

# LA TRANSFORMATION DES INTERSTRATIFIÉS ORDONNÉS ( $S \geq 1$ ) ILLITE-SMECTITE EN ILLITE DANS LES SÉRIES DIAGÉNÉTIQUES. ÉTAT DES CONNAISSANCES ET PERSPECTIVES

## THE TRANSFORMATION OF ORDERED ( $S \geq 1$ ) MIXED LAYERS ILLITE-SMECTITE TO ILLITE IN A DIAGENETIC SERIES. STATE OF THE ART AND PROSPECTS

Bruno LANSON et Alain MEUNIER

LANSON, B. & MEUNIER, A. (1995). – La transformation des interstratifiés ordonnés ( $S \geq 1$ ) illite-smectite en illite dans les séries diagénétiques. État des connaissances et perspectives. [*The transformation of ordered ( $S \geq 1$ ) mixed layers illite-smectite to illite in a diagenetic series. State of the art and prospects*]. – *Bull. Centres Rech. Explor.-Prod. Elf Aquitaine*, **19**, 1, 149-165, 11 fig.; Pau, June 29, 1995. – ISSN : 0396-2687. CODEN : BCREDP.

Over the last twenty years, illite-smectite mixed layers (I-S), especially ordered ones, have been studied extensively in diagenetic series. Basically, I-S are considered to represent stacks of smectite, presumably low-charge montmorillonite, and illite layers of fixed composition (about  $K_{0.90} (Si_{3.30} Al_{0.70}) (Al_{1.80} Fe_{0.05} Mg_{0.15}) O_{10}(OH)_2$ ). With the increasing depth in burial, the amount of I-S crystals decreases for a given volume of sediments and the composition of I-S crystals becomes more illitic. Illite and I-S of varied compositions coexist in the same sample. With increasing burial depth, the dimensions of I-S and illite crystals increase both in the plane of the crystallographic *a* and *b* directions and along the *c*\* axis (coherent scattering domains).

Several models for I-S crystal structure have been proposed, deduced mainly from X-ray diffraction data and from the observations in transmission electron microscopy. These models are not consistent with what is known about possible growth mechanisms for I-S and illite. The model proposed allows us to describe the ordered I-S stackings and is consistent with these growth mechanisms. As I-S crystallites are composed of montmorillonite and of fixed composition illite, this model supposes the montmorillonite layers to be included within the I-S crystals, whereas external layers act as high-charge beidellite.

Bruno Lanson, *Laboratoire de Géophysique Interne et Tectonophysique et URA 733 CNRS, BP 53X, F-38041 Grenoble CEDEX*; Alain Meunier, *Laboratoire de Pétrologie des Altérations Hydrothermales et URA 721 CNRS, Université de Poitiers, 40, Avenue du Recteur Pineau, F-86022 Poitiers CEDEX*. – December 9, 1994.

**Key words** : Transformations, Sheet silicates, Clay minerals, Smectite, Illite, Mixed-layer minerals, Diagenesis, TEM data, Crystal structure.

## RÉSUMÉ

Les interstratifiés illite-smectite (I-S), notamment les I-S ordonnés, ont été abondamment étudiés durant les vingt dernières années, notamment dans les séries diagénétiques. D'une façon générale, on sait qu'ils sont constitués d'un empilement de feuillets de smectite dont la composition est celle d'une montmorillonite de basse charge et de feuillets d'illite dont la composition, vraisemblablement fixe, est du type  $K_{0,90}(Si_{3,30}Al_{0,70})(Al_{1,80}Fe_{0,05}Mg_{0,15})O_{10}(OH)_2$ . Avec l'accroissement de la profondeur dans les séries sédimentaires, la quantité des cristaux d'I-S diminue pour un volume de matière donné et leur composition évolue progressivement vers des termes de plus en plus riches en illite. Illite et I-S de différentes compositions coexistent dans un même échantillon. Avec la profondeur croissante, les dimensions des cristaux d'I-S ou d'illite augmentent dans le plan des directions cristallographiques *a* et *b* comme la taille du domaine cohérent selon la direction *c*\*

Plusieurs modèles de structure cristalline ont été proposés pour les I-S, essentiellement à partir des données de diffraction de rayons X et des observations en microscopie électronique. Ils ne sont pas cohérents avec ce que l'on connaît des mécanismes de croissance possibles des I-S et de l'illite. Le modèle plus général qui est proposé ici satisfait à la fois la nécessité de décrire tous les empilements possibles dans les I-S ordonnés et la cohérence avec les processus de croissance. Puisque les I-S sont composés de montmorillonite et d'une illite de composition fixe, ce modèle propose que les feuillets de montmorillonite soient inclus dans les cristaux d'I-S tandis que les feuillets externes se comportent comme des beidellites de haute charge.

**Mots-clefs** : Transformation, Groupe argile minéral, Smectite, Illite, Minéral interstratifié, Diagenèse, Donnée MET, Structure cristalline.

## TABLE DES MATIÈRES — CONTENTS

INTRODUCTION.....	150
1. — DÉTERMINATION DES PARAMÈTRES STRUCTURAUX EN DRX ET DE LA MORPHOLOGIE DES PARTICULES AU MET — DETERMINATION OF STRUCTURAL XRD PARAMETERS AND OF MORPHOLOGY OF PARTICLES USING TEM.....	151
1.1. Description des populations de particules par décomposition des diffractogrammes de rayons X — Description of particle populations through the decomposition of XRD profiles.....	151
1.1.1. Domaine angulaire $5-11^\circ 2\theta$ $CuK\alpha$ (17,6-8,0 Å) — $5-11^\circ 2\theta$ $CuK\alpha$ (17,6-8,0 Å) angular range.....	151
1.1.2. Autres domaines angulaires — Other angular ranges.....	152
1.2. Taille et morphologie des particules — Particle size and morphology.....	153
1.2.1. Dans les grès — Sandstones.....	153
1.2.2. Dans les formations argilo-gréseuses et les argillites — Clayey sandstones and shales.....	154
1.2.3. Relations taille - morphologie — Size versus morphology.....	154
1.3. Le mûrissement d'Ostwald en question — Ostwald ripening.....	154
1.4. Quelle structure cristalline pour quelle morphologie ? — Which crystalline structure for which morphology ?.....	155

2. — STRUCTURE CRISTALLOCHIMIQUE DES INTERSTRATIFIÉS ILLITE-SMECTITE ET DE L'ILLITE — CRYSTALLOCHEMICAL STRUCTURE OF ILLITE AND ILLITE-SMECTITE MIXED LAYERS.....	155
2.1. Composition chimique des interstratifiés illite-smectite et de l'illite — Chemical composition of illite and illite-smectite mixed layers.....	155
2.1.1. Composition des pôles smectite et illite — Chemical composition of illite and smectite end-members.....	155
2.1.2. Composition des cristaux ou des particules — Chemical composition of particles or crystallites.....	156
2.2. Apport de la microscopie électronique en transmission à haute résolution — High resolution transmission electron microscopy.....	156
2.2.1. Modalités d'empilement des feuillets — Domaines cohérents de diffraction — Layer stacking modes — Coherent scattering domains.....	156
2.2.2. Défauts cristallins — Crystal defects.....	157
3. — VERS UN MODÈLE DE STRUCTURE DES INTERSTRATIFIÉS ILLITE-SMECTITE ET DE L'ILLITE — TOWARDS A STRUCTURAL MODEL FOR ILLITE AND ILLITE-SMECTITE MIXED LAYERS.....	157
3.1. Les modèles existants — Existing models.....	157
3.2. Vers un modèle possible — Towards a possible model.....	157
3.3. Implications : vers un processus de croissance possible — Consequences : towards a possible growth process.....	158
4. — LOIS DE CROISSANCE DES INTERSTRATIFIÉS ILLITE-SMECTITE ET DE L'ILLITE — GROWTH LAWS OF ILLITE AND ILLITE-SMECTITE MIXED LAYERS.....	159
5. — CONCLUSION.....	161
6. — RÉFÉRENCES.....	163

## INTRODUCTION

Depuis l'introduction par HOWER & MOWATT (1966) du concept de l'illite comme terme ultime d'une série de conversion smectite-illite se produisant par l'intermédiaire de minéraux interstratifiés illite-smectite (I-S), l'intérêt de la communauté des Sciences de la Terre pour cette transformation minérale a été constant. REYNOLDS & HOWER (1970) ont tout d'abord développé une méthode de simulation accessible, prenant en compte la modification des proportions relatives des pôles illite et smectite, ainsi que des séquences d'empilement (« Reichweit »), et permettant de décrire cette évolution minéralogique. Par la suite, cette conversion diagénétique smectite-illite a été abondamment décrite à l'aide de la diffraction des rayons X (DRX) (BURST, 1969; PERRY & HOWER, 1972; HOWER *et al.*, 1976; SRODON *et al.*, 1979; SRODON, 1984; VELDE *et al.*, 1986; GLASSMANN *et al.*, 1989, parmi beaucoup d'autres). La modernisation des équipements, associée à la disponibilité croissante de calculateurs performants et de logiciels adaptés de simulation et de traitement numérique des données, a permis de réaliser des progrès considérables tant dans le domaine de la DRX que dans celui de la microscopie électronique à haute résolution (METHR). Cependant, malgré l'intérêt porté et

l'accumulation énorme de données expérimentales, les mécanismes réactionnels de cette transformation restent méconnus. En effet, les figures de dissolution des I-S et de croissance des illites n'ont pas encore été observées directement. En l'absence de moyens d'analyse permettant, pour chaque particule, de déterminer sa structure cristalline, sa composition chimique point par point et son état de surface, il faut donc recourir à des méthodes indirectes permettant l'analyse statistique des populations de particules, comme la DRX ou encore l'analyse d'images obtenues en microscopie électronique en transmission (MET).

En diffraction des rayons X, l'identification de minéraux argileux ne peut s'effectuer que par un processus de comparaison essai/erreur entre les diffractogrammes expérimentaux et ceux calculés sur la base d'un modèle théorique conceptualisant la structure cristallographique de ces minéraux. Les cristaux de McEWAN (1956, 1958) ont ainsi constitué le premier modèle statistique décrivant les séquences d'empilement des feuillets dans les minéraux interstratifiés et prenant en compte les interactions entre feuillets consécutifs. Ce modèle markovien induit une population de cristaux de compositions variées lorsque les cristaux possèdent de faibles épaisseurs (système quasi-homogène) (DRITS, 1985; DRITS & TCHOUBAR, 1990). Selon le modèle des particules fondamentales, élaboré plus récemment par NADEAU *et al.* (1984a, b et c), les cristaux interstratifiés sont constitués d'un empilement cohérent de sub-cristaux de très faible épaisseur (10, 20, 30, 40 Å, ...). Les mérites respectifs de ces deux modèles ne seront pas discutés dans cet article, puisque ni l'un ni l'autre ne rendent compte de façon satisfaisante de la structure et de la croissance des I-S illitiques et de l'illite. Fondamentalement, ces modèles se limitent en effet à la description des empilements selon  $c^*$  alors que les vitesses de croissance les plus importantes sont observées dans le plan des directions cristallographiques  $a$  et  $b$ . De plus, ces modèles définissent des structures cristallographiques idéales qui, contrairement aux structures réelles (PLANÇON & TCHOUBAR, 1977), ne contiennent pas de défauts (défauts d'empilement, non-stœchiométrie, répartition spatiale hétérogène des atomes ou des lacunes, changement latéral de structure, présence de feuillets exotiques,...) qui, pourtant, sont responsables de la réactivité des phases considérées.

L'établissement d'un lien entre les observations obtenues à différentes échelles (METHR, DRX, MET – morphologie – chimie, microsonde), en particulier entre les observations morphologiques (MET) et structurales (DRX), devrait permettre de résoudre un des problèmes essentiels de l'illitisation des I-S ordonnés : quelles sont les caractéristiques des particules qui disparaissent et de celles qui grandissent au cours de cette transformation ? Répondre à cette dernière question soulève le problème de la caractérisation du pôle illite dans les séries diagénétiques. Ce terme ultime des séries de conversion possède-t-il des caractéristiques cristallographiques propres et identiques dans toutes les séries ? Dans l'affirmative, il importe de définir ces caractéristiques et en particulier sa composition chimique, sa structure cristallographique tridimensionnelle ainsi que sa morphologie. Enfin, une contrainte supplémentaire sur cette transformation peut être apportée sinon par la connaissance des mécanismes réactionnels fondamentaux, du moins par la détermination de la cinétique de ces réactions. Le préalable indispensable pour envisager cette dernière étape demeure la conception d'un modèle de structure cristalline

capable de rendre compte des observations MET aussi bien que des caractéristiques diffractométriques des minéraux argileux et, de plus, compatible avec les processus de croissance de l'illite dans les milieux naturels.

## 1. — DÉTERMINATION DES PARAMÈTRES STRUCTURAUX EN DRX ET DE LA MORPHOLOGIE DES PARTICULES AU MET

### 1.1. DESCRIPTION DES POPULATIONS DE PARTICULES PAR DÉCOMPOSITION DES DIFFRACTOGRAMMES DE RAYONS X

#### 1.1.1. Domaine angulaire $5-11^\circ 2\theta$ Cu $K\alpha$ (17,6-8,0 Å)

De nombreux auteurs ont établi à l'aide de la DRX que la transformation diagénétique smectite-illite s'effectue par l'intermédiaire de structures cristallines interstratifiées d'abord désordonnées puis ordonnées s'enrichissant progressivement en feuillets illitiques (PERRY & HOWER, 1970, 1972; HOWER *et al.*, 1976). La cinétique de transformation des minéraux argileux entraîne la coexistence de particules présentant des caractéristiques cristallographiques contrastées (LANSON & CHAMPION, 1991; LANSON & BESSON, 1992; LANSON & VELDE, 1992) et évoluant simultanément. Dans les stades terminaux de l'évolution diagénétique, cette population de particules, alors majoritairement illitiques, est caractérisée en DRX par un pic unique dont le maximum se situe vers  $10^\circ$  et fortement dissymétrique vers les petits angles. Cette dissymétrie diminue ensuite progressivement avec l'augmentation de température; elle est classiquement estimée par l'indice de « cristallinité » de KUBLER (1964, 1968), c'est-à-dire par la mesure de la largeur à mi-hauteur (FWHM) de cette bande de diffraction. LANSON & CHAMPION (1991), LANSON & BESSON (1992) et LANSON & VELDE (1992) ont montré que cette bande complexe pouvait être décomposée en ajustant sur le spectre expérimental des pics dits « élémentaires » permettant de décrire plus précisément la population de particules illitiques engendrant ce signal. Ces auteurs ont montré qu'il était ainsi possible de distinguer deux à trois modes principaux (Fig. 1).

Classiquement, une composition minéralogique, c'est-à-dire essentiellement une teneur en illite et une taille de domaine cohérent de diffraction moyenne, a été associée à chacun de ces modes. Le pic le plus large (FWHM variant de  $1,0$  à  $2,5^\circ 2\theta$  Cu  $K\alpha$ ) et le plus décalé vers les petits angles (position de la bande comprise entre  $11,5$  et  $10,5^\circ$  sur les diffractogrammes obtenus sur les préparations séchées à l'air) a ainsi été attribué à des I-S ordonnés de type S=1 comprenant moins de 95 % de feuillets illitiques. Après saturation des préparations à l'éthylène-glycol, cette bande se dédouble pour présenter un maximum de part et d'autre de  $10,0^\circ$ . Conformément aux calculs théoriques, le maximum situé vers les petits angles est déplacé par rapport au pic initialement observé sur les diffractogrammes obtenus sur les préparations séchées à l'air. Le mode le plus étroit (FWHM variant de  $0,15$  à  $0,50^\circ 2\theta$  Cu  $K\alpha$ ) et le plus proche de  $10,0^\circ$  caractérise les particules purement illitiques (non-expansibles) présentant des tailles de domaine cohérent de diffraction élevées (WCI); les micas détritiques peuvent éventuellement contribuer à l'intensité de ce mode. Les caractéristiques de ce mode, position et largeur à mi-hauteur, ne sont pas affectées par la saturation

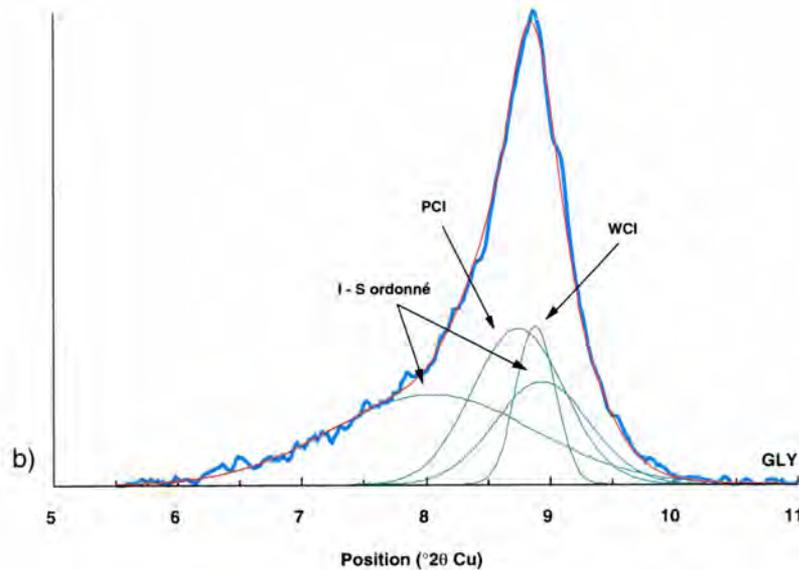
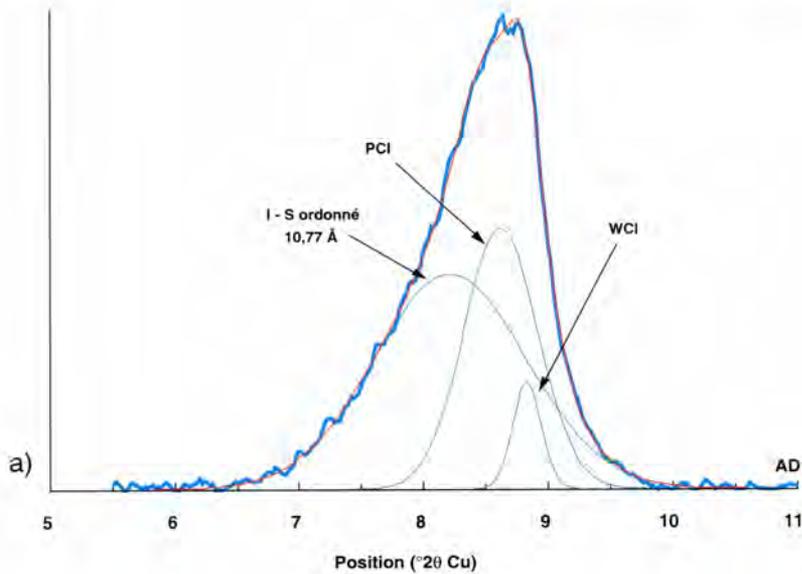


FIGURE 1

Décomposition des diffractogrammes obtenus sur la fraction argileuse ( $< 5 \mu\text{m}$ ) d'un échantillon provenant du réservoir gréseux rotliegende (Slochteren inférieur) des Pays-Bas (d'après LANSON *et al.*, soumis).

a) Préparation orientée après séchage à l'air (AD), b) Préparation orientée après saturation au glycérol (GLY)

I-S : interstratifiés illite-smectite ordonnés de type S = 1 contenant des proportions variables de feuillets illitiques; PCI : interstratifiés illite-smectite contenant plus de 95 % de feuillets illitiques et particules purement illitiques dont la taille de domaine cohérent de diffraction est faible; WCI : particules purement illitiques (non-expansibles) présentant des tailles de domaine cohérent de diffraction élevées;

*Decomposition of the X-ray diffraction profiles collected on the clay-size ( $< 5 \mu\text{m}$ ) fraction of a sample from the Dutch part of the Rotliegende sandstone reservoir (Lower Slochteren) (from LANSON *et al.*, submitted).*

a) air-dried oriented slides b) glycerol-saturated oriented slides

I-S : ordered (S=1) mixed-layers of illite-smectite with variable proportions of illite layers; PCI : mixed-layers of illite-smectite with more than 95 % illite layers and purely illitic particles with a low coherent scattering domain size; WCI : purely illitic (non-expandable) particles with a high coherent scattering domain size.

à l'éthylène-glycol. Enfin, le mode présentant, sur les diffractogrammes obtenus sur les préparations séchées à l'air, des caractéristiques intermédiaires (position entre 10,7 et 10,2 Å, FWHM variant de 1,2 à 0,5° 2θ Cu Kα) est attribué à des particules interstratifiées contenant plus de 95 % de feuillets illitiques et à des particules purement illitiques dont la taille de domaine cohérent de diffraction (CSDS) est faible (PCI).

### 1.1.2. Autres domaines angulaires

LANSON & VELDE (1992) ont montré que dans le domaine angulaire autour de  $17,7^\circ 2\theta \text{ Cu K}\alpha$  (5 Å) la position des pics de diffraction associés aux I-S est extrêmement sensible aux variations de la distance basale du feuillet smectite. Étant donné la variabilité de cette distance basale

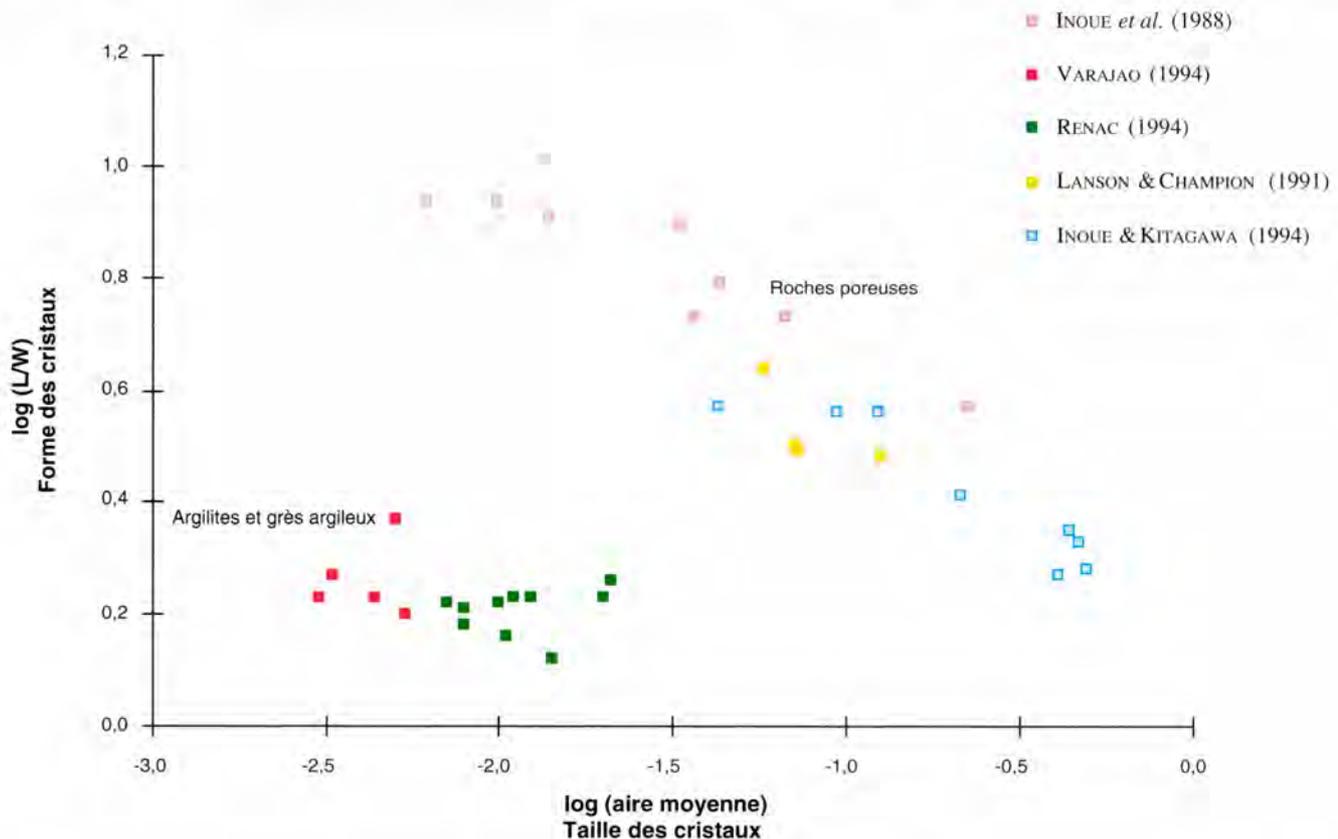


FIGURE 2

Forme des cristaux d'I-S et d'illite en fonction de leur taille.

La présence de deux nuages de points caractérise l'existence de milieux aux porosités très contrastées. Les mesures sont effectuées à partir d'observations au MET. La forme est exprimée en fonction du rapport longueur (L)/largeur (W).

*Shape of I-S and illite particles as a function of their size.*

*Data points are scattered according to the porosity of the host rock.*

*Measurements are carried out using TEM observations. The shape parameter is expressed as a function of the length (L) over width (W) ratio.*

(WATANABE & SATO, 1988; SATO *et al.*, 1992), ce domaine angulaire ne permet pas une identification précise des particules I-S; en revanche, il présente l'avantage d'une détection aisée d'éventuels interstratifiés illite-chlorite (VARAJAO, 1994).

La décomposition des bandes de diffraction situées dans les régions angulaires plus lointaines ( $26,75^\circ 2\theta$  Cu  $K\alpha$  –  $3,33 \text{ \AA}$  ou  $45,3^\circ 2\theta$  Cu  $K\alpha$  –  $2 \text{ \AA}$ ) présente l'avantage de permettre une identification plus rigoureuse des phases I-S. Dans ces zones angulaires, il est en effet possible de s'affranchir de l'inadéquation observée dans les petits angles entre la largeur des pics de diffraction calculés et celle des pics élémentaires ajustés sur les profils de diffraction expérimentaux (REYNOLDS, 1980, 1989; LANSON & VELDE, 1992). En revanche, la taille du domaine cohérent de diffraction influe très peu sur la position des maximums, et il est par conséquent très délicat de ne pas contraindre le nombre de pics élémentaires par une étude préalable du domaine  $5-11^\circ 2\theta$  Cu  $K\alpha$  ( $17,6-8,0 \text{ \AA}$ ) (LANSON & VELDE, 1992).

## 1.2. TAILLE ET MORPHOLOGIE DES PARTICULES (Fig. 2)

### 1.2.1. Dans les grès

La forme des particules ( $L/W$  = longueur/largeur) peut varier de l'hexagone parfait ( $L/W = 1$ ) à des lattes très allongées pour lesquelles ce rapport peut atteindre 20. Bien que tous les intermédiaires existent entre ces deux extrêmes, LANSON & CHAMPION (1991) ont défini une valeur frontière du paramètre de forme ( $L/W = 3$ ) séparant les lattes allongées des particules plus isométriques. Ces auteurs montrent que, avec la profondeur, la morphologie globale tend vers un assemblage de plus en plus pauvre en lattes, les lattes de petite taille disparaissant précocement. Il faut cependant noter, d'une part, que la taille moyenne des lattes les plus grandes continue à augmenter avec la profondeur d'enfouissement, et, d'autre part, que l'allongement maximum reste remarquablement constant en

fonction de la profondeur ( $L/W_{max} = 20$ ). En revanche, la proportion relative des particules plus isométriques augmente, de même que leur taille moyenne.

### 1.2.2. Dans les formations argilo-gréseuses et les argilites

RENAC (1994) a montré, dans les formations argilo-gréseuses, l'existence d'une évolution de la morphologie similaire à celle décrite dans les grès. Il a cependant mis en évidence l'absence de lattes très allongées; les valeurs maximales mesurées pour le rapport de forme L/W sont en effet comprises entre 2,5 et 3,5. De plus, la taille moyenne des particules argileuses, allongées ou isométriques, des formations argilo-gréseuses est très inférieure à celle déterminée dans les formations gréseuses (Fig. 2). Après avoir défini, pour le rapport L/W, une valeur limite de 1,7 séparant les lattes des particules isométriques, RENAC (1994) a également montré que la surface moyenne des lattes augmentait plus vite avec la profondeur que celle des particules isométriques.

Dans les argilites, le rapport de forme (L/W) est également inférieur à celui déterminé pour les particules argileuses présentes dans les grès (Fig. 2). Il est en effet toujours inférieur à 5, les valeurs moyennes ne dépassant pas 2,5 (VARAJAO, 1994). Lorsque, parallèlement à l'augmentation de la proportion d'illite dans les I-S, la taille augmente, la valeur de ce paramètre de forme diminue pour indiquer une évolution de la morphologie des particules vers des formes plus isométriques. Il faut noter par ailleurs que, dans les argilites, la taille des particules argileuses est très inférieure à celle mesurée dans les formations gréseuses ou argilo-gréseuses.

### 1.2.3. Relations taille – morphologie

L'étude statistique de la morphologie (MET) des particules illitiques montre que tous les intermédiaires existent entre les lattes très allongées et les hexagones parfaits, d'une part, et les particules de petite taille et de grande taille, d'autre part. Il semble donc délicat d'établir, *a priori*, une correspondance directe entre les sous-populations individualisées en fonction de leurs paramètres morphologiques et les modes de composition minéralogique identifiés par DRX et dont certains sont composites (PCI). La difficulté à établir une telle relation est renforcée par la variété des relations entre forme (L/W) et taille des particules obtenues en fonction du type de roche étudiée (Fig. 2).

La Figure 2 montre en effet clairement que la taille et la morphologie des particules argileuses illitiques dépendent de la nature des roches dans lesquelles elles se développent. Dans les roches poreuses, tels les tufs (INOUE *et al.*, 1987; INOUE & KITAGAWA, 1994) et les grès (LANSON & CHAMPION, 1991), ces particules sont de grande taille et les lattes peuvent être très allongées. A l'inverse, dans les roches présentant de faibles porosités comme les argilites (VARAJAO, 1994) et les grès argileux (RENAC, 1994) les particules sont plus petites et plus isométriques. Cela semble indiquer que les processus de croissance ne sont pas identiques dans ces deux types de milieu.

## 1.3. LE MÛRISSEMENT D'OSTWALD EN QUESTION

Les études statistiques de la taille des particules argileuses (INOUE *et al.*, 1988; EBERL & SRODON, 1988; LANSON & CHAMPION, 1991) montrent que le profil, en coordonnées

réduites, de ces distributions n'évolue pas en fonction de l'avancement de la transformation smectite-illite et de l'augmentation concomitante de la taille des particules illitiques. Cette invariance des distributions de taille en coordonnées réduites des particules a été interprétée (INOUE *et al.*, 1988; EBERL & SRODON, 1988; EBERL *et al.*, 1990) comme l'indice d'un processus de croissance de type mûrissement d'Ostwald (OSTWALD, 1900; LIFSHITZ & SLYOZOV, 1961; WAGNER, 1961; BARONNET, 1982, 1984). Ce processus a initialement été mis en évidence expérimentalement, sous conditions hydrothermales (BARONNET, 1974, 1982; CHAI, 1974, 1975), et identifié récemment dans un contexte de métamorphisme de contact (JOESTEN, 1991).

Le mûrissement proprement dit recouvre trois étapes aux cinétiques différentes : la dissolution des particules de petite taille, le transfert des éléments dissous et la croissance des particules de grande taille (BARONNET, 1982). Étant la plus lente de ces étapes en série, c'est la cinétique de croissance qui détermine la cinétique globale du processus de mûrissement. Ainsi, à température constante, la vitesse de croissance des particules s'exprime par :

$$dr/dt = K_n \cdot s_r^n$$

où  $K_n$  est le facteur cinétique (constante de vitesse de croissance),

$s_r$ , la sursaturation de la solution vis-à-vis des particules de taille  $r$ , et

$n$  l'ordre de la réaction (BARONNET, 1982).

L'ordre de la réaction peut être déterminé en fonction du profil des distributions de taille représentées en coordonnées réduites. Les distributions ainsi représentées dans la littérature (INOUE *et al.*, 1988; EBERL & SRODON, 1988; EBERL *et al.*, 1990; LANSON & CHAMPION, 1991) montrent des profils voisins de ceux d'une loi du deuxième ordre (Fig. 3). La cinétique de croissance des particules illitiques n'est donc pas contrôlée par la diffusion des atomes dans la matrice environnante mais, plus vraisemblablement, par un processus de croissance-spirale à partir de dislocations-vis (BURTON *et al.*, 1951).

Dans des représentations en coordonnées réduites, ces distributions de taille des particules sont similaires à celles résultant d'un processus de mûrissement contrôlé par une loi du second ordre. Par conséquent, la minimisation de l'énergie libre de surface de ces cristaux est la cause la plus plausible de la transformation finale des I-S en illite (BARONNET, 1991). Il est maintenant bien établi que la croissance de feuillettes de type illite sur des cristaux préexistants, quelle que soit leur forme, est alimentée par la dissolution des cristaux de plus petite taille. En revanche, les conditions nécessaires pour établir que cette transformation s'effectue selon un processus type mûrissement d'Ostwald ne sont absolument pas remplies dans les milieux naturels et en particulier dans le cadre de la transition diagénétique I-S-illite. Si le caractère fermé du système chimique peut être admis dans les milieux peu poreux, par contre, la transition I-S-illite représente une évolution minéralogique totalement incompatible avec la nécessité, dans le processus du mûrissement d'Ostwald, d'une identité de composition chimique entre les cristaux qui grandissent et ceux qui se dissolvent. Enfin, le mûrissement d'Ostwald impose une constance de la température qui n'est, bien entendu, pas respectée dans le cadre de la diagenèse.

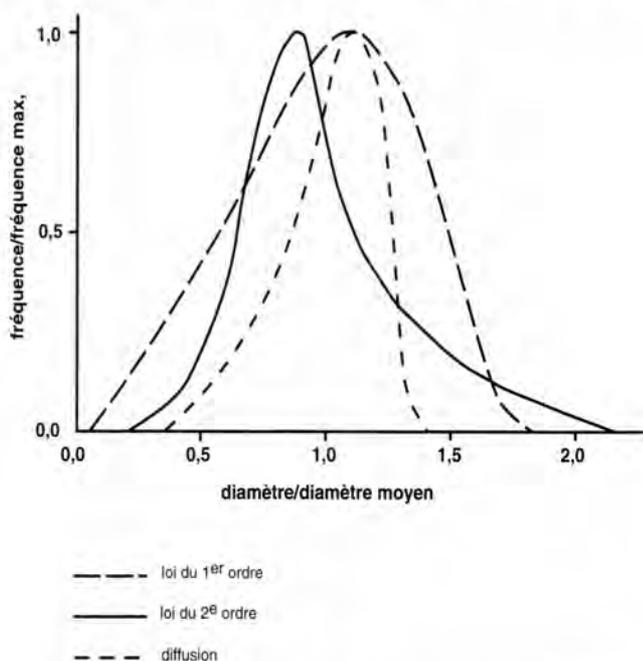


FIGURE 3

Formes, en coordonnées réduites, des distributions de tailles des cristaux résultant des réactions contrôlées par des lois du premier ordre, du second ordre ou de diffusion (d'après BARONNET, 1982, modifié).

La forme log-normale des distributions de tailles obtenues expérimentalement (INOUE *et al.*, 1987; EBERL & SRODON, 1988; LANSON & CHAMPION, 1991; VARAJAO & MEUNIER, 1994; RENAC, 1994) correspond à une réaction du second ordre.

Profiles, in reduced coordinates, of the particle size distributions resulting from reactions controlled by first-order, second-order or diffusion laws (from BARONNET, 1982, modified).

The log-normal profiles of experimental size distributions (INOUE *et al.*, 1987; EBERL & SRODON, 1988; LANSON & CHAMPION, 1991; VARAJAO & MEUNIER, 1994; RENAC, 1994) indicate a second-order reaction.

#### 1.4. QUELLE STRUCTURE CRISTALLINE POUR QUELLE MORPHOLOGIE ?

La décomposition des diffractogrammes expérimentaux permet d'individualiser jusqu'à trois modes correspondant à deux types d'empilements (I-S ou illite) et deux pôles de taille du domaine cohérent de diffraction (CSDS faible, de l'ordre de 4 à 10 feuillettes, ou élevée, supérieure à 15 feuillettes). L'analyse statistique de la morphologie des particules illitiques, au sens large, permet quant à elle de classer ces particules en quatre catégories selon les deux critères que sont la taille (petite ou grande) et la forme (lattes allongées ou particules isométriques). La question est évidemment de démontrer les liens éventuels existant entre les sous-populations établies en fonction de la dimension selon  $c^*$  (DRX) et celles acquises en fonction des dimensions dans le plan des directions  $a$  et  $b$  (MET).

Jusqu'à présent, les tentatives visant à attribuer une structure cristalline distincte à chacune des morphologies n'ont pas permis de définir une systématique satisfaisante. En effet, l'hypothèse élaborée par LANSON & CHAMPION (1991) assimilant les lattes allongées aux I-S, d'une part, et les

formes isométriques au pôle illite *sensu stricto*, d'autre part, est infirmée par les microanalyses chimiques de particules qui montrent que les lattes, même très allongées, ont une composition chimique d'illite pure lorsqu'elles sont de grande taille (Cassagnabère, 1993, inédit). De récentes microanalyses chimiques, non publiées, réalisées sur les échantillons illitiques étudiés par LANSON *et al.* (soumis) semblent en effet indiquer que la composition chimique des particules est fonction de leur taille plus que de leur morphologie. De même, l'hypothèse d'INOUE *et al.* (1987) attribuant les différentes morphologies à l'existence des polytypes 1M (lattes allongées) et 2M<sub>1</sub> (particules isométriques) est infirmée par les travaux récents de LANSON *et al.* (soumis) qui montrent la coexistence des deux morphologies extrêmes alors que seul le polytype 1M a été identifié en diffraction des rayons X sur poudres non-orientées. En outre, une étude en cours semble montrer que la même morphologie (lattes allongées) pourrait correspondre à plusieurs structures tridimensionnelles distinctes. Dans l'état actuel des connaissances, il semble donc que l'on ne puisse proposer mieux que le schéma présenté par VARAJAO & MEUNIER (1994) (Fig. 4).

## 2. — STRUCTURE CRISTALLOCHIMIQUE DES INTERSTRATIFIÉS ILLITE-SMECTITE ET DE L'ILLITE

### 2.1. COMPOSITION CHIMIQUE DES INTERSTRATIFIÉS ILLITE-SMECTITE ET DE L'ILLITE

#### 2.1.1. Composition des pôles smectite et illite

L'analyse chimique des interstratifiés illite-smectite présents dans les fractions argileuses (< 2  $\mu\text{m}$ ) montre que les feuillettes smectitiques possèdent une composition montmorillonitique (VELDE & BRUSEWITZ, 1986) et que le pôle illite présente une composition identique dans toutes les séries d'interstratifiés illite-smectite (MEUNIER & VELDE, 1989). La charge interfoliaire calculée des smectites peut varier de 0,33 à 0,66 par  $\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , alors que celle de l'illite est voisine de 0,90. Les formules structurales déterminées pour le pôle illite par MEUNIER & VELDE (1989)  $[\text{K}_{0,90} (\text{Si}_{3,30} \text{Al}_{0,70}) (\text{Al}_{1,80} \text{Fe}_{0,05} \text{Mg}_{0,15}) \text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ , LANSON & VELDE, (1992)  $[\text{K}_{0,90} (\text{Si}_{3,25} \text{Al}_{0,75}) (\text{Al}_{1,75} \text{Fe}_{0,10} \text{Mg}_{0,15}) \text{O}_{10}(\text{OH})_2]$  ou SRODON *et al.* (1992)  $[\text{K}_{0,90} (\text{Si}_{3,20} \text{Al}_{0,80}) (\text{Al}_{1,85} \text{Fe}_{0,05} \text{Mg}_{0,10}) \text{O}_{10}(\text{OH})_2]$  sont en effet similaires, malgré des approches expérimentales ou théoriques différentes. Cette charge interfoliaire de 0,9 par  $\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  est nettement différente de celle des micas qui est de 1,0. Compte tenu de cette charge, et en accord avec VELDE (1985), le taux de substitution de  $\text{R}^{3+}$  par  $\text{R}^{2+}$  dans la couche octaédrique est au maximum de la valeur admissible. La variété des séries, et donc des fluides responsables des néoformations de minéraux illitiques, étudiées pour établir cet ensemble très cohérent de formules structurales suggère l'existence d'une composition « magique » pour l'illite (MEUNIER & VELDE, 1989) ainsi qu'un contrôle de cette composition par la structure cristallographique même de ces minéraux.

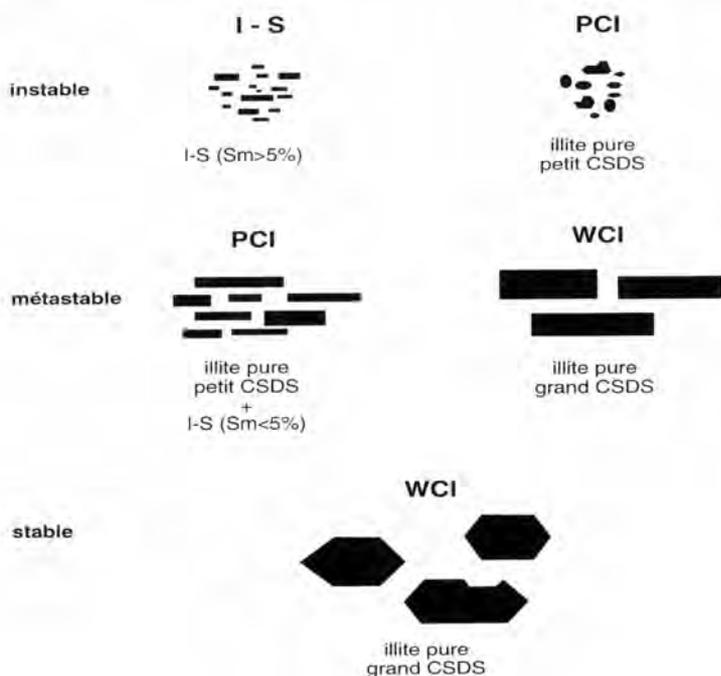


FIGURE 4

Schéma présentant les relations entre les populations de particules illitiques caractérisées au MET d'une part et en diffraction des rayons X d'autre part ainsi que la stabilité de ces diverses populations (d'après VARAJAO & MEUNIER, 1994, modifié).

Diagram showing the relations between the populations of illitic particles characterized by TEM on the one hand and X-ray diffraction on the other hand, as well as the stability of these populations (from VARAJAO & MEUNIER, 1994, modified).

### 2.1.2. Composition des cristaux ou des particules

Les microanalyses chimiques obtenues en microscopie électronique sur des particules d'illite de grande taille aboutissent toutes à une composition identique, indépendante de leur morphologie en lattes allongées ou en plaquettes isométriques (NADEAU & BAIN, 1986; Cassagnabère, 1993, inédit). Dans ces deux études, les compositions mesurées sont très semblables aux formules structurales ci-dessus. En revanche, les analyses obtenues, dans les grès, sur les lattes de petite taille ( $< 2 \mu\text{m}$ ) sont généralement beaucoup plus dispersées (INOUE *et al.*, 1987; LANSON & CHAMPION, 1991), la faiblesse de la charge interfoliaire totale, comprise entre 0,9 et 0,5 par  $\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , indiquant la présence de feuillets smectitiques soit au sein des empilements soit sur leurs bords.

Il n'existe que peu d'analyses chimiques publiées obtenues en microscopie électronique sur les minéraux argileux des argilites, essentiellement en raison de la contamination possible par des cristaux étrangers (cf. PEACOR, 1992, pour une synthèse des données). Les compositions chimiques ainsi déterminées pour ces particules illitiques de petite taille ( $< 1 \mu\text{m}$ ) sont généralement intermédiaires entre les compositions de l'illite et de la chlorite. Les particules de plus grande taille étant systématiquement polyphasées (VARAJAO, 1994), la détermination préalable, au MET, du caractère monophasique de la zone analysée (absence d'îlots de croissance) est fondamentale pour s'assurer de la validité de l'analyse réalisée. Le caractère disparate et non systématique du petit nombre d'analyses chimiques publiées n'a pas permis, pour l'instant, d'appréhender les problèmes de défauts cristallins potentiels que sont la non-stœchiométrie ou la répartition hétérogène des atomes et des lacunes dans les particules.

### 2.2. APPORT DE LA MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE EN TRANSMISSION À HAUTE RÉOLUTION

En plus de la caractérisation des hétérogénéités locales de la composition chimique, la microscopie électronique, et en particulier l'observation au METHR des empilements constituant les particules illitiques, apporte des renseignements précieux sur les modalités d'empilement des feuillets et sur les défauts qui modifient localement les séquences. Ces observations permettent en particulier de déterminer efficacement la nature des défauts d'empilement existant réellement dans la structure cristalline des minéraux illitiques. Les performances et les limites de la microscopie électronique en transmission sont particulièrement bien présentées par BUSECK (1993).

#### 2.2.1. Modalités d'empilement des feuillets – Domaines cohérents de diffraction

Théoriquement, l'observation directe au METHR de la structure cristalline des I-S représente le moyen décisif pour décrire les modalités des empilements des feuillets d'illite et de smectite dans les interstratifiés. En réalité, l'impossibilité d'interpréter spontanément les images de franges de réseau et, par conséquent, la nécessité d'interpréter les images obtenues par comparaison avec des images simulées (GUTHRIE & VEULEN, 1989, 1990) rendent l'interprétation des images de franges de réseau lourde et délicate (AHN & PEACOR, 1986, 1989). Les images récemment obtenues sur des I-S et ainsi interprétées par comparaison avec les simulations montrent que les domaines cohérents, selon la direction  $c^*$ , sont constitués d'empilement des deux types de feuillets, c'est-à-dire smectite et illite (AHN & PEACOR, 1989; GUTHRIE & VEULEN, 1989; VEULEN *et al.*, 1990; VEULEN, 1993). Il faut noter que la dimension de ces domaines

cohérents dépasse celle des particules fondamentales (AHN & BUSECK, 1990). De plus, l'existence de domaines cohérents selon les autres directions (AHN & BUSECK, 1990; VEULEN *et al.*, 1990) indique que les empilements de feuillets expansibles et non-expansibles ne sont pas turbostratiques, au moins sur de courtes distances (de l'ordre d'une dizaine de feuillets). Il faut noter que l'existence de ces domaines cohérents tridimensionnels, et l'existence de feuillets smectitiques au sein des empilements, invalident le modèle des particules fondamentales de NADEAU *et al.* (1984a, b et c) qui suppose un effet de diffraction interparticulaire uniquement selon la direction  $c^*$ , et la présence d'interfoliaires smectitiques uniquement à l'interface de deux particules fondamentales.

AHN & BUSECK (1990), sur la base d'images METHR, et REYNOLDS (1992), sur des critères diffractométriques, ont montré que les minéraux illitiques sont constitués par l'empilement turbostratique (nombreux défauts d'empilement) de sub-cristaux ordonnés suivant une séquence de type 1M. Pour compléter la définition des domaines cohérents de diffraction, il est ensuite nécessaire de déterminer la nature des feuillets externes des cristaux d'I-S. ALTANER *et al.* (1988), en utilisant la résonance magnétique nucléaire du  $^{29}\text{Si}$ , ont montré que l'ensemble des feuillets smectitiques (feuillets inclus dans l'empilement et faces externes des cristaux) sont plutôt de type beidellite (substitutions tétraédriques). La contradiction entre les données chimiques qui imposent une nature montmorillonitique aux feuillets de smectite et l'étude d'ALTANER *et al.* (1988) qui leur confère une composition beidellitique n'est qu'apparente, les feuillets montmorillonitiques étant situés au sein des empilements alors que les feuillets beidellitiques en déterminent les extrémités (cf. § 3.2).

### 2.2.2. Défauts cristallins

#### *Défauts dans l'empilement des feuillets.*

Parmi les défauts cristallins qui peuvent perturber la régularité tridimensionnelle des empilements selon  $c^*$ , deux apparaissent comme particulièrement fréquents : les changements latéraux de composition des feuillets et l'intercalation de feuillets de composition « exotique » (Fig. 5 et 6a). Ces deux cas sont abondamment illustrés dans les modèles de chloritisation des biotites (EGGLETON & BANFIELD, 1985). Ils sont plus rarement décrits dans la structure des illites ou des I-S (MURAKAMI *et al.*, 1993) car, dans les conditions usuelles d'observation, les feuillets smectitiques « refermés » présentent le même espacement à 10 Å que les feuillets illitiques. Seuls ceux qui résultent de l'intercalation de feuillets de type chlorite (14 Å) dans les empilements de feuillets d'illite (10 Å) ont donc pu être clairement mis en évidence. Selon l'abondance et la répartition de ces feuillets « exotiques », il est possible de définir une gradation entre le défaut isolé (un feuillet), l'intercalation conduisant à l'apparition de domaines interstratifiés illite-chlorite ordonnés ou désordonnés et la ségrégation de domaines distincts d'illite et de chlorite (LEE *et al.*, 1984; AHN *et al.*, 1988).

#### *Défauts selon les plans hkl*

Lorsque les défauts dans les directions autres que 00 $\ell$  s'étendent à travers le cristal, ils représentent des joints intergranulaires séparant des micro-domaines (Fig. 6b et c). La taille des domaines cohérents est alors suffisamment éle-

vée pour que chaque micro-domaine se comporte comme un cristal individuel. Ces ensembles polycristallins sont difficiles à désagréger et constituent des particules monophasées (assemblages de grains de compositions et de structures identiques) ou polyphasées (assemblages de grains de compositions et de structures distinctes).

## 3. — VERS UN MODÈLE DE STRUCTURE DES INTERSTRATIFIÉS ILLITE-SMECTITE ET DE L'ILLITE

### 3.1. LES MODÈLES EXISTANTS

Actuellement, deux modèles principaux sont proposés pour décrire la structure des I-S et de l'illite. Selon le modèle des cristaux de McEWAN (1956, 1958), les I-S sont des unités tridimensionnelles pouvant éventuellement se cliver en sous-unités par broyage ou dispersion dans un liquide. Le modèle élaboré par NADEAU *et al.* (1984a, b et c) décrit les I-S comme des agrégats de particules fondamentales d'épaisseurs très faibles (de 10 Å pour les particules de type smectite à quelques dizaines d'angströms pour les particules de type illite). Ce modèle est en contradiction avec les études par résonance magnétique nucléaire du  $^{29}\text{Si}$  réalisées par ALTANER *et al.* (1988) qui ont montré que des feuillets smectitiques sont présents au sein même des cristaux d'I-S, alors que le modèle des particules fondamentales ne prévoit l'existence d'interfoliaires smectitiques qu'à l'interface entre deux particules fondamentales. Ces auteurs considèrent les particules fondamentales comme résultant du clivage des cristaux de McEWAN.

### 3.2. VERS UN MODÈLE POSSIBLE

Pour être cohérent, un modèle doit non seulement permettre de décrire la structure cristallographique tridimensionnelle des I-S mais également répondre aux impératifs de la croissance de ces minéraux. Cette croissance se produit par augmentation progressive de la proportion relative des feuillets de type illite. Comme les feuillets se développent à l'interface entre la particule et le fluide, nécessairement sursaturé vis-à-vis de l'illite, ils sont impérativement de type illite. Cet impératif invalide le modèle des particules fondamentales qui, en plus de ne pas décrire correctement la cohérence des réseaux cristallins dans les directions autres que 00 $\ell$  (VEULEN *et al.*, 1990), implique une nature smectitique pour les surfaces externes des particules.

Le modèle cristallographique proposé (Fig. 7) permet de rendre compte de la cohérence du réseau dans toutes les directions cristallines. Il est construit en considérant que les charges électriques sont réparties symétriquement de part et d'autre de la couche interfoliaire. Il en résulte que :

- les feuillets 2 : 1 encadrant un interfoliaire smectitique possèdent deux couches tétraédriques différentes, c'est-à-dire une couche tétraédrique de type montmorillonite ( $\text{Si}_{4,00}$ ) et une couche tétraédrique de type illite ( $\text{Si}_{3,25}\text{Al}_{0,75}$ );
- les faces externes des cristaux, composées de feuillets d'illite, présentent une charge (0,45 par  $\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ) égale à la moitié de celle de l'illite, l'essentiel de cette charge se trouvant dans la couche tétraédrique; l'interface entre le cristal et le fluide est donc de type beidellite haute charge, en accord avec les conclusions d'ALTANER *et al.* (1988).

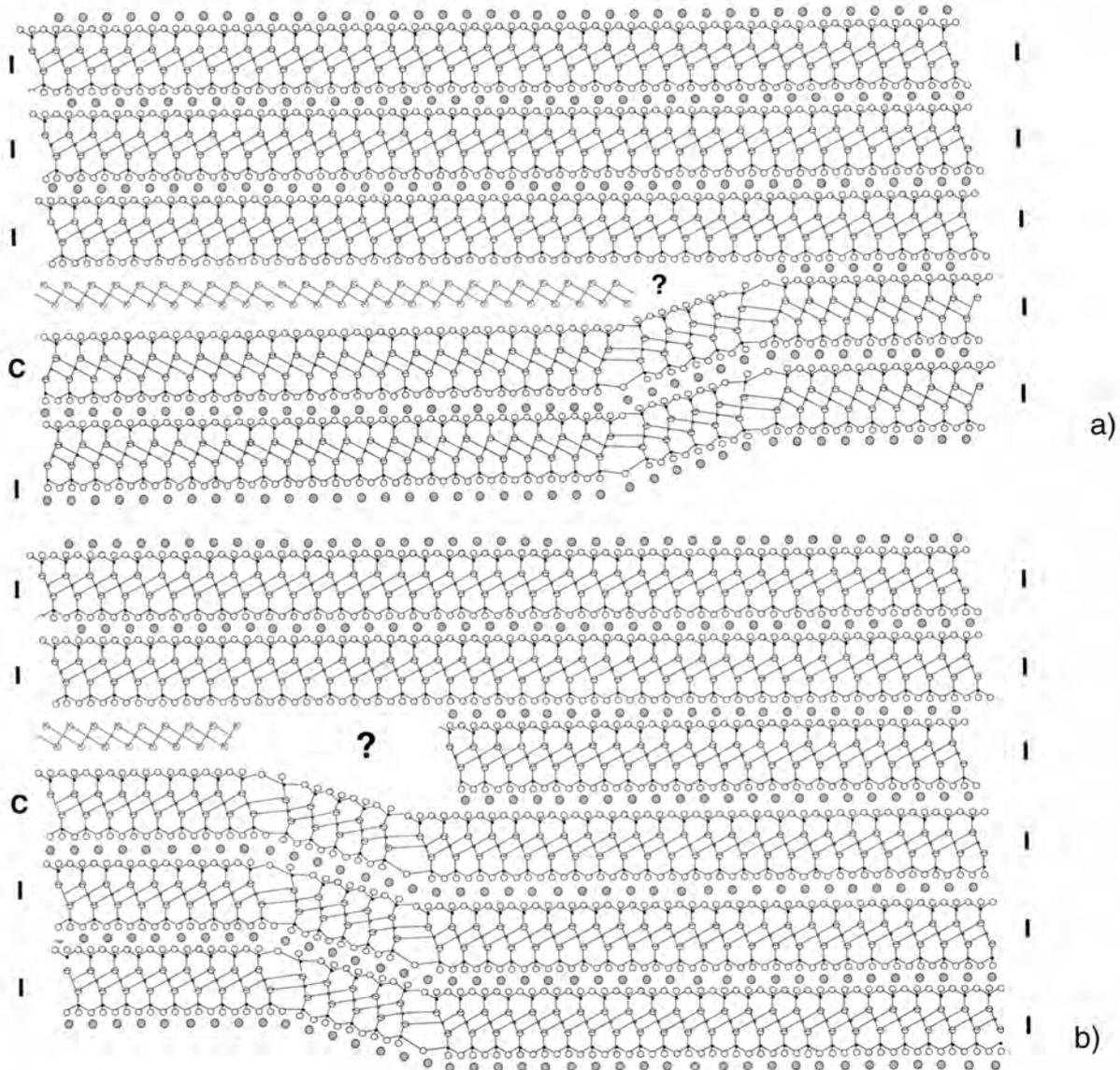


FIGURE 5.

Exemples de défauts d'empilement décrits dans les minéraux illitiques.

Les deux schémas sont établis à partir des observations en microscopie électronique à haute résolution de *Ahn et al.* (1988) et illustrent respectivement le changement latéral de composition d'un feuillet (a) et l'intercalation d'un feuillet « exotique » dans l'empilement (b).

I : illite; C : chlorite.

*Examples of stacking defects described in illitic minerals.*

*Both diagrams are derived from high resolution transmission electron microscopy observations (Ahn et al., 1988) and show a lateral compositional change within a single layer (a) and the intercalation of an « exotic » layer in the stacking sequence (b) respectively.*

*I : illite; C : chlorite.*

En résumé, les feuillets smectitiques inclus dans la structure sont de nature montmorillonitique et les interfaces cristal-solution sont de type beidellite haute charge. L'addition d'un feuillet supplémentaire forme une couche interfoliaire de charge 0,90 qui correspond à un feuillet illitique.

### 3.3. IMPLICATIONS : VERS UN PROCESSUS DE CROISSANCE POSSIBLE

Dans le domaine diagénétique, il est clairement établi que les particules illitiques croissent et s'enrichissent en illite avec l'augmentation des conditions imposées par l'enfouis-

sement (temps  $\times$  température). Le modèle proposé (Fig. 7) permet de comprendre comment la croissance s'opère à la fois selon la direction  $c^*$  (Fig. 8) et dans le plan des directions cristallographiques  $a$  et  $b$  (Fig. 9). À partir d'un cristal de faibles dimensions et riche en smectite, un cristal plus grand peut se former par addition de feuillets d'illite dans la direction  $c^*$  et, par exemple, par croissance dans les directions  $a$  et  $b$  de trois feuillets d'illite (30 Å) pour deux feuillets de smectite (30 Å). La limite entre la particule initiale et la zone de croissance latérale est alors marquée par un défaut d'intercalation de type dislocation-coin (Fig. 9). Il est également plausible d'envisager la transition latérale d'un

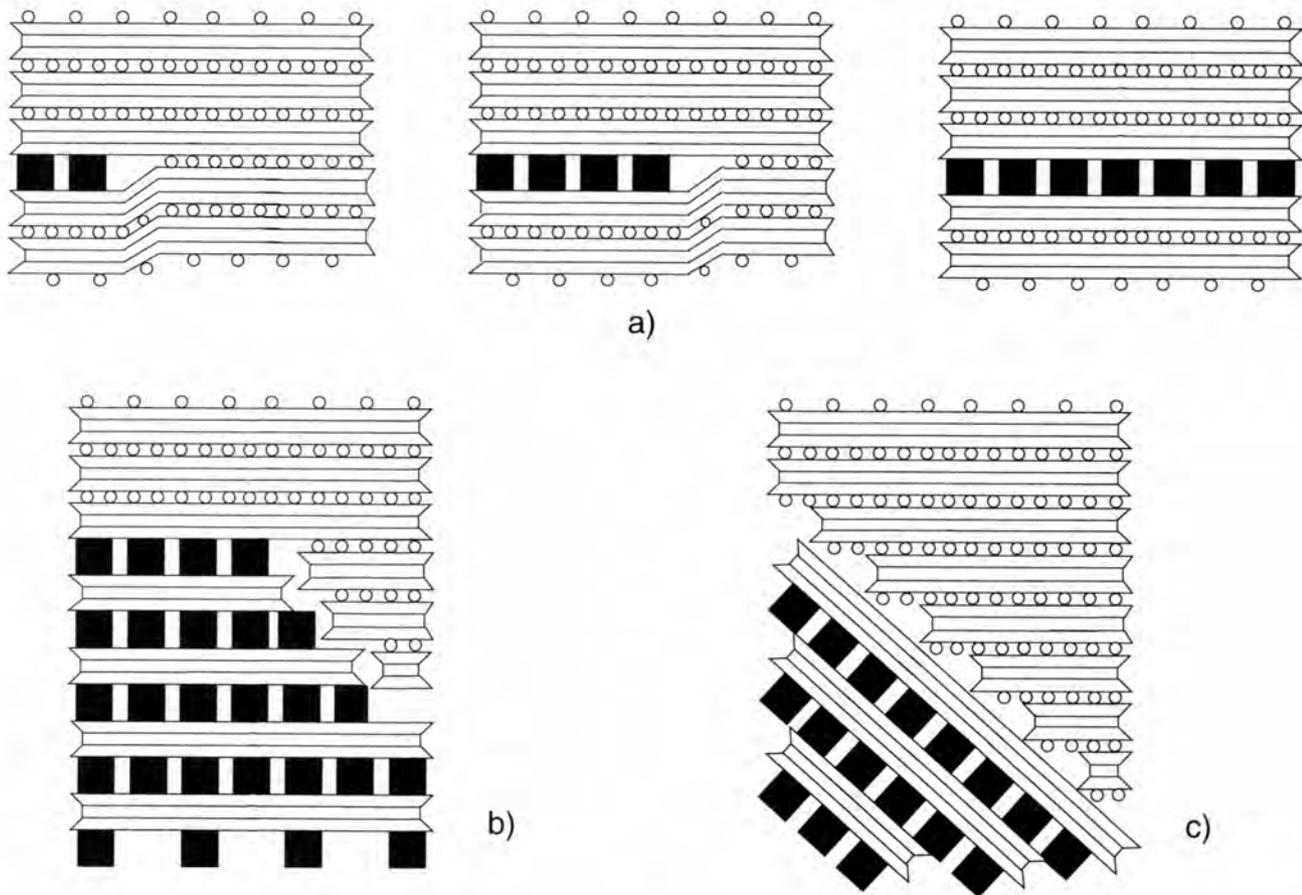


FIGURE 6

Principaux types de défauts cristallins observables dans les minéraux illitiques.

a) Migration, au sein d'un cristal, d'un défaut d'empilement conduisant à l'intercalation d'un feuillet « exotique »; macroscopiquement, cette intercalation/interstratification peut s'interpréter comme une solution solide. b) et c) Développement de joints de grains discontinus (b) ou continus (c) entre des ensembles pouvant être considérés comme des cristaux séparés. L'ensemble forme une particule pouvant être monophasée ou polyphasée.

*Main types of crystalline defects observed in illitic minerals.*

a) *Stacking defect migration within a crystallite inducing the intercalation of an "exotic" layer; macroscopically, this intercalation/interstratification may be interpreted as a solid solution. b) and c) Development of discontinuous (b) or continuous (c) grain joints in between sub-crystallites which may be looked at as separate entities. The whole crystallite is a particle which may be monophasic or polyphasic.*

feuillet de type smectite vers un feuillet de type illite (MURAKAMI *et al.*, 1993), les déformations induites dans le réseau étant semblables à celles présentées dans la Figure 5.

Ce modèle structural implique, lors de la croissance des I-S, la modification des séquences d'empilement du centre des cristaux (I-S) vers leur périphérie (illite). Ces modifications des séquences d'empilement sont similaires à celles décrites lors de la croissance de la muscovite, le polytype évoluant avec la taille des cristaux (BARONNET, 1981). Un tel processus de croissance impose la dissolution des cristaux dont la taille est inférieure à un seuil critique. Ce seuil augmente avec l'accroissement de la température (Fig. 10), en accord avec les observations réalisées dans les roches de porosité importante (INOUE *et al.*, 1987; EBERL *et al.*, 1990; LANSON & CHAMPION, 1991; INOUE & KITAGAWA, 1994).

En revanche, dans les argilites ou les grès argileux la morphologie et la taille des cristaux d'I-S sont très différentes de celles décrites dans les grès (Fig. 2). Il est donc

probable que les mécanismes de croissance ne soient pas identiques dans les deux types de roche. Dans les argilites, les processus de coalescence (WHITNEY & VELDE, 1994) sont vraisemblablement favorisés par les contacts entre les particules argileuses.

#### 4. — LOIS DE CROISSANCE DES INTERSTRATIFIÉS ILLITE-SMECTITE ET DE L'ILLITE

Les paramètres cinétiques de l'illitisation des I-S ordonnés en illite peuvent être appréhendés soit expérimentalement par duplication de la réaction naturelle (EBERL & HOWER, 1976; ROBERTSON & LAHANN, 1981; HOWARD & ROY, 1985; WHITNEY & NORTHROP, 1989) soit empiriquement par le calcul d'une loi arbitraire permettant de décrire l'évolution des séquences naturelles d'interstratifiés (PYTTE & REYNOLDS, 1989; VELDE & VASSEUR, 1992). Les tentatives visant à repro-

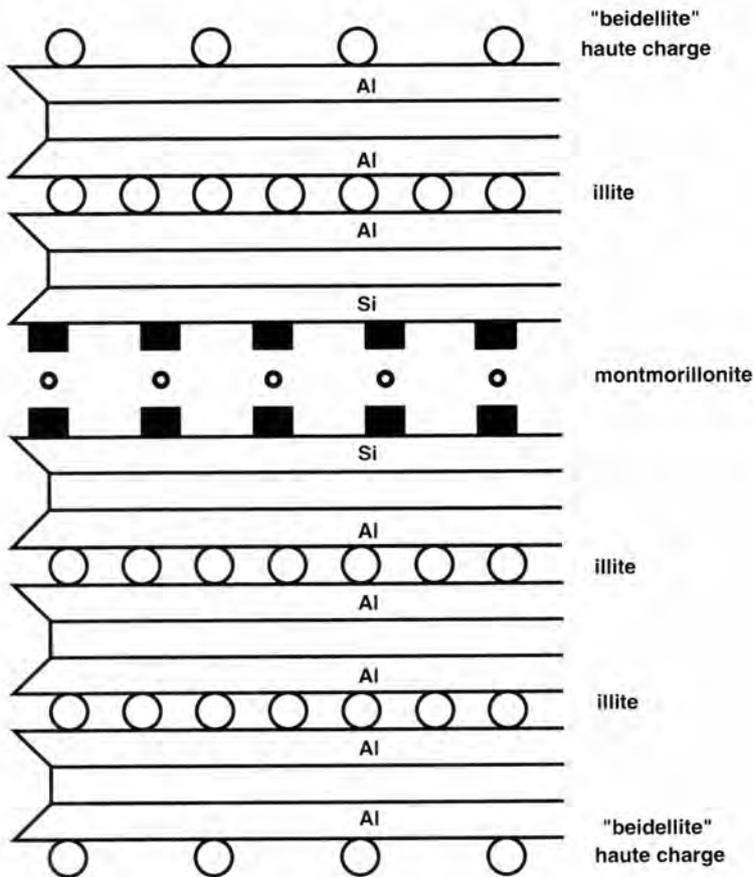


FIGURE 7

Modèle de structure cristalline proposé pour les interstratifiés ordonnés illite-smectite. Les charges électriques sont réparties symétriquement de part et d'autre de la couche interfoliaire. Les couches tétraédriques où les substitutions de Si par Al sont nombreuses ( $Si_{3,25} Al_{0,75}$ ) sont symbolisées par Al. Les couches tétraédriques peu substituées sont indiquées par Si. Dans ce modèle, la charge de la surface externe est égale à la moitié de la charge du feuillet 2:1 de l'illite; la couche externe se comporte donc comme une beidellite de haute charge.

*Proposed structural model for ordered illite-smectite mixed layers.*

*Electric charges are distributed symmetrically on each side of the interlayer. Al represents tetrahedral sheets with Si-to-Al substitutions ( $Si_{3,25} Al_{0,75}$ );*

*Si represent tetrahedral sheets with little substitutions.*

*The charge of the outside edge of the crystal represents half the charge of a 2:1 illite layer; consequently, the outside edge behaves as a high-charge beidellite.*

duire expérimentalement la transition smectite-illite ont abouti à des paramètres cinétiques très différents selon les auteurs. Ces absences de cohérence entre les résultats proposés traduisent vraisemblablement la difficulté à reproduire en autoclave les réactions responsables de la transition smectite-illite dans les séries diagénétiques naturelles. De ce fait, l'approche empirique paraît actuellement être la plus appropriée pour obtenir une modélisation cinétique réaliste des séquences diagénétiques naturelles.

D'une façon générale, les lois cinétiques s'expriment :

$$\frac{dS}{dt} = A \cdot \exp \frac{-E}{RT} \cdot S^a \quad \text{ou}$$

S est la fraction molaire de smectite,  
t le temps,

A le facteur de fréquence (facteur pré-exponentiel),

E l'énergie d'activation de la réaction,

R la constante des gaz parfaits,

T la température absolue, et

a l'ordre de la réaction.

PYTTE & REYNOLDS (1989) ont considéré comme WHITNEY & NORTHROP (1989) et ELLIOT *et al.* (1991) que l'ordre de la réaction était supérieur à 1 et ajustable. Cette constante est déterminée par ajustement de la loi cinétique sur les courbes expérimentales de teneur en smectite en fonction du temps ou de la distance à la source de chaleur. A l'heure actuelle, l'absence de méthode rigoureuse permettant de définir l'ordre de la réaction représente l'inconvénient majeur de cette approche. Des réactions complexes pouvant être

décrites par plusieurs lois du premier ordre (LASAGA, 1981), VELDE & VASSEUR (1992) ont préféré considérer que la transition smectite-illite dans les séries diagénétiques pouvait être représentée par les deux réactions du premier ordre suivantes :

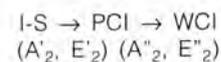
- 100-50 % de smectite, évolution des I-S à empilement aléatoire ( $S = 0$ ) :

$$\log(A_1) = 21,5 \pm 0,8 \text{ (Ma}^{-1}\text{)} \text{ et } E_1 = 69,7 \pm 2,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

- 50-0 % de smectite, évolution des I-S ordonnés ( $S=1$ ) :

$$\log(A_2) = 70,2 \pm 1,1 \text{ Ma}^{-1} \text{ et } E_2 = 37,4 \pm 3,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Cette approche est actuellement celle qui décrit le plus fidèlement les séquences naturelles. Elle reste néanmoins mal adaptée pour rendre compte des stades ultimes de la transformation au cours desquels les I-S ordonnés ( $S \geq 1$ ) riches en illite (> 80%) se transforment en illite. En effet, le modèle prédit la disparition totale de la smectite pour des conditions d'enfouissement (temps  $\times$  température) très nettement inférieures à celles observées (RENAC & MEUNIER, 1994; VARAJAO & MEUNIER, 1994). Si l'on assimile les trois modes (I-S, PCI et WCI) détectés par le traitement numérique des diffractogrammes expérimentaux (Fig. 1) à trois sous-populations de cristaux, la seconde réaction (illitisation des I-S ordonnés) peut alors être apparentée aux réactions en chaîne (LASAGA, 1981) :



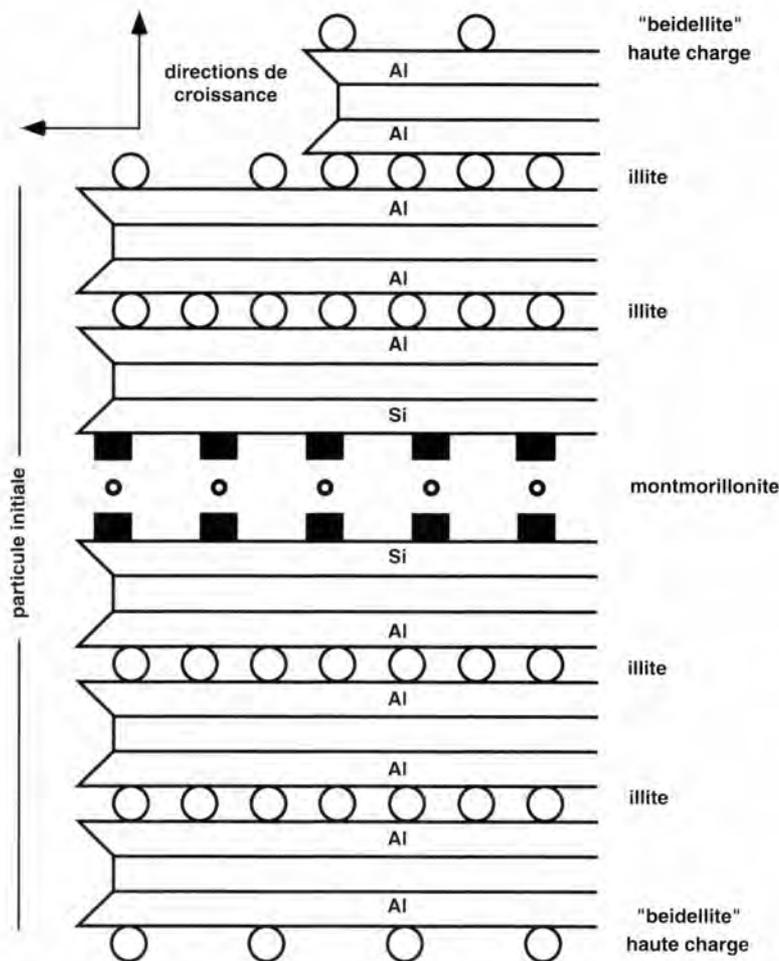


FIGURE 8

Schéma de croissance proposé pour les cristaux d'I-S ou d'illite par addition de feuillets selon la direction  $c^*$ .

Diagram showing the growth process along the  $c^*$  axis for I-S and illite crystals. Crystal growth occurs by the addition of an illite layer on the outside edge.

Les réactions en chaîne sont caractérisées par des valeurs cinétiques différentes, respectivement ( $A'_2, E'_2$ ) et ( $A''_2, E''_2$ ), pour chacun des maillons, la réaction la plus lente déterminant la vitesse globale. L'existence de ces deux étapes peut être rapprochée de la compétition existant entre les diverses sous-populations de cristaux (I-S vs illite ou lattes allongées vs plateaux isométriques) pour servir de support à la croissance des feuillets de type illite. L'évolution théorique des proportions relatives des différentes sous-populations en fonction du temps pour une réaction en chaîne est présentée en Figure 11.

La réalité d'une telle réaction en chaîne ne pourra bien entendu être validée que grâce à des expérimentations réalisées en autoclaves. Ces expérimentations devront également tendre à vérifier le nombre, l'ordre et les valeurs cinétiques des différentes réactions intervenant lors de la transformation diagénétique smectite-illite. Dans un premier temps, il sera donc nécessaire de définir un protocole expérimental permettant de reproduire les réactions naturelles en comparant finement et systématiquement les étapes intermédiaires dans chacun des cas. Alors seulement, il sera possible de définir le nombre de réactions intervenant lors de cette transformation minéralogique et les mécanismes de chacune de ces réactions pour ensuite valider un modèle empirique.

## 5. — CONCLUSION

La recherche d'un modèle de structure cristalline pour les I-S peut apparaître comme un exercice purement académique sans connexion directe avec les problèmes quotidiens posés par la diagenèse des minéraux argileux, et en particulier des minéraux illitiques, dans les réservoirs pétroliers par exemple. Il semblerait que le calcul théorique, basé sur les constantes thermodynamiques des « pôles purs » des solutions solides (RANSOM & HELGESON, 1993), soit en effet l'outil définitif pour prédire et modéliser les transformations minérales observées lors de la diagenèse. Cependant, de nombreuses limitations intrinsèques réduisent considérablement la portée de cette approche. Les domaines de composition des pôles smectite et illite par exemple sont extrêmement restreints, respectivement autour des compositions de la montmorillonite et de l'illite « magique » (MEUNIER & VELDE, 1989), en comparaison avec leurs solutions solides théoriques. De plus, et en dépit de l'apparente continuité de la transformation smectite-illite, sa modélisation par une réaction unique est non seulement problématique (VELDE & VASSEUR, 1992) mais surtout incorrecte (cf. § 4).

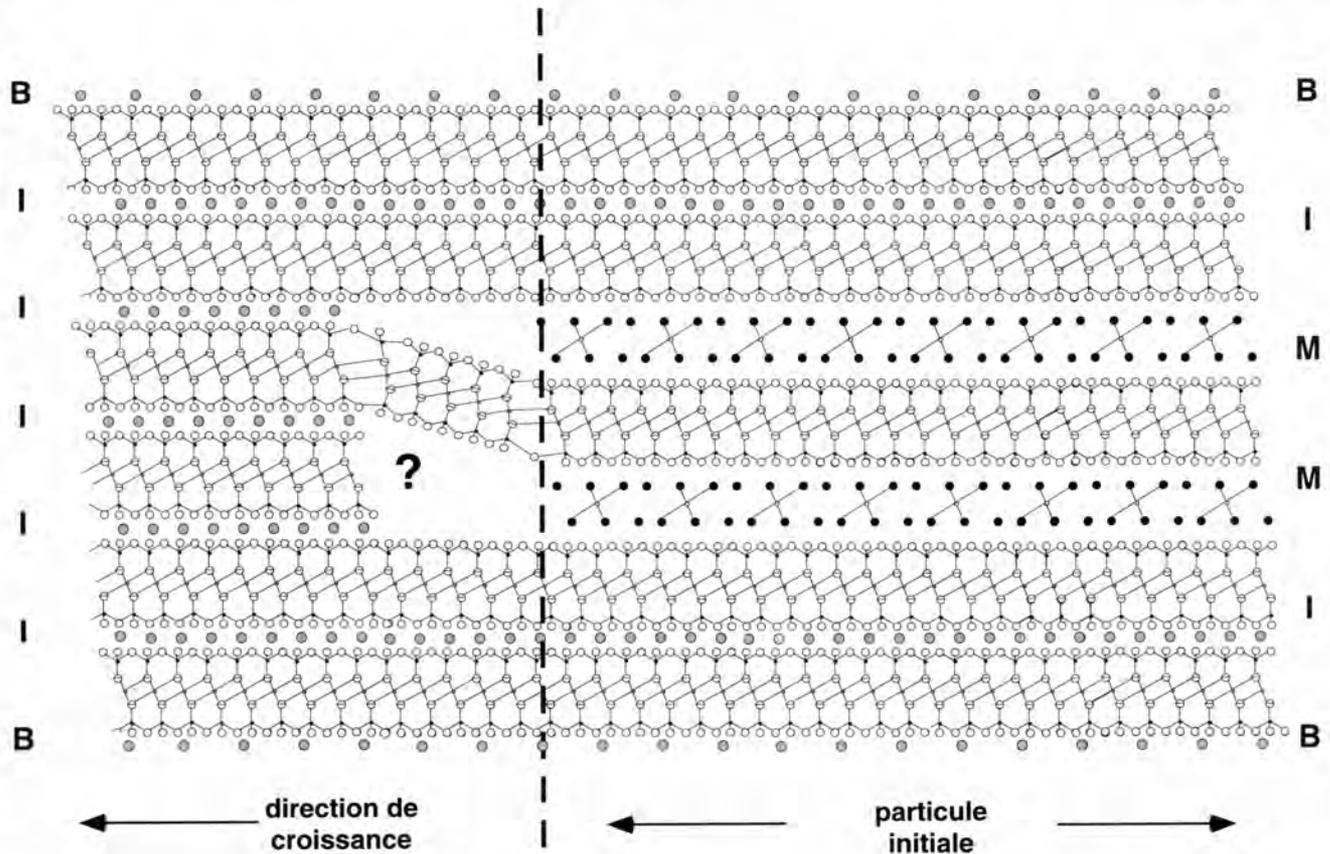


FIGURE 9

Schéma de croissance proposé pour les cristaux d'I-S ou d'illite dans le plan des directions cristallographiques *a* et *b*. La croissance de feuillets illite se produit à partir d'un défaut cristallin ponctuel.

I : illite; M : montmorillonite; B : beidellite.

Diagram showing the growth process along the *a* and *b* directions for I-S and illite crystals. The growth of illite layers originates from a punctual crystalline defect.

I : illite; M : montmorillonite; B : beidellite.

Bien que les deux réactions majeures conduisent à l'augmentation du taux de smectite dans les I-S, elles sont en effet différentes :

- dissolution des I-S désordonnés smectitiques et recristallisation d'I-S ordonnés plus illitiques;
- dissolution des I-S ordonnés les plus petits et/ou les plus smectitiques et précipitation d'illite sur les I-S de plus grande taille ou les cristaux purement illitiques.

Ces deux réactions ne peuvent donc pas être correctement décrites par une transformation continue smectite-illite, classiquement évoquée. Par conséquent, l'établissement d'un modèle structural pour les I-S est une étape obligatoire pour comprendre les réactions diagénétiques affectant les minéraux argileux. Ce modèle, nécessairement cohérent avec les processus de croissance, doit donc permettre de :

- 1) calculer les cinétiques de chacune des deux réactions minérales,
- 2) déterminer les processus contrôlant la composition isotopique des I-S, et
- 3) calculer la vitesse d'accumulation du potassium permettant de dater les « événements » diagénétiques.

L'universalité du modèle, ou du moins son unicité, est probable pour les séries diagénétiques, en raison de la cohérence des observations quels que soient la localisation géographique et l'âge des séries sédimentaires étudiées (VELDE, 1985; MEUNIER & VELDE, 1989; VELDE & VASSEUR, 1992). Les variations minéralogiques ou chimiques locales, liées par exemple à l'origine des sédiments ou à des alternances lithologiques contrastées, peuvent modifier la teneur en smectite des I-S ou leurs processus de croissance (différences entre les argillites et les grès) mais leur structure cristalline semble être celle du modèle proposé. Par contre, il faut souligner que la validité du modèle reste à établir pour les I-S observés dans d'autres contextes que sont les zones hydrothermales ou les sols.

Actuellement, les perspectives visant à approfondir la connaissance des réactions diagénétiques affectant les minéraux argileux concernent essentiellement la détermination des lois contrôlant la croissance des différentes morphologies d'illite observées dans la nature (« cheveux » très allongés, lattes, particules isométriques) (LANSON *et al.*, 1995). Cette compréhension ne pourra résulter que d'expérimentations visant à déterminer aussi bien les mécanismes que les paramètres cinétiques de ces croissances. La

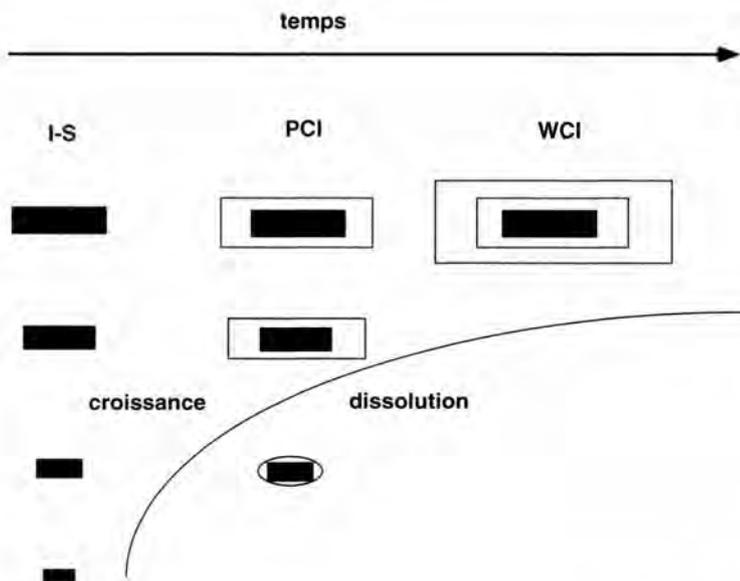


FIGURE 10

Schéma de croissance (« mûrissement ») des illites à partir des I-S par dissolution des cristaux les plus petits et croissance des plus grands par addition de feuillets illitiques.

Ce processus s'inspire de celui de la formation des différents polytypes au cours de la croissance de la muscovite (BARONNET, 1981).

*Proposed diagram for illite growth ("ripening") from I-S crystals. The growth occurs by the dissolution of small I-S crystals and the addition of illite layers on the large I-S and illite crystals.*

*This growth process is similar to the process leading to polytype modification during muscovite growth (BARONNET, 1981).*

connaissance des mécanismes des réactions affectant les minéraux argileux, les minéraux illitiques mais également ceux du groupe kaolin, est indispensable pour permettre le développement d'un modèle cinétique cohérent et crédible de transformation des minéraux argileux et par conséquent son utilisation pratique.

lement Alain BARONNET qui les a fait bénéficier de ses conseils après une lecture attentive du manuscrit ainsi que Valérie MAÏTAN qui a mis en forme toutes les illustrations.

Alain MEUNIER souhaite exprimer sa reconnaissance à Angelica VARAJAO, Photinie PAPAPANAGIOTOU et Christophe RENAC qui ont beaucoup contribué à la réussite de ces journées.

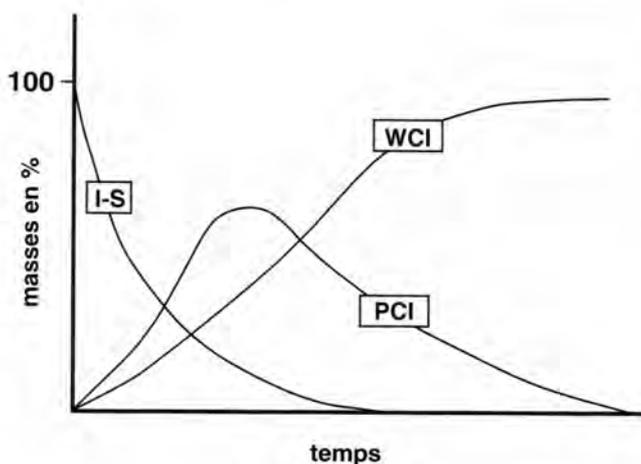


FIGURE 11

Évolution des proportions relatives des différentes sous-populations de particules obtenue sur l'hypothèse d'une réaction en chaîne I-S → PCI → WCI pour la croissance de l'illite.

*Evolution of the relative proportions of I-S, PCI and WCI sub-populations if illite growth is assumed to follow a chain reaction law I-S → PCI → WCI.*

#### Remerciements

Les auteurs sont redevables à tous leurs collègues pour les discussions fructueuses des « Journées de Poitiers » qui se sont déroulées en Septembre 1994. Ils remercient éga-

#### 6. — RÉFÉRENCES

- AHN, J.H. & BUSECK, P.R. (1990). — Layer-stacking sequences and structural disorder in mixed-layer illite/smectite: Image simulations and HRTEM imaging. — *Amer. Mineralogist*, **75**, 267-275.
- AHN, J.H. & PEACOR, D.R. (1986). — Transmission and analytical electron microscopy of the smectite-to-illite transition. — *Clays and Clay Miner.*, **34**, 165-179.
- AHN, J.H. & PEACOR, D.R. (1989). — Illite/smectite from Gulf Coast shales: A reappraisal of transmission electron microscope images. — *Clays and Clay Miner.*, **37**, 542-546.
- AHN, J.H., PEACOR, D.R. & COOMBS, D. S. (1988). — Formation mechanisms of illite, chlorite and mixed-layer illite-chlorite in Triassic volcanogenic sediments from the Southland Syncline, New Zealand. — *Contr. Mineral. Petrol.*, **99**, 82-89.
- ALTANER, S.P., WEISS, C.A. & KIRKPATRICK, R.J. (1988). — Evidence from  $^{29}\text{Si}$  NMR for the structure of mixed-layer illite-smectite clay minerals. — *Nature*, **331**, 699-702.
- BARONNET, A. (1974). — Etude en microscopie électronique des premiers stades de croissance d'un mica synthétique, la phlogopite hydroxylée. Phénomènes de coalescence et de mûrissement dans le système fermé conservatif:  $\text{K}_2\text{O}-6\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-6\text{SiO}_2$ -excès  $\text{H}_2\text{O}$ . — *High Temp. - High Press.*, **6**, 675-685.

- BARONNET, A. (1981). — Les transformations polytypiques. — In: GABIS, V. & LAGACHE, M. (eds.) : Les transformations de phases dans les solides minéraux. — *Soc. franç. Minér. Cristall.*, 1, 51-121.
- BARONNET, A. (1982). — Ostwald ripening in solution. The case of calcite and mica. — *Estud. geol.*, 38, 185-198.
- BARONNET, A. (1984). — Growth kinetics of the silicates : A review of basic concepts. — *Fortschr. Mineral.*, 62, 187-232.
- BARONNET, A. (1991). — Mûrissement d'Oswald des minéraux : rappel des conditions limitantes. — *Bull. liais. Soc. franç. Minéral. Cristallogra.*, 2, 27-28.
- BURST, J.F. (1969). — Diagenesis of Gulf Coast clayey sediments and its possible relation to petroleum migration. — *Bull. amer. Assoc. Petroleum Geol.*, 53, 73-93.
- BURTON, W.K., CABRERA, N. & FRANK, C. (1951). — The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces. — *Phil. Trans. r. Soc. London*, 243, 299-358.
- BUSECK, P.R. (1993). — Minerals and reactions at the atomic scale : transmission electron microscopy. — *Rev. Mineral.*, 27, 508 pp.
- CHAI, B.H.T. (1974). — Mass transfer of calcite during hydrothermal recrystallisation. — In: Geochemical transport and kinetics. — Carnegie Inst., Washington, Publ., 634, 205-218.
- CHAI, B.H.T. (1975). — The kinetics and mass transfer of calcite during hydrothermal recrystallization process. — *Ph. D. Thesis Univ. Yale*, 138 pp.
- DRITS, V.A. (1985). — Mixed-layer minerals; diffraction methods of their study and structural peculiarities. — *Proc Intern. Clay Conf.*, Denver, 3, 8, 54.
- DRITS, V.A. & TCHOUBAR, C. (1990). — X-ray diffraction by disordered lamellar structures : Theory and applications to microdivided silicates and carbons. — Springer-Verlag, Berlin, 371 pp.
- EBERL, D.D. & HOWER, J. (1976). — Kinetics of illite formation. — *Bull. geol. Soc. Amer.*, 87, 161-172.
- EBERL, D.D. & SRODON, J. (1988). — Ostwald ripening and interparticle diffraction effects for illite crystals. — *Amer. Mineralogist*, 73, 1335-1345.
- EBERL, D.D., SRODON, J., KRALIK, M., TAYLOR, B.E. & PETERMAN, Z.E. (1990). — Ostwald ripening of clays and metamorphic minerals. — *Science*, 248, 474-477.
- EGGLETON, R.A. & BANFIELD, J.A. (1985). — The alteration of granitic biotite to chlorite. — *Amer. Mineralogist*, 70, 902-910.
- ELLIOT, W.C., ARONSON, J.L., MATISOFF, G. & GAUTIER, D.L. (1991). — Kinetics of the smectite to illite transformation in the Denver basin : clay mineral, K-Ar data and mathematical modeling. — *Bull. amer. Assoc. Petroleum Geol.*, 75, 436-462.
- GLASMANN, J.R., LARTER, S., BRIEDIS, N.A. & LUNDEGARD, P.D. (1989). — Shale diagenesis in the Bergen High area, North Sea. — *Clays and Clay Miner.*, 37, 97-112.
- GUTHRIE, G.D. & VEULEN, D.R. (1989). — High resolution transmission electron microscopy of mixed-layer illite/smectite : Computer simulations. — *Clays and Clay Miner.*, 37, 1-11.
- GUTHRIE, G.D. & VEULEN, D.R. (1990). — Interpreting one-dimensional high-resolution transmission electron micrographs of sheet silicates by computer simulation. — *Amer. Mineralogist*, 75, 276-288.
- HOWARD, J.J. & ROY, D.M. (1985). — Development of layer charge and kinetics of experimental smectite alteration. — *Clays and Clay Miner.*, 33, 88-91.
- HOWER, J. & MOWATT, T.C. (1966). — The mineralogy of illites and mixed-layer illite/montmorillonites. — *Amer. Mineralogist*, 51, 825-854.
- HOWER, J., ESLINGER, E.V., HOWER, M.E. & PERRY, E.A. (1976). — Mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediment : 1. Mineralogical and chemical evidence. — *Bull. geol. Soc. Amer.*, 87, 725-737.
- INOUE, A. & KITAGAWA, R. (1994). — Morphological characteristics of illitic clay minerals from a hydrothermal system. — *Amer. Mineralogist*, in press.
- INOUE, A., KOHYAMA, N., KITAGAWA, R. & WATANABE, T. (1987). — Chemical and morphological evidence for the conversion of smectite to illite. — *Clays and Clay Miner.*, 35, 111-120.
- INOUE, A., VELDE, B., MEUNIER, A. & TOUCHARD, G. (1988). — Mechanism of illite formation during smectite-to-illite conversion in a hydrothermal system. — *Amer. Mineralogist*, 73, 1325-1334.
- JOESTEN, R.L. (1991). — Kinetics of coarsening and diffusion-controlled mineral growth. — *Rev. Mineral.*, 26, 507-582.
- KUBLER, B. (1964). — Les argiles, indicateurs de métamorphisme. — *Rev. Inst. franç. Pétrole*, 19, 1093-1112.
- KUBLER, B. (1968). — Evaluation quantitative du métamorphisme par la cristallinité de l'illite : Etat des progrès réalisés ces dernières années. — *Bull. Centre Rech. Pau* — *SNPA*, 2, 2, 385-397.
- LANSON, B. & BESSON, G. (1992). — Characterization of the end of smectite-to-illite transformation : Decomposition of X-ray patterns. — *Clays and Clay Miner.*, 40, 40-52.
- LANSON, B. & CHAMPION, D. (1991). — The I/S-to-illite reaction in the late stage diagenesis. — *Amer. J. Sci.*, 291, 473-506.
- LANSON, B. & VELDE, B. (1992). — Decomposition of X-ray diffraction patterns : A convenient way to describe complex diagenetic smectite-to-illite evolution. — *Clays and Clay Miner.*, 40, 629-643.
- LANSON, B., BEAUFORT, D., BERGER, G., PETIT, S. & LACHARPAGNE, J.-C. (1995). — Evolution de la structure cristallographique des minéraux argileux dans le réservoir gréseux rotliedende des Pays-Bas. — *Bull. Centres Rech. Explor.-Prod. Elf Aquitaine*, 19, 1, 243-265.
- LANSON, B., BEAUFORT, D., BERGER, G., BARADAT, J. & LACHARPAGNE, J.-C. (soumis). — Late-stage diagenesis of clay minerals in porous rocks : Lower Permian Rotliedend reservoir off-shore of The Netherlands. — *J. sediment. Res.*
- LASAGA, A.C. (1981). — Rate laws of chemical reactions. — In: LASAGA, A.C. & KIRKPATRICK, R.J. (eds.) : Kinetics of geochemical processes. — *Rev. Mineral.*, 8, 1-66.
- LEE, J.H., PEACOR, D.R., LEWIS, D.D. & WINTSCH, R.P. (1984). — Chlorite-illite/muscovite interlayered and interstratified crystals : a TEM/STEM study. — *Contr. Mineral. Petrol.*, 88, 372-385.
- LIFSHITZ, I.M. & SLYOZOV, V.V. (1961). — The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. — *J. Phys. Chem. Solids*, 19, 35-50.
- MC EWAN, D.M.C. (1956). — Fourier transform methods for studying X-ray scattering from lamellar systems : I. A direct method for analysing interstratified mixtures. — *Kolloidzeitschrift*, 149, 96-108.
- MC EWAN, D.M.C. (1958). — Fourier transform methods for studying X-ray scattering from lamellar systems : II. The calculation of X-ray diffraction effects for various types of interstratification. — *Kolloidzeitschrift*, 156, 61-67.

- MEUNIER, A. & VELDE, B. (1989). — Solid solutions in illite/smectite mixed layer minerals and illite. — *Amer. Mineralogist*, **74**, 1106-1112.
- MURAKAMI, T., SATO, T. & WATANABE, T. (1993). — Microstructure of interstratified illite/smectite at 123 K: A new method for HRTEM examination. — *Amer. Mineralogist*, **78**, 465-468.
- NADEAU, P.H. & BAIN, D.C. (1986). — Composition of some smectites and diagenetic illitic clays and implications for their origin. — *Clays and Clay Miner.*, **34**, 455-464.
- NADEAU, P.H., TAIT, J.M., MCHARDY, W.J. & WILSON, M.J. (1984a). — Interstratified XRD characteristics of physical mixtures of elementary clay particles. — *Clay Miner.*, **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 Miner.*, **19**, 757-769.
- NADEAU, P.H., WILSON, M.J., MCHARDY, W.J. & TAIT, J.M. (1984c). — Interstratified clays as fundamental particles. — *Science*, **225**, 923-925.
- OSTWALD, W. (1900). — Über die vermeintliche Isomerie des roten und gelben Quecksilberoxyds und die Oberflächenspannung fester Körper. — *Z. Phys. Chem. Stöchiom. Verwandtschaft.*, **34**, 495-503.
- PEACOR, D.R. (1992). — Diagenesis and low-grade metamorphism of shales and slates. — In: BUSECK, P.R. (ed.): Minerals and reactions at the atomic scale; Transmission Electron Microscopy. — *Rev. Mineral.*, **27**, 335-380.
- PERRY, E.A. & HOWER, J. (1970). — Burial diagenesis in Gulf Coast pelitic sediments. — *Clays and Clay Miner.*, **18**, 165-177.
- PERRY, E.A. & HOWER, J. (1972). — Late-stage dehydration in deeply buried pelitic sediments. — *Bull. amer. Assoc. Petroleum Geol.*, **56**, 2013-2021.
- PLANÇON, A. & TCHOUBAR, C. (1977). — Determination of structural defects in phyllosilicates by X-ray powder diffraction — I. Principle of calculation of the diffraction phenomenon. — *Clays and Clay Miner.*, **25**, 430-435.
- PYTTE, A.M. & REYNOLDS, R.C. (1989). — The thermal transformation of smectite to illite. — In: NAESER, N.D. & McCULLOH, T.H. (eds.): Thermal history of sedimentary basins; methods and case histories. — Springer-Verlag, New-York, 133-140.
- RANSOM, B. & HELGESON, H.C. (1993). — Compositional end members and thermodynamic components of illite and dioctahedral aluminous smectite solid solutions. — *Clays and Clay Miner.*, **41**, 537-550.
- RENAC, C. (1994). — Diagenèse des minéraux argileux dans la marge passive cévenole (Forage G.P.F., Balazuc 1, France): structure cristalline, morphologie, composition isotopique, datation K-Ar et inclusions fluides. — *Thèse Doct., Univ. Poitiers*, 197 pp.
- RENAC, C. & MEUNIER, A. (1995). — Reconstruction of paleothermal conditions in a passive margin using illite/smectite mixed-layered series (BA1 scientific deep drill-hole, Ardèche, France). — *Clay Miner.*, sous presse.
- REYNOLDS, R.C. (1980). — Interstratified clay minerals. — In: BRINDLEY, G.W. & BROWN, G. (eds.): Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. — *Mineral. Soc., London*, **5**, 249-303.
- REYNOLDS, R.C. (1989). — Diffraction by small and disordered crystals. — In: BISH, D.L. & POST, J.E. (eds.): Modern Powder Diffraction. — *Rev. Mineral.*, **20**, 145-181.
- REYNOLDS, R.C. (1992). — X-ray diffraction studies of illite-smectite from rocks, < 1  $\mu\text{m}$  randomly oriented powders, and < 1  $\mu\text{m}$  oriented powder aggregates: the absence of laboratory induced artifacts. — *Clays and Clay Miner.*, **40**, 387-396.
- REYNOLDS, R.C. & HOWER, J. (1970). — The nature of interlayering in mixed-layer illite-montmorillonites. — *Clays and Clay Miner.*, **18**, 25-36.
- ROBERTSON, H.E. & LAHANN, R.W. (1981). — Smectite to illite conversion rates: effect of solution chemistry. — *Clays and Clay Miner.*, **29**, 129-135.
- SATO, T., WATANABE, T. & OTSUKA, R. (1992). — Effects of layer charge, charge location, and energy change on expansion properties of dioctahedral smectites. — *Clays and Clay Miner.*, **40**, 103-113.
- SRODON, J. (1984). — Mixed-layer illite-smectite in low-temperature diagenesis: Data from the Miocene of the Carpathian foredeep. — *Clay Miner.*, **19**, 205-215.
- SRODON, J., MORTLAND, M.M. & FARMER, V.C. (1979). — Correlation between coal and clay diagenesis in the Carboniferous of the upper Silesian coal basin. — Intern. Clay Conf., Oxford, Elsevier, Amsterdam, 251-260.
- SRODON, J., ELSASS, F., MCHARDY, W.J. & MORGAN, D.J. (1992). — Chemistry of illite-smectite inferred from TEM measurements of fundamental particles. — *Clay Miner.*, **27**, 137-158.
- VARAJAO, A. (1994). — Mécanismes de conversion des interstratifiés ordonnés illite-smectite dans les shales. Application à la série diagénétique de Barra de Itiüba (bassin de Sergipe-Alagoas, Brésil). — *Thèse Doct., Univ. Poitiers*, 219 pp.
- VARAJAO, A. & MEUNIER, A. (1994). — Particle morphological evolution during the conversion of I/S to illite in lower cretaceous shales from Sergipe-Alagoas basin, Brazil. — *Clays and Clay Miner.*, sous presse.
- VEBLE, D.R. (1993). — Electron microscopy applied to nonstoichiometry, polysomatism, and replacement reactions in minerals. — In: BUSECK, P.R. (ed.): Minerals and reactions at the atomic scale; Transmission Electron Microscopy. — *Rev. Mineral.*, **27**, 181-229.
- VEBLE, D.R., GUTHRIE, G.D., LIVI, K.J.T., & REYNOLDS, R.C. (1990). — High-resolution transmission electron microscopy and electron diffraction of mixed-layer illite/smectite: Experimental results. — *Clays and Clay Miner.*, **38**, 1-13.
- VELDE, B. (1985). — Clay minerals: a physico-chemical explanation of their occurrence. — Elsevier, Amsterdam, 426 pp.
- VELDE, B. & BRUSEWITZ, A.M. (1986). — Compositional variation in component layers in natural illite/smectite. — *Clays and Clay Miner.*, **34**, 651-657.
- VELDE, B. & VASSEUR, G. (1992). — Estimation of the diagenetic smectite to illite transformation in time-temperature space. — *Amer. Mineralogist*, **77**, 967-976.
- VELDE, B., SUZUKI, T. & NICOT, E. (1986). — Pressure-Temperature-Composition of illite/smectite mixed-layer minerals: Niger delta mudstones and other examples. — *Clays and Clay Miner.*, **34**, 435-441.
- WAGNER, C. (1961). — Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen (Ostwald Reifung). — *Z. Electrochem.*, **65**, 581-591.
- WATANABE, T. & SATO, T. (1988). — Expansion characteristics of montmorillonite and saponite under various relative humidity conditions. — *Clay Sci.*, **7**, 129-138.
- WHITNEY, G. & NORTHROP, H.R. (1989). — Experimental investigation of the smectite to illite reaction: dual reaction mechanisms and oxygen isotope systematics. — *Amer. Mineralogist*, **73**, 77-90.
- WHITNEY, G. & VELDE, B. (1994). — Changes in particle morphology during illitization: An experimental study. — *Clays and Clay Miner.*, **41**, 209-218.