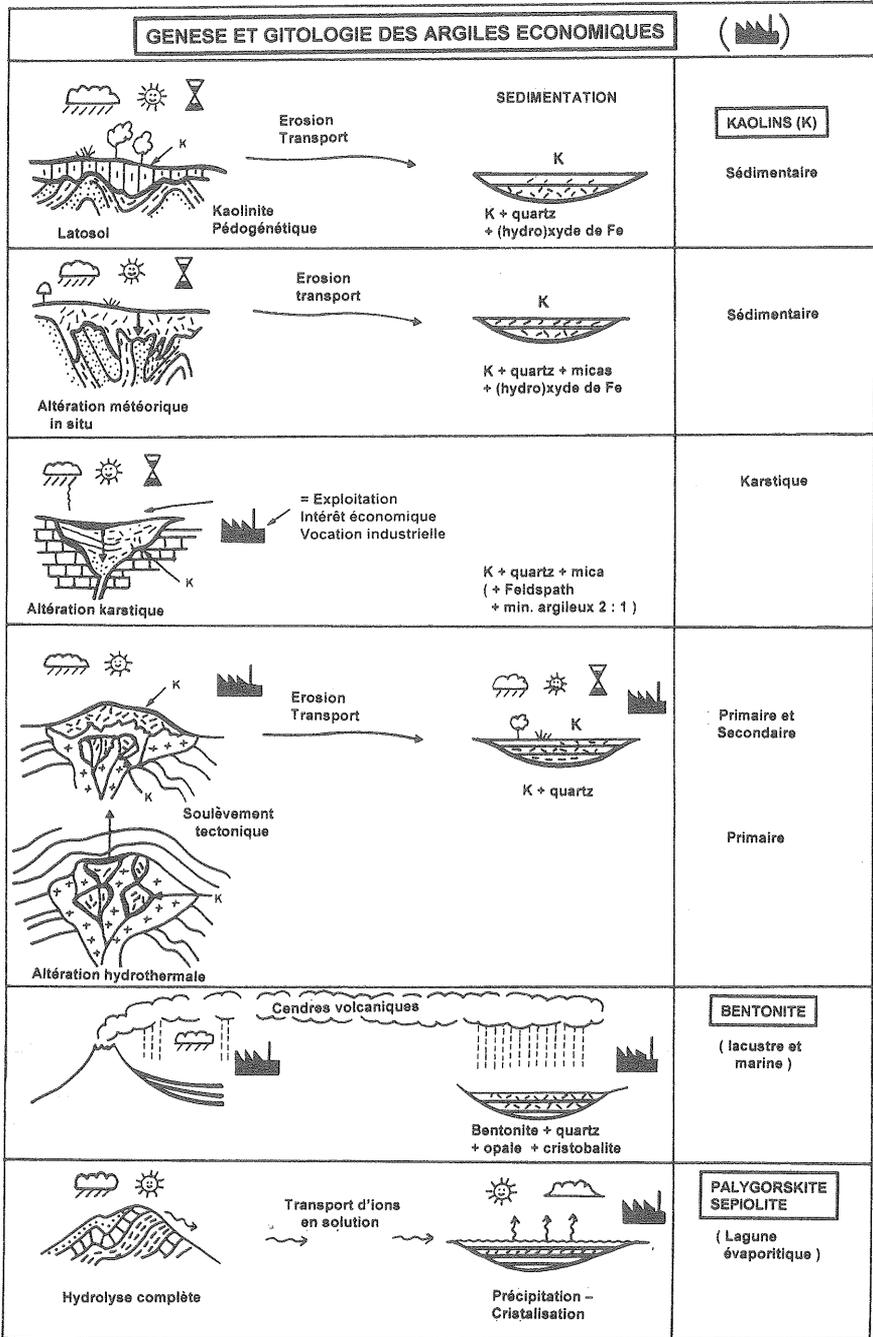


Figure 21. Conditions génétiques favorables, et gîtologie des argiles à vocation économique (kaolin, bentonite, sépiolite et palygorskite)

Au point de vue rhéologique, la bentonite sodique est, en effet, très aisément échangeable et peut alors absorber de plus grands volumes d'eau ou divers liquides polaires; elle est caractérisée par un pouvoir de gonflement nettement supérieur par rapport à la bentonite Ca laquelle ne forme pas une suspension homogène dans l'eau. D'autre part, la forme sodique est caractérisée par une grande thixotropie ainsi que par des propriétés de cisaillement remarquables.

Au point de vue structural, les feuillets de la bentonite «tiennent» entre eux d'une manière assez lâche grâce aux cations interfoliaires hydratés : il en résulte une capacité d'échange élevée recherchée pour certaines utilisations. Au point de vue morphologique, la taille des cristallites de la smectite Na est inférieure au micron tandis que sa morphologie favorise l'agrégation naturelle, même en suspension dans l'eau. La taille des cristallites et la surface spécifique apparaissent moins importantes dans les utilisations industrielles que la taille et la surface des agrégats. En raison de leur plus petite taille, les particules de bentonite Na offrent une plus grande capacité d'échange cationique ainsi qu'une viscosité plus élevée, quand le matériau est simplement humidifié ou mis en suspension dans l'eau ; en outre, la pression de gonflement d'une bentonite Na est nettement supérieure à celle de son équivalent calcique, en facilitant la rupture des agrégats emboîtés. L'hydratation et le gonflement sont recherchés dans nombre d'applications. Bien que ces deux propriétés soient indépendantes du type de cation échangeable, le taux d'hydratation dépend de la nature, de la taille, de la charge des cations échangeables ainsi que de l'importance et de la localisation des charges dans les couches tétraédriques et octaédriques. On a constaté que l'hydratation des surfaces interfoliaires se réalisait par paliers au fur et à mesure que le taux d'humidité croissait. Selon le cation interfoliaire absorbé et aux taux d'humidité les plus élevés, de une à quatre couches de molécules d'eau peuvent s'insérer dans les espaces interfoliaires. Ces deux propriétés jouent un rôle important en ce qui concerne les limites de liquidité. Avec une bentonite Na, il n'existe pas de paliers d'hydratation et l'eau peut être adsorbée au-delà de la limite de liquidité. L'échange cationique Ca par Na permet aussi une déstructuration des cristallites et un accès plus direct aux espaces interfoliaires.

L'activation de la bentonite vise à lui conférer la plus forte hydratation possible et donc un maximum de gonflement et une meilleure résistance aux tensions et aux effets thermiques. Comme les cristallites Na sont de très petite taille, elles demeurent plus facilement en suspension dans l'eau. Si l'on ajoute encore de l'eau, le liquide devient plus résistant à l'écoulement et plus visqueux aussi; une fois la force ou la limite de cisaillement dépassée, il se forme alors un gel. La thixotropie est due aux charges négatives des surfaces des particules et aux charges positives en leurs bordures, ce qui entraîne une structure en jeu de cartes des particules («card house»). Rappelons qu'un système thixotropique implique le passage d'une suspension à un état visqueux par simple agitation (un peu à l'image des sables mouvants). Thixotropie et viscosité sont deux propriétés essentielles des boues de forage composées de bentonite.

La déshydratation et la réhydratation concernent respectivement la libération et le piégeage d'eau dans les espaces interfoliaires. Quand une bentonite est chauffée, deux formes d'eau sont libérées : celle adsorbée par et déplacée hors des espaces interfoliaires par un simple chauffage compris entre 100 et 200°C; et l'autre forme d'eau, cristalline et liée aux OH, quitte la structure entre 500 et 750°C. Le processus de ré-hydratation reste encore mal connu. Cependant, des bentonites dont l'eau d'adsorption a été évacuée présentent toujours une tendance à se réhydrater partiellement même après chauffage à des températures supérieures à 750°C; cette réhydratation est provoquée par les modifications structurales intervenues lors de l'élimination des OH, une propriété notamment mise à profit dans la fabrication de sables de moulage destinés à l'industrie sidérurgique.

La bentonite est abondamment utilisée en raison de ses propriétés d'absorption et comme support des réactions catalytiques en chimie et dans l'industrie pétrolière (Tableau 1). La taille micrométrique, la grande surface spécifique et l'activité chimique importante des deux couches d'oxygène formant la partie basale négative de sa structure de minéral 2:1

conditionnent l'adsorption et la catalyse d'une grande diversité de composés organiques. Le grand pouvoir absorbant de la bentonite sert de piège vis-à-vis de nombreux contaminants organiques et inorganiques, notamment à l'occasion de la purification de l'eau industrielle et de divers produits liquides ainsi que dans la fabrication de boissons (*i.e.* la clarification du vin, des jus et des sirops). Une petite quantité de bentonite ajoutée à ces liquides permet d'en extraire tous les contaminants par simple absorption, en provoquant la floculation du mélange et en facilitant l'extraction des contaminants. La bentonite est le constituant essentiel des boues de forages auxquelles on ajoute des polymères afin d'en maintenir la viscosité même à grande profondeur. Une application plus récente de la bentonite concerne la fabrication d'écrans imperméables dans les anciens puits de forage, afin d'y prévenir toute contamination des nappes aquifères : la bentonite préparée sous la forme de petites boulettes est placée dans les puits où elles se réhydratent et gonflent rapidement au contact de l'eau.

**Industrie minérale:** raffinage, décoloration, purification des huiles, des graisses, cires et paraffine; catalyse (cracking); épaississement des graisses; fabrication de peintures et vernis; stabilisation anti-sédimentaire; fixation et fabrication des cires.

**Industrie alimentaire:** raffinage; décoloration, purification et stabilisation des huiles et cires, des graisses animales et végétales; clarification des vins et des jus; stabilisation de la bière; purification de la saccharine des jus et sirops.

**Industrie chimique:** catalyse; fabrication d'insecticides et de fongicides; matériau de remplissage; purification de l'eau; déshydratation et dessiccation de matériaux humides; adsorption de matières et des éléments radioactifs; fabrication de détergents (régénération des fluides organiques); polissage (additif pour les produits de nettoyage); fabrication du savon et du dentifrice; fabrication de pilules, crèmes et cosmétiques.

**Industrie du papier:** développement de pigments et fabrication de colorants; adsorption des impuretés dans l'eau utilisée.

**Industrie céramique:** plastification et accélération de la résistance des céramiques.

**Construction:** utilisation, comme diaphragme, dans les murs et parois des habitations et des tunnels; barrière anti-acoustique; agent anti-friction pour tuyaux enfouis; additif dans les ciments et mortiers.

**Centres d'enfouissement technique:** barrières d'étanchéité placées à la base et sur les parois.

**Exploitation et industrie des hydrocarbures:** production du soufre (raffinage, décoloration); extraction du bitume; boues de forage; refoulement des eaux salines dans les puits; imprégnation des murs des puits de forage; exploitation des tars (par émulsion et thixotropie des émulsions eau-tars), récupération de l'asphalte.

**Métallurgie et fonderies:** pellitisation des minerais; ingrédient pour les sables de fonderie.

**Conservation forestière:** fabrication de poudre pour extincteurs.

**Conservation de l'eau:** agglomération des huiles à la surface de l'eau.

**Agriculture et horticulture:** amélioration des sols et du compost; engraissement des terres agricoles.

**Élevage:** utilisation de la nourriture destinée au bétail.

**Divers:** fabrication de litières pour chats; boues (pélothérapie)

**Tableau 1.** Utilisations de la bentonite

La pelltisation est un autre important débouché pour la bentonite : fabrication de la nourriture pour bétail (grâce à un ajout de 2% de bentonite sous la forme de liant et de réducteur de friction) ; agglomération des poussières de minerais ainsi que de tous produits de très faible granulométrie. Dans les travaux du génie civil, la bentonite est recherchée en raison de ses propriétés de viscosité, de thixotropie, de plasticité, d'imperméabilité, de capacité de gonflement élevée ainsi que de la grande dispersion des cristallites. Elle est utilisée pour combler les fissures et vides dans le substrat rocheux, pour bloquer la circulation de l'eau et d'autres liquides chimiques ou résiduels dans les graviers, sables et sols plus ou moins perméables ; comme support non mécanique ; pour le maintien en place des parois des excavations et des tunnels ; comme lubrifiant des caissons et piliers ; comme agent de plasticité du mortier en lui conférant de plus grandes flexibilité et imperméabilité ; pour assurer l'étanchéité des murs, plafonds et planchers dans les habitations ; comme lubrifiant des câbles et tuyaux ; dans la construction de murs anti-acoustiques ; pour confectionner des semelles imperméables (centres d'enfouissement techniques , CET).

En raison de son pouvoir adsorbant remarquable, la bentonite est abondamment utilisée dans la fabrication des litières destinées aux animaux domestiques; pour absorber huiles et graisses; comme agent de transport de produits chimiques dangereux (pesticides et insecticides); ou comme agent dessiccant (après calcination de la bentonite).

Bien d'autres usages sont encore réservés à la bentonite : adhésif dans la fabrication des latex et des asphaltes ; agent stabilisateur des émulsions de liquides destinés à la fertilisation ; stabilisateur des graisses et des lubrifiants ; épaississeur de peintures à l'huile et à l'eau ; catalyseur lors de la fabrication de certains acides faibles ; fabrication du savon et du dentifrice ; préparation de médicaments, de produits pharmaceutiques et de cosmétiques ; fabrication de céramiques et d'encres ; comme agent anti-coagulant ; pour l'emballage de graines destinées aux plantations (en raison du pouvoir absorbant des mycotoxines) ; dans le conditionnement de certains sols (la bentonite ou d'autres smectites y améliorant et maintenant le taux d'humidité) ; comme barrière et fixateur des isotopes du Sr et du Cs dans les déchets de l'industrie nucléaire ; fabrication de diverses argiles organiques («organoclays») grâce au remplacement du Na par des molécules organiques (alcyamines); fabrication de la smectite à piliers («pillared clays») utilisée dans certaines catalyses ; comme agent d'absorption ; fabrication de nannocomposites plastiques (*cf.* mélanges de bentonite et de polymères plastiques dans les feuilles destinées à l'emballage et à l'empaquetage); enfin utilisation accrue en pélothérapie.

## XVI.B. Le kaolin

Le nom de kaolin désigne un matériau terreux blanc(hi) à grisâtre, caractérisé par la présence, en phase pratiquement monominérale, de la kaolinite. La kaolinite est cependant un minéral caractéristique d'autres matériaux comme les «fireclays», les «flintclays», les «ballclays» ainsi que dans certaines argiles calcinées (argiles réfractaires). Au point de vue géologique et géologique, il existe des kaolins primaires (la kaolinite est néoformée sur place) et des kaolins secondaires (ou sédimentaires) (Figures 14 & 21). Un mode de formation habituel du kaolin primaire est celui de l'altération hydrothermale développée dans les profondeurs de l'écorce terrestre et y affectant, par exemple, un massif granitique fissuré et fracturé (Figures 14, 20 & 21) ; des fluides plus ou moins chauds et ascendants kaolinisent plus ou moins complètement le granite selon un mode fractal (Figure 8). La circulation convective des fluides est due à la conversion de l'U en radon, ce qui provoque une augmentation notable de leur température. Au contact des fluides, les feldspaths mais aussi les micas sont dégradés, passent par une phase amorphe à laquelle succède la la kaolinite néoformée, minéral le plus stable dans l'environnement devenu de plus en plus lessivé à l'instar de certains types de sols (latosols). La kaolinite représente le terme minéral de l'altération hydrothermale. Un exemple classique de gisement hydrothermal est celui du

kaolin de St Austell (Cornouailles anglaises). Cependant, la kaolinisation du granite peut être hétérogène dans l'espace puisque le processus est lié à la géométrie et à la densité des fractures, fissures et éventuellement des failles. En sorte qu'il peut subsister des zones non ou incomplètement kaolinisées, entrelardées de zones complètement kaolinisées dans lesquelles seul le quartz subsiste. Un massif kaolinisé à quelques Km de profondeur dans l'écorce terrestre peut être ultérieurement mis à l'affleurement par la tectonique et/ou par l'érosion, en autorisant ainsi l'exploitation aérienne.

Une fois exposé à la surface et y encore soumis à l'altération météorique (pluviosité et température élevées), la kaolinisation peut reprendre son cours mais de manière descendante cette fois. Cependant le processus de la kaolinisation *in situ* peut être définitivement bloqué en passant le relais à l'érosion par l'eau: le manteau kaolinique est progressivement décapé en profondeur tandis que les minéraux, la kaolinite et quartz prédominants, mais aussi le feldspath et les micas résiduels, sont entraînés vers les dépressions proches ou plus lointaines pour y constituer les dépôts de kaolin sédimentaire. Si les conditions (paléo)climatiques sont favorables, la kaolinisation reprend son cours grâce à l'eau de pluie qui percole depuis la surface, à travers un sédiment relativement grossier, peu compacté et poreux. Cette prolongation de l'altération peut parfaire encore la qualité du matériau kaolinique (*i.e.* les gisements de kaolin en Géorgie, USA).

Cependant, la kaolinisation peut être engendrée dans trois autres sites géologiques (Figure 21). En premier lieu, par altération météorique *in situ* et sous couvert végétal et pédologique, affectant de très grandes surfaces constituées de roches sédimentaires silicoclastiques, métamorphiques ou magmatiques. La kaolinisation y est activée grâce aux conditions (paléo)climatiques; elle se développe également depuis la surface vers la profondeur en suivant préférentiellement les plans de stratification des roches le long desquels circulent lentement les solutions éventuellement enrichies en matière organique. Ce mode de kaolinisation reste très hétérogène car il dépend de la nature lithologique (seules les couches argileuses ou à contenu en mica et chlorite sont préférentiellement attaquées). La kaolinisation s'enracine irrégulièrement aussi (*cf.* front d'altération géochimique, FAG, figure 10). Si le manteau kaolinique subit ensuite une érosion et une pénéplanation, il ne subsiste alors plus que les racines de la kaolinisation. On y en trouve de bons exemples avec les gisements de «kaolin» ardennais (sites de Transinne, Libin, Malvoisin, Haut-Fays et dans la région de Coö) : le kaolin consiste en un matériau ameubli, quartzique et relativement micacé, avec un contenu en kaolinite excessivement variable d'une couche à l'autre, à travers des zones différemment altérées (Alexandre & Thorez, 1995; Claude, 1968; Dupuis *et al.*, 1995; Thorez & Bourguignon, 1971; Thorez & Pissart, 1985).

Un second mode de kaolinisation, également rencontré en Belgique, concerne l'altération en sites karstiques, résultat de la percolation des eaux de pluies à travers un sédiment argilo-sableux originellement arkosique (riche en feldspaths) (Thorez & Bourguignon, 1984). Dans l'Entre-Sambre et Meuse et en Condroz (Belgique méridionale), le sédiment argilo-sableux fut piégé dans des cavités karstiques perforant un substrat carbonaté (calcaires tournaisien et viséen) après sa mise en place à l'occasion des transgressions tertiaires venues du nord de la Belgique et ayant atteint les premiers contreforts septentrionaux de l'Ardenne, directement au Sud de la Meuse (Gullinck, 1966).

Enfin, le dernier mode de kaolinisation, impérial dans le temps et l'espace, correspond aux couvertures de latosols («latérites») sous les tropiques (Millot, 1964; Pedro, 1984 & 1997). Ces sols appauvris et rubéfiés sont composés d'un squelette corpusculaire de grains de quartz cimentés par des (hydr)oxydes de Fe et contenant de la kaolinite en proportion variable. La kaolinite intervient ainsi dans la composition des vastes entablements et encroûtements ferrugineux dispersés de par le monde, préférentiellement dans les régions subissant actuellement ou ayant subi des climats chauds et humides ou à saisons contrastées (Figure 11); les substrats silicatés y subissent une chromatographie ionique (Tardy, 1969), en laissant sur place un assemblage minéral des plus simplifiés (Alexandre & Thorez, 1995).

Si l'occurrence de kaolin(ite) est donc familière dans de nombreux amphithéâtres des altérations, en de nombreux sites géologiques et pédogéniques, il n'en demeure pas moins que les gisements réellement exploitables et à vocation économique et industrielle restent très restreints de par le monde. En effet, outre les conditions génétiques (kaolins primaires et secondaires) et le volume disponible à long terme du kaolin, ce sont la dimension et la morphologie (faciès) des cristallites constitutives ainsi que la cristallinité et la pureté de la kaolinite qui déterminent la vocation économique, notamment dans l'industrie papetière. Un «bon» à excellent kaolin doit être constitué de plaquettes pseudo-hexagonales assemblées en éventails ou en vermicules (accordéons). En papeterie, le kaolin est utilisé à la fois comme charge et couchage ; un kaolin grossier présente des propriétés physiques et optiques différentes par rapport à un kaolin de très fine granulométrie et aux cristallites bien définies et dispersées. D'autres propriétés caractérisent la vocation industrielle de la kaolinite, notamment l'homogénéité granulaire, une très faible capacité d'échange cationique et une petite surface spécifique, une capacité d'absorption nulle (responsable de la charge foliaire minimale et de la faible surface spécifique) et une viscosité faible à pratiquement nulle.

<p><b>Kaolin</b>          Industrie papetière (charge et couchage du papier; agent diluant pour peintures et encre; ingrédient essentiel dans les céramiques; liant du caoutchoic et des plastics; catalyse (cracking) ; charge des verres et ciments; fabrication de produits pharmaceutiques; pellitisation et charge des pesticides; ajout dans les adhésifs; émaillage des porcelaines; fabrication de crayons et de filtres moléculaires; pellitisation (nourriture animale)</p> <p><b>Halloysite</b>          Porcelaine de haute qualité; support de la dépollution.</p> <p><b>Ballclays</b>          Composant des céramiques réfractaires; fabrication de briques, de tuiles et de pièces de vaisselle; scellement des décharges</p>
---

**Tableau 2.** Utilisations du kaolin, de l'halloysite et des Ballclays

Les principales applications du kaolin sont indiquées dans le **tableau 2**. L'utilisation dominante concerne donc la fabrication du papier, en particulier son couchage. Différentes exigences sont exigées : la bonne dispersion et la très bonne distribution homogène des tailles des cristallites bien cristallisées, la viscosité, la blancheur, le brillant, l'éclat, la qualité satinée, l'adhésion et la solidité des films de kaolin, la réceptivité vis-à-vis des encres utilisées. Le kaolin intervient dans d'autres fabrications, notamment de céramiques (articles sanitaires blancs, isolants électriques, réfractaires) quand il ne répond pas aux exigences requises par l'industrie papetière. Depuis quelques années à la suite de l'interdiction de l'utilisation des amiantes, du kaolin à faible contenu en Fe et Ti, mais enrichi en silice et alumine, entre dans la production de fibres de verre. La kaolinite calcinée à des températures comprises entre 650°C et 1400°C rentre dans la fabrication du papier et de peintures; est utilisée comme charge dans les plastics et constitue un bon isolant thermique. Dans l'industrie du caoutchouc et des plastics, les cristallites sont recouvertes en surface par des produits non ioniques permettant la permutation des propriétés hydrophiles en hydrophobes ou organophiles. À côté de la kaolinite, d'autres minéraux argileux apparentés chimiquement et structurellement comme l'halloysite, à faciès tubulaire ou à glomérules, ainsi que les ballclays sont utilisés mais pour des fabrications moins diversifiées.

## XVI.C. La palygorskite et la sépiolite

Comme signalé antérieurement, ces deux minéraux ne répondent pas strictement à la définition des minéraux argileux en raison de leur morphologie à aiguilles. Cependant, ils sont hydratés comme le sont les minéraux argileux traditionnels, et absorbent l'eau grâce à leur structure à «tunnels» comme le font les smectites à faciès foliaires. Ils sont tous deux des minéraux magnésiens néoformés dans les systèmes lagunaires continentaux ou péri-marins (Figure 15).

La sépiolite, silicate-Mg hydraté,  $(Si_{12}Mg_8O_{30})(OH)_4(OH_2)4.8H_2O$ , est constituée par de très fines aiguilles, d'1mm de long et de 0,01mm de diamètre; elle est surtout caractérisée par l'existence de vides (tunnels) développés parallèlement à l'allongement des aiguilles. Cette caractéristique confère à la sépiolite sa microporosité, sa grande surface spécifique, ses qualités de sorption, ses propriétés colloïdales et sa capacité à former des gels. Ces propriétés rhéologiques et le faciès à aiguilles en font un agent inerte mais d'épaississement, thixotropique et de suspension. Placées dans l'eau, les aiguilles s'agglomèrent en un réseau intriqué. La viscosité du mélange sépiolite-eau peut être modifiée en faisant varier la teneur en eau ou par simple agitation. Les applications sont très diversifiées (Tableau 3) : peintures, adhésifs, cosmétiques, mastics, encres, suspensions de fertilisants, boues de forage, litières pour chats, adsorbant, transporteur de pesticides, décolorant, transporteur de nourriture pour bétail; produit d'enrobage de vitamines et d'antibiotiques; réhabilitation de zones et sols pollués; solidificateur et stabilisateur de boues industrielles; conditionnement de pesticides et de produits agrochimiques; catalyseur dans le cracking (industrie pétrolière), support catalytique pour piéger le V et Ni; même comme additif dans la fabrication des tarmacs de terrains de tennis!

**Construction:** adsorption de l'humidité

**Produits de nettoyage:** adsorption industrielle (sous forme de granules); nettoyage des façades.

**Transpoty:** conditionnement des pesticides et de produits chimiques

**Agriculture:** conditionnement des sols; blanchiment des terres; adsorption des pesticides et de produits chimiques agricoles; fixation des fertilisants; transport de semences pré-germées et de pesticides.

**Industries diverses:** solidification et stabilisation de boues industrielles et de sols contaminés; nettoyage de solvants; fabrication de peintures; charge du papier; agent anti-coagulant et d'adsorption; fabrication d'adhésifs; bouchage de joints; charge et liant du caoutchouc; fabrication de litières pour chats et de filtres pour cigarettes (adsorption des nitriles, de l'acétone et des hydrocarbures); matériau anti-lessivant pour terrains de golf.

**Industrie chimique:** support de la catalyse (Co, Ni, Fe, Zn, Cu, Mo, W, Al et Mg, lors des réactions catalytiques); hydrogénation, désulfuration, dénitrogénéation, démétalement; production de butane et d'autres hydrocarbures; support et capteur de NO, SO<sub>2</sub> et de composés organiques volatiles; piégeage des V et Ni lors de la catalyse des hydrocarbures; décoloration des fluides (huiles, kérosène); dessiccation, décoloration; adsorption de toxines et de bactéries; agent de thixotropie; stabilisation des eaux usées; épaississement des laits et masques dans la fabrication de cosmétiques

Tableau 3. Utilisations de la sépiolite

La palygorskite (attapulgite) est caractérisée par des propriétés comparables à celles de la sépiolite. Sa composition chimique, variable en fonction des substitutions, peut être formulée comme suit:  $(Si_{7,88}Al_{0,12})(Al_{1,92}Mg_{1,64}Fe_{0,28})O_{21}Ca_{0,06}K_{0,08}$  (Paquet et Ruellan, 1997). En raison de sa structure poreuse et son importante surface spécifique, la palygorskite

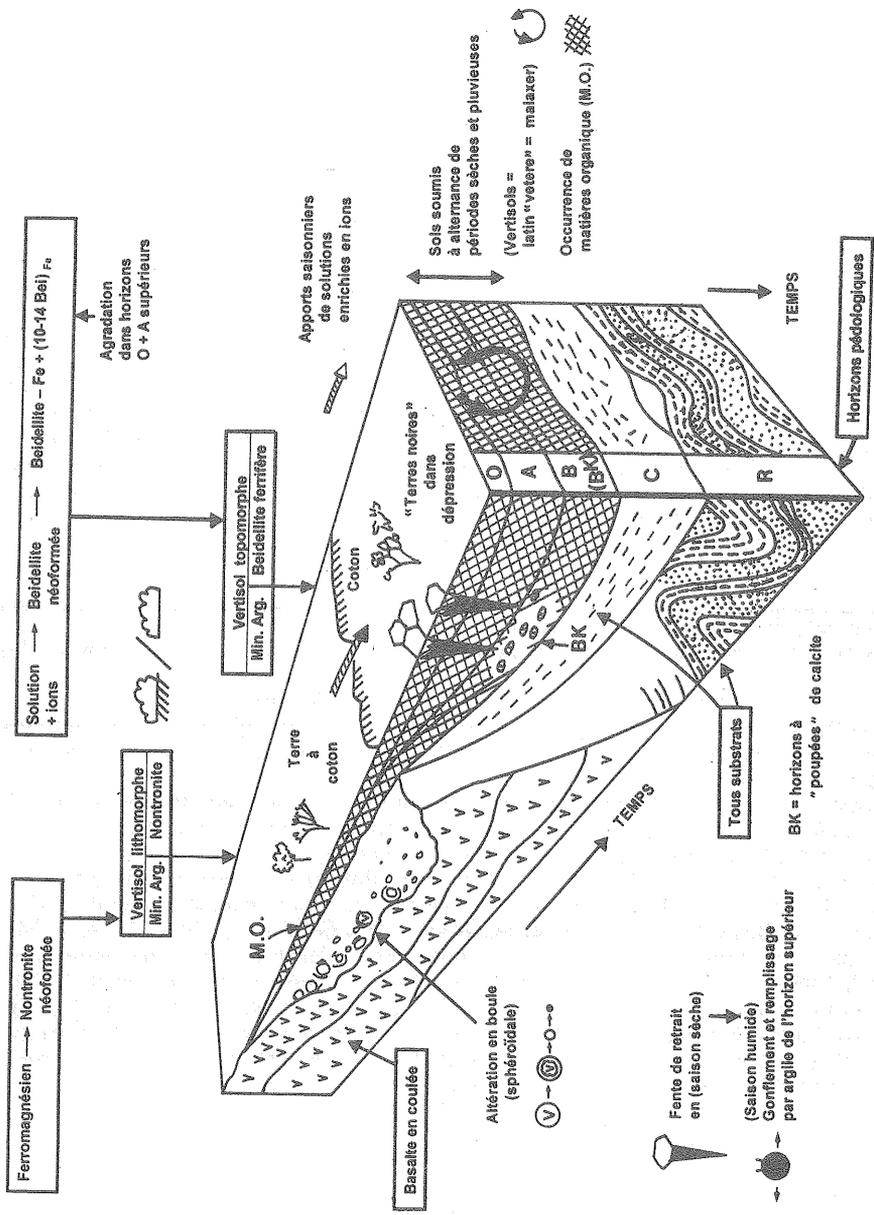


Figure 22. Caractéristiques des vertisols lithomorphes et topomorphes.

possède aussi d'excellentes propriétés sorptives ; la substitution d'Al par Fe et Mg crée des charges négatives dont la présence facilite l'adsorption de molécules polaires ou d'ions positifs dans la fabrication de la nourriture animale et de litières, de peinture, de décolorants, de divers produits pharmaceutiques, de boues de forage, et pour transporter des pesticides. Les applications s'étendent également à l'industrie pétrolière et pétrochimique.

#### XVI.D. Les argiles réfractaires

Elles concernent essentiellement des argiles kaoliniques (kaolin, «flint clays», «ball clays» et «fireclays») à haute teneur en alumine (45%) qui, soumises à différentes températures et calcinées, se transforment en spinel, pseudomullite, mullite et cristoballite. Le kaolin peut être associé à la bauxite, ce qui permet d'augmenter encore la teneur en alumine (45 à 70%) après calcination. Les argiles réfractaires trouvent diverses applications parmi lesquelles on peut citer la fabrication de briques spéciales et de monolithes destinés aux fours à haute température dans l'industrie sidérurgique.

#### XVII. LES ARGILES DE SOLS AGRICOLES

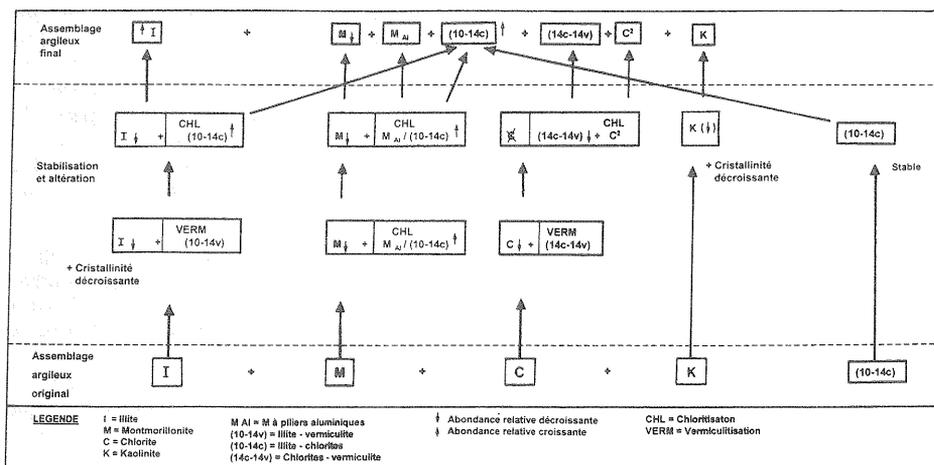
Les recherches minéralogiques consacrées aux minéraux argileux dans le cadre de l'agriculture ont donné lieu, depuis la fin des années '50, à de très nombreuses publications puisque la présence de certains minéraux argileux conditionne la potentialité agricole des sols, qu'il s'agisse de potentialité naturelle ou améliorée par l'ajout d'engrais. Outre la composition minéralogique, la granulométrie et les caractéristiques pédochimiques ainsi que la capacité d'échange cationique sont importantes pour définir cette potentialité et, partant, pour orienter le choix des plantations en vue des meilleurs rendements agricoles.

On se contera ici d'évoquer l'importance des minéraux argileux dans un type de sol dont l'homme ne pourrait se passer car il supporte, seul, la culture du coton. Il s'agit des vertisols (du Latin *vertere* = mélanger) dénommés encore terres noires ou tars, ou plus simplement «terres à coton» (Figure 22). Deux types de vertisols existent. D'une part, des vertisols lithomorphes (dépendants de la lithologie) développés sur des basaltes altérés ; il s'y néoforme une smectite ferrifère, nontronite ou beidellite ferrifère. D'autre part, des vertisols topomorphes (dépendants de la topographie) localisés dans des dépressions plus ou moins marécageuses auxquelles aboutissent des solutions chargées en ions nécessaires à la néoformation de beidellite ferrifère (Goemaere *et al.*, 1993; Paquet *et al.*, 1967; Tardy *et al.*, 1970; Trauth *et al.*, 1967)).

Outre la composition smectitique nécessaire, la culture du coton exige un climat caractérisé par des alternances de courtes périodes de pluies et de longues saisons sèches. Durant la saison sèche, le sol smectitique se déshydrate et se garnit de grandes fissures verticales dites fissures de retrait ou de dessiccation. Durant la saison des pluies, les fissures se referment tandis que les smectites se réhydratent complètement et font (re)gonfler le sol en le malaxant profondément; ce malaxage détruit les horizons pédologiques et mêle argiles et matière organique, en conférant aux vertisols leur couleur gris foncé à noir caractéristique. Les alternances de périodes de sécheresse et d'humidité, nécessaires à la culture du coton, peuvent induire une forme d'agradation de la smectite dans la partie superficielle des vertisols : la smectite s'y illitise partiellement en passant par le stade d'interstratifiés irréguliers illite-beidellite ou d'illite-nontronite (Goemaere, *et al.*, 1993).

## XVIII. LES ARGILES UTILISEES COMME BARRIERES D'ETANCHEITE DANS LES C.E.T.

De plus en plus l'édification de barrières imperméables dans les décharges (CET) sont édifiées à l'aide d'argiles plus ou moins compactées, de préférence à composante minérale argileuse gonflante prédominante (smectites). L'écran étanche, éventuellement constitué par des alternances de couches d'argile et de géotextile, doit jouer le rôle d'arrêt ou de piège vis-à-vis de certains produits organiques et des éléments libérés dans les décharges par la dégradation des matériaux organiques. Ce problème a fait l'objet de nombreuses études associant la minéralogie et la granulométrie des matériaux argileux et impliquant une série de tests pratiqués couramment en géomécanique (Parker & Rae, 1998 ; Marcoen *et al.*, 2001). Plusieurs paramètres liés à la composition minérale et à d'autres propriétés géomécaniques sont exigées: réactions à l'interface argile-solutions; homogénéité structurale et granulométrique et propriétés de sorption sélective des argiles vis-à-vis des polluants; influence du pH des solutions; processus de floculation, de peptisation, de précipitation et de solubilisation des métaux en traces et potentialité à «accrocher» ces derniers sur les particules argileuses et les colloïdes; prévision des changements minéralogiques et des caractéristiques à moyen et à long termes (Parker & Rae, 1998). En Wallonie, les directives imposées par la Section du Sous-sol ont débouché sur un mode opératoire strict qui permet de définir les conditions minéralogiques et géomécaniques optimales permettant de valoriser tout gisement d'argile sédimentaire en vue d'être utilisé pour édifier des barrières étanches dans les dépôts et les décharges ; par ailleurs, un mode opératoire particulier a été développé, qui implique l'analyse minéralogique de toute la phase argileuse et non plus seulement de la fraction argileuse micrométrique (Marcoen *et al.*, 2001).



**Figure 23.** Evolution schématique des minéraux argileux contenus dans les sédiments tertiaires de karts (sites de Soignies et de Tourni), au contact de lixivats prélevés dans des décharges domestiques (modifié d'après Schmitz *et al.*, 2002 & 2003).

Des analyses minéralogiques et géotechniques sont actuellement menées en parallèle à l'ULg dans le cadre d'un programme multidisciplinaire : des argiles tertiaires accumulées dans d'anciens lapiez (karsts) à Soignies et Tournai et dans un gisement sédimentaire à Kruibekke sont soumises à des percolations avec des lixiviats de produits organiques ; les comportements minéralogiques (analyses DRX de la phase argilo-phyllosilicatée globale) et les caractéristiques géomécaniques (limites d'Atterberg, de plasticité et de liquidité; mesure de la perméabilité et du pH; composition en cations des sédiments et fluides; tests oedométriques) sont établis en mélangeant les matériaux argileux naturels et composites avec des produits organiques eux-mêmes complexes, extraits dans quelques décharges actuelles, le tout étant soumis à des températures jusqu'à 65°C, afin de mimer autant que possible ce qui se passe(ra)it dans les décharges (Schmitz, 2001 ; Schmitz *et al.*, 2003 et *sous presse*).

Au plan de la minéralogie des argiles, les matériaux tertiaires sélectionnés sont caractérisés par des assemblages argileux originaux relativement complexes. L'impact des lixiviats sur ces assemblages, pisté par la DRX, oriente certaines tendances (Figure 23); par exemple : la dégradation partielle des illites, la chloritisation secondaire d'une fraction de la smectite (dont la composition originelle correspond à une bentonite volcanogène), la vermiculitisation partielle de la chlorite. Il est à souligner que c'est apparemment la première fois que l'on développe ce type de recherches interdisciplinaires, en utilisant des argiles naturelles à composition minérale complexe mises en contact avec des lixiviats également complexes, en lieu et place de bentonite pure mise en contact avec divers produits organiques utilisés séparément.

## CONCLUSION

L'objectif de la présente contribution a été de brosser pour un lecteur non spécialisé le panorama kaléidoscopique des argiles et des minéraux argileux tant au point de vue fondamental qu'appliqué; ce sont deux volets rarement confrontés en même temps dans une seule synthèse tant sont cloisonnés les types de recherches et particularisées les techniques utilisées. L'Argilogenèse constitue ainsi un vaste domaine de recherches intéressant de très nombreuses disciplines plus ou moins liées aux sciences de la Terre. Les argiles font partie du paysage géologique de la Terre et s'y sont renouvelées et diversifiées dans l'espace et dans le temps à travers le cycle géologique, et ce depuis les premiers âges de la Terre. En dehors de la recherche fondamentale (*cf.* Géologie des argiles), il est apparu intéressant aussi d'indiquer les «retombées» appliquées avec la production de produits finis à base d'argiles et/ou de minéraux argileux particuliers, produits dont nous ne pourrions nous passer dans la vie courante (*cf.* Géologie appliquée). La synthèse présentée laisse cependant dans l'ombre bien d'autres aspects et détails qu'il ne fut pas possible d'aborder. Toutefois, le lecteur intéressé pourra toujours en être informé en se référant à la bibliographie.

## REMERCIEMENTS

L'auteur remercie vivement Melles J.Mossoux et D.Dosquet, du Département de Géologie de l'Université de Liège, pour l'aide apportée à la réalisation des différentes illustrations. Sa gratitude s'adresse également à son Collègue, Prof.A.M.Fransolet, Président de la Société Royale des Sciences de Liège, pour l'invitation à publier cette contribution destinée à un plus large public et francophone que les habituels spécialistes.

## BIBLIOGRAPHIE

- ALEXANDRE, J. & THOREZ, J., 1995 - Au Secondaire et au Tertiaire, l'Ardenne tropicale. L'altération des roches et les climats anciens. In : A. Demoulin (Ed.) *l'Ardenne-Essai de géographie physique*. Publication en hommage au Prof. A. Pissart, 53-67.
- ANCEAU, A., 1992 - Sudoïte in some Visean (Lower Carboniferous) K-bentonites from Belgium. *Clay Min.*, **27**, 283-292.
- ANCEAU, A., 1996 - Sudoïte, Al-rich Li-Mg-bearing chlorite, clinochlore and kaolinite as alteration products of biotite in some Visean K-bentonites from Belgium. *Eur. J. Miner.*, **8**, 493-505.
- BAUDET, G. & MORIO, M., 1974 - Méthodes de valorisation des kaolins. *Rev. Ind. Min.*, **3**, 163-185.
- BAYLEY, S.W., 1980 - Structures of layer silicates. In : G.W. Brindley & G. Brown (Eds) *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*. *Min. Soc.*, London, **5**, 1-123.
- BESSON, G., 1990 - Les poudres : techniques expérimentales et interprétation des diagrammes. In : A. Decareau (Ed.) *Matériaux argileux. Structure, propriétés et applications*. *Soc. fr. Min. Cristal.*, Paris, 211-227.
- BOCQUIER, G., 1971 - Genèse et évolution de deux toposéquences de sols tropicaux du Tchad. *Interprétation biogéodynamique*. *Mém. ORSTOM*, 1973, **62**, 350p.
- BOSKI, T., PESSOA, J., PEDRO, P., THOREZ, J., DIA, J.M.A. & HALL, I.R., 1998 - Factors governing abundance of hydrolyzable amino acids in the sediments from the N.W. European Continental Margin (47-50°N). *Progr. Oceanography*, **42**, 145-164.
- BRINDLEY, G.W., 1981 - Structures and chemical compositions of clay minerals. In : F.J. Longstaffe (Ed.) *Short Course in Clays and the Resource Geologist.. Min. Ass. Can.*, Calgary, 1-21.
- BRINDLEY, G.W., 1981 - X-Ray identification (with ancillary techniques) of clay minerals. In : F.J. Longstaffe (Ed.) *Short Course in Clays and the Resource Geologist.. Min. Ass. Can.*, Calgary, 22-38.
- BRINDLEY, G.W. & BROWN, G. (Eds), 1980 - *Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-Ray Identification*. *Min. Soc.*, London, **5**, 475p.
- BROWN, G., BOURGUIGNON, P. & THOREZ, J., 1974 - A lithium-bearing regular mixed layer aluminous montmorillonite-dioctahedral chlorite in Huy, Belgium. *Clay Min. Bull.*, **10**, 135-144.
- BURDGE, D.J. & MARTENS, C.S., 1988 - Biochemical cycling in an organic-rich coastal marine basin : 10. The role of amino acids in sedimentary carbon and nitrogen cycling. *Geochem. Cosmochem. Acta*, **52**, 1571-1584.
- CAILLERE, S., HENIN, S. & RAUTEREAU, M., 1982 - *Minéralogie des argiles, II, classification et nomenclature*. Masson, Paris, 189p.
- CAIRNS-SMITH, A.G., 1990 - *L'énigme de la vie - une enquête scientifique*. Ed. Odille Jacob, Paris, 204p.
- CALLEN, R.A., 1984 - Clays of the palygorskite-sepiolite group : Depositional environment, age and distribution. In : A. Singer & E. Galan (Eds) *Palygorskite-Sepiolite Occurrences*. Elsevier, 1-38.

- CARA, S., CARCANGIU, G., PADALINO, G., PALOMBA, M. & TAMANINI, M., 2000 - The bentonites in pelotherapy: chemical, mineralogical and technological properties of materials from Sardinia deposits (Italy). *Appl. Clay Sc.*, **16**, 117-124.
- CARA, S., CARCANGIU, G., PADALINO, G., PALOMBA, M. & TAMANINI, M., 2000 - The bentonites in pelotherapy: thermal properties of clay pastes from Sardinia (Italy). *Appl. Clay Sc.*, **16**, 125-132.
- CHAMLEY, H., 1989 - *Clay Sedimentology*. Springer, Berlin, 623p.
- CHAMLEY, H., 1997 - Clay Mineral Sedimentation in the Ocean. *In* : H.Paquet & N.Clauer (Eds) *Soils and Sediments - Mineralogy and Geochemistry*. Springer, Berlin, 269-302.
- DAYAL, R. & WILKE, R.J., 1981 - Role of clay minerals as backfill in radioactive waste disposals. H.van Olphen & F.Veniale (Eds) *Intern. Clay Conf.*, 1981, Elsevier, Amsterdam, 771-787.
- DIMANCHE, F., RASSEL, A., TARTE, P. & THOREZ, J., 1974 - The kaolins : mineralogy, deposits, uses. *Min. Sci. Eng.* (South Africa), **6** (4), 184-205.
- DUNOYER de SEGONZAC, G., 1969 - *Les minéraux argileux dans la diagenèse- Passage au métamorphisme. Mém. Serv. Carte géol. Als-Lorraine*, Strasbourg, **29**, 320p.
- DUNOYER de SEGONZAC, G., 1970 - The transformation of clay minerals during diagenesis and low-grade metamorphism : A review. *Sedimentology*, **15**, 281-346.
- DUNOYER de SEGONZAC, G., TARDY, Y. & MILLOT, G., 1970 - Evolutions symétriques des micas au cours de l'altération superficielle et de la diagenèse profonde. *Bull. Gr. fr. Arg.*, **XXII**, 51-67.
- DUPUIS, Ch., CHARLET, J.M., DEJONGHE, L. & THOREZ, J., 1995 - Reconnaissance par sondage carotté des paléoaltérations kaolineuses de la Haute-Ardenne. Premiers résultats du sondage de Transinne (194<sup>E</sup>-49). *Ann. Soc. Géol. Belg.*, **119**, 91-109.
- FERRAND, T. & YVON, J., 1991 - Thermal properties of clay pastes for pelotherapy. *Appl. Clay Sc.*, **6**, 21-38.
- FRITZ, B., 1981 - *Etude thermodynamique et modélisation des réactions hydrothermales et diagénétiques. Sc. Géol.*, Strasbourg, Mém. **65**, 197p.
- GALAN, E., 1987 - Industrial applications of sepiolite from Vallacas-Viclvaro, Spain. H.van Olphen & F.A.Mumpton (Eds) *Proceeds. Intern. Clay Conf.*, Denver 1985, *Clay Miner. Soc.*, Bloomington, Indiana, 400-404.
- GALAN, E., 1996 - Properties and applications of palygorskite-sepiolite clays. *Clay Min.*, **31**, 443-445.
- GILLOTT, J.E., 1987 - *Clay in Engineering Geology*. Elsevier, Amsterdam, 468p.
- GOEMAERE, E., TACK, L., BUCUMI, A. & THOREZ, J., 1993 - Les vertisols topomorphes au Burundi : apports des minéraux argileux. *Mus. roy. Afr. Centr., Rapport annuel*, 187-199.
- GRIM, R.E. & GUVEN, N., 1978 - *Bentonites. Geology, Mineralogy, Properties and Uses*. Elsevier, Amsterdam, 256p.
- GULLINCK, M., 1966 - Sur le caractère marin de certains sables des poches karstiques du Condroz. *Bull. Soc. belge Géol.*, **75**, 348-349.
- HARVEY, C.C. & MURRAY, H.H., 1997 - Industrial clays in the 21<sup>st</sup> century : A perspective of exploration, technology and utilization. *Appl. Clay Sci.*, **11**, 285-310.

- HEDGES, J.I. & HARE, P.E., 1987 - Amino acid adsorption by clay minerals in distilled water. *Geochem. Cosmochim. Acta*, **51**, 255-259.
- HENRICHS, S.M. & FARRINGTON, J.W., 1987 - Early diagenesis of amino acids and organic matter in two coastal marine sediments. *Geochem. Cosmochim. Acta*, **51**, 1-15.
- HENRICHS, S.M. & SUGAI, S.F., 1993 - Adsorption of amino acids and glucose by sediments of Resurrection Bay, Alaska, USA : Functional group effects. *Geochem. Cosmochim. Acta*, **57**, 823-835.
- HOFFERT, M., 1980- *Les «Argiles Rouges» des grands fonds dans le Pacifique Centre-Authigenèse, Transport, Diagenèse. Sc. géol.*, Strasbourg, France, **61**, 231p.
- HOLTZAPFELL, T., 1985 - *Les minéraux argileux. Préparation, analyse diffractométrique et détermination. Soc. géol. Nord*, France, **12**, 130p.
- HOUBA, C., REMACLE, J., DUBOIS, D. & THOREZ, J., 1982 - Factors affecting the concentrations of Cd, Zn, Cu and Pb in the sediments of the Vesdre River, Belgium. *Water Research*, Great Britain, **17** (10), 1281-1286.
- HOWER, J., 1981a - X-Ray diffraction identification of mixed-layer clay minerals. In : F.J. Longstaffe (Ed.) *Short Course in Clays and the Resource Geologist, Min.Ass. Can.*, 39-59.
- HOWER, J., 1981b - Shale diagenesis. In : F.J. Longstaffe (Ed.) *Short Course in Clays and the Resource Geologist, Min. Ass. Can.*, 60-80.
- HOWER, J., ESLINGER, E.V., HOWER, M.E. & PERRY, E.A., 1976 - Mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediment : 1. Mineralogical and chemical evidence. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, **87**, 725-737.
- INOUE, A., VELDE, B., MEUNIER, A. & TOUCHARD, G., 1988 - Mechanism of illite formation during smectite-to-illite conversion in a hydrothermal system. *Amer. Min.*, **73**, 1325-1334.
- INOUE, A., BOUCHET, A., VELDE, B. & MEUNIER, A., 1989 - Convenient technique for estimating smectite layer percentage in randomly interstratified illite/smectite minerals. *Clays Clay Miner.*, **37**, 227-234.
- IVON, J., CASES, J.M., VILLIERAS, F., MICHOT, L. & THOMAS, F., 2002 - Les minéraux techniques naturels : connaissance, typologie et propriétés d'usage. *C.R.Géosciences*, Paris, **334**, 717-730.
- JACKSON, M.L., 1963 - Interlayering of expansible layer silicates in soils by chemical weathering. *Proceeds. Clays Clay Miner*, *11<sup>th</sup> Nat. Conf.* (1962), 29-46.
- KEIL, R.G., TSAMAKIS, E., FUH, B., GIDDINGS, C.J. & HEDGES, J.I., 1994 - Mineralogical and textural controls on the organic composition of coastal sediments : Hydrodynamic separation using PLITT-fractionation. *Geochem. Cosmochim. Acta*, **58**, 879-893.
- KELLENDONK, F.J.A., HEINERMAN, J.J.L. & van SANTEN, R.A., 1987 - Clay-activated isomerization reaction. In : P.Laszlo (Ed.) *Preparative Chemistry Using Supported Reagents*. Academic Press, New York, 455-468.
- JEPSON, W.B., 1984 - Kaolins : their properties and uses. In : *Clay Minerals : their Structure, Behaviour and Uses. Phil. Trans. roy. Soc.*, London, **A 311**, 411-432.
- KEEGAN, N.(Ed.), 2000 - *Industrial Clays*. Industrial Minerals Information Ltd, Park House, Park Terrace, Surrey (UK), 104p.
- KOSTER, H.M., 1982 - The crystal structure of 2:1 layer silicates. In : H. van Olphen & F. Veniale(Eds) *Proceeds. Intern. Clay Conf.*, Bologna-Pavia, Elsevier, 41-71.

- KUBLER, B., 1964 - Les argiles, indicateurs de métamorphisme. *Rev. Inst. fr. Pétrole*, **19**, 1093-1112.
- KUBLER, B., 1968 - Evaluation quantitative du métamorphisme par la cristallinité de l'illite. *Bull. Centre Rech. SNPA-Pau*, **1**, 259-278.
- KUBLER, B., 1997 - Concomitant Alteration of Clays Minerals and Organic Matter During Burial Diagenesis. In : H.Paquet. & N.Clauer (Eds) *Soils and Sediments - Mineralogy and Geochemistry*. Springer, Berlin, 327-362.
- KUHNEL, R.A., 1990 - The modern days of clays. *Appl. Clay Sc.*, **5** (2), 135-143.
- KURNOSOV, V.B., KHOLODKOVICH, I.V., KOKORINA, L.PN., KOTOV, N.V. & CHUDAIEV, O.V., 1981 - The origin of clay minerals in the oceanic crust revealed by natural and experimental data. H.van Olphen & F.Veniale (Eds) *Intern. Clay Conf. 1981*, Elsevier, Amsterdam, 547-554.
- LANSON, B. & BOUCHET, A., 1995 - Identification des minéraux argileux par diffraction des rayons X : apport du traitement numérique. *Bull. Centr. Rech. Explor.- Prod. Elf Aquitaine*, **19**, 91-118.
- LANSON, B. & MEUNIER, A., 1995 - La transformation des interstratifiés ordonnés (S=1) illite-smectite en illite dans les séries diagénétiques. Etat des connaissances et perspectives. *Bull. Centr. Rech. Explor.- Prod. Elf Aquitaine*, **19**, 149-165.
- LIPPMAN, F., 1981 - The thermodynamic status of clay minerals. H. van Olphen & F.Veniale (Eds), *Intern. Clay Conf. 1981*, Elsevier, Amsterdam, 475-485.
- LUCAS, J., 1968 - *The Transformation of Clay Minerals During Sedimentation- Study on Triassic Clays. Israël Prog. Sc. Translations*, Jerusalem, 203p.
- MARCOEN, J.M., TESSIER, D. THOREZ, J., MONJOIE, A. & SCHROEDER, Ch., 2001 - Manuel relatif aux matières naturelles pour barrières argileuses ouvragées pour C.E.T. (centres d'enfouissement technique) et réhabilitation de dépôts en Région wallonne. Dir. gén. Ress. natur. Environ., Jambes.
- MILLOT, G., 1964 - *Géologie des argiles*. Masson, Paris, 499p.
- MILLOT, G., 1967 - Les deux grandes voies de l'évolution des silicates à la surface de l'écorce terrestre. *Rev. Questions Scientif.*, **138** (3), 335-357.
- MILLOT, G., 1980 - Les grands aplanissements des socles continenaux dans les pays tropicaux et désertiques. *Mém. hors série, Soc. géol. Fr.*, **10**, 295-305.
- MILLOT, G., 1982 - Weathering sequences. «Climatic» planations. Leveled surfaces and paleosurfaces. *Proc. 7<sup>th</sup> Int. Clay Conf. AIPEA*, Bologne-Pavia. *Dévpts. Sedimentology*, **35**, 585-593.
- MILLOT, G., BOCQUIER, G. & PAQUET, H., 1976 - Géochimie et paysages tropicaux. *La Recherche*, **7** (65), 236-244.
- MOORE, M. & REYNOLDS, R.C., 1989 - *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. Oxford Univ. Press, 332p.
- MURRAY, H.H., 1999 - Applied clay mineralogy today and tomorrow. *Clay Min.*, **34**, 39-49
- MURRAY, H.H., 2000 - Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite : A general overview. *Appl. Clay Sc.*, **17**, 207-221.
- NADEAU, P.H., TAIT, J.M., McHARDY, W.J. & WILSON, M.J., 1984a - Interstratified XRD characteristics of physical mixtures of elementary clay particles. *Clay Min.*, **19**, 67-76.

- NADEAU, P.H., WILSON, M.J., McHARDY, W.J. & TAIT, J.M., 1984b - Interparticle diffraction : A new concept for interstratified clays. *Clay Min.*, **19**, 757-769.
- NADEAU, P.H. & BAIN, D.C., 1986 - Composition of some smectites and diagenetic illitic clays and implications for their origin. *Clays Clay Miner.*, **34**, 455-464.
- ODOM, I.E., 1984 - Smectite clay minerals : properties and uses. In : *Clay Minerals : their Structure, Behaviour and Uses. Phil. Trans. roy. Soc.*, London, A **311**, 391-409.
- PAQUET, H., 1967 - Les montmorillonites des vertisols. Altération alcaline en milieu tropical. *Bull. Serv. Carte Als.-Lorraine*, **20**, 293-306.
- PAQUET, H. & CLAUER, N. (Eds), 1997- *Soils and Sediments - Mineralogy and Geochemistry*. Springer, Berlin, 369p.
- PAQUET, H. & RUELLAN, A., 1997 - Calcareous Epigenetic Replacement («Epi génie») in Soils and Calcrete Formation. In : H.Paquet. & N.Clauder (Eds) *Soils and Sediments - Mineralogy and Geochemistry*. Springer, Berlin, 21-48.
- PARKER, A. & RAE, J.E., 1998 - *Environmental Interactions of Clays. Clays and the Environment*. Springer, Berlin, 271p.
- PEDRO, G., 1976 - Sols argileux et argiles. Eléments généraux en vue d'une introduction à leur étude. *Sc. Sol*, **2**, 69-84.
- PEDRO, G., 1984 - La genèse des argiles pédologiques. Ses implications minéralogiques, physico-chimiques et hydriques. *Bull. Sc. Géol.*, Strasbourg, **37** (4), 333-347.
- PEDRO, G., 1997 - Clay Minerals in Weathered Rock Materials and in Soils. In : H.Paquet, & N.Clauder (Eds) *Soils and Sediments - Mineralogy and Geochemistry*. Springer, Berlin, 1-20.
- POLLASTRO, R.M., 1985 - Mineralogical and morphological evidence for the formation of illite at the expense of illite/smectite. *Clays Clay. Miner.*, **33**, 265-274.
- POTTER, P.E., MAYNARD, J.R. & PRYOR, W.A., 1984 - *Sedimentology of shale-study guide and reference source*. Springer, Berlin, 306p.
- REYNOLDS, R.C., 1980 - Interstratified clay minerals. In : G.W.Brindley & G.Brown (Eds) *Crystal structures of clay minerals and their X-ray Identification. Miner. Soc.*, London, 249-303.
- REYNOLDS, R.C. & HOWER, J., 1970 - The nature of interlayering in mixed-layer illite-montmorillonites. *Clays Clay Min.*, **18**, 25-36.
- SATO, T., WATANABE, T. & OTSUKA, R., 1992 - Effects of layer charge, charge location, and energy change on expansion properties of dioctahedral smectites. *Clays Clay. Miner.*, **40**, 103-113.
- SCHMITZ, R.M., 2000 - *Assessment of the influence of leachates on the mechanical behaviour of clay by analysing changes in geotechnical and mineralogical properties. Thèse DEA (non publiée)*, Fac. Sc. Appl., Univ. de Liège, Belgique.
- SCHMITZ, R.M., DOSQUET, D., ILLING, P., OURTH, A.S., VERBRUGGE, J.C., HILIGSMANN S., SCHROEDER, C., BOLLE, A., CHARLIER, R. & THOREZ, J., 2002 - The suitability of some Belgian Tertiary clays as construction material for landfill seals : interaction with domestic landfill leachates. In : P. Degryse & M. Sintubin (Eds) *Contribution of the Geology of Belgium and Northern Europe, Proceeds. 1<sup>st</sup> Geologica Belgica Intern. Meet.*, Leuven, 261-264.

SCHMITZ, R.M., DOSQUET, D., ILLING, P., OURTH, A.S., VERBRUGGE, J.C., HILIGSMANN, S., SCHROEDER, C., BOLLE, A., THOREZ, J. & CHARLIER, R. 2003 - Modification of geotechnical and mineralogical properties of natural clays upon exposure in genuine domestic landfill leachates (*sous presse*).

SIEFERT, B. & NAIIIDJA, A., 1992 - Stereoselectivity of montmorillonite in the absorption and delamination of some amino acids. *Clay Min.*, **27**, 109-118.

SRODON, J., 1980 - Precise identification of illite/smectite interstratifications by X-ray powder diffraction. *Clays Clay. Miner.*, **28**, 401-411.

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. Alsace-Lorraine, Strasbourg, 31, 199p.*

TARDY, Y., PAQUET, H. & MILLOT, G., 1970 - Trois modes de genèse des montmorillonites dans les altérations et les sols. *Bull. Gr. fr. Arg.*, **XXII**, 69-72.

THOREZ, J., 1976 - *Practical Identification of Clay Minerals*. G.Lelotte (Ed.), Dison, Belgique, 90p.

THOREZ, J., 1983 - Qualitative Clay Mineral Analysis Biased by Sample Treatment. *5<sup>th</sup> Meeting European Clay Group*, Prague, 383-389.

THOREZ, J., 1985 - Argillogenesis and the Hydrolysis Index. *Min. Petrog. Acta*, **29A**, 313-338.

THOREZ, J., 1986 - Physico-chemical Studies of the Structure of the Solid Supports : X-Ray Studies. In : P.Laszlo (Ed.) *Preparative Chemistry Using Supported Reagents*. Academic Press, New-York, 177-189.

THOREZ, J., 1989a - Argilloscopy of weathering and sedimentation. *Bull. Soc. belge Géol.*, **98**, 245-267.

THOREZ, J., 1989b - Between the Crystal and the Solutions. A Graphical Overview of the Passage To, From and Of the Clay Minerals in the Lithosphere during Weathering. In : *Weathering, its Products and Deposits ; I, Processes*. Théophrastus Publ., Athens, Greece, 49-120.

THOREZ, J., 2000 - Cation-saturated swelling physils : An XRD revisitaton. *Proceeds. 1<sup>st</sup> Latin-American Clay Conf.*, Funchal, Madeira. *Invited Lecture*, 71-85.

THOREZ, J. & BOURGUIGNON, P., 1971 - Kaolin survey and characterization in Belgium. *Symp. Kaolin, Intern. Clay Conf.*, Madrid, 32-38.

THOREZ, J. & BOURGUIGNON, P., 1984 - Matériaux de remplissage et minéraux argileux des paléokarsts en Belgique méridionale. *Kölner Geogr. Arb.*, **45**, 47-57.

THOREZ, J. & PISSART, A., 1985 - Les minéraux argileux et leurs associations, marqueurs génétiques des dépôts meubles dans les Hautes Fagnes. *Coll. sc., 50ème anniv. Station Scientifique*, Univ. de Liège. In : *Hautes Fagnes*, **179** (3), 77-79.

THOREZ, J. & KANDA, V., 1987 - Final Report on the Evaluation of the Extraction Method and the Qualitative Identification of Clay Composition of the Selected Sample. A.I.P.E.A. Project on the Standardization of Preparation Techniques (SPT Committee). In : *Procedure di analisi di materiali argillosi. Atti del Workshop*, Centro Ricerche Energi Ambiente, ENEA, S.Teresa, Italy, 181-214.

TRAUTH, N., 1977- *Argiles évaporitiques dans la sédimentation carbonatée continentale et épicontinentale tertiaire (Bassins de Paris, de Mormoiron, et de Salinelles (France), et de Jbel Ghassoul (Maroc)). Mém. Sc. Géol.*, Strasbourg, France, **49**, 195p.

- TRAUTH, N., PAQUET, H., LUCAS, J. & MILLOT, G., 1967 - Les montmorillonites des vertisols lithomorphes sont ferrifères: conséquences géochimiques et sédimentologiques. *C.R.Acad. Sc.*, Paris, **264**, 1577-1579.
- TRESCASES, J.J., 1997 - The Lateritic Nickel-Ore Deposits. In : H.Paquet & N.Clauer, (Eds) *Soils and Sediments - Mineralogy and Geochemistry*. Springer, Berlin, 125-138.
- VELDE, B., 1977 - *Clays and Clay Minerals in Natural and Synthetic Systems*. Elsevier, Amsterdam, 218p.
- VELDE, B., 1985 - *Clay minerals : A physico-chemical explanation of their occurrence. Devpts in Sedimentology*, Elsevier, Amsterdam, **40**, 427p.
- VELDE, B., 1992- *Introductin to clay minerals. Chemistry, origins, uses and environmental significance*. Chapman & Hall, London, 198p.
- VELDE, B.(Ed.), 1995 - *Origin and Mineralogy of Clays - Clays and the Environment*. Springer, Berlin, 334p.
- VELDE, B. & ESPITALI, J., 1989 - Comparison of kerogen maturation and illite/smectite composition in diagenesis. *J. Petroleum Geol.*, **12**, 103-110.
- VENIALE, F. & PALMONARI, C. (Eds), 1973 - *Clay Mineralogy and Ceramic Processes and Products.*, A.I.P.E.A., Gruppo Italiano, Milan, 263p.
- WANG, X. & LEE, C., 1993 - Adsorption and desorption of aliphatic amines, amino acids and acetate by clay minerals and marine sediments. *Marine Chemistry*, **44**, 1-23.
- WATANABE, T., 1988 - The structural model of illite/smectite interstratified mineral and the diagram for their identification. *Clay Sc.*, **7**, 97-114.
- WEAVER, C.E., 1989 - *Clays, Muds, and Shales. Devpts in Sedimentology*, Elsevier, Amsterdam, **44**, 819p.
- WEAVER, C.E. & POLLARD, L.D., 1975 - *The chemistry of clay minerals. Devpts. in Sedimentology*, Elsevier, Amsterdam, **15**, 213p.
- WHITNEY, G. & VELDE, B., 1994 - Changes in particle morphology during illitization : An experimental study. *Clays Clay Miner.*, **41**, 209-218.
- WILSON, M.J., 1987a - Soil smectites and related interstratified minerals : Recent developments. *Proceeds. Intern. Clay Conf.*, Denver, 167-173.
- WILSON, M.J., 1987b - *A handbook of determinative methods in clay mineralogy*. Blackie, London, 308p.

---

Jacques THOREZ, Prof. ord. ém., Département de Géologie, B 18, Université de Liège,  
Sart-Tilman, B-4000 Liège, Belgique