



minéralogie et cristalochimie
des phyllosilicates :
application à l'étude des altérations
hydrothermales
(rapport de stage)

P. Piantone

octobre 1986
86 DAM 019 GMX

- S O M M A I R E -

	<u>Pages</u>
<u>RESUME</u>	1
<u>INTRODUCTION</u>	3
. But du stage	3
. Déroulement du stage	3
<u>PARTIE 1 - PHYLLITES ET MINERAUX ARGILEUX</u>	
1 - <u>ARCHITECTURE ET CLASSIFICATION DES PHYLLITES</u>	7
1.1. Eléments constitutifs	7
1.2. Motifs constitutifs	7
1.3. Dimensions et assemblage des feuillets tétraédriques et octaédriques.....	9
1.4. Classification des phyllosilicates	12
1.5. Polytypes ou polymorphes	12
◇ Cas des phyllites 2:1, les micas vrais.....	12
◇ Cas des phyllites 1:1, le groupe du kaolin-serpentine.....	17
2 - <u>LES MINERAUX DES ARGILES</u>	19
3 - <u>LES MINERAUX ARGILEUX INTERSTRATIFIES</u>	21
3.1. Les bases structurales de l'interstratification.....	21
3.2. Les types courants d'interstratifiés.....	21
3.3. La reconnaissance de l'interstratification.....	23
3.4. Approche théorique des diffractogrammes des interstratifiés	31
4 - <u>CRISTALLOCHIMIE ET DIAGRAMMATIQUE</u>	32
4.1. Introduction	32
4.2. Présentation de quelques diagrammes usuels	32
4.3. Illustrations de l'exploitation de données cristallographiques.....	35
5 - <u>CHIMISME ET CRISTALLOGRAPHIE DES PHYLLOSILICATES EN</u> <u>FONCTION DES VARIATIONS PHYSICOCHEMISTIQUES</u>	42
5.1. Pression et/ou température	42
5.2. Chimisme du milieu	42

6 - <u>QUELQUES DONNEES SUR LES TECHNIQUES D'ETUDE DES PHYLLITES</u>	44
6.1. Introduction	44
6.2. La diffractométrie X	44
6.3. La micro-analyse	46
7 - <u>CONCLUSION</u>	46
 <u>PARTIE 2 - EXEMPLES D'ETUDES PRATIQUES</u>	
2.1. <u>ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE DE QUELQUES PHYLLITES</u>	47
2.1.1. Introduction	47
2.1.2. Cas d'un interstratifié illite-smectite	48
2.1.3. Cas d'un interstratifié de type corrensite (chlorite-smectite)	51
a) détermination du type d'interstratifié	51
b) détermination de l'état de charge de feuille octaédrique	51
2.1.4. Polymorphes	53
a) chlorite	53
b) muscovite	53
2.2. <u>ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE D'UN SCHISTE ARTIFICIELLEMENT ALTERE</u>	57
2.3. <u>CRISTALLOCHIMIE - EXPLOITATION DE DONNEES MICRO-ANALYTIQUES</u>	57
2.3.1. Introduction	57
2.3.2. Exploitation de quelques données micro-analytiques	60
2.3.3. Conclusions	60
<u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</u>	61

- R E S U M E -

Toute approche d'un système hydrothermal nécessite une bonne définition des paragenèses qui sont dans une bonne majorité des cas constituées de phyllites.

Ainsi, avant toute étude sur les phyllites une bonne redéfinition de l'architecture et du vocabulaire des phyllosilicates semblait nécessaire.

- les motifs constitutifs, plans, feuillets, couche, unité structurale ;
- l'état d'occupation des feuillets ;
- les différents types possibles d'association des feuillets permettant d'aboutir aux polymorphes.

Une classification des phyllosilicates en liaison avec les argiles est présentée.

Le problème des minéraux argileux et des minéraux argileux interstratifiés est défini. Son approche au moyen de l'étude par diffractométrie X est développée et illustrée par des diagrammes ayant pour sujet des cas concrets.

L'étude micro-analytique et chemiographique des phyllites est abordée par la présentation de diagrammes binaires, ternaires et illustrés par l'utilisation graphique de quelques données.

Des considérations pour les paramètres physicochimiques gouvernant la stabilité des phyllites sont développées : P, T, Ph, μK ...

Un organigramme simplifié de l'enchaînement possible de l'étude des phases phylliteuses est présenté.

1 - INTRODUCTION

Ce rapport faisant suite à un stage au laboratoire de pétrologie des altérations hydrothermales de l'université de Poitiers sous la direction du professeur MEUNIER, nous en rappellerons ses buts et son déroulement.

. But du stage :

Il avait pour objectif de former un géologue généraliste aux techniques d'études des phyllosilicates.

. Déroulement du stage (cf. tabl. 1)

Sous la direction du professeur MEUNIER et les conseils des chercheurs du Laboratoire de Poitiers j'ai pu aborder toutes les techniques employées pour l'étude des phyllites :

- préparations de lames orientées et désorientées ;
- préparations glycollées ;
- chauffage des préparations à diverses températures ;
- microprélèvements ;
- préparations de suspensions sous ultrasons ;
- diffractométrie X avec compteur classique ;
- diffractométrie X avec compteur linéaire ;
- analyses à la microsonde électronique.

Chaque technique employée m'ont permis de me sensibiliser à leurs limites :

- en diffractométrie X, les quantités minimales requises, l'avantage du compteur linéaire sur un compteur classique... ; etc.
- pour les analyses microsonde l'importance des paramètres physiques, et de temps nécessaire à une analyse fiable des alcalins (Na, K).

A partir des résultats analytiques obtenus ont été étudiés :

- l'indexation de poudres de roches totales ;
- le problème des polytypes ;
- l'état de charge, trioctaédrique ou dioctaédrique, des phyllites ;
- divers types d'interstratifiés ;
- les calculs cristallographiques nécessaires au traitement des analyses faites à la microsonde électronique.

	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	1
. Visite et présentation du laboratoire	_____											
. Etudes diffractométriques sur schistes artificiellement lessivés		_____										
. Présentation d'études sur les minéraux argileux interstratifiés				_____								
. Etudes diffractométriques d'échantillons de minéraux argileux					_____			_____				
. Travaux analytiques, microsonde, sur micaschistes									_____			
. Etude micrographique de deux systèmes hydrothermaux									_____			

Tableau 1 - CHRONOGRAMME RESUMANT LE DEROULEMENT DU STAGE AU LABORATOIRE DE PETROLOGIE
DES ALTERATIONS HYDROTHERMALES DE L'UNIVERSITE DE POITIER

Deux systèmes hydrothermaux en milieu granitique et schisteux, accompagnés d'observations micrographiques, ont été décrits :

- Chassolet (Cézallier) ;
- Echassière.

Sous les conseils du Professeur MEUNIER une bibliographie nécessaire à l'étude des phyllosilicates a été réunie.

Ce rapport a un but triple :

- proposer une synthèse bibliographique permettant de faire le point sur les connaissances acquises sur le chimisme et les structures des phyllosilicates ;
- illustrer, par des exemples pratiques traités en laboratoire, complétés par des données de la littérature, les différents thèmes abordés ;
- présenter quelques exemples d'études cristallographiques et cristallographiques appliquées aux problèmes géologiques.

Il sera présenté en deux parties :

- une partie bibliographique concernant les phyllites mettant plus l'accent sur les minéraux des argiles, rassemblant des données sur la cristallographie, la cristallographie, la diagrammatique, la stabilité des phases et les techniques d'étude ; cette partie est surtout basée sur la compilation de quatre ouvrages majeurs, ceux de BRINDLEY et BROWN, 1980, de BAILEY, 1984 de DEER et al, 1986 et de VELDE, 1985.
- Une partie pratique concernant le dépouillement de cas concrets.

- PARTIE 1 -

PHYLLITES ET MINERAUX ARGILEUX

- PARTIE 1 - PHYLLITES ET MINERAUX ARGILEUX -

1 - ARCHITECTURE ET CLASSIFICATION DES PHYLLITES

1.1. Eléments constitutifs

Les phyllosilicates sont faits d'une trame bidimensionnelle de composition T_2O_5 (T = cation tétraédrique, normalement représenté par Si, Al ou Fe^{3+}), dans laquelle chaque tétraédre est lié avec les tétraédres voisins par les trois sommets basaux formant un feuillet à symétrie pseudo-hexagonale (fig. 1 et 2).

Les sommets apicaux disposés dans une direction normale au feuillet ainsi constitué, participent à la formation d'un feuillet composé d'octaèdres dans lequel chaque octaèdre est lié latéralement avec le voisin par les sommets.

Le plan mitoyen de jonction entre feuillets octaédriques et tétraédriques est constitué par les oxygènes apicaux auxquels viennent s'ajouter des groupes hydroxyls (OH-) qui se situent au centre de chaque hexagone formé par la jonction des tétraédres et dans le même plan à l'altitude Z que ceux-ci. Dans quelques espèces F peut se substituer à OH. Les cations octaédriques sont normalement représentés par Mg, Al, Fe^{2+} et Fe^{3+} , mais d'autres cations de moyenne taille tels que Li, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu et Zn sont présents dans certaines espèces.

Les plus petites unités structurales sont constituées de trois octaèdres. Si les trois octaèdres sont occupés, par exemple par des cations octaédriques en leur centre, alors le feuillet est dit trioctaédrique. Si seulement deux octaèdres sont occupés et le troisième est variant, alors, le feuillet est dit dioctaédrique.

1.2. Motifs constitutifs (Fig. 1 et 2)

L'assemblage des phyllites est formé par l'association de feuillets tétraédriques et octaédriques ; ainsi deux types sont possibles (fig. 1C) :

- liaison d'un feuillet octaédrique et d'un feuillet tétraédrique, motif 1:1 ;
- liaison d'un feuillet octaédrique avec deux feuillets tétraédriques, motif 2:1.

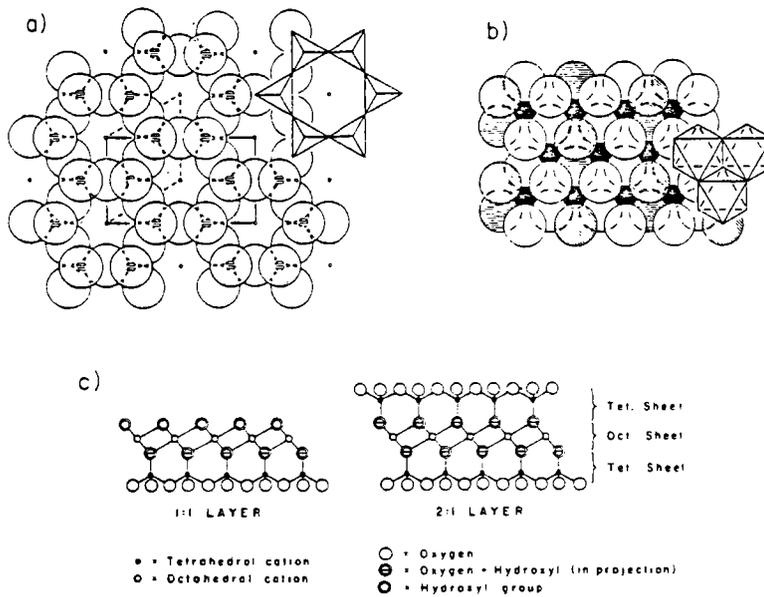


Fig. 1 (a) Plan view of ideally hexagonal tetrahedral sheet. Alternative hexagonal *P*- (dashed) and orthogonal *C*-cells (full lines) are shown connecting lattice points. (b) Octahedral sheet with inner hydroxyl groups of 2:1 layer shown as shaded. (c) Junction of sheets to form 1:1 and 2:1 layers.

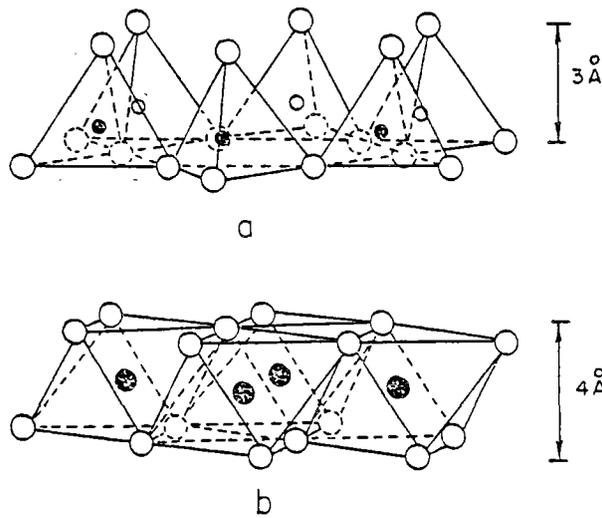


Fig. 2. — Éléments structuraux des phyllites.
 En *a* : Réseau bidimensionnel de tétraèdres d'oxygène, tous les tétraèdres ayant leur base dans un même plan (001) et leur pointe dans une même direction.
 En *b* : Couche octaédrique faite de deux plans (001) d'anions O et (OH), anions placés aux sommets d'un octaèdre régulier au centre duquel est un cation M. Dans la couche, les octaèdres ont leurs faces (111) coplanaires.

Dans les motifs 1:1, le plan supérieur est formé essentiellement par des groupements hydroxyls. Dans les motifs 2:1, le feuillet tétraédrique supérieur doit être renversé pour assurer la liaison (fig. 1C).

Si les motifs 1:1 ou 1:2 ne sont pas électrostatiquement neutres, les excès de charges sont neutralisés par des cations et des molécules diverses comprenant : des cations seuls, des cations hydratés, des associations octaédriques hydroxylées en groupes ou en feuillets.

L'assemblage formé par la couche et l'intercouche constitue une unité structurale ; elle contient une ou plusieurs formules chimiques unitaires.

Il doit être remarqué que les termes, plans, feuillet, couche et unité structurale ont une signification précise et ne sont pas interchangeables.

1.3. Dimensions et assemblage des feuillets tétraédriques et octaédriques

Pour s'assembler entre eux, feuillets tétraédriques et octaédriques devraient avoir des dimensions latérales similaires.

Il est possible de se faire une idée des dimensions latérales des feuillets, soit par comparaison pour les niveaux octaédriques avec des analogues tels que brucite, bayerite et gibbsite, soit par estimation des dimensions pour des liaisons idéales sans contraintes pour les feuillets tétraédriques.

Ainsi la gibbsite ou la bayerite pour les feuillets dioctaédriques, $\text{Al}(\text{OH})_3$ ont un $b \approx 8.6 \text{ \AA}$ et 8.67 \AA respectivement et la brucite pour les feuillets trioctaédriques $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a un $b \approx 9.36 \text{ \AA}$.

Une estimation pour les feuillets tétraédriques en prenant la moyenne de la longueur de la liaison T - O et des angles idéaux pour les tétraèdres $[a = 4 \sqrt{6/3} (T - O) ; b = a \sqrt{3} = (4 \sqrt{2}) (T - O)]$, entraîne pour SiO = $1.618 \pm 0.01 \text{ \AA}$ et une géométrie hexagonale un $a = 5.528 \pm 0.03 \text{ \AA}$ et un $b = 9.15 \pm 0.06 \text{ \AA}$.

Malgré les incertitudes des calculs basés sur des hypothèses idéalisant les cas réels, exemple : variation des angles des tétraèdres, il est évident, par comparaisons des paramètres calculés, que des ajustements à l'intérieur de la trame des feuillets seront nécessaires pour optimiser leur liaison.

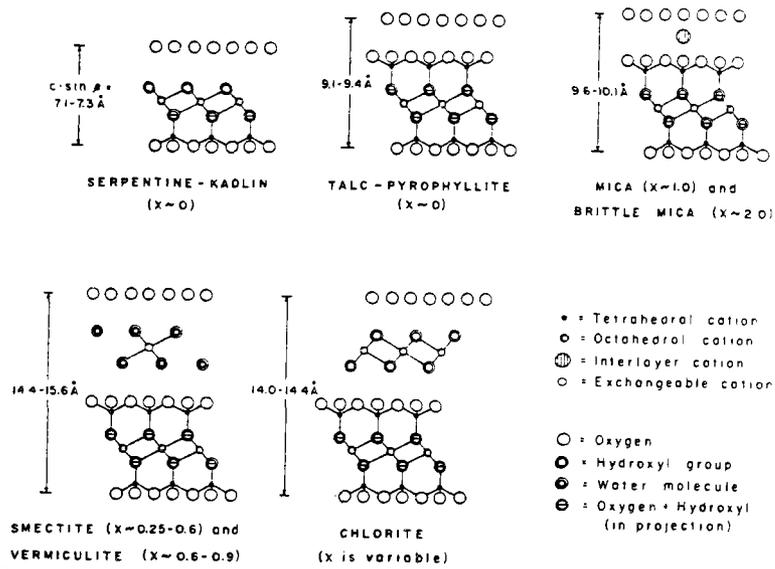


Fig. 3 . [010] view of structures of major clay mineral groups. See Figs. 1.34, 1.35 for sepiolite-palygorskite. Layer charge per formula unit = X.

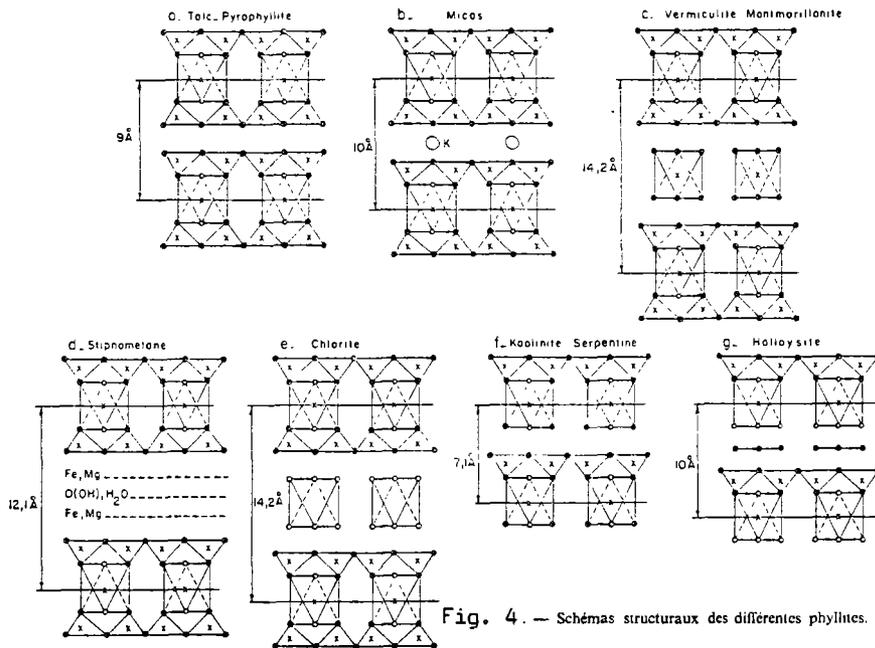


Fig. 4. — Schémas structuraux des différentes phyllites.

Tabl. 2 . Classification of phyllosilicates related to clay minerals

Layer type	Group (x = charge per formula unit)†	Sub-group	Species*
1:1	Serpentine-kaolin (x ~ 0)	Serpentines Kaolins	Chrysotile, antigonite, lizardite, amesite Kaolinite, dickite, nacrite
2:1	Talc-pyrophyllite (x ~ 0) Smectite (x ~ 0.2-0.6) Vermiculite (x ~ 0.6-0.9) Mica (x ~ 1.0) Brittle mica (x ~ 2.0) Chlorite (x variable)	Talcs Pyrophyllites Saponites Montmorillonites Trioctahedral vermiculites Diocahedral vermiculites Trioctahedral micas Diocahedral micas Triocahedral brittle micas Diocahedral brittle micas Triocahedral chlorites Diocahedral chlorites Di,triocahedral chlorites	Talc, willemseite Pyrophyllite Saponite, hectorite, sauconite Montmorillonite, beidellite, nontronite Triocahedral vermiculite Diocahedral vermiculite Phlogopite, biotite, lepidolite Muscovite, paragonite Clintonite, anandite Margarite Clinochlore, chamosite, nimite Donbassite Cookeite, sudoite
2:1 inverted ribbons	Sepiolite-palygorskite (x variable)	Sepiolites Palygorskites	Sepiolite, loughlinite Palygorskite

* Only a few examples are given.

† x refers to an $O_{10}(OH)_2$ formula unit for smectite, vermiculite, mica and brittle mica.

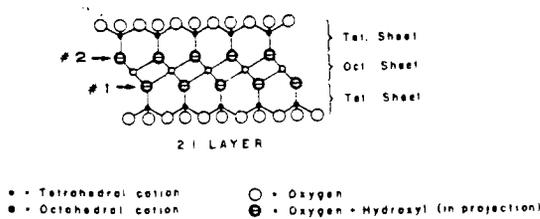


Fig. 5 - Projection sur le plan (001) du motif (2:1)

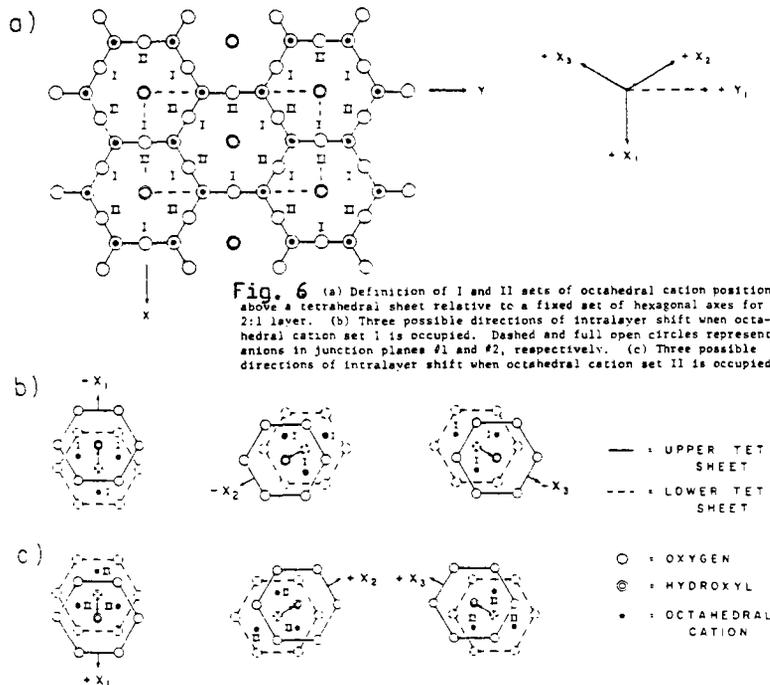


Fig. 6 (a) Definition of I and II sets of octahedral cation positions above a tetrahedral sheet relative to a fixed set of hexagonal axes for a 2:1 layer. (b) Three possible directions of intralayer shift when octahedral cation set I is occupied. Dashed and full open circles represent anions in junction planes #1 and #2, respectively. (c) Three possible directions of intralayer shift when octahedral cation set II is occupied.

Ainsi des substitutions d'Al ou de Fe^{3+} faisant varier la taille du réseau, des rotations au sein de la charpente alumino-silicatée, des variations d'épaisseur des feuillets, des rotations des tétraèdres entraînant un enroulement de feuillets permettent, malgré des dimensions originellement dissemblables, un ajustement optimal des feuillets octaédriques et dioctaédriques.

Les feuillets formant une couche ont une symétrie hexagonale quand ils n'ont subi aucune déformation nécessaire aux ajustements. Mais dans un cristal, de toutes façons, la symétrie résultante tridimensionnelle sera diminuée soit, à cause de la géométrie de l'empilement des couches le long de la direction Z, soit à cause des distorsions dues aux ajustements décrits ci-dessus, interactions ioniques..., etc.

1.4. Classification des phyllosilicates

Les phyllosilicates peuvent être classés de manière convenable en 8 groupes majeurs sur les bases :

- du type du motif de leur couches 1:1 ou 2:1 ;
- de la charge de leur couche ;
- du type de leur intercouche.

Les divisions suivantes en sous-groupes et espèces sont faites à partir du type de leur feuillet octaédrique (dioctaédrique et trioctaédrique), de leur composition chimique et de la géométrie de leurs feuillets et interfeuillets. Un schéma de classification des phyllosilicates en liaison avec les argiles est donné tableau 2 accompagné de projections sur le plan $[010]$ des principales structures (fig. 3 et 4).

1.5. Polytypes ou polymorphes

◇ Cas de phyllites 2:1, les micas vrais :

A l'intérieur de chaque couche le feuillet supérieur tétraédrique est nécessairement décalé d'une distance $a/3$ par rapport au feuillet tétraédrique inférieur de manière à donner un site octaédrique dans le feuillet intermédiaire. Cette translation peut se faire selon trois directions, parallèles aux trois axes cristallographiques X_1 , X_2 , X_3 qu'autorise le motif pseudo-hexagonal (fig. 6).

Si la direction du glissement varie d'une couche à l'autre selon un mode régulier, la périodicité le long de la direction Z sera un multiple de 10 \AA et le mica présentera un faciès polymorphe ou est dit "polytype" pour une composition chimique globale identique.

Pour rendre plus aisée la suite de l'étude des polytypes standards des micas plusieurs règles seront établies.

Ainsi au niveau de feuillets octaédriques des couches 2:1 deux positions pour les groupes oxygènes et hydroxyls seront possibles (fig. 5), elles seront nommées positions 1 et 2.

Par rapport à un repère formé par des axes X et Y (fig. 6a) le cation en coordinance octaédrique sera disposé soit, immédiatement auprès de la jonction 1 et occupera 3 sites désignés I au dessus de la chaîne fermée hexagonale soit, immédiatement auprès de la position 2 et occupera les sites II.

Si les trois sites I sont occupés, la coordinance octaédrique ne peut être assurée que par emboîtement des plans (exemple feuillet tétraédrique supérieur) selon trois positions définies sur la figure 6b.

Ceci correspond à un glissement du feuillet supérieur d'une valeur $a/3$ le long des directions négatives $-X_1$, $-X_2$, $-X_3$. Inversement si les sites II sont occupés, la jonction entre les groupes octaédriques et tétraédriques ne pourra se faire que par translation positive selon les axes X_1 , X_2 , X_3 (fig. 6c).

Mais il est possible de transformer un groupement I en groupement II par simple rotation de la couche de 60° au 180° . Ainsi l'importance sera de distinguer dans une couche par rapport à une autre quelle est la configuration présente.

Supposons que la disposition I est occupée dans la première couche de tous les polytypes à décrire et que la coordination octaédrique a été assurée par une translation selon un axe $-X$.

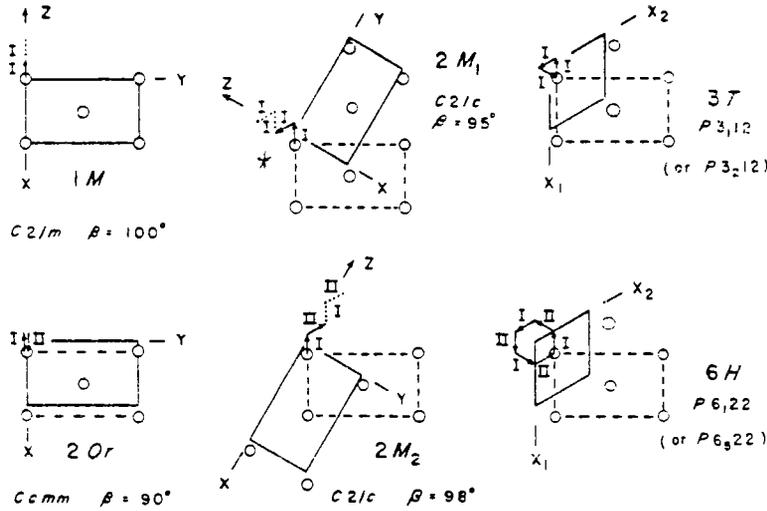


Fig. 7 - Derivation of six standard mica polytypes (modified from Smith and Yoder, 1956). The orientation of Figure 2a is assumed for the first layer of each polytype with the I set of octahedral cation positions occupied and the intralayer shift of $-a_1/3$. The bases of the resultant unit cell (solid lines) may or may not coincide with the fixed cell (dashed lines) used for the first layer. The origin of each resultant unit cell has been placed as close to the center (circles) of an hexagonal ring in the first layer as the symmetry permits.

Tabl. 2 MUSCOVITE MICAS -- Diagnostic diffraction lines. See Fig. 8

2M ₁			1M			
d(A)	I	hkl	d(A)	I	hkl	
1.	4.29	1	111	1.	4.35	1½2
2.	4.09	1	022	2.	4.12	1
3.	3.88	3	113	3.	3.66	5
4.	3.72	3	023	4.	3.07	5
5.	3.49	3	114	5.	2.93	1
6.	3.20	3	114	6.	2.69	2
7.	2.98	3½2	025			
8.	2.86	3	115			
9.	2.79	2½2	116			
10.	2.15	1	206,222			
	2.12	3	135,043			
a = 5.201 Å b = 8.967 c = 20.05Å β = 95.8°			a = 5.208 Å b = 8.995 c = 10.275 β = 101.6°			

3T			2M ₂			
d(A)	I	hkl	d(A)	I	hkl	
1.	3.87	3½2	1014	1.	4.34	2
2.	3.60	3	1015	2.	3.90	3
3.	3.11	3	1017	3.	3.68	4
4.	2.88	4	1018	4.	3.52	4
5.	2.68	1	1019	5.	3.21	4
				6.	3.07	4
				7.	2.87	2
				8.	2.81	2
a = 5.196 Å b = 5.196 c = 29.970 β = 90° γ = 120°			a = 9.017 Å b = 5.210 c = 20.437 β = 100.4°			

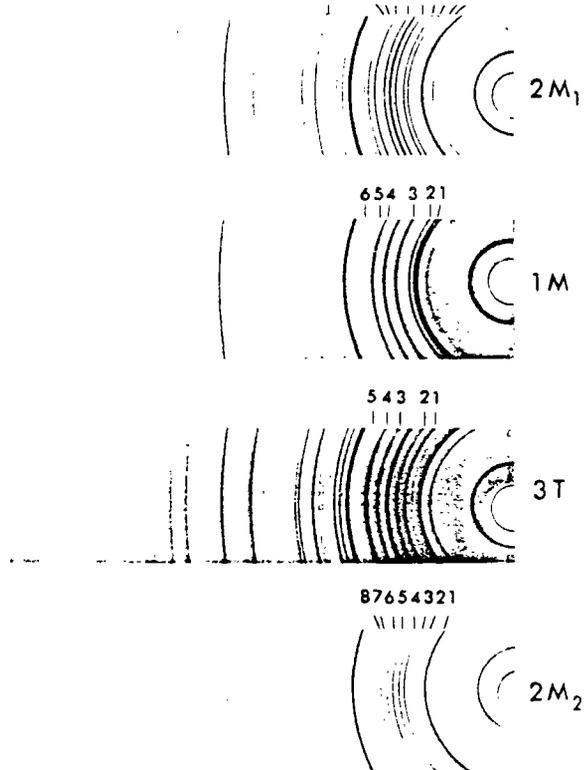


Figure 8 X-ray patterns of muscovites (monochromatic Cu Kα radiation, camera diameter 114.6 mm). Characteristic identifying lines are numbered according to Table 2. From Bailey (1980).

Il est maintenant nécessaire de considérer six directions de déplacement possible dans la succession des niveaux. Les six angles de translation nous sont donnés par la symétrie hexagonale des feuillets : 0° , 60° , 120° , 180° , 240° et 300° . Mais à cause des plans de symétrie possibles dans la trame des phyllites, seuls les angles de 0° , 60° et 120° seront considérés, les autres étant équivalents.

Pour décrire graphiquement la succession des feuillets des polytypes il est nécessaire de définir la translation intervenue à partir d'un vecteur ayant son origine au centre de la chaîne hexagonale du feuillet tétraédrique inférieur vers le centre de la chaîne hexagonale du feuillet tétraédrique supérieur et projeté selon le plan $[001]$. L'angle d'empilement des feuillets sera défini comme l'angle formé par la projection de deux vecteurs définis précédemment lu dans le sens inverse des aiguilles d'une montre.

Ainsi, 6 polytypes sont définis (fig. 7) :

- 1 M formé d'un type de couche avec un angle d'empilement égal à 0° et de symétrie monoclinique ;
- 2O, de symétrie orthorhombique, formé de deux types de couches, résultant d'angles d'empilements variants de 180° , équivalent à alterner des translations selon des axes $-X$, et X_1 ;
- 2M1, monoclinique, formé par une alternance variant de $\pm 120^\circ$ dans l'angle d'empilement ;
- 2M2, monoclinique, formé par une alternance variant de $\pm 60^\circ$ dans l'angle d'empilement ;
- 3T, orthorhombique, obtenue par translation selon des axes $-X_1$, $-X_2$, $-X_3$;
- 6H, hexagonal obtenu par translation selon les 6 types d'axes.

Sur la figure n° 7 qui illustre les 6 types de polymorphes de micas vrais les mailles sont dessinées en traits pleins.

En traits pointillés sont dessinées les mailles de départ.

Tabl. 4.- Observed natural mica structures

Trioctahedral				Dioctahedral			
Species	Abundance			Species	Abundance		
	High	Medium	Low		High	Medium	Low
phlogopite	1M, 1Md	3T	2M ₁	muscovite	2M ₁	1M, 1Md	3T
biotite	1M, 1Md	3T	2M ₁	paragonite	2M ₁	1M	
annite	1M			lithian muscovite	2M ₁		
siderophyllite	1M			Ba-muscovite	1M		
lepidomelane	1M			manganooan muscovite	1M		
lepidolite	1M, 2M ₂	3T	2M ₁	roscoelite	1M		
zinnwaldite	1M, 1Md	2M ₁ , 3T		chernykhite	2M ₁		
taeniolite	1M, 3T	2M ₁		illite	2M ₁ , 1Md, 1M		3T
ephesite	2M ₁			phengite	1M, 1Md, 3T	2M ₁	2M ₂
hendricksite	1M	2M ₁	3T	alurgite	2M ₁ , 3T		
manganooan phlogopite	1M	2M ₁		mariposite	2M ₁ , 1M		
				glauconite	1M, 1Md		
				celadonite	1M, 1Md		

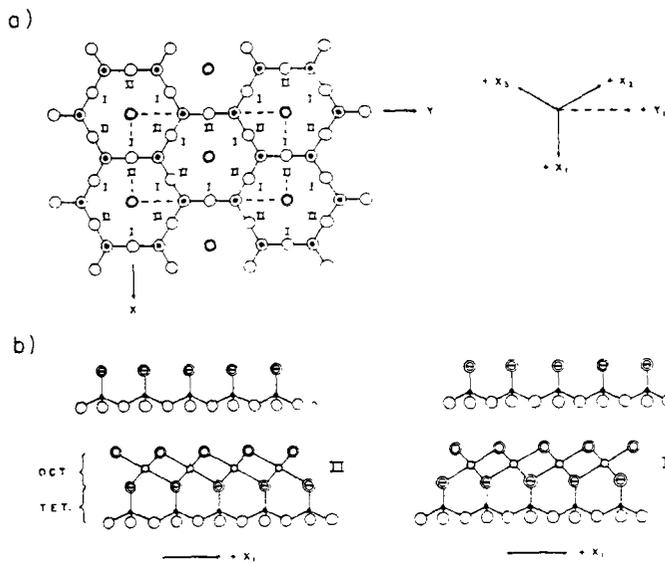


Fig 9 (a) Definition of I and II sets of octahedral cation positions above a tetrahedral net for a 1:1 layer, relative to a fixed set of hexagonal axes. (b) Octahedral sheets slant in opposite directions relative to a fixed X₁ axis due to occupancy of I or II octahedral cation sets (from Bailey, 1969).

L'intérêt de l'étude des polymorphes théoriques possibles, confère le développement supra, réside dans l'établissement de spectres de diffraction X calculés permettant le classement des espèces naturelles (fig. 8 et Tabl. 3).

Ainsi, sur six polytypes théoriques cinq à des degrés divers existent dans la nature (tabl. 4).

Pour la muscovite dioctaédrique le polymorphe 2M1 est le mieux représenté alors que les structures 1M, 3T et 2M2 sont moins abondantes.

La structure 6H n'a été décrite qu'une fois pour un mica dur de Ba et Fe : l'anandite.

◇ Cas des phyllites 1:1, le groupe du kaolin-serpentine :

Les principes de représentation des polymorphes pour les phyllites de type 1:1 sont identiques aux précédents.

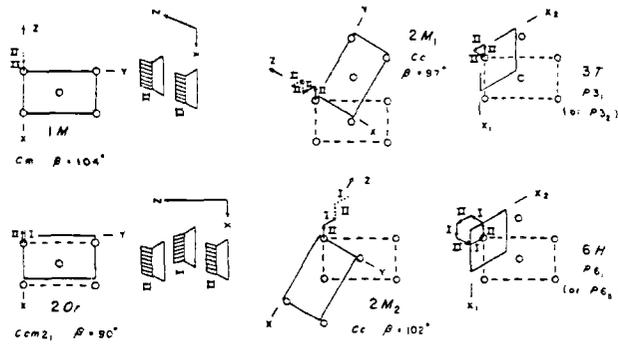
Les configurations I et II sont déterminées par la géométrie de la couche octaédrique (fig. 9).

Les polymorphes au nombre de 12 peuvent être déduits par (fig. 10) :

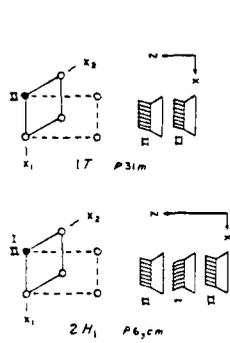
- empilement sans translation de la couche 1:1 ;
- par translation de $a/3$, de la couche initiale, le long des axes X_1 , X_2 , X_3 avec ou sans rotation des feuilletts suivants, à cause de l'inclinaison des octaèdres I ou II la translation devra se faire dans le cas I dans une direction positive et dans le cas II dans une direction négative ;
- par translation de la couche supérieure de $\pm b/3$ selon trois axes hexagonaux Y (perpendiculaires aux axes X) par rapport à la couche initiale avec ou sans rotation.

Ainsi 12 polytypes sont déduits. Les relations entre ces structures théoriques et les espèces naturelles sont données tableau 5.

d) INTERLAYER SHIFT ALONG X-AXIS



b) NO SHIFT



c) INTERLAYER SHIFT ALONG Y-AXIS

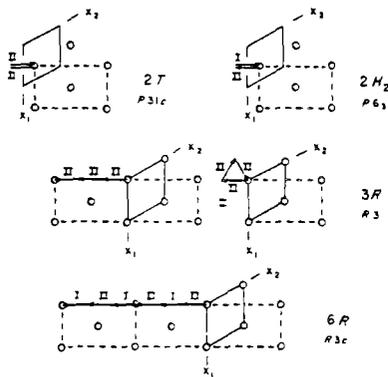


Fig. 10 - Derivation of 12 ideal 1:1 polytypes (modified from Bailey, 1969). The orientation of Fig. 1.3 is assumed for the first layer of each polytype with the 11 set of octahedral cation positions occupied. The base of the resultant unit cell (solid lines) may or may not coincide with the fixed cell (dashed lines) used for the first layer. The origin of each resultant unit cell has been placed as close to the center (circles) of an hexagonal ring in the first layer as the symmetry permits. Two equivalent interlayer sequences are illustrated for the 3R polytype.

Tabl. 5 - .. Natural examples of 1:1 structures

	Trioctahedral	Dioctahedral
lizardite	1T, 2H ₁ , 1M-3T (+2Or rare)	kaolinite 1Tc = {1M _{ord} }
amesite	2H ₂ (+2H ₁ , 6R rare)	dickite 2M = {1M _{ord} }
kellyite	2H ₂	nacrite 2M = {6R _{ord} }
berthierine	1T, 1M-3T	
brindleyite	group C + group A	
caryopillite	group A + group C	
cronstedtite	1T, 3T, 2H ₁ , 2H ₂ , 2T, 1M, 2M ₁	
greenalite	group C + group A	
baumite	group C	
garnierite	groups C & D	
nepouite	2Or	

2 - LES MINÉRAUX DES ARGILES

Dans cette famille seront réunis tous les silicates hydratés à structure de phyllite qui par chauffage perdent l'eau adsorbée et l'eau de constitution qu'ils possèdent pour, en définitive, se transformer, à haute température, en matériaux réfractaires.

Les minéraux des argiles ont un certain nombre de caractéristiques en commun :

- leur structures sont, avec un nombre faible d'exceptions, basées sur l'association de couches édifiées par l'association feuillets octaédriques/tétraédriques et octaédriques ;

- la plupart d'entre eux se présentent sous forme de fines particules plates qui mélangées à l'eau donnent des pâtes ayant divers degrés de plasticité et, quand elles sont très fines, donnent des colloïdes.

Les quatre importants groupes des minéraux des argiles sont : (1) les kaolinites, (2) les illites, (3) les smectites et (4) les vermiculites. Leurs espacements basaux sont, respectivement, de l'ordre de 7 Å, 10 Å, 15 Å et 14,5 Å. Quelques uns d'entre eux montrent un gonflement de l'espacement de leurs couches lors de l'intercallation d'eau ou de liquides organiques à l'inverse une contraction résulte de leur déshydratation.

A ces groupes il convient d'ajouter le groupe moins représenté des polygorskites qui se distinguent par la structure en chaîne des minéraux en constituant.

Les principaux minéraux du groupe des argiles sont :

- le groupe du kaolin comprenant le kaolin, la dickite, la nacrite, et la halloysite (meta-halloysite) ;
- le groupe de l'illite comprenant l'illite et les hydromicas ;
- le groupe de la smectite comprenant la montmorillonite, la nontronite, la hectorite, la saponite et la sauconite ;
- le groupe des vermiculites ;
- le groupe des polygorskites comprenant la polygorskite, l'attapulgite et la sépiolite.

Tabl. 6 . SUMMARY OF THE PRINCIPAL CHARACTERISTICS OF THE CLAY MINERAL GROUPS

	Kandites	Illites	Smectites	Vermiculites
Structure type:	1:1 tetrahedral and octahedral components (diphormic)	2:1 (triphormic)	2:1 (triphormic)	2:1 (triphormic)
Octahedral component:	di-octahedral	mostly di-octahedral	di- or tri-octahedral	mostly tri-octahedral
Principal inter-layer cations:	nil	K	Ca, Na	Mg
Inter-layer water:	only in halloysite (one layer water mols.)	some in hydromuscovite	Ca, two layers; Na, one layer water mols.	two layers
Basal spacing:	7.1 Å (10 Å in halloysite)	10 Å	variable; most \approx 15 Å (for Ca)	variable; 14.4 Å when fully hydrated
Glycol:	taken up by halloysite only	no effect	takes two layers glycol, 17 Å	takes one layer glycol, 14 Å
Chemical formula:	$Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$, little variation	$K_{1-0.8}Al_4(Si,Al)_8O_{20}(OH)_4$	$M^{+0.66}(Y^{+3}, Y^{+2})_{4-6}(Si,Al)_8O_{20}(OH)_4nH_2O$	$M^{+2}0.66(Y^{+2}, Y^{+3})_6(Si,Al)_8O_{20}(OH)_48H_2O$
Acids:	kaolinite scarcely soluble in dil. acids	readily attacked	attacked	readily attacked
Heating 200°C:	halloysite collapsed to 7.4 Å, others unchanged	no marked change	collapse to approx. 10 Å	exfoliation; shrinkage of layer spacing
Heating 650°C:	kaolinite \rightarrow meta-kaolinite 7 Å dickite \rightarrow meta-dickite strong 14 Å	10 Å	9.6-10 Å	collapse to 9 Å
Optics α	1.55-1.56	1.54-1.57	1.48-1.51	1.52-1.57
γ	1.56-1.57	1.57-1.61	1.50-1.53	1.54-1.58
δ	\approx 0.006	\approx 0.03	0.01-0.02	0.02-0.03
2V	24°-50°	< 10°	variable	< 10°
Paragenesis:	alteration of acid rocks, feldspars, etc. Acidic conditions	alteration of micas, feldspars, etc. Alkaline conditions. High Al and K concentrations favourable	alteration of basic rocks, volcanic material. Alkaline conditions. Availability of Mg and Ca, deficiency of K	alteration of biotite flakes or of volcanic material, chlorites, hornblende, etc.

Tabl. 7. Some naturally-occurring interstratified minerals

Layer types	Name	References
A. Regular or tendency to regular alternation of layer types, two components		
Muscovite-montmorillonite	Rectorite	1, 29, 7, 34, 28
Illite-smectite	—	2, 3, 5, 30
Glaucoune-smectite	—	6
Dioctahedral chlorite-smectite	Tosudite	26, 8, 46
Trioctahedral chlorite-dioctahedral smectite	Corrensie	9
Chlorite-vermiculite	Corrensie	10, 11, 31, 32
Chlorite-smectite	Corrensie	12, 8
Mica-vermiculite	Hydrobiotite	27, 19, 23, 45
Serpentine-chlorite	—	13
Talc-saponite	Aietite	33
Kaolinite-smectite	—	35
B. Long-range ordering of type ABAA; two components		
Illite-smectite	—	5, 14
Glaucoune-smectite	—	6
C. Random or nearly random interstratification; two components		
Illite-smectite	—	15, 5, 16, 17, 39, 40, 41, 4
Glaucoune-smectite	—	6, 36
Mica-vermiculite	—	18, 36, 37
Mica-dioctahedral chlorite	—	18
Smectite-chlorite	—	24, 44
Chlorite-vermiculite	—	25, 16, 43
Kaolinite-smectite	—	20, 21, 22
Mica-chlorite	—	42
D. Three-component systems		
Illite-chlorite-smectite	—	16
Illite-smectite-vermiculite	—	47

- 1 Brindley (1956), 2 Sato, Oinuma, and Kobayashi (1965), 3 Sato (1965), 4 MacEwan (1956), 5 Reynolds and Hower (1970), 6 Thompson and Hower (1975), 7 Bradley (1950a), 8 Sudo (1954), 9 Blatter, Roberson, and Thompson (1973), 10 Lippmann (1956), 11 Bradley and Weaver (1956), 12 Earley, Brindley, McVeagh, and Vanden Heuvel (1956), 13 Brindley and Gillery (1954), 14 Droste and Vitahano (1973), 15 Byström (1954), 16 Weaver (1956), 17 Kodama and Brydon (1966), 18 Tamura (1956), 19 Coleman, LeRoux, and Cadv (1963), 20 Sakharov and Dris (1973), 21 Schultz, Shepard, Blackman, and Starkey (1971), 22 Wiewiura (1971), 23 Reynolds (1971), 24 Honeyborne (1951), 25 Martin Vivaldi and MacEwan (1957), 26 Shimoda (1969), 27 Gruner (1934), 28 Henderson (1970), 29 Caillere, Mathieu-Sicaud, and Henin (1950), 30 Heystek (1954), 31 Heystek (1956), 32 Johnson (1964), 33 Aietu (1958), 34 Brown and Weir (1963), 35 Altschuler, Dwornik, and Kramer (1963), 36 Barshad (1949), 37 Walker (1949), 38 Bursi (1958), 39 Steiner (1968), 40 Perry and Hower (1970), 41 Whiting and Jackson (1955), 42 Lucas and Ataman (1968), 43 Stephen (1952), 44 Grim, Droste, and Bradley (1960), 45 Sawhney (1967), 46 Sudo and Kodama (1957), 47 Foscolos and Kodama (1974).

A l'exception du 5ème groupe un tableau résume brièvement quelques caractéristiques importantes de ces minéraux : tableau 6.

La possibilité de pouvoir échanger des ions pour certaines argiles, exemples les smectites est un fait notable qui pour certaines espèces, à saturation, permet d'affiner le diagnostic radiocristallographique.

3 - LES MINÉRAUX ARGILEUX INTERSTRATIFIÉS

3.1. Les bases structurales de l'interstratification

Le terme de minéral argileux interstratifié décrit les structures des phyllosilicates dans lesquels deux ou plusieurs sortes de couches de nature différente peuvent alterner dans une séquence verticale le long de C ou selon un axe perpendiculaire aux plans $[001]$.

Les couches des phyllosilicates présentent de fortes liaisons internes, mais plutôt faibles entre elles. Ainsi, chaque couche simule une "molécule" selon l'axe C et un cristal à deux dimensions dans les directions a et b.

Les surfaces basales des différentes catégories de couches sont très similaires et consistent en feuillets d'atomes d'oxygènes ou de groupements d'ions hydroxyls selon une position quasi hexagonale.

Ces facteurs structuraux quasiment uniques aux argiles et aux phyllosilicates, en général, sont sans doute responsables de la répartition très générale des espèces interstratifiées.

3.2. Les types courants d'interstratifiés

Malgré un très grand nombre de combinaisons possibles, les exemples naturels sont en faible nombre.

Les espèces dominantes sont à deux composants quoique des minéraux à trois composants aient été signalés.

Remarquons que la faible quantité de types donnés de couches (5 %) dans un système à trois composants échappe facilement aux études radiocristallographiques de routine.

Ainsi, les systèmes à trois composants sont probablement plus répandus que nous suggère la littérature.

La plupart des espèces à deux composants ont des couches avec des octaèdres de même type, mais cette conclusion peut être biaisée à cause de la difficulté d'identifier les interstratifiés à plusieurs types d'octaèdres.

L'interstratification peut être désordonnée, aucun type de séquence de couches existe, ordonné, selon plusieurs schémas périodiques de séquences, ou partiellement ordonné, ce qui veut dire un terme intermédiaire entre les deux cas extrêmes.

Les variétés les plus communes d'ordonnement impliquent une régulière alternance de type deux couches entraînant des séquences ABABAB... : exemples la rectorite, la tosudite et la corrensite.

Les interstratifiés irréguliers sont désignés en fonction des composants, exemple : interstratifié illite-montmorillonite. Pour ceux-ci est mis en avant le composant majeur.

Pour les structures partiellement ordonnées aucune nomenclature n'est disponible pour le moment.

Les couches impliquées dans les interstratifiés sont : la chlorite, la vermiculite, la smectite, l'illite, la glauconite, la biotite, la serpentine, la kaolinite, le talc et la chlorite dioctaédrique contenant une couche brucitique complète ou incomplète.

Le tableau 7 donne un résumé très pratique de ces minéraux accompagné d'une bibliographie assez complète.

3.3. La reconnaissance de l'interstratification

Les diffractogrammes pour les minéraux interstratifiés désordonnés ne montrent pas les réflexions basales prévues par la loi du Bragg $n\lambda = 2d \sin \theta$. Les réflexions $[001]$ pour un cristal périodique tel que la muscovite satisfont de manière intégrale la loi de Bragg. De tels échantillons montrent une série rationnelle de réflexions. Si la loi ne s'applique pas, alors l'échantillon montre une série irrationnelle.

Même si de tels phénomènes de réflexions irrationnelles peuvent se produire quand les cristallites sont extrêmement fins (moins de 10 cellules unités par cristallites) et cela se produit souvent avec les minéraux argileux, elles sont souvent négligées.

La majorité des minéraux interstratifiés montre des réflexions basales variables par rapport à la loi de Bragg qui définit des périodicités. Ces variations sont facilement mesurables comparées à l'épaisseur du cristallite.

Les variations (fig. 11) sont fonction de la proportion et de l'épaisseur de la couche concernée et aboutissent à un diffractogramme non périodique pour les réflexions basales $[001]$.

Pour une alternance strictement régulière de type AB AB AB..., les réflexions basales résultantes apparaissent comme la somme des épaisseurs des couches individuelles. Au contraire si un désordre partiel existe ou si un constituant est plus abondant qu'un autre, alors l'espacement des réflexions sera d'une certaine manière irrationnel et n'obéira pas à la loi de Bragg.

L'étude d'interstratifiés complexes, tel que ceux qu'on trouve dans les smectites sodiques, ayant divers degrés d'hydratation de leurs feuillets, nécessite des attentions particulières pour obtenir des valeurs de d très précises. Des étalons internes et un alignement précis du goniomètre sont nécessaires.

Pour les interstratifiés courants tels que l'illite-(glycol) smectite l'étude du diffractogramme est suffisante, mais une analyse détaillée des résultats de la diffraction sont nécessaires pour établir des données concernant la distribution statistique des couches.

INTERSTRATIFIES ILLITE-SMECTITE GLYCOLES

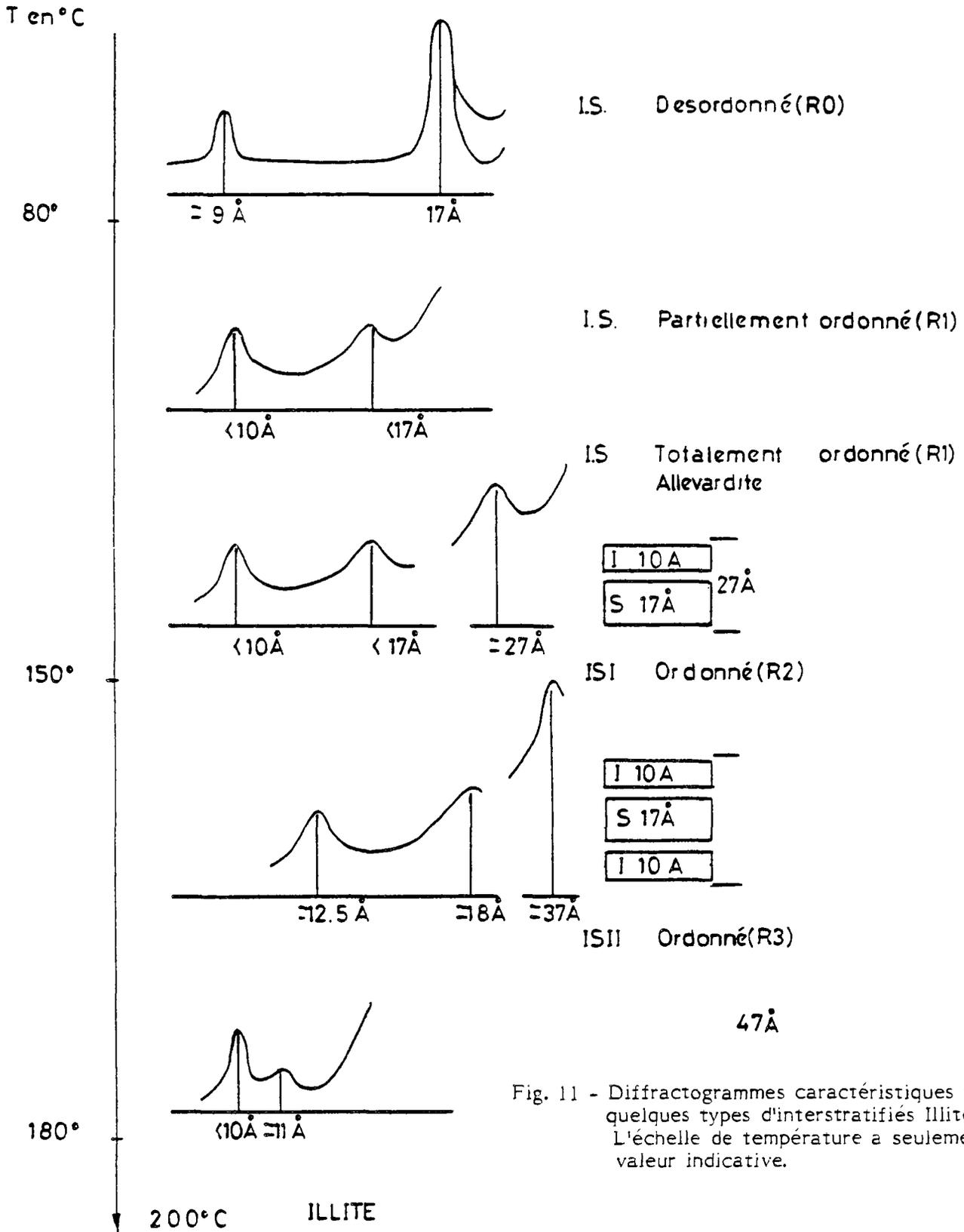


Fig. 11 - Diffractogrammes caractéristiques pour quelques types d'interstratifiés Illite-Smectite. L'échelle de température a seulement une valeur indicative.

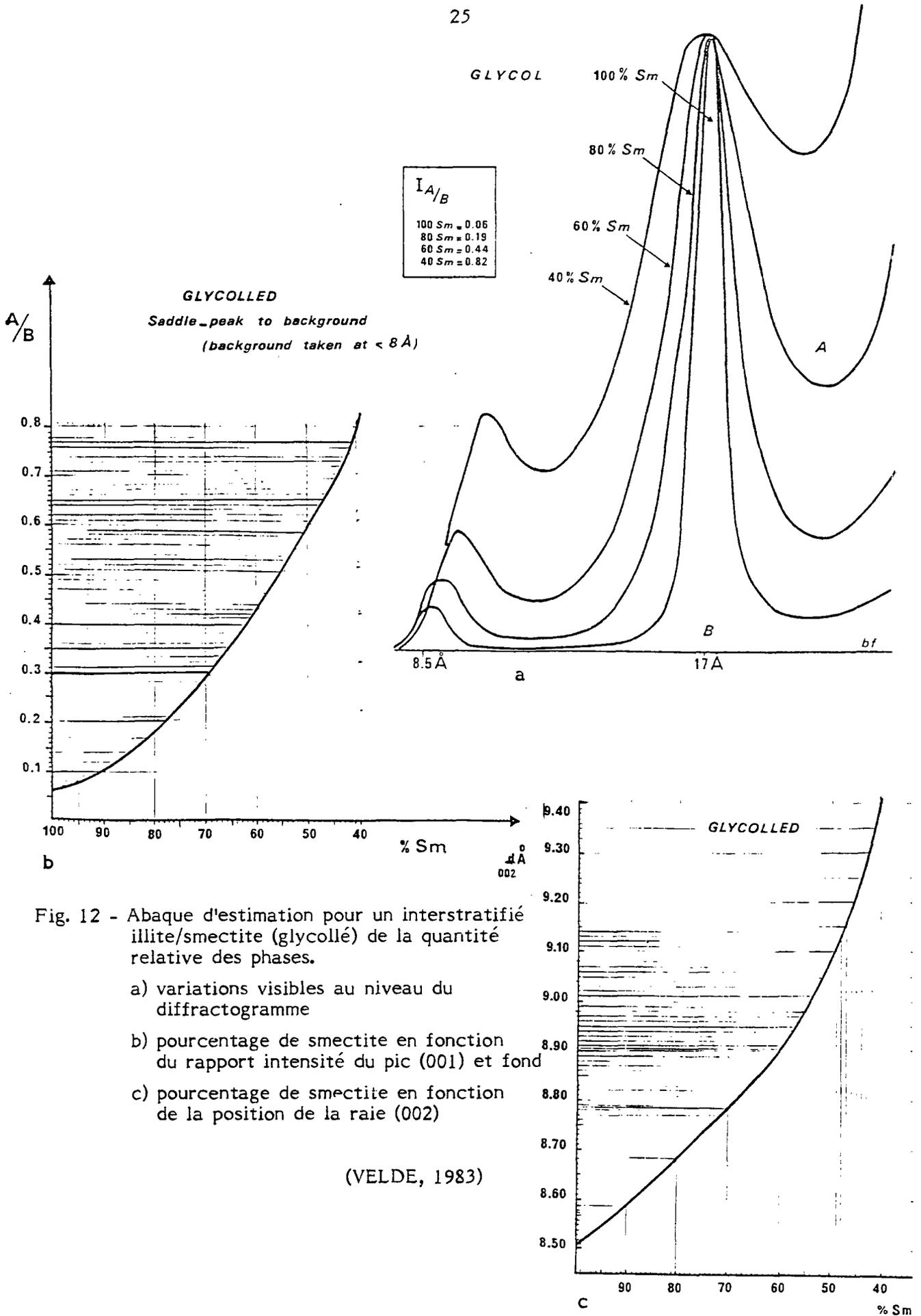


Fig. 12 - Abaque d'estimation pour un interstratifié illite/smectite (glycollé) de la quantité relative des phases.

- a) variations visibles au niveau du diffractogramme
- b) pourcentage de smectite en fonction du rapport intensité du pic (001) et fond
- c) pourcentage de smectite en fonction de la position de la raie (002)

(VELDE, 1983)

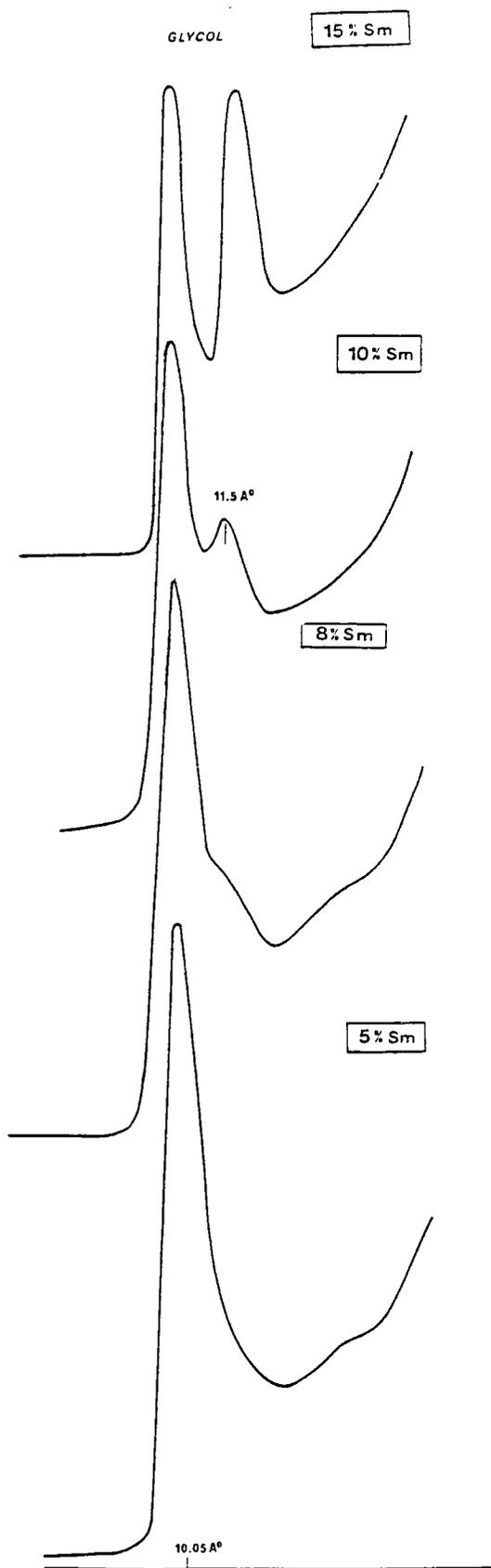


Fig. 13 - Variations du diffractogramme d'un interstratifié ISII ordonné en fonction du pourcentage de smectite

(VELDE, 1983)

R³ sans illite

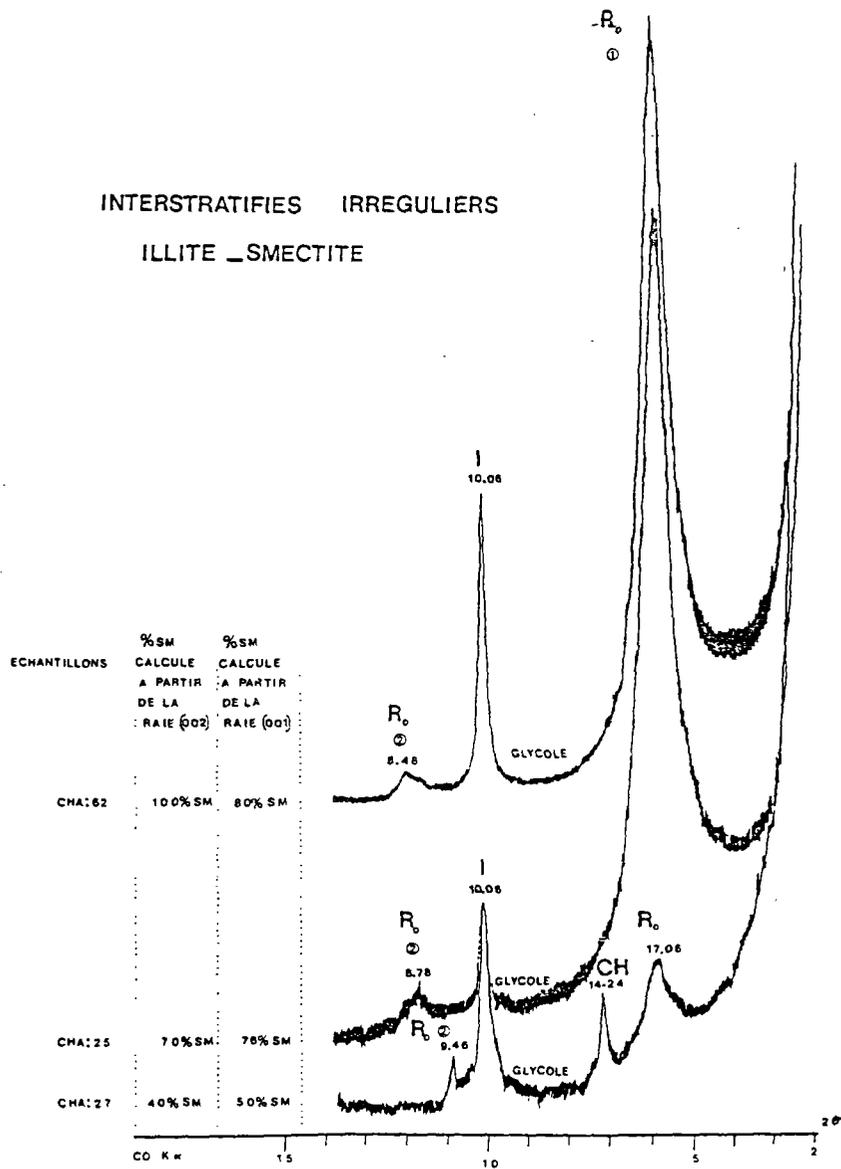
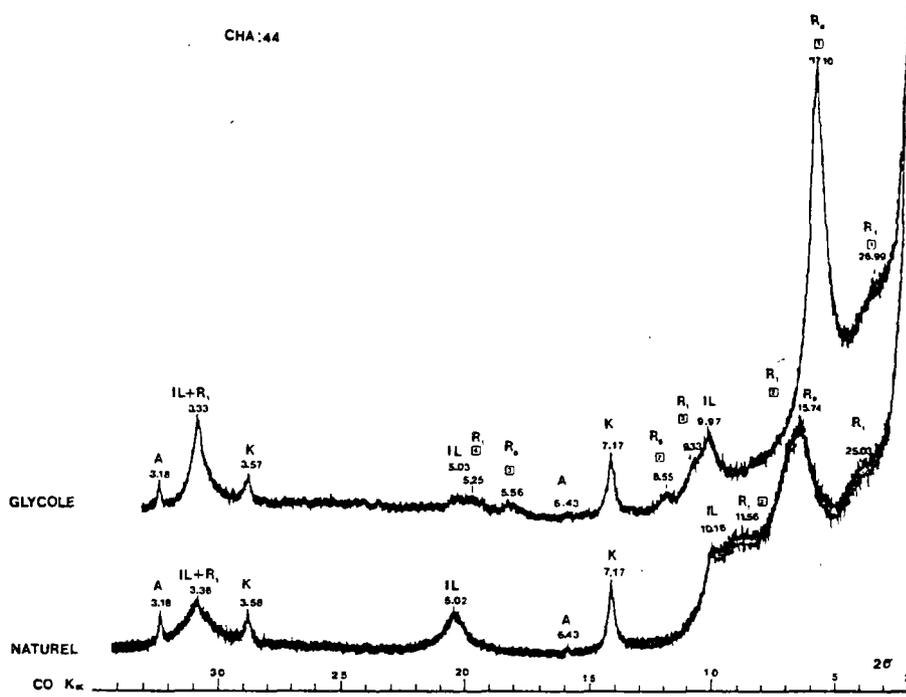
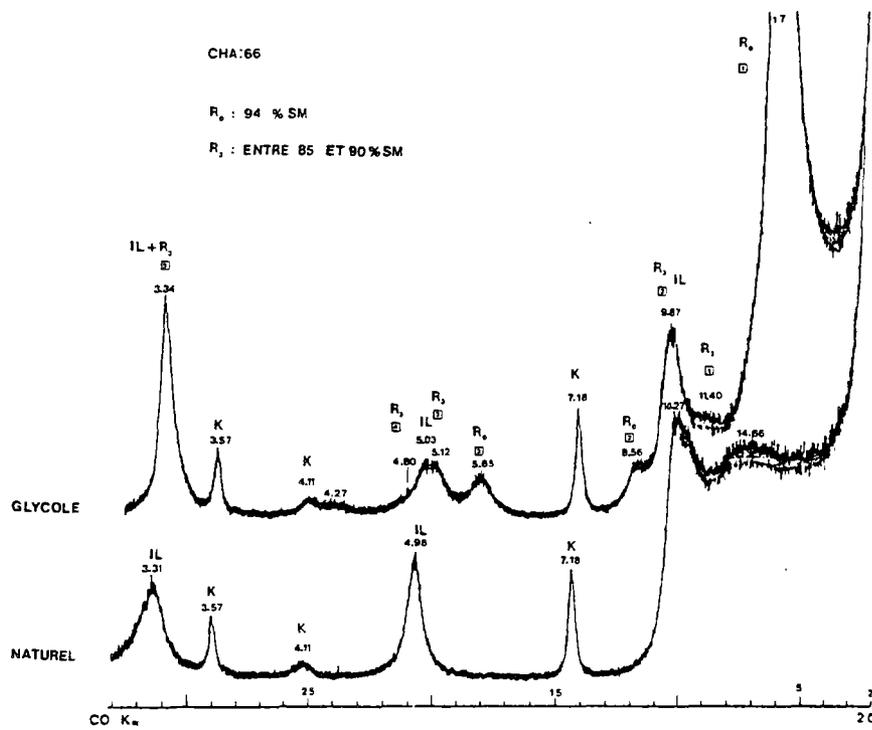


Fig. 14 - Estimations de pourcentages selon les deux méthodes proposées sur 3 interstratifiés illite/smectite irréguliers (R_0)
(Données de M.P. TURPAULT, 1986)



a



b

Fig. 15 - Diffractogrammes d'interstratifiés illite/smectite :

a) IS désordonné (R₀) et partiellement ordonné (R₁)

b) IS désordonné (R₀), IS partiellement ordonné et

ISII ordonné (R₃).

(Données de M.P. TURPAULT, 1986)

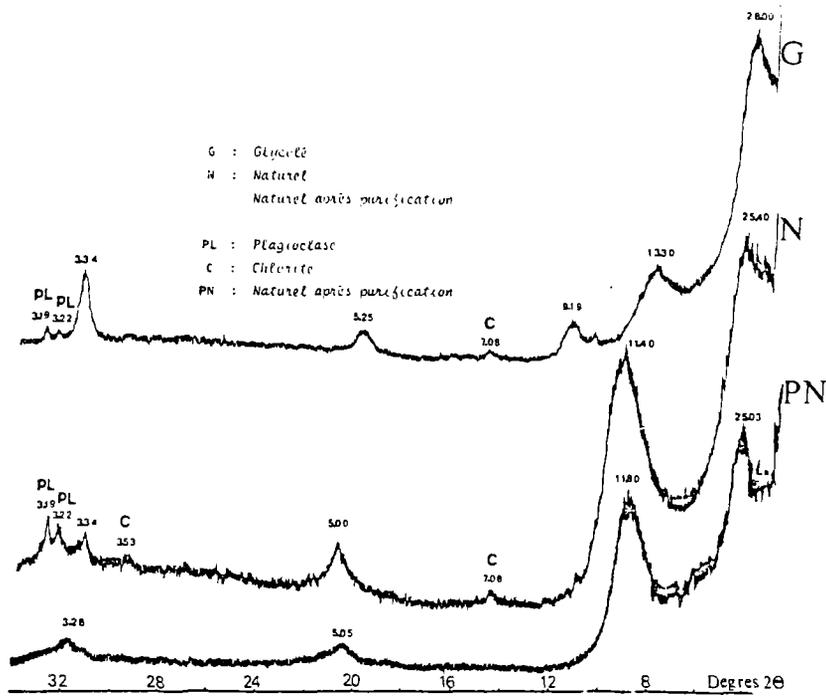


Fig. 16 - Spectres de rayons X de l'interstratifié régulier de type allevardite
(Données de D. BEAUFORT, 1981)

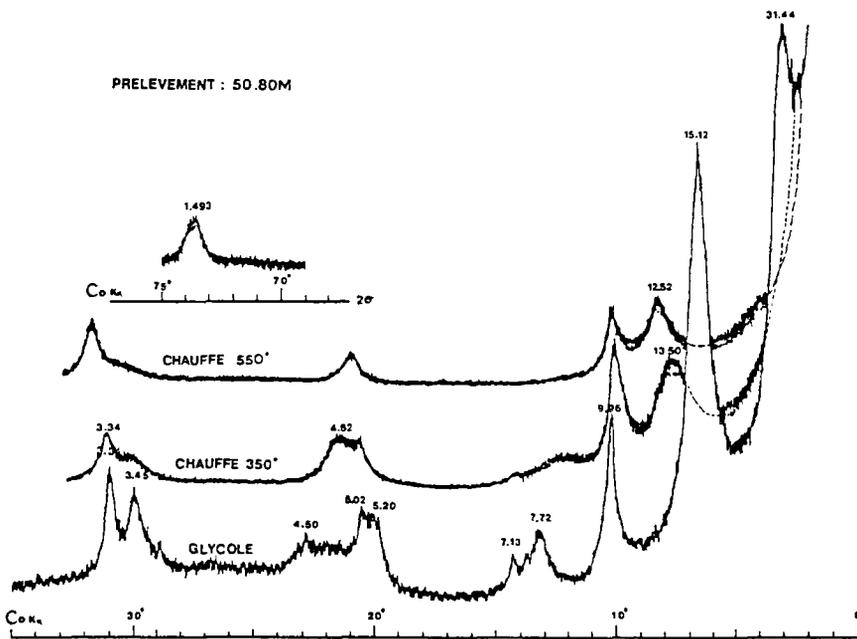


Fig. 17 - Interstratifié de type chlorite dioctaédrique smectite (tosudite)
(Données M.P. TURPAULT, 1986)

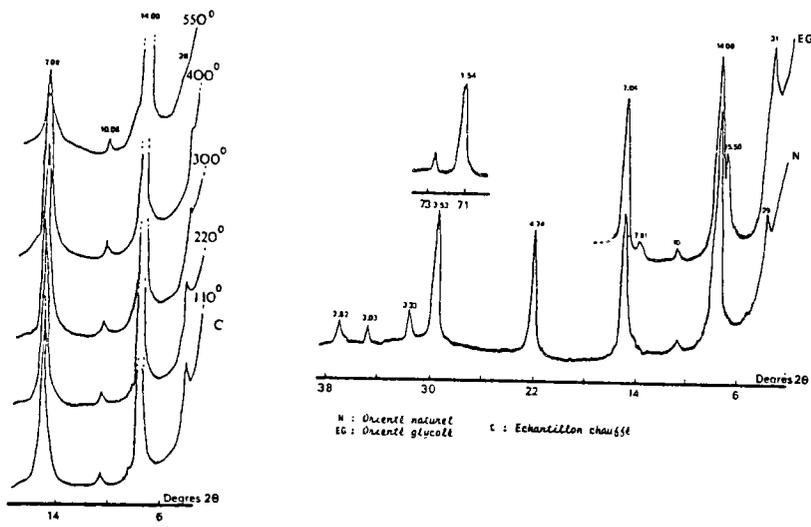


Fig. 18 - Spectres de diffraction de rayons X de l'interstratifié de type corrensite.
(Thèse Poitiers)

3.4. Approche théorique des diffractogrammes des interstratifiés

A partir d'approches statistiques, de données physiques, le facteur de polarisation de Lorenz pour l'intensité, le facteur de couche qui tient compte de la géométrie..., etc. ; il est possible d'établir des diffractogrammes théoriques pour chaque type d'interstratifié et par comparaison avec les données radiocristallographiques des espèces naturelles, de les caractériser :

- type d'interstratifié ;
- quantité des espèces impliquées.

Actuellement, un programme permettant ces calculs pour divers types d'interstratifiés est disponible sur le marché, d'autres sont plus performants, sont probablement en cours d'établissement.

Des données sur les diffractogrammes théoriques et des abaques permettant de caractérisations et des estimations de la participation relative des différentes phases sont disponibles dans la littérature (fig. 12, 13).

Pour illustrer ce paragraphe sur les minéraux interstratifiés quelques diffractogrammes pris dans la littérature sont proposés :

- interstratifié irrégulier illite/smectite (fig. 14), comparaison des deux méthodes d'estimation des pourcentages relatifs des phases ;
- interstratifié illite/smectite, irrégulier (R0) et partiellement ordonné (R1) (fig. 15a) ;
- interstratifié illite-smectite/illite-illite ordonné (R3) (fig. 15b) ;
- interstratifié illite/smectite parfaitement ordonné (R1) de type allevardite (fig. 16) ;
- interstratifié de type chlorite dioctaédrique/smectite (tosudite) (fig. 17) ;
- interstratifié de type chlorite trioctaédrique/smectite (correncite) (fig. 18).

4 - CRISTALLOCHIMIE ET DIAGRAMMATIQUE

4.1. Introduction

Comme la radiocristallographie qui s'avère nécessaire dans l'étude des phases micacées et surtout dans les systèmes de basses températures, où la diversité des phases en présence n'est discernable que par ce biais, les micro-analyses apportent les compléments utiles à la compréhension des paragénèses.

Ainsi, elles permettront une approche thermodynamique qualitative à quantitative des équilibres par l'établissement, de coefficients de partages, de diagrammes de phase, de calculs de paramètres physicochimiques régnant au moment de la cristallisation.

4.2. Présentation de quelques diagrammes usuels

L'étude des analyses obtenues nécessitent le plus souvent l'emploi d'une diagrammatique où l'utilisation des valeurs obtenues par le calcul de la formule structurale des minéraux est fréquente.

Le mode de calcul des formules structurales ne sera pas développé, il a été maintes fois décrit dans la littérature : FORSTER (1962), DEER et al. (1983).

Les diagrammes les plus utilisés sont de type binaire ou triangulaire. En fonction des problèmes abordés, les combinaisons à deux ou trois éléments sont multiples, exemples :

- $\text{Al}^{\text{VI}}/\text{Fe}^{3+}$ ou Si/Fe^* + Mg pour l'étude de la solution solide muscovite/celadonite ;
- $\text{Al}^{\text{VI}}/\text{Fe}^*$ + Mg pour l'étude des substitutions octaédriques dans les chlorites ;
- $2\text{R}^3/3\text{R}^2/\text{Si}$ pour les associations serpentines et quartz ;
- $\text{Si}/\text{R}^2/\text{R}^3$ pour le système quartz polygorskite..., etc.

Le diagramme le plus couramment employé pour l'étude des phyllites, est la représentation triangulaire $\text{MR}^3-2\text{R}^3-3\text{R}^2$ (fig. 19), permettant de représenter l'ensemble des minéraux phylliteux dioctaédriques et trioctaédriques.

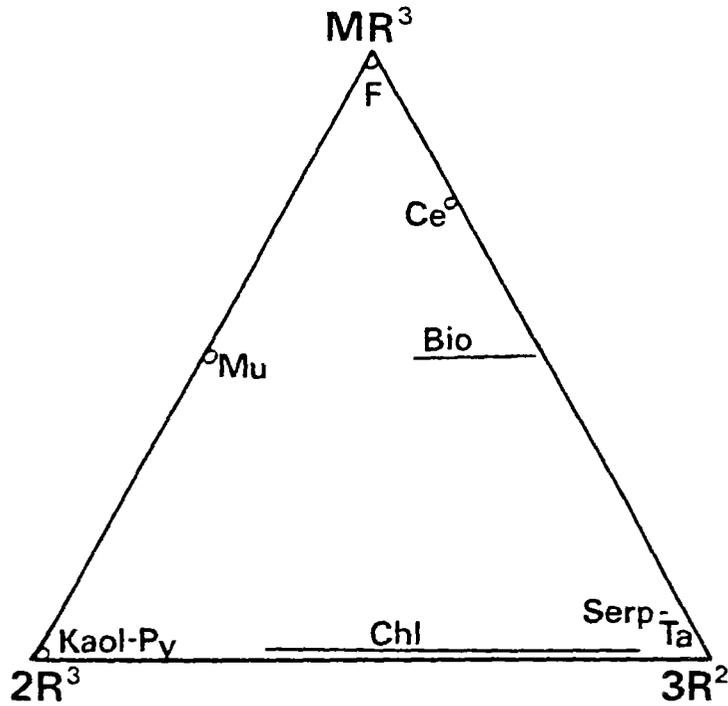


Figure 19- Chemiographic relations of some important phases as they plot in $MR^3-2R^3-3R^2$ coordinates.

Mu = muscovite ; F = alkali feldspar ; Ce = celadonite ;
 Bio = biotite ; Chl = chlorites ; Ta = talc ;
 Kaol = kaolinite ; Py = pyrophyllite ; Serp = serpentine

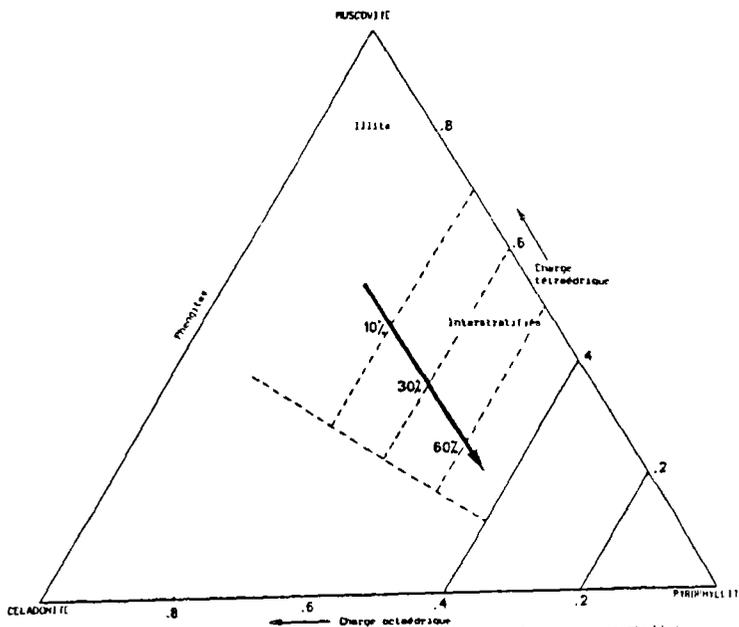


Fig.20 Position des interstratifiés dans le diagramme muscovite-celadonite-pyrophyllite (d'après HOWER et MOMATI, 1966).

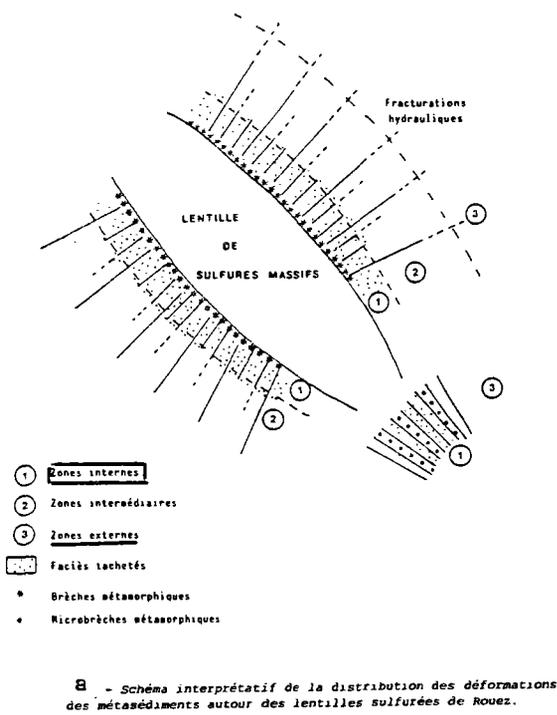
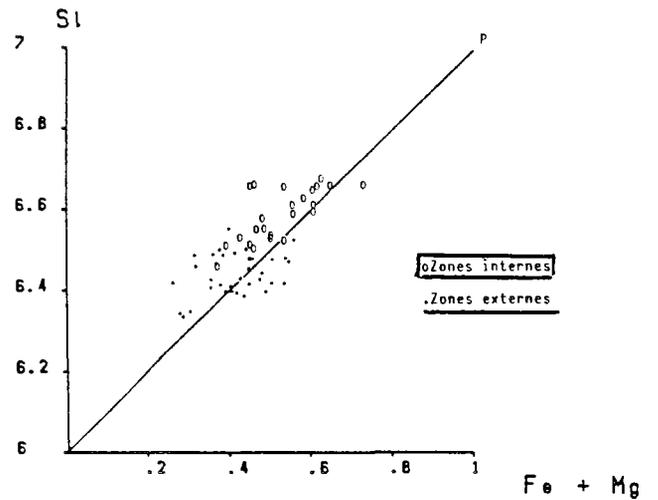
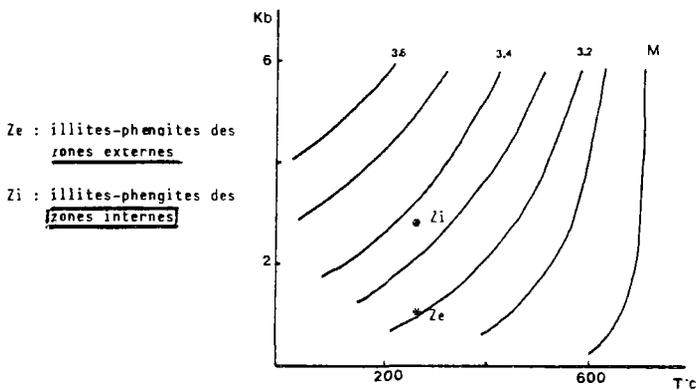


Fig. 21 - Utilisation du géobaromètre de la substitution phengitique

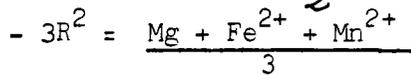
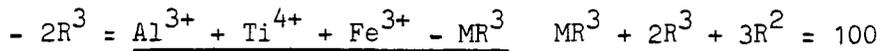
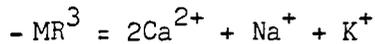


b - Distribution des analyses ponctuelles des micas blancs métamorphiques des grès métagrauwackeux par rapport à la ligne de substitution phengitique idéale (P).

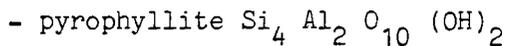
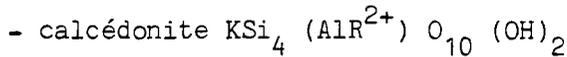
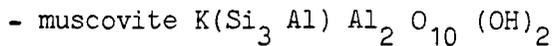


c - Estimation des variations de pression à partir des taux de substitution phengitique des micas blancs dans les grès métagrauwackeux. (Diagramme établi par Velde, 1967).

Ses pôles sont :



A ce diagramme, il convient d'ajouter le triangle muscovite-céladonite-pyrophyllite (fig. 20) de HOWER et MOWATT (1966) qui permet des estimations chemiographiques du pourcentage de feuillets gonflants et une représentation pratique des minéraux interstratifiés ; ses pôles sont :



4.3. Illustrations de l'exploitation de données cristallographiques

◊ Pression, le géobaromètre de la substitution phengitique ; exemple de l'amas sulfuré de Rouez (Thèse BEAUFORT, 1986).

Ce géobaromètre utilise la solution solide qui existe entre la céladonite $KR^{2+} R^{3+} Si_4 O_{10} (OH)_2$ et la muscovite $K Al_2 Si_3 AlO_{10} (OH)_2$.

Des synthèses minérales et des études de stabilité (VELDE, 1967) montrent que la phase céladonitique croît dans la muscovite avec l'augmentation de pression. Cette variation se manifeste par l'incorporation de silice dans les sites tétraédriques contre balancée par l'introduction de Fe^{2+} et Mg^{2+} dans les sites octaédriques.

L'exemple donné montre que :

- Les micas métamorphiques de l'enveloppe interne de la lentille sulfurée sont plus substitués en Fe et Mg que ceux de l'enveloppe externe et tendent vers le pôle céladonitique (fig. 21a et b).

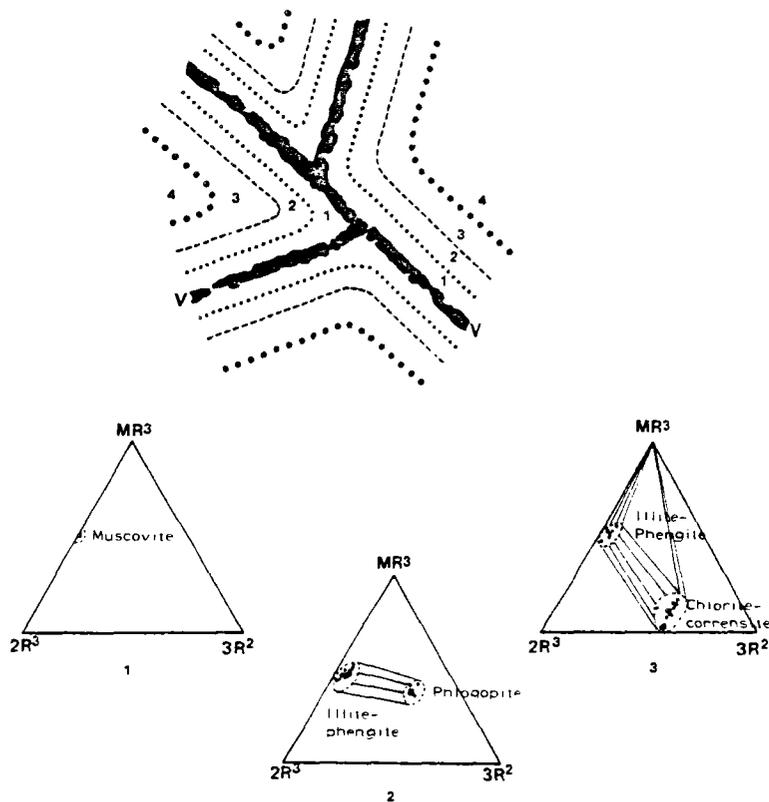


Fig.22 Chemigraphic representation of silicate assemblage (except for enlarged diagram of quartz) in phyllic alteration zones in the Sibert porphyry copper prospect. Silicate compositions are plotted in $MR^3-2R^3-3R^2$ diagrams (Velde, 1977). P = pyrite; 1 = nearest wall-rock alteration assemblage, 2 = intermediate wall-rock alteration assemblage, 3 = farthest wall-rock alteration assemblage, 4 = unaltered wall rock, V = interconnecting veins.

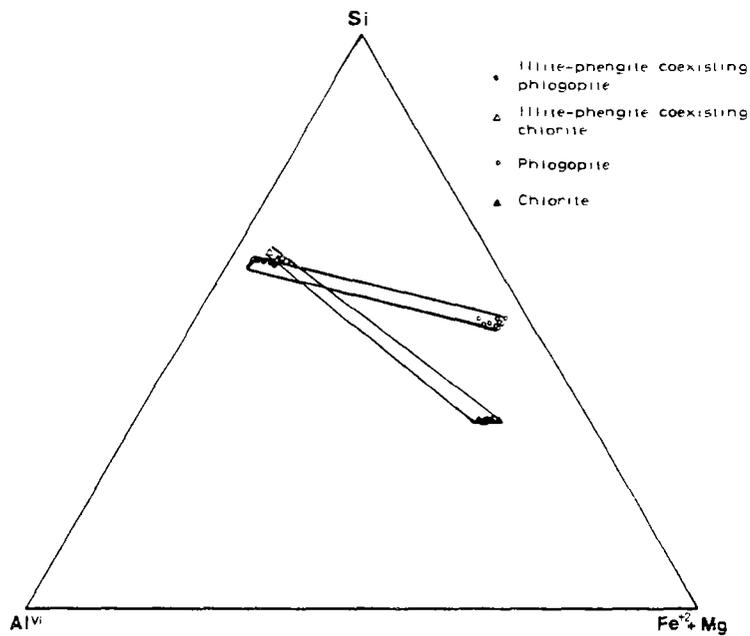


Fig. 23 Tie lines joining stable phyllosilicate phases in the intermediate (1) and farthest (2) wall-rock alteration zones. Compositions are plotted in an $Si-Al^{VI}-Fe^{+2} + Mg$ diagram.

- Ces substitutions sont à mettre en relation avec des pressions plus intenses, lors de la déformation, subies par les matériaux proches de l'amas (fig. 21c).

. Analyse de paragenèses et instabilités, exemple de l'étude d'une veine hydrothermale du système porphyrique de Sibert (BEAUFORT et MEUNIER, 1983).

L'étude d'une veine appartenant au stade phyllitique de l'altération hydrothermale du porphyre cuprifère montre au niveau des associations minérales des phyllites et des minéraux néoformés :

- (1) une première zone à paragenèse monominérale, muscovite dans laquelle les silicates préexistant ont totalement disparu ;
- (2) une deuxième zone à paragenèses minérales, illite-phengite et phlogopite dans laquelle l'altération des phases silicatées préexistantes est moindre ;
- (3) une troisième zone, à paragenèse pluriminérale, illite-phengite, Mg corrensite, clinochlore et orthose dans laquelle plagioclase et biotite ne sont que partiellement altérés.

Les minéraux analysés des associations 1, 2 et 3 ont été reportés sur les diagrammes $MR^3-2R^3-3R^2$ (fig. 22).

La comparaison des associations intermédiaires (2) et externes (3) sur le diagramme $Si Al^{VI} Fe^2 + Mg$ (fig. 23) montre que les paragenèses 2 et 3 ne sont pas compatibles : croisement des droites liant les minéraux en stabilité.

Cet exemple pris dans la littérature illustre deux aspects de la diagrammatique :

- (1) elle permet de décrire les paragenèses d'une manière chémiographique ;
- (2) basée sur des propriétés physicochimiques (les coefficients de partages), elle permet de tester la compatibilité des paragenèses analysées.

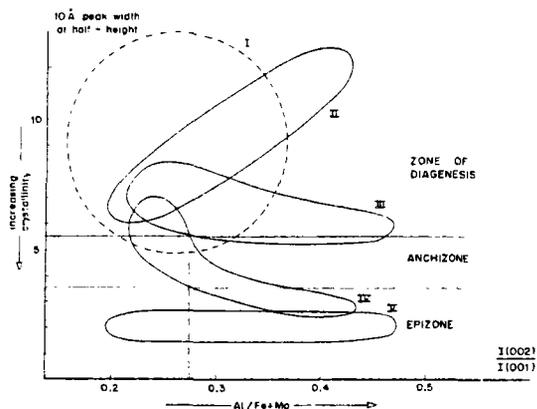


Fig. 24 Types of relation between peak-width and intensity ratio (002:001) in an illite population. (G. DUNDYER de SEGONZAC, 1970)

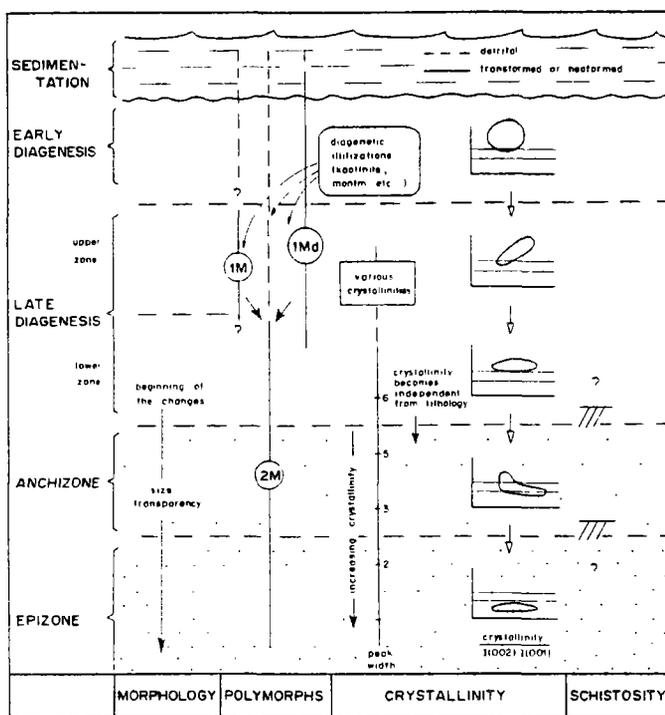


Fig. 25 Principal changes of illite during diagenesis and low-grade metamorphism

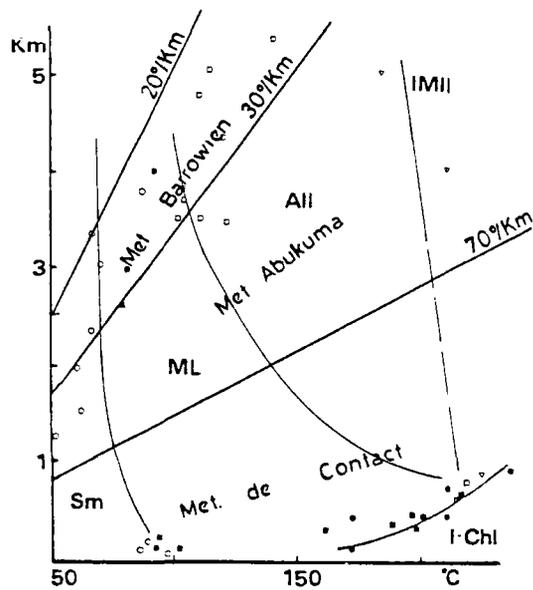


Fig. 26 - Depth temperature plot of available data from deep drill holes and drill holes in hydrothermal areas. Sm = 100-70% smectite, unordered (Yeh and Savin, 1977; Boles and Franks, 1979; Hower et al., 1979; Zahann, 1980; Steiner, 1968; Schmidt, 1973; Perry and Hower, 1970, 1972) indicated by circles. ML = ordered mixed layered 60-40% expandable (Perry and Hower, 1970, 1972; Weaver and Beck, 1971; Schoen and White, 1965; Browne and Ellis, 1970; Mac Dowell and Elders, 1980; Boles and Franks, 1979; Yeh and Savin, 1977; Schmidt, 1973; Hower et al., 1976) shown by solid squares. All = allewardite-type, superstructure phase (Yeh and Savin, 1977; Weaver and Beck, 1971; Steiner, 1968; Perry and Hower, 1970, 1972; Hower et al., 1976; Boles and Franks, 1979; Lahann, 1980) shown as squares. IMII = less than 10% smectite ordered phase (Boles and Franks, 1979; Hower et al., 1976). I-Chl = illite-chlorite facies (Mac Dowell and Elders, 1980; Steiner, 1968; Muffler and White, 1969) shown as dots.

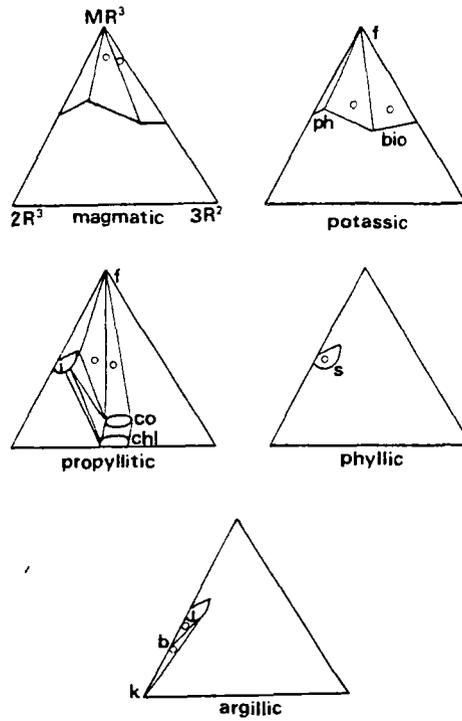


Fig. 27 - Mineral parageneses found in hydrothermal alteration. Initial rock assemblage (magmatic) contains phengitic mica (ph), biotite (bio) and feldspar (f). Potassic alteration contains the same minerals but bulk composition shifts to lower alkali content in $MR^3-2R^3-3R^2$ coordinates through loss of Na and Ca. Biotite is more aluminous as is the white mica. Propylitic alteration is characterized by the presence of chlorite (chl) and corrensite (co). Phyllic alteration has a dominant sericite (s) component. Argillic alteration is typified by the presence of illite, mixed layered minerals, beidellite (b, usually potassic) and kaolinite (k). Circles indicate possible rock bulk compositions.

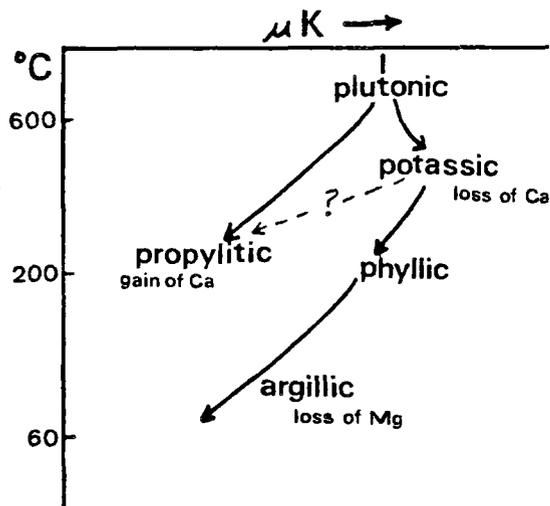


Fig. 28 - Representation of the chemical "paths" of hydrothermal alteration of acidic rocks during the formation of porphyry copper-type deposits. The variables are temperature and the relative-chemical potential of potassium in each system. There is a possible relation between the calcium-poor potassic facies and the calcium-rich propylitic facies. It is assumed that calcium is found in carbonate phases which do not figure in the previous diagrams.

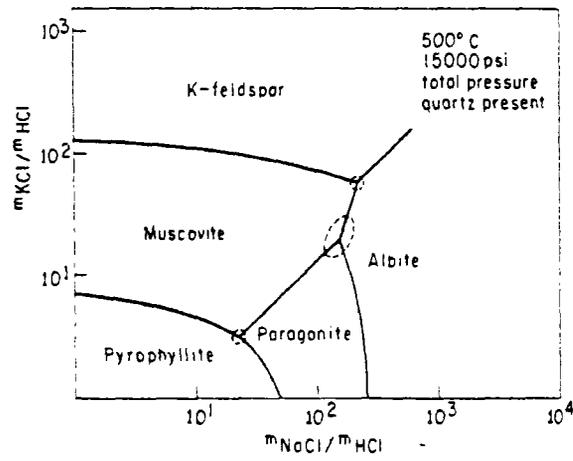


Fig. 29 Mineral stability relations in the system $\text{K}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ at 500° C and 15,000 psi total pressure shown in terms of the composition of a coexisting chloride electrolyte solution.

(HEMLEY et JONES, 1964)

5 - CHIMISME ET CRISTALLOGRAPHIE DES PHYLLOSILICATES EN FONCTION DES VARIATIONS PHYSICOCHEMISTIQUES

5.1. Pression et/ou température

L'indice de Kubler ou indice de cristallinité de l'illite mesuré sur la raie de 10 \AA permet d'apprécier d'une manière qualitative le climat métamorphique ou diagénétique ayant résidé lors de la cristallisation de l'illite (fig. 24 et 25).

Il est basé sur le rôle que joue la pression qui diminue la quantité d'eau présente dans l'espace intercouche et la température qui favorise les réorganisations des structures dans le sens d'un meilleur ordonnancement. Ces variations cristallographiques s'accompagnent par l'apparition préférentielle de polytypes en fonction de l'intensité des paramètres P et T (fig. 26).

Cet indice doit être mis en parallèle avec la distribution des différents types d'interstratifiés comme le présente la figure 32 issue de la compilation de données bibliographiques sur les sondages profonds et les champs géothermaux (VELDE, 1985).

Comme nous l'avons vu précédemment l'utilisation du géobaromètre muscovite/phengite peut être pertinente pour l'estimation de pression dans des milieux où les teneurs pour le fer et le magnésium seront homogènes.

5.2. Chimisme du milieu

Les paragenèses phyllitiques obtenues au cours de néoformation ou d'altérations hydrothermales rendront compte de nombreux paramètres, exemple :

- l'activité de K dans le cas des phénomènes hydrothermaux exemple, ceux qui accompagnent la mise en place des porphyrycopper (fig. 27 et 28) ;
- mais aussi du Ph des solutions comme l'illustre la figure 29..., etc.

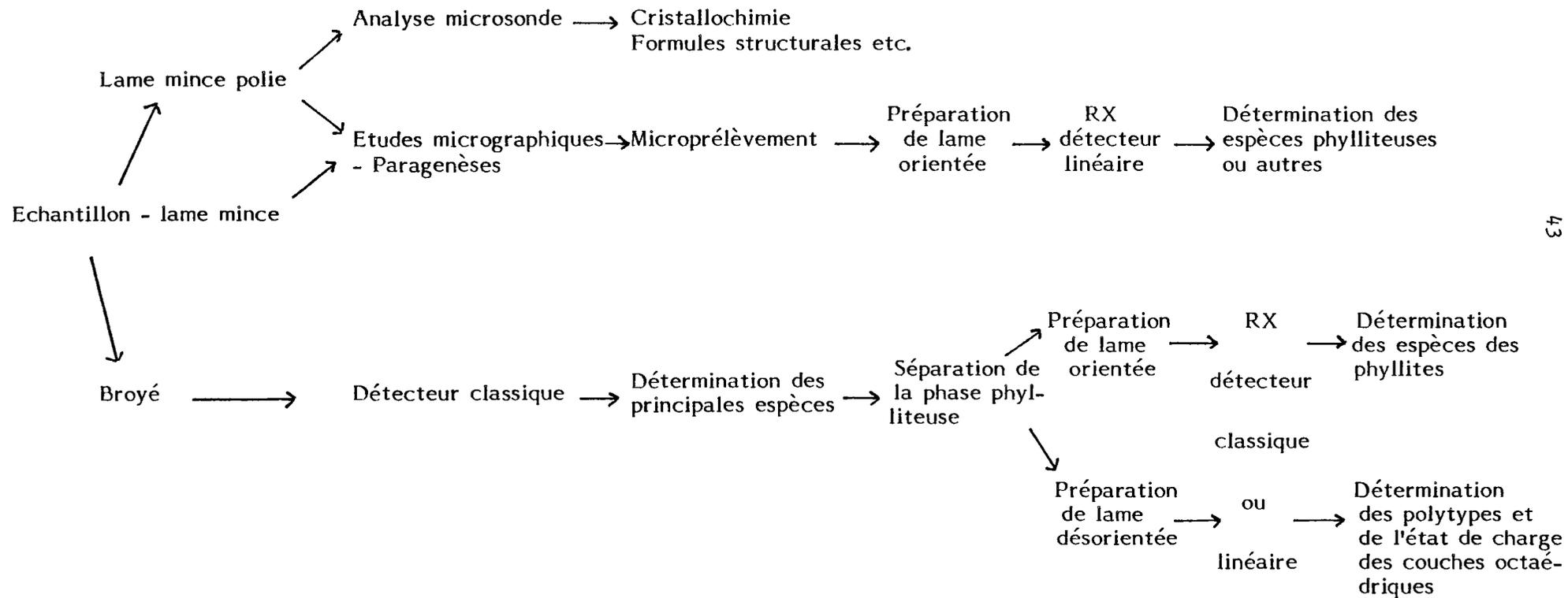


Tableau 8 - Organigramme des opérations possibles lors de l'étude des phases phylliteuses.

6 - QUELQUES DONNEES SUR LES TECHNIQUES D'ETUDE DES PHYLLITES (tabl. 8).

6.1. Introduction

Hormis les études classiques faites dans le domaine de la pétrographie sur lame mince :

- déterminations optiques des minéraux ;
- caractérisation des paragenèses ;
- définition des relations existantes entre phases minérales ; les deux moyens d'investigation complémentaires nécessaires à l'étude des phyllites les plus couramment employés sont l'analyse chimique au moyen de la microsonde électronique et l'analyse en diffractométrie X.

6.2. La diffractométrie X

Elle permet par l'application de la loi de Bragg $2d \sin \theta = n\lambda$ et d'avoir accès au réseau cristallin du minéral analysé et de permettre sa détermination précise en fonction de ses caractéristiques intrinsèques.

Plusieurs types d'études sont possible :

- l'étude sur poudre de roche totale permettant une première discrimination des différentes espèces minérales et dans les faibles angles une première analyse des phyllites ;
- l'étude de la phase phylliteuse.

L'étude de la phase phylliteuse se fera à partir d'un "concentré" et suivant le type de réflexion nécessaire, sur une lame orientée favorisant les réflexions (001), ou sur lame désorientée.

Pour ce type d'étude il est essentiel de purifier au mieux la ou les phases phylliteuses en opérant, après mise en solution, sous ultrason, des sédimentations sélectives dans l'eau et par centrifugation.

Dans le cas de déterminations précises d'argiles, la phase phylliteuse obtenue sera étudiée sur lame orientée.

Divers procédés basés sur les propriétés des minéraux argileux à fixer des molécules organiques ou des ions dans le réseau cristallin de certaines de leur couche ou de les perdre en fonction de la température, sont utilisés : le glycolage, la saturation cationique, le chauffage. Les incidences de ces incorporations ou pertes sur leur réseau cristallin sont codifiées et permettent par l'étude de différents diffractogrammes (glycolé, chauffé à 150-200°) une meilleure définition du type de phyllite.

Dans le cas d'étude de polytypes ou l'état de charge des micas l'analyse diffractométrique sera faite sur lame désorientée.

Malheureusement de telles études classiques nécessitent la confection d'échantillons moyens obtenus par broyage de la roche et aucune étude ponctuelle n'est possible.

Pour pallier à cet inconvénient un système de microprélèvement, sous microscope, a été mis au point avec succès par l'équipe du professeur MEUNIER (1985). Il permet des études ponctuelles sur des surfaces de l'ordre de 350 μ^2 . Les microprélèvements, du fait de la faible quantité obtenue 0,01 mg, donnent en diffraction X de médiocres signaux réfléchis. Ainsi, sur un détecteur classique, l'établissement d'un spectre ayant une résolution optimale pour l'étude d'une phyllite nécessite des cycles d'acquisition des données pouvant durer plus de 14 heures, obtenus par analyse diffractométrique pas à pas.

Actuellement, l'étude des microprélèvements a été très nettement améliorée par l'utilisation d'un détecteur linéaire (Elphyse).

Couplé à un système informatique, il permet par sa possibilité d'enregistrer simultanément les signaux réfléchis sur un angle de 16° une acquisition rapide, et d'excellente définition, des données nécessaires à l'établissement d'un diffractogramme. En moyenne, la durée de temps nécessaire à l'établissement d'un diagramme pour un microprélèvement a été divisée par dix.

L'intérêt du microprélèvement est important car il permet l'étude couplée de la micro-analyse et de la radiocristallographie, donc une définition optimale des phases étudiées.

6.3. La micro-analyse

Ces analyses se font in situ, par le biais d'une microsonde électronique, sur une lame métallisée au carbone.

Ce type d'analyse, dans le domaine des phyllites où le sodium et surtout le potassium bien qu'en quantité relativement faible constituent des éléments importants nécessaires à la discrimination des espèces en présence, appelle quelques remarques.

La fiabilité de l'analyse de ces éléments varie en fonction des protocoles mis en oeuvre.

De récents travaux (VELDE, 1984) montrent que suivant la nature des minéraux analysés combinés à la taille du faisceau incident, au temps de comptage et à la nature du détecteur, W.D.S. ou E.D.S., la fiabilité pour ces éléments n'est pas la même : dans les cas extrêmes testés par cet auteur les erreurs de dosage peuvent avoisiner les 20 %.

Ainsi, VELDE arrive à la conclusion que le détecteur E.D.S. pour le temps nécessaire au comptage constitue l'outil le plus performant pour l'étude des phyllosilicates et suggère : (1) l'utilisation d'un rayon incident de faible intensité 1 à 2 nA, (2) des temps de comptage n'excèdent pas les 200 s et (3) un diamètre de faisceau de l'ordre de 5 μm .

Ces quelques remarques montrent que suivant les éléments analysés en routine sur une microsonde, il faut s'assurer de la fiabilité des résultats, et si nécessaire, revoir les protocoles pour les adapter aux mieux, en particulier pour l'étude des phases phyllosilicatées.

7 - CONCLUSION

Les minéraux phylliteux et surtout les argiles stables dans des domaines de faibles températures ($\leq 200^\circ$) fournissent, par leur grande sensibilité aux conditions physicochimiques des milieux, des marqueurs très utiles des phénomènes géologiques qui ont contrôlés leur formation.

Elles s'avèrent être des outils précieux pour l'appréhension des systèmes hydrothermaux.

- PARTIE 2 -

EXEMPLES D'ETUDES PRATIQUES

- PARTIE 2 - EXEMPLES D'ETUDES PRATIQUES -

Les différents thèmes pratiques abordés au Laboratoire de pétrologie des altérations hydrothermales m'ont permis d'aborder divers problèmes dans le but d'illustrer au mieux les divers thèmes exposés au cours du développement de la partie théorique :

- polymorphes ;
- état de charge ;
- interstratifiés ;
- traitement de données analytiques.

Toutes les manipulations nécessaires à ces études ont été faites par moi-même sous les conseils et l'aide des chercheurs du Laboratoire de Poitiers. Ainsi, j'ai pu utiliser successivement, le micro-préleveur, le compteur linéaire, la microsonde électronique.

2.1 - ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE DE QUELQUES PHYLLITES

2.1.1. Introduction

L'identification des phases phylliteuses nécessitant une parfaite connaissance des données cristallographiques des minéraux à étudier, seule la cristallographie par diffraction X permet de telles investigations.

La fraction phylliteuse sera obtenue, dans le cas de roches "totales", après broyage et homogénéisation sous ultrason, par sédimentation gravitaire ou ultracentrifugations successives, ou, in situ, par microprélèvement.

Les études radiocristallographiques se feront, sur lames orientées ou désorientées. Dans le premier cas les réflexions de plans (001) seront privilégiées, alors que dans le second aucune orientation préférentielle ne le sera. De plus, les diagnostics seront affinés par des traitements basés sur le déplacement des réflexions basales (001) des argiles orientées qui sont :

- les saturations cationiques ;
- le glycolage ;
- le chauffage.

Les analyses radiographiques sont faites sur un diffractomètre Philips PW 173 (Co K , 40 mA, 40 mV). Suivant la quantité de matière obtenue seront utilisés :

- un détecteur classique à gaz, pour les quantités normales ;
- un détecteur linéaire, permettant d'obtenir une meilleure résolution, pour les faibles quantités (exemple les micro-prélèvements).

2.1.2. Cas d'un interstratifié illite-smectite (fig. 30).

Ces études sur faibles quantités ont été faites sur lame orientée, naturelle, glycollée et chauffée à 300°C.

Le détecteur linéaire a été utilisé centré sur deux angles : 10° et 24°.

L'étude a permis de mettre en évidence un interstratifié de type illite-smectite irrégulier (R0) qui se manifeste sur l'échantillon glycolé par ses raies (001) et (002) respectivement à 16.82 et 7.42 Å.

Dans ce cas de diagramme, l'estimation du pourcentage relatif des phases représentées reste délicat et nécessiterait un autre clichet.

Quelques légères variations remarquées après glycolage pourraient être dues à la présence d'un interstratifié illite-smectite-illite-illite (R3).

La présence de quartz, feldspath donne une idée sur la qualité imparfaite de la purification (surnageant pris après 12 heures de précipitation gravitaire).

Le chauffage à 300° fait complètement effondrer les pics induits par l'interstratifié par disparition de la structure hydratée : seules restent la chlorite et l'illite.

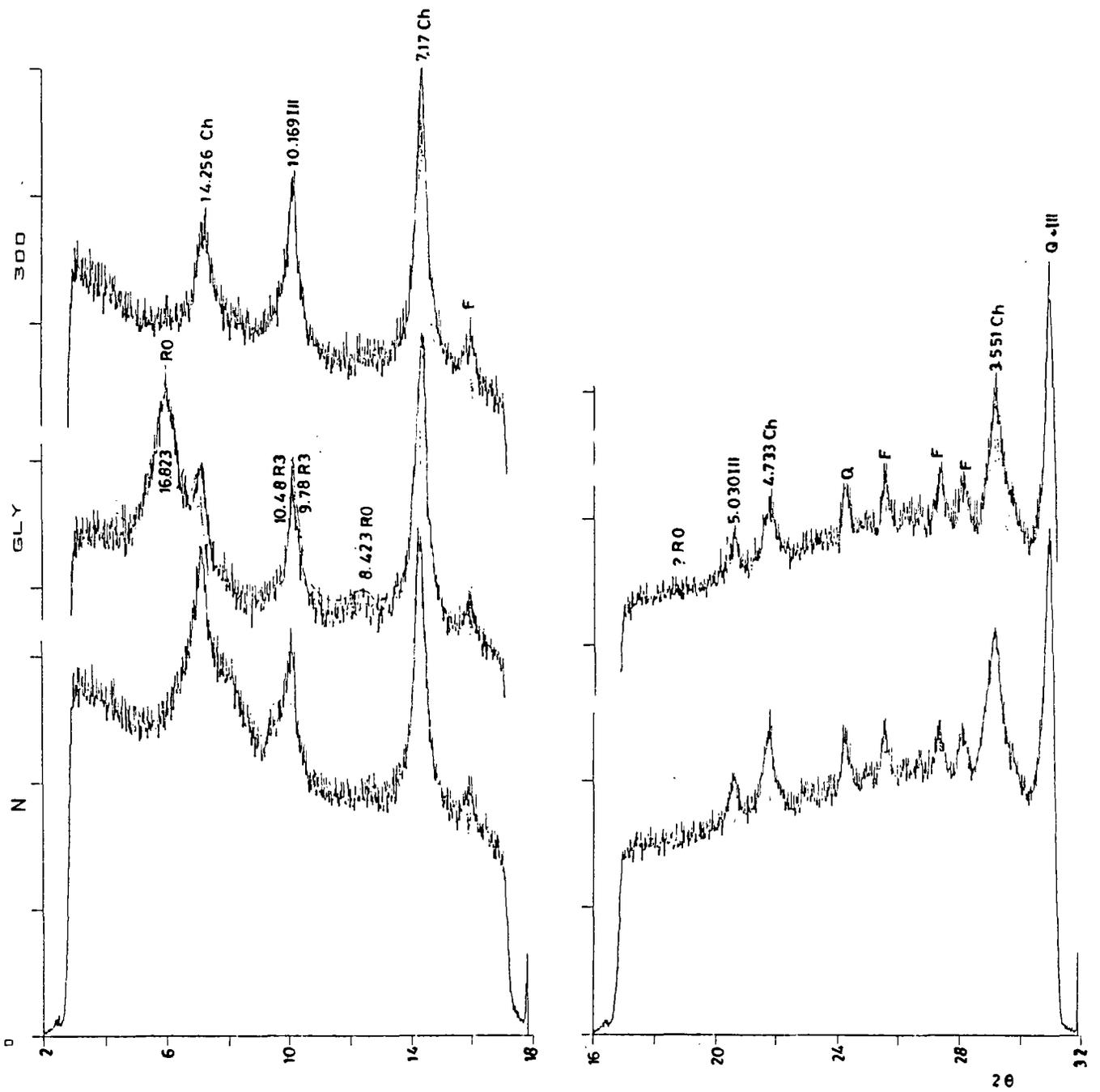


Fig. 30 - Spectres de diffraction d'interstratifié de type R_0 :

- naturel ;
- glycolé ;
- chauffé à 300°C (Echantillon M.P. TURPAULT)

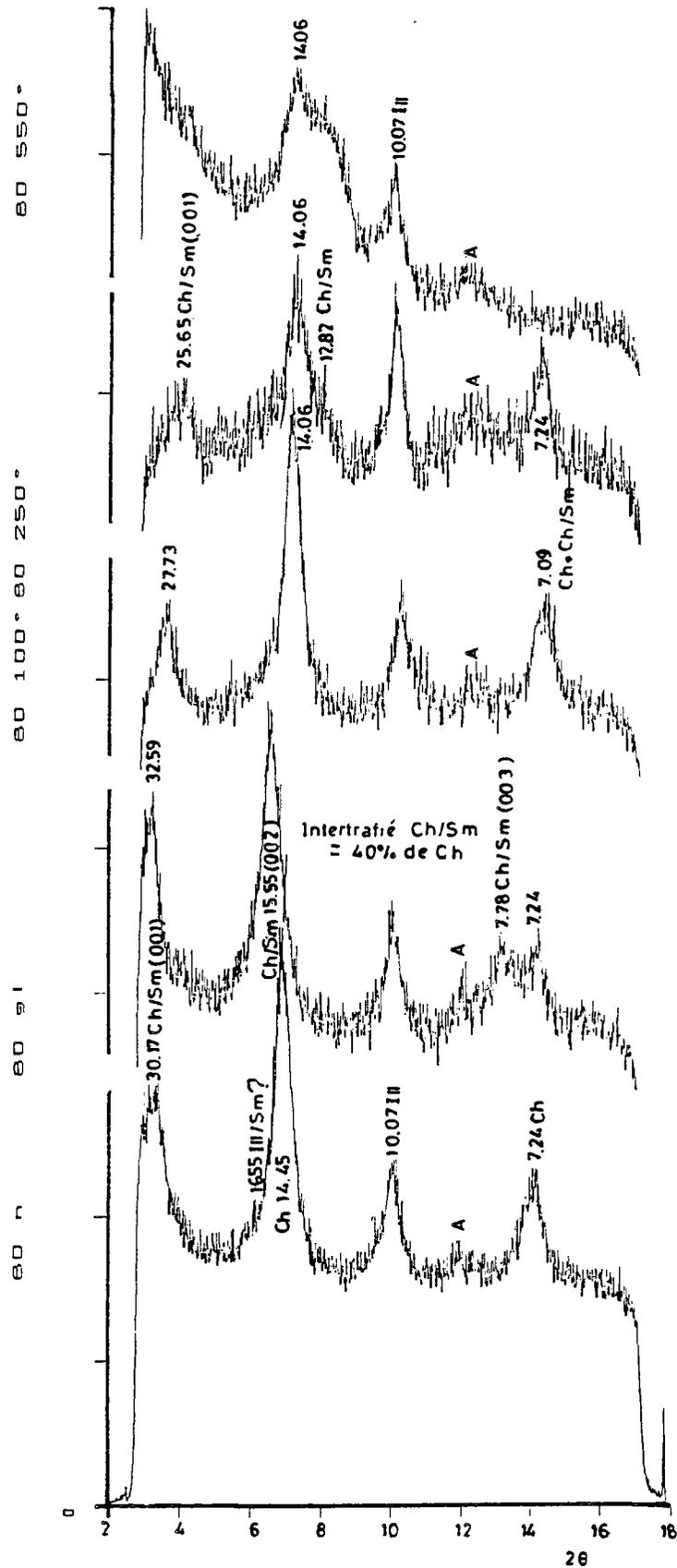


Fig. 31 - Spectres de diffraction d'interstratifiés type corrensite :

- naturel ;
- glycolé ;
- chauffé à 100° , 250° et 300°C

(Echantillon L. GRIFFAULT)

2.1.3. Cas d'un interstratifié de type corrensite (chlorite/smectite)

a) Détermination du type d'interstratifié (fig. 31)

Etude faite après une purification de quelques heures, sur faible quantité au moyen du détecteur linéaire.

La lame orientée a été étudiée naturelle, glycolée, chauffée à 100°, 250° et 550°.

Les diffractogrammes obtenus permettent d'identifier un interstratifié de type chlorite-smectite sur l'échantillon glycolé par ses raies (001), (002) et (003). Un fait remarquable est que ce type de structure se manifeste sur l'échantillon naturel par un pic à 30.17 Å qui ne peut être que le fait d'un minéral interstratifié ; de plus, harmonique et régulier.

La position de la raie (003) à 7.78 Å donne d'après les diffractogrammes calculés (REYNOLD, 1980) un pourcentage de 40 % pour la chlorite.

Les différentes étapes de chauffage s'accompagnent d'un déplacement des raies en fonction de la contraction par déshydratation des feuillets de smectite puis un effondrement des structures hydratées.

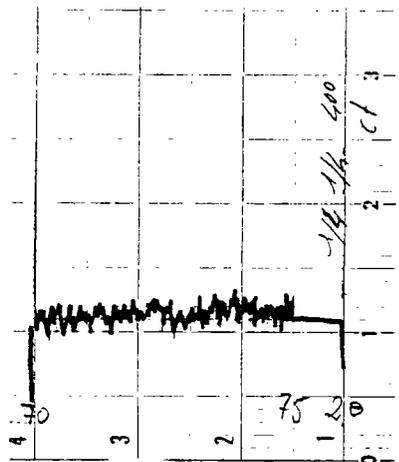
La disparition du pic à 7.24 Å et l'élargissement de la raie à 14.06 Å peut être mise sur le compte de la présence dominante de l'interstratifié par apport à la chlorite qui ne disparaît qu'à des températures de l'ordre de 600 à 700°C.

A signaler la présence d'illite et d'amphibole dans l'échantillon étudié.

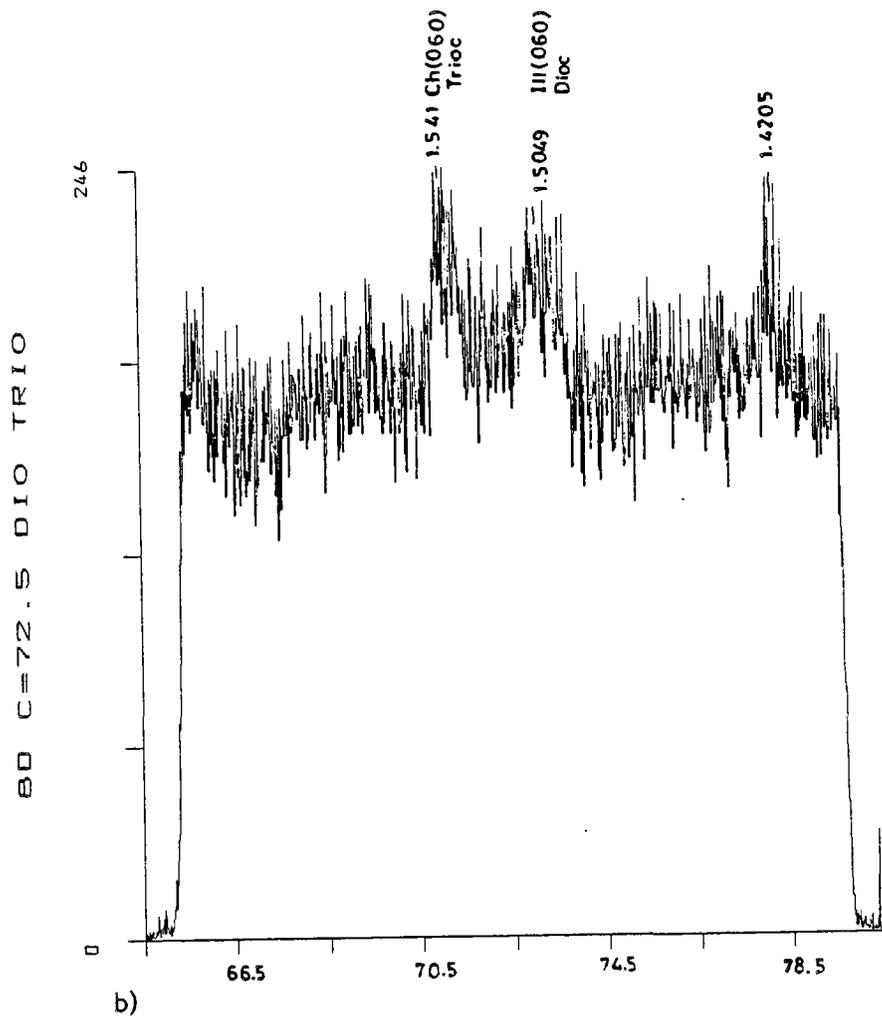
b) Détermination de l'état de charge de feuille octaédrique (fig. 32)

Etude faite sur la lame précédente avec le compteur linéaire centré sur 71,5°.

La présence de deux raies (060) à 1.541 Å et 1.5049 Å permet d'affirmer l'état trioctaédrique pour l'interstratifié corrensite et dioctaédrique pour l'illite.



a)



b)

Fig. 32 - Etat de charge des feuillets octaédriques :

- a) détecteur classique ;
- b) détecteur linéaire

(Echantillon L. GRIFFAULT)

Sur la figure 32 deux diffractogrammes sont donnés à titre de comparaison :

- détecteur classique ;
- détecteur linéaire.

démontrant les hautes performances du second.

2.1.4. Polymorphes

Ces études ont été faites à partir de préparations désorientées de poudre obtenues par pastillage à sec d'un surnageant de schiste après 48 heures de précipitation gravitaire en milieu aqueux.

a) Chlorite (fig. 33a)

Les raies obtenues entre 39 et 47° de 2 θ montrent que type de chlorite présent dans le schiste est le polymorphe IIb :

2.59 ($20\bar{2}$)
 2.56 (201)
 2.45 ($20\bar{3}$)
 2.39 (202)
 2.26 ($20\bar{4}$)

b) Muscovite (fig. 33b et c)

Les raies obtenues entre 26 et 36° de 2 θ montrent, hormis la raie à 3.66 Å, un polymorphisme de type 2M1 pour le mica blanc présent dans le schiste :

3.86 ($11\bar{3}$)
 3.75 (023)
 3.66 ($11\bar{2}$)(?) type 1M ?
 3.49 ($11\bar{4}$)
 3.19 (114)
 2.98 (025)

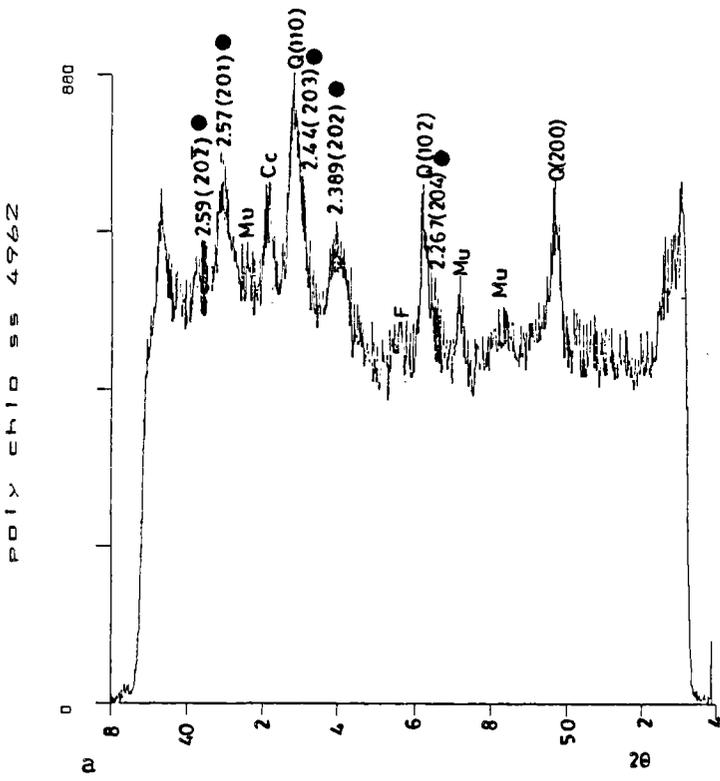
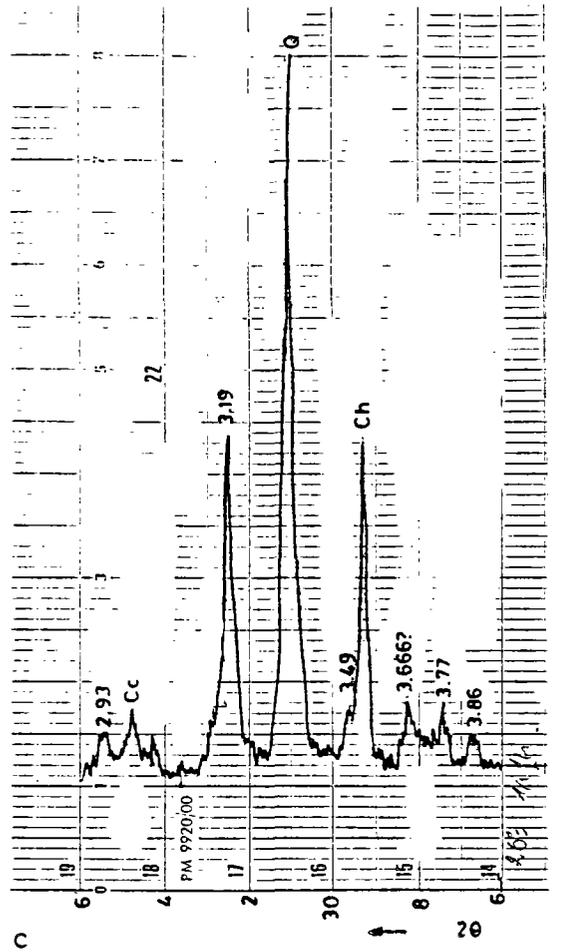
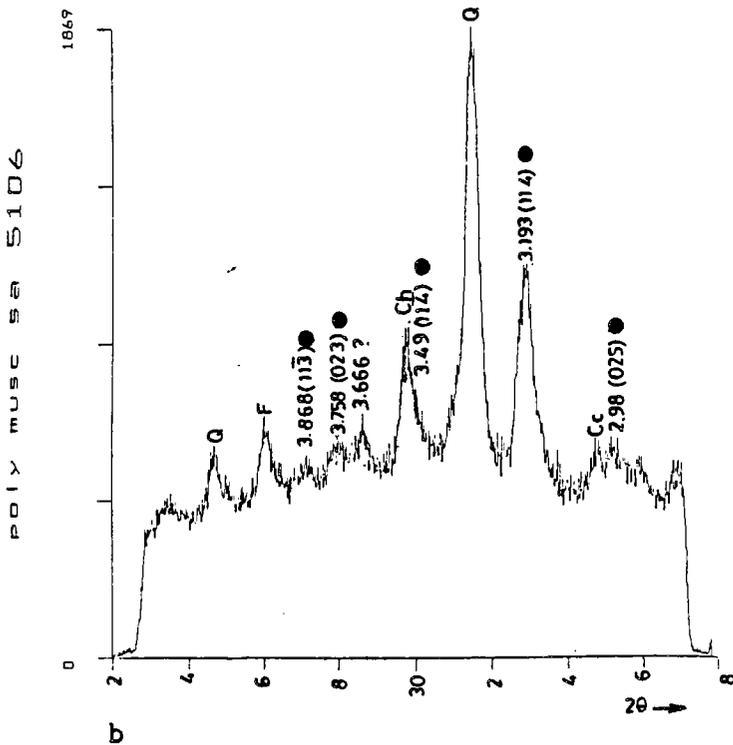


Fig. 33 - Polytypes diffractogrammes :
 a) chlorite détecteur linéaire ;
 b) mica blanc détecteur linéaire ;
 c) mica blanc détecteur classique.



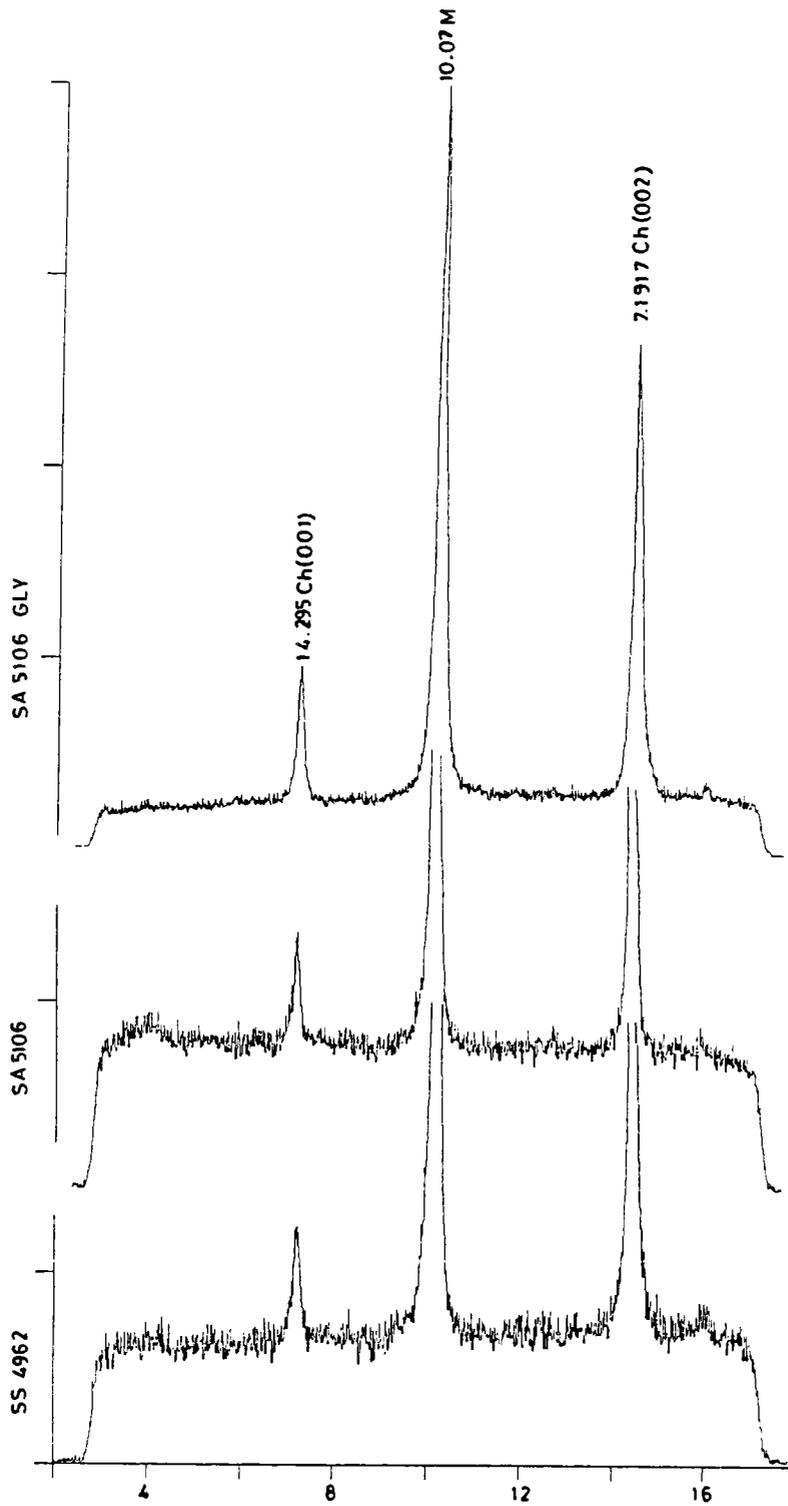


Fig. 34 - Comparaisons entre diffractogrammes de bas en haut :
- Surnageant de schiste non lessivé naturel ;
- Surnageant de schiste lessivé naturel ;
- Surnageant de schiste lessivé glycolé.

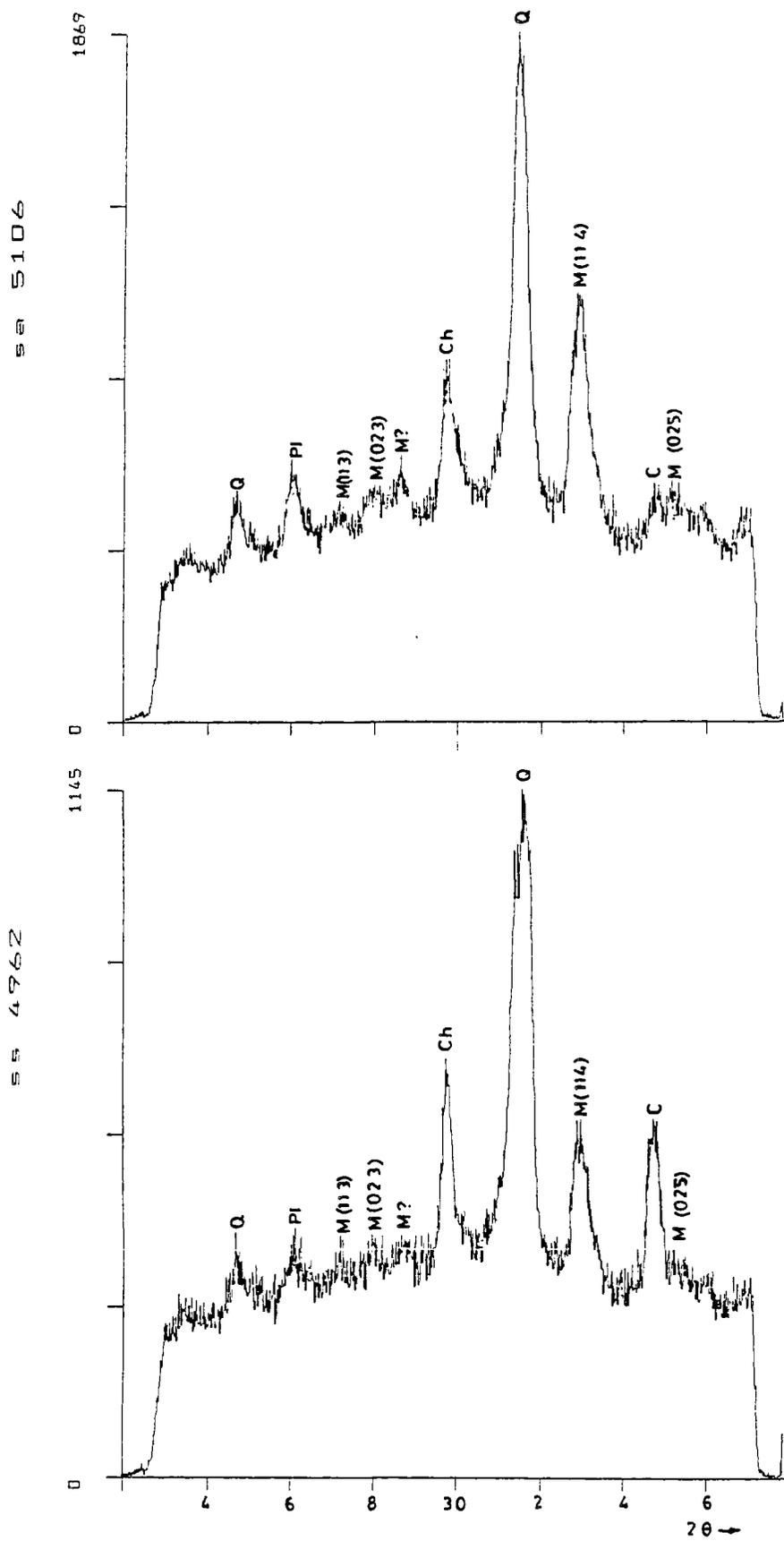


Fig. 35 - Comparaison entre schiste altéré et schiste sain.

2.2. ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE D'UN SCHISTE ARTIFICIELLEMENT ALTERE

Cette étude constitue un premier débroussaillage sur un schiste artificiellement lessivé selon le protocole suivant. Le schiste broyé, d'une granulométrie de l'ordre de 60μ , a été mis en contact avec une solution aqueuse à Ph 5.38 dans des réacteurs en téflon placés dans un agitateur thermostaté à 60° . A la solution avait été ajouté du Ce, I, Co, Gd, Nd et Sm. Des prises régulières au cours d'expérimentation qui a duré 32 jours ont été faites pour étudier les équilibres de la solution. La poudre analysée en diffraction X correspond à un schiste lessivé pendant 32 jours (étude en cours).

Dans l'intervalle de degré de 2θ (2 à 18°) où les variations des phyllites sont très marquées, aucun phénomène entre schiste sain et altéré ne s'individualise sur le diffractogramme (fig. 34).

Le glycolage de l'échantillon altéré n'apporte aucune variation.

L'altération artificielle du schiste n'a donc amené aucune transformation identifiable au niveau des phyllites.

La seule variation majeure (fig. 35), a été, pour le moment, identifiée sur un pic de carbonate qui présente dans le schiste altéré une diminution notable de son intensité. Cette décroissance suggère une plus faible représentation de la phase carbonatée au niveau du surnageant étudié.

Ainsi, la probabilité d'avoir remobilisé la calcite et de l'avoir mise en solution sous forme de carbonates doit être envisagée.

2.3. CRISTALLOCHIMIE - EXPLOITATION DE DONNEES MICRO-ANALYTIQUES

2.3.1. Introduction

Les analyses ponctuelles ont été faites à l'aide d'une microsonde CAMECA M.S. 46 équipée d'un système EDS ORTHEL réglée selon le protocole établi par D. VELDE.

	Si	Al ^{IV}	Al ^{VI}	Fe ²⁺	Mn	Mg	Ti	Oct	Ca	Na	K	MR ³	2R ³	3R ²	Fe ⁺ /Mg
MB1	6.51	1.49	3.37	0.19	0.01	0.36	0.04	3.97	0	0.13	1.98	0.57	0.38	0.05	0.53
MB2	6.55	1.45	3.37	0.18	0.02	0.36	0.05	3.98	0	0.11	1.91	0.56	0.39	0.05	0.5
MB5	6.62	1.38	3.43	0.18	0	0.33	0.02	3.96	0	0.14	1.85	0.55	0.40	0.05	0.54
MB6	6.53	1.47	3.35	0.17	0.01	0.4	0.05	3.98	0	0.17	1.89	0.56	0.39	0.05	0.43
BIO3	5.60	2.4	1.12	2.18	0.01	1.97	0.23	5.51	0	0.17	1.74	0.43	0.23	0.33	1.11
BIO7	5.64	2.36	1.13	1.91	0.04	2	0.24	5.32	0	0.19	1.9	0.49	0.19	0.32	0.95
BIO8	5.65	2.35	1.14	2.01	0.02	1.94	0.25	5.36	0	0.14	1.87	0.48	0.21	0.31	1.04
BIO10	5.68	2.38	1.12	2	0.04	2	0.21	5.37	0	0.17	1.86	0.48	0.19	0.32	1
BIO12	5.69	2.31	1.04	2.2	0.05	1.84	0.24	5.36	0	0.14	1.91	0.49	0.18	0.33	1.19
BIO14	5.68	2.32	1.15	2.02	0.02	1.93	0.24	5.36	0	0.04	1.91	0.47	0.21	0.32	1.05
CH4	5.7	2.3	3.45	3.75	0.11	4.04	0.02	11.37	0	0.02	0.04	0.01	0.51	0.47	0.93
CH15	5.89	2.11	3.45	3.7	0.1	3.95	0.01	11.21	0	0.18	0.02	0.03	0.50	0.47	0.94

Tableau 9 - Echantillons de schistes, analyses de phyllites

MB Muscovites issues d'un métamorphisme régional de type schiste vert (base 22O)
 BIO Biotites blastiques issues d'un métamorphisme de type thermique de contact (base 22O)
 CH Chlorite rétro-morphiques sur biotites (base 28O)
 Fe* Fer total.

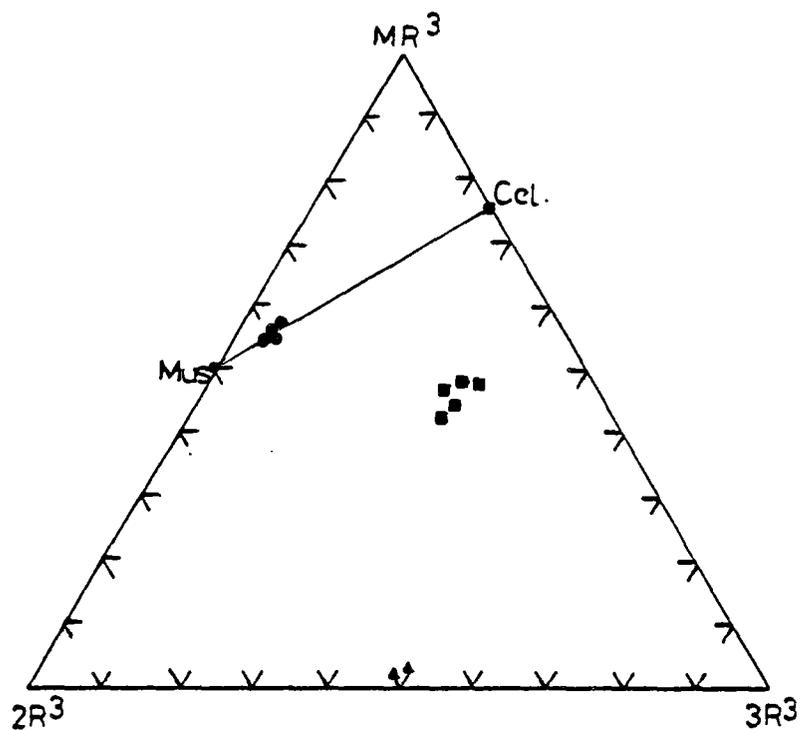


Fig. 36 - Projection dans le triangle $MR^3 - 2R^3 - 3R^2$
des phyllites analysées :

mica blanc

biotites blastiques

chlorites rétro-morphiques

2.3.2. Exploitation de quelques données micro-analytiques (tabl. 9, fig. 36)

Faites dans un but méthodologique, ces analyses ont été l'occasion d'écrire et de tester un programme basic de calcul de formule structurale fait sur un micro-ordinateur et d'utiliser le diagramme $MR_3-2R_3-3R_2$.

Le schiste étudié correspond à un schiste épizonal ayant subi à proximité d'un granite intrusif un métamorphisme de contact qui se manifeste par une légère blastèse de biotite. La biotite est rétrotransformée par de la chlorite.

La relative conformité rapport Fe^*/Mg entre les biotites et les chlorites prouve l'aspect rétrotransformé des chlorites par rapport aux biotites thermiques.

La disposition des micas blancs analysés sur la droite muscovite-céladonite montre que nous avons affaire à une solution solide de type phengitique pour ces phyllites.

2.3.3. Conclusions

Les divers problèmes abordés au cours de ce stage ont permis de faire un tour d'horizon assez complet des techniques utilisées pour l'étude des phyllites. Complété par une compilation bibliographique il constitue, à mon avis, une bonne base pour les travaux ultérieurs dans ce domaine.

- REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES -

- BAYLEY S.W. (1984) - Micas. Review in mineralogy. Vol. 13, Min. Soc. America.
- BEAUFORT D. (1986) - Définition des équilibres chlorite-mica blanc dans le métamorphisme et le métasomatisme : étude des métasédiments encaissant l'amas sulfuré de Rouez. Thèse Etat Université de Poitiers.
- BEAUFORT D. et MEUNIER A. (1983) - A petrographic study of phyllic alteration surimposed on potassic alteration : the sibert porphyry deposit (Rhône, France). Economic Geology, Vol. 78, pp. 1514-1527.
- BRINDLEY G.W. et BROWN G. (1980) - Crystal structures of clay minerals and their identification. Min. Society, London, 495 p.
- DEER W.A., HOWIE R.A. et ZUSSMAN J. (1966) - An introduction to the rock forming minerals. Longman, 528 p.
- DUNOYER de SEGONZAC G. (1970) - The transformation of clay mineral during diagenesis and low-grade metamorphism : a review. Sedimentology, Vol. 15, pp. 281-346.
- FORSTER M.D. (1962) - Interpretation of the composition and a classification of the chlorites. Prof. Pap. U.S. Geol. Surv., 414a, pp. 1-33.
- HEMLEY J.J. and JONES W.R. (1964) - Chemical aspects of hydrothermal alteration with emphasis on hydrogen metasomatism. Econ. Geology. Vol. 59, pp. 538-569.
- HOWER J. et MOWATT T.C. (1966) - The mineralogy of illites and mixed-layer illite/montmorillonite. Amer. Min. 51, pp. 825-854.
- VELDE B. (1967) - Si⁴⁺ content of natural phengites. Contribution. Mineral, petrol, vol. 14, pp. 250-258.
- VELDE B. (1985) - Clay minerals. A physico-chemical explanation of their occurrence. Developments in sedimentology. Elsevier, 427 p.