

IDENTIFICATION DES MINÉRAUX ARGILEUX PAR DIFFRACTION DES RAYONS X : APPORT DU TRAITEMENT NUMÉRIQUE

X-RAY DIFFRACTION IDENTIFICATION OF CLAY MINERALS : IMPROVEMENTS INDUCED BY NUMERICAL DATA PROCESSING

Bruno LANSON et Alain BOUCHET

LANSON, B. & BOUCHET, A. (1995). – Identification des minéraux argileux par diffraction des rayons X : apport du traitement numérique. [*X-ray diffraction identification of clay minerals : improvements induced by numerical data processing*]. – *Bull. Centres Rech. Explor.-Prod. Elf Aquitaine*, **19**, 1, 91-118, 13 fig., 9 tab.; Pau, June 29, 1995. – ISSN : 0396-2687, CODEN : BCREDP.

Clay mineral identification using X-ray diffraction is impaired by the small size of their coherent scattering domains and by the abundance of both crystal defects, and mixed-layer minerals. Due to such characteristics, clay minerals usually exhibit very broad irrational 00 l diffraction lines, with a slow variation of their first derivative. Consequently, mixtures of clay minerals with closely related crystallochemical characteristics show complex diffraction bands combining several poorly individualized maxima. This effect is increased by the variability of both clay mineral chemical composition and basal distance.

As a result, comparison of experimental diffraction peak positions with reference tables does not permit precise identification of these minerals. The only satisfying procedure for clay mineral identification is to fit the experimental profile with a theoretical X-ray diffraction pattern, calculated from a structural model. Owing to the high number of adjustable parameters, even for a pure phase, this method is very time-consuming and cannot be applied routinely to a great number of natural samples.

The recent development of computerized diffractometers combined with the increased availability of computers has enabled the development of numerical methods for both experimental data processing and expert systems. These programs have been especially developed or modified to make clay mineral identification easier, and in particular to permit an accurate description of their crystallochemical structure, even for complex clay parageneses.

Bruno Lanson, Laboratoire de Géophysique Interne et Tectonophysique et URA 733 CNRS, BP 53X, F-38041 Grenoble CEDEX 9; Alain Bouchet, Etudes Recherches Matériaux, Mérovée, BP 25, F-86320 Civaux. – February 6, 1995.

Key words : X-ray diffraction analysis, Clay minerals, Sample preparation, Data processing, Expert systems.

RÉSUMÉ

La complexité du problème posé par l'identification des minéraux argileux par diffraction des rayons X est en grande partie due à la petite taille de leurs domaines cohérents de diffraction, à l'abondance des défauts cristallins, et à l'existence de minéraux interstratifiés. Du fait de ces caractéristiques, les raies de diffraction 00 l des minéraux argileux sont très larges, souvent irrégulières, et présentent des variations lentes de leur dérivée. Dans le cas de mélanges de phases possédant des caractéristiques cristalochimiques voisines, les bandes de diffraction sont donc complexes car elles résultent de la combinaison de plusieurs maximums mal ou non individualisés. Cet effet est amplifié par la variabilité de la composition chimique et la distance basale des minéraux argileux.

La simple comparaison de la position des raies expérimentales de diffraction avec des tables de référence est donc insuffisante pour une identification précise de ces minéraux. Pour que celle-ci soit acceptable on doit ajuster un spectre théorique, calculé sur la base d'un modèle structural, sur le spectre expérimental. En raison du nombre de paramètres ajustables, même dans le cas d'une phase pure, cette méthode reste longue et ne peut être appliquée en routine sur un grand nombre d'échantillons naturels.

L'apparition récente de diffractomètres pilotés par micro-ordinateur et la disponibilité croissante de moyens informatiques ont ainsi permis le développement de méthodes numériques de traitement des données expérimentales et de systèmes experts. Ces logiciels ont été spécialement conçus ou adaptés pour faciliter l'identification des minéraux argileux et en particulier permettre une description précise de leur structure cristalochimique, y compris dans le cas de paragenèses complexes.

Mots-clefs : Diffraction RX, Argile minérale, Préparation échantillon, Traitement donnée, Système expert.

TABLE DES MATIÈRES — CONTENTS

INTRODUCTION	93
1. – DIFFRACTION DES RAYONS X SUR POUDRES DE MICROCRISTAUX À STRUCTURE LAMELLAIRE – X-RAY DIFFRACTION ON MICROCRYSTAL POWDERS WITH A LAMELLAR STRUCTURE	93
1.1. Intensité diffractée par un empilement sans défaut de feuillets identiques – Intensity diffracted by a defect-free stack of identical layers	93
1.1.1. Fonction d'interférence – Interference function	94
1.1.2. Facteur de structure – Structure factor	94
1.1.3. Facteurs additionnels – Additional factors	94
1.2. Structure tridimensionnelle – Three-dimensional structure	94
2. – STRUCTURE DES MINÉRAUX ARGILEUX SELON C* – CLAY MINERAL STRUCTURE ALONG C* AXIS	94
2.1. Minéraux argileux à l'exception des minéraux interstratifiés – Clay minerals except for mixed-layer minerals	95
2.1.1. Minéraux 1:1 – 1:1 minerals	95
2.1.2. Minéraux 2:1 – 2:1 minerals	96
2.2. Minéraux interstratifiés – Mixed-layer minerals	97
2.2.1. Définition et caractérisation – Definition and characterization	98

2.2.2. Principaux modèles – Main statistic models	99
2.3. Identification des minéraux argileux par diffraction des rayons X – Identification of clay minerals using X-ray diffraction	99
2.3.1. Minéraux argileux à l'exception des interstratifiés – Clay minerals except for mixed-layer minerals	99
2.3.2. Caractéristiques des principaux types d'interstratifiés – Characteristics of the most common mixed-layer minerals	99
2.3.3. Mélange de phases – Complex clay parageneses	101
3. – MÉTHODES EXPÉRIMENTALES – EXPERIMENTAL METHODS	103
3.1. Préparation des échantillons – Sample preparation	103
3.1.1. Broyage – Crushing	103
3.1.2. Traitements chimiques préalables – Preliminary chemical treatments	103
3.1.3. Séparations granulométriques – Size fractionation	104
3.1.4. Séparations magnétiques – High gradient magnetic separation	104
3.1.5. Obtention de préparations orientées – Preparing oriented slides	104
3.2. Acquisition des données expérimentales – Data collection	104
3.2.1. Conditions d'acquisition – Experimental conditions	104
3.2.2. Traitements physico-chimiques des préparations orientées – Physico-chemical treatments of oriented preparations	104
3.2.3. Études sur de petites quantités de matière et/ou analyses <i>in situ</i> – Studies on small quantities of clay minerals and/or <i>in situ</i> analyses	105
4. – IDENTIFICATION DES MINÉRAUX ARGILEUX À L'AIDE DE MÉTHODES NUMÉRIQUES SPÉCIFIQUES – CLAY MINERALS IDENTIFICATION USING DEDICATED NUMERICAL METHODS	105
4.1. Identification en routine de paragenèses argileuses complexes - Exemple du système expert CLAYXR – Routine identification of complex clay parageneses - Case study of the CLAYXR expert system	105
4.1.1. Minéraux argileux à l'exception des interstratifiés – Clay minerals except for mixed-layer minerals	105
4.1.2. Minéraux argileux interstratifiés – Mixed-layer minerals	107
4.1.3. Mélange de phases – Complex clay parageneses	110
4.2. Caractérisation des minéraux argileux par diffraction des rayons X - Autres méthodes numériques – Characterization of clay minerals using X-ray diffraction - Other numerical methods	112
4.2.1. Décomposition des diffractogrammes de rayons X – Experimental X-ray diffraction profile decomposition	112
4.2.2. Autres méthodes numériques – Other numerical methods	115
5. – CONCLUSION	115
6. – RÉFÉRENCES	115

INTRODUCTION

Les feuillets élémentaires constitutifs des minéraux argileux, à l'exception des minéraux de type amphibole comme la palygorskite ou la sépiolite, sont très semblables dans les directions cristallographiques a et b. En revanche, la distance basale selon c* séparant deux feuillets élémentaires, c'est-à-dire l'épaisseur d'un feuillet additionnée de celle de l'espace interfoliaire associé, est caractéristique des différentes familles de minéraux argileux (BAILEY, 1980; BROWN & BRINDLEY, 1980; MOORE & REYNOLDS, 1989). Par conséquent, l'analyse des minéraux argileux par diffraction des rayons X est classiquement limitée à l'étude des harmoniques basales 00l. On confectionne donc des préparations orientées où les plans ab des différents cristaux sont, pour l'essentiel, parallèles à la surface de l'échantillon; l'intensité des raies basales 00l est ainsi amplifiée. L'analyse de ces harmoniques permet de définir efficacement la nature des minéraux argileux. En revanche, la détermination des polytypes, et/ou polymorphes, et la distinction entre minéraux di- et tri-octaédriques, nécessitent l'analyse de diffractogrammes de poudres non-orientées qui présentent l'ensemble des raies hk l .

L'identification préliminaire des minéraux argileux peut être effectuée en comparant directement à des tables de référence la position des raies de diffraction mesurée sur le diffractogramme expérimental. Pour plus de précision, en particulier pour les interstratifiés, elle nécessite la comparaison avec des diagrammes calculés sur la base d'un modèle structural théorique (DRITS & TCHOUBAR, 1990). Pour une phase pure, ce modèle doit prendre en compte la position, le nombre et la nature des différents atomes constitutifs du feuillet élémentaire, ainsi que la distribution de l'épaisseur des cristaux. Dans le cas d'une phase interstratifiée, il faut en plus prendre en considération la nature et les proportions relatives des divers pôles minéralogiques et les probabilités de succession des divers types de feuillets élémentaires.

L'accès de plus en plus aisé aux calculateurs a, dans un premier temps, permis le développement de méthodes de simulation (REYNOLDS & HOWER, 1970; WATANABE, 1981, 1988; REYNOLDS, 1985; DRITS & TCHOUBAR, 1990) rendant possible le calcul des diffractogrammes théoriques de minéraux interstratifiés. Grâce à ces logiciels, de nombreux auteurs ont ainsi développé des méthodes simplifiées d'identification des interstratifiés, en particulier des interstratifiés illite-smectite (REYNOLDS, 1980; SRODON, 1980, 1981, 1984; WATANABE, 1981, 1988; VELDE *et al.*, 1986; INOUE *et al.*, 1989). L'inconvénient majeur de la plupart de ces méthodes est de ne pas permettre la description précise des assemblages complexes de minéraux argileux résultant de leurs processus cinétiques de formation. Les minéraux argileux, du fait notamment de leur petite taille, présentent des raies de diffraction particulièrement larges dont la dérivée varie lentement; de fréquentes superpositions de raies constituent, le plus souvent, un obstacle rédhibitoire à l'utilisation de ces méthodes. Plus récemment, l'apparition de diffractomètres pilotés par micro-ordinateur a permis le développement de méthodes numériques destinées à faciliter l'identification des minéraux: de décomposition (JONES, 1989; LANSON, 1990; LANSON & CHAMPION, 1991; LANSON & BESSON, 1992; LANSON & VELDE, 1992), ou de systèmes experts (BOUCHET, 1992; GARVIE, 1993, 1994; PLANÇON & DRITS, 1994; DRITS & PLANÇON, 1994).

Cet article donne une vue d'ensemble des problèmes posés par l'identification des minéraux argileux. Celle-ci s'effectue par comparaison avec des diffractogrammes calculés. Même si cette étape est le plus souvent transparente pour l'utilisateur, comme dans le cas des systèmes experts, il a semblé utile de rappeler brièvement les principes de ce calcul. La structure des minéraux argileux, les pôles minéralogiques et les interstratifiés, ainsi que les méthodes d'identification classiquement utilisées sont ensuite décrits. Les diverses étapes de la préparation des échantillons et de l'acquisition des diffractogrammes sont ensuite présentées; enfin, les méthodes numériques permettant d'appréhender la caractérisation des paragenèses argileuses complexes (décomposition et système expert) sont exposées en s'appuyant sur l'étude d'exemples typiques.

Le problème de la quantification des minéraux argileux n'est pas abordé, car il ne peut être envisagé dans le cadre d'un travail de routine sur un matériau inconnu. La quantification des minéraux argileux, à partir des seuls diffractogrammes de rayons X, reste très délicate et les informations radiocristallographiques doivent absolument être complétées par d'autres analyses pour avoir une signification minéralogique. BRINDLEY (1980), REYNOLDS (1989a), MOORE & REYNOLDS (1989), McMANUS (1991) parmi d'autres exposent d'utiles mises en garde à ce sujet.

1 — DIFFRACTION DES RAYONS X SUR POUDRES DE MICROCRISTAUX À STRUCTURE LAMELLAIRE

La théorie de la diffraction des rayons X ne sera pas développée ici. Pour une description exhaustive de celle-ci le lecteur pourra se reporter à de nombreux ouvrages (GUINIER, 1964; KLUG & ALEXANDER, 1974; REYNOLDS, 1989b, 1989c; DRITS & TCHOUBAR, 1990; BESSON, 1990a, 1990b).

Comme cela a été indiqué, l'identification des minéraux argileux par diffraction des rayons X s'effectue le plus souvent à l'aide de méthodes dites « indirectes ». En effet, l'information n'est pas directement issue de l'analyse des diffractogrammes expérimentaux mais résulte de la comparaison avec les diffractogrammes calculés sur la base d'un modèle structural. Il est donc indispensable de connaître les principes essentiels de ce calcul. On trouvera donc ci-dessous un court exposé du fondement de ces calculs repris des ouvrages déjà cités.

1.1. INTENSITÉ DIFFRACTÉE PAR UN EMPILEMENT SANS DÉFAUT DE FEUILLETS IDENTIQUES

Fondamentalement, l'intensité diffractée selon l'axe Z est proportionnelle à :

$$I_{00}(Z) = |F_{00}(Z)|^2 \cdot G_{00}(Z),$$

où $G_{00}(Z)$ représente la fonction d'interférence et $F_{00}(Z)$ le facteur de structure selon l'axe Z.

Ces deux fonctions caractérisent respectivement l'influence du mode d'empilement et celle du motif atomique interne du feuillet sur la distribution d'intensité du faisceau diffracté.

1.1.1. Fonction d'interférence

Cette fonction traduit la distribution de l'intensité du faisceau diffracté autour des angles de réflexion de Bragg et s'exprime de la façon suivante :

$$G_{00}(Z) = \frac{1}{M} \frac{\sin^2 M Z d_{001} \pi}{\sin^2 Z d_{001} \pi},$$

où M est le nombre de feuilletts identiques empilés sans défaut.

Les maximums principaux de cette fonction se produisent pour $Z = \frac{1}{d_{00\ell}}$, avec ℓ entier. On doit également noter que la largeur des maximums de cette fonction est inversement proportionnelle à M . Lorsque M est petit, c'est-à-dire lorsque le nombre de mailles diffractant de manière cohérente est faible (faible taille du domaine cohérent de diffraction – faible cristallinité), il peut se produire un déplacement des intensités diffractées par rapport aux angles de réflexion de Bragg si le facteur de structure varie rapidement. Dans ce cas, les positions des raies de diffraction deviennent irrationnelles et il faut prendre garde à ne pas interpréter ce phénomène en termes d'interstratification.

1.1.2. Facteur de structure

Le facteur de structure caractérise la diffusion par le motif atomique constituant le feuillet diffractant et représente la transformée de Fourier de la fonction de densité électronique :

$$F_{00}(Z) = \sum_n f_n \exp \frac{2iZz_n \pi}{d_{001}},$$

La sommation sur n permet de prendre en compte les différents types d'atomes, ou d'ions, constituant le motif du feuillet diffractant. Ces différents atomes, ou ions, sont caractérisés par leur cote Z_n et par un facteur f_n , lui-même fonction du facteur de diffusion atomique f_0 et d'un facteur de température. Ce dernier traduit la persistance de vibrations des divers atomes, ou ions, autour de leurs positions d'équilibre dans le réseau cristallin. Quant au facteur de diffusion atomique, il est fonction de la distribution, c'est-à-dire du nombre et de la localisation, des électrons autour de l'atome. Il est donc caractéristique de l'atome, ou de l'ion, considéré.

Il est possible d'en déduire.:

$$|F_{00}(Z)| = \sqrt{\left(\sum_n f_n \cos \frac{2Zz_n \pi}{d_{001}}\right)^2 + \left(\sum_n f_n \sin \frac{2Zz_n \pi}{d_{001}}\right)^2}$$

Les signes de somme double ont été introduits pour souligner qu'il est nécessaire lors du calcul du facteur de structure de prendre en compte, d'une part les différents types d'atomes, ou d'ions, constituant le motif atomique du feuillet diffractant et caractérisés chacun par une valeur de f_n , et d'autre part les différentes cotes Z_n auxquelles un atome de type n est présent dans le feuillet.

Il est évident que l'adéquation entre les simulations et les diffractogrammes expérimentaux est particulièrement influencée par la précision avec laquelle la structure du

feuillet est définie. Il est donc nécessaire, dans le cas des minéraux interstratifiés, de contraindre aussi efficacement que possible la nature, le nombre et la position des différents atomes constituant le motif du ou des feuilletts. En particulier, les intensités relatives des diverses raies de diffraction sont fonction de l'intensité du facteur de structure correspondant aux maximums de la fonction d'interférence, puisque leur largeur et leur intensité sont identiques, cette fonction étant parfaitement périodique.

1.1.3. Facteurs additionnels

Ces facteurs peuvent être répartis en deux familles regroupant, d'une part ceux qui doivent être intégrés lors des simulations (facteur de Lorentz ou fonction d'orientation), et d'autre part les facteurs qui peuvent être soustraits directement du diffractogramme expérimental, comme le facteur de polarisation.

Afin de compléter le calcul de l'intensité diffractée, il est nécessaire d'intégrer un terme géométrique connu sous le nom de facteur de Lorentz. Sa valeur dépend du type de montage utilisé ainsi que de l'état physique de l'échantillon. REYNOLDS (1986) a montré que dans le cas d'un montage θ - 2θ en réflexion, la fonction d'orientation préférentielle peut être décrite par un paramètre unique, noté σ^* , déterminé expérimentalement.

Le facteur de polarisation rend compte de la diminution d'intensité résultant de la polarisation du faisceau de rayons X après diffraction ou diffusion sur la matière. Ce facteur dépend de la configuration expérimentale, et notamment du caractère monochromatique du faisceau.

1.2. STRUCTURE TRIDIMENSIONNELLE

Les expressions précédentes concernent le cas particulier de l'intensité diffractée par un empilement sans défaut de feuilletts identiques. Les expressions utilisées pour calculer les distributions d'intensité correspondant aux réflexions $hk\ell$ sont bien évidemment fondées sur des principes identiques et mettent en œuvre les mêmes variables, mais en considérant toutes les directions cristallographiques afin d'envisager la description de l'ensemble du motif atomique. Les fondements théoriques de ces expressions sont développés de manière exhaustive par GUINIER (1964) et DRITS & TCHOUBAR (1990).

2. — STRUCTURE DES MINÉRAUX ARGILEUX SELON C*

Cette présentation de la structure cristallographique et chimique des minéraux argileux n'a pas l'ambition d'être complète. De nombreux ouvrages ont été consacrés à la structure cristallographique et à la description cristallographique des différentes familles de minéraux argileux, y compris les interstratifiés (BRINDLEY & BROWN, 1980; BAILEY, 1984, 1988). On se contentera ici, sur la base des ouvrages cités, de rappeler la classification des minéraux argileux en insistant sur les caractéristiques et les paramètres permettant leur identification par diffraction des rayons X.

TABLEAU I

Classification simplifiée des minéraux argileux en fonction de la structure de leur feuillet élémentaire.
Simplified classification of clay minerals as a function of their layer structure.

Type de feuillet	Distance basale (Å)	Charge interfoliaire	Minéraux dioctaédriques	Minéraux trioctaédriques	Minéraux principaux	
1:1	7,1-7,3	0,0	kaolins		kaolinite, dickite, halloysite, nacrite	
		0,0		serpentes	chrysotile, berthierine, ...	
2:1	10,0	0,0	pyrophyllite		pyrophyllite	
		0,0		talc	talc	
		0,3-0,6	smectites		montmorillonite, beidellite, nontronite	
		0,3-0,6		smectites		saponite, hectorite
		0,5-0,8	vermiculites	vermiculites		vermiculite
2:1:1	14	0,8-1,0	micas		muscovite, paragonite, phengite, illite, celadonite	
		0,8-1,0		micas	phlogopite, biotite, lépidolite	
		0,9-1,0	chlorites		donbassite	
2:1:1	14	0,9-1,0	chlorites		cookeite, sudoite	
		0,9-1,0		chlorites	clinochlore, chamosite	
		0,9-1,0		chlorites		

2.1 MINÉRAUX ARGILEUX À L'EXCEPTION DES MINÉRAUX INTERSTRATIÉS

Les minéraux argileux sont des silicates hydratés lamellaires dont les feuillets constitutifs sont formés par l'empilement de couches de tétraèdres siliceux et de couches d'octaèdres alumineux ou magnésiens. Selon le nombre de couches tétraédriques et octaédriques constituant un feuillet, et donc de l'épaisseur de ce feuillet, on distingue plusieurs groupes de minéraux argileux (Tab. I). Les feuillets sont similaires selon les directions cristallographiques a et b; c'est pourquoi la structure et l'épaisseur des feuillets

représentent les principaux paramètres permettant d'identifier les divers minéraux argileux. La diffraction des rayons X, qui permet une description statistique de ce paramètre, est par conséquent tout à fait appropriée à leur étude.

2.1.1. Minéraux 1 : 1

Ces minéraux sont constitués de feuillets comprenant une couche octaédrique et une couche tétraédrique (Fig. 1) et dont la distance basale varie entre 7,1 et 7,3 Å. Dans cette dernière couche, chaque tétraèdre SiO₄ est lié aux tétraèdres voisins par trois de ses sommets, créant ainsi

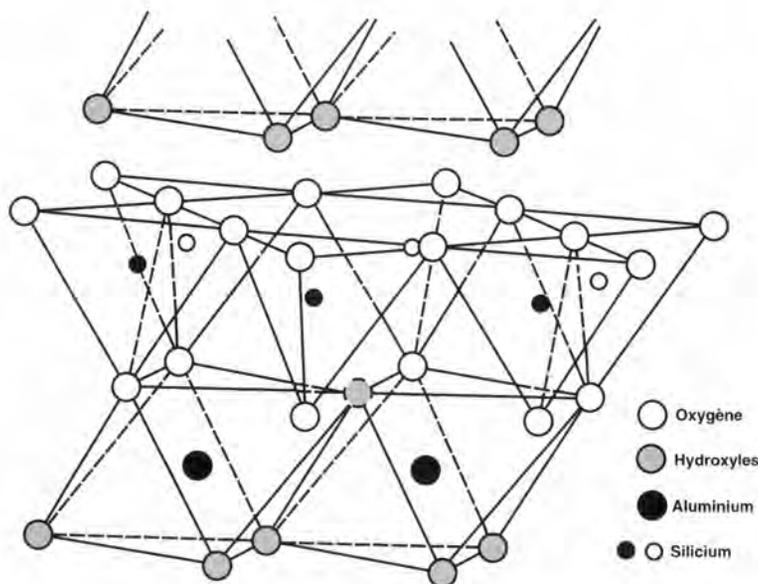


FIGURE 1
 Représentation tridimensionnelle de la structure d'un feuillet 1 : 1 dioctaédrique (d'après DRITS & TCHOUBAR, 1990).
Three-dimensional view of a 1 : 1 dioctahedral layer structure (from DRITS & TCHOUBAR, 1990).

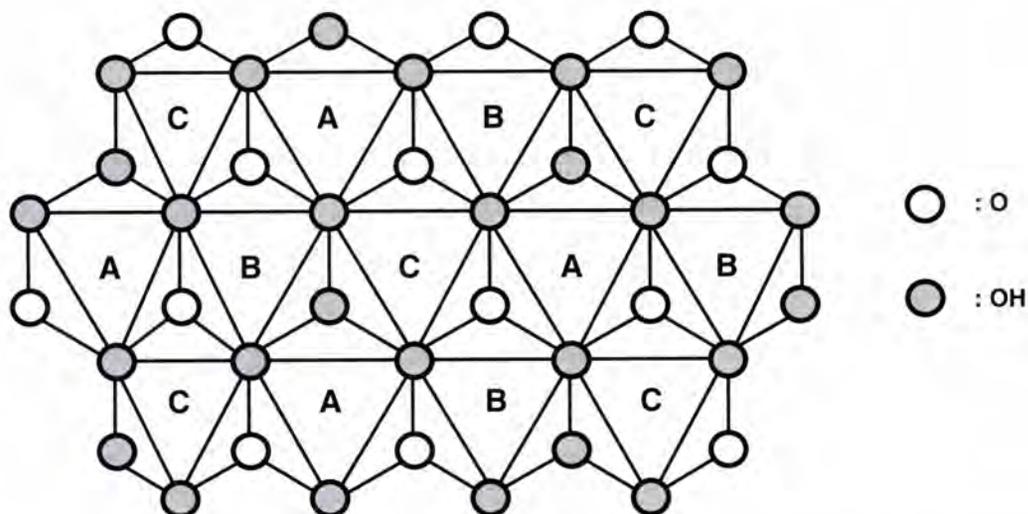


FIGURE 2

Couche octaédrique idéale d'un feuillet de type kaolin montrant les différents sites octaédriques en fonction de la position des groupements O et OH (d'après DRITS & TCHOUBAR, 1990).

Ideal octahedral sheet of a kaolin-type 1:1 layer. The three octahedral sites are identified as a function of O and OH positions (from DRITS & TCHOUBAR, 1990).

une surface plane d'atomes d'oxygène qui forment un anneau hexagonal plus ou moins déformé (DRITS & TCHOUBAR, 1990). La couche octaédrique est quant à elle formée de deux plans (O, OH) possédant trois sites octaédriques qui ne sont pas équivalents (A, B et C) (BAILEY, 1980), et qui se distinguent par la répartition des oxygènes et des hydroxyles apicaux (Fig. 2).

Les minéraux représentatifs de ce groupe sont les kaolins (dioctaédriques – deux sites octaédriques sur trois sont occupés par des ions trivalents) et la serpentine (trioctaédrique – tous les sites octaédriques sont occupés par des ions divalents). En fonction de la position de la lacune dans un des trois sites octaédriques (A, B et C), on distingue trois types de feuillets 1:1 dioctaédriques. BOOKIN *et al.* (1989), puis DRITS & TCHOUBAR (1990) ont montré, sur la base de critères diffractométriques (DRX sur poudres non-orientées), que les minéraux du groupe kaolin (halloysite, kaolinite, dickite, nacrite) se différencient en fonction des défauts d'empilement de ces divers feuillets. Par exemple, la kaolinite est constituée de l'empilement de feuillets de type B, alors que la dickite consiste en un empilement régulier de feuillets B et C. La transition kaolinite-dickite peut alors être envisagée comme une simple augmentation de la proportion des défauts d'empilement représentés par la présence d'une séquence B-C au sein d'un empilement initialement sans défaut de feuillets B.

2.1.2. Minéraux 2:1

Les feuillets de ces minéraux sont constitués de deux couches tétraédriques siliceuses encadrant une couche octaédrique alumineuse (Fig. 3). Dans l'espace compris entre deux feuillets consécutifs sont localisés des cations, éventuellement hydratés, qui compensent le déficit de charge induit par des substitutions atomiques affectant la structure du feuillet. Ces substitutions correspondent essen-

tiellement au remplacement de Si^{4+} par Al^{3+} et Fe^{3+} dans les tétraèdres et au remplacement de Al^{3+} par Fe^{2+} , Mg^{2+} et Mn^{2+} (minéraux dioctaédriques) ou de Fe^{2+} et Mg^{2+} par Li^+ (minéraux trioctaédriques) dans les octaèdres.

Le déficit de charge du feuillet lié à ces substitutions est compensé par la présence de cations (par exemple K^+ , Na^+ , Ca^{2+} ou Mg^{2+}) dans l'espace interfoliaire. Selon l'importance de ces substitutions et les propriétés qui en résultent (gonflement,...) il est possible de différencier les phyllosilicates 2:1. Lorsque le déficit de charge est nul, il n'y a pas de cation interfoliaire. La distance basale est alors minimale et varie entre 9,1 et 9,4 Å. Lorsque le déficit de charge est maximum (compris entre 0,9 et 1,0 par $\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), le cation compensateur n'est pas hydraté et la distance basale varie entre 9,6 et 10,1 Å; le groupe ainsi défini est celui des micas. Au sein de la famille des micas dioctaédriques, la nomenclature peut être affinée en fonction de la localisation des substitutions (elles sont octaédriques dans la céladonite, tétraédriques dans la muscovite-K, la paragonite-Na et l'illite, ou mixtes dans la phengite).

Lorsque la charge interfoliaire est comprise entre 0,0 et 0,9 par $\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, les cations interfoliaires sont hydratés. La distance basale dépend alors de la charge et du nombre de molécules d'eau associées à ces cations. Cette distance peut varier de 14,3 Å pour les vermiculites (charge comprise entre 0,6 et 0,9 par $\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) à 15,5 Å pour les smectites (charge variant de 0,25 à 0,60 par $\text{O}_{10}(\text{OH})_2$). Cette distance peut être réduite à 10,0 Å environ après chauffage et élimination de l'eau d'hydratation des cations interfoliaires. Dans le cas des smectites, il est également possible d'introduire dans l'espace interfoliaire des molécules organiques polaires pour dilater celui-ci (~17,0 Å avec l'éthylène-glycol, ~18,0 Å avec le glycérol,...). Les cations interfoliaires des smectites, généralement Ca ou Na, peuvent également être échangés par mise en suspension dans des solutions salines. La classification de ces smectites

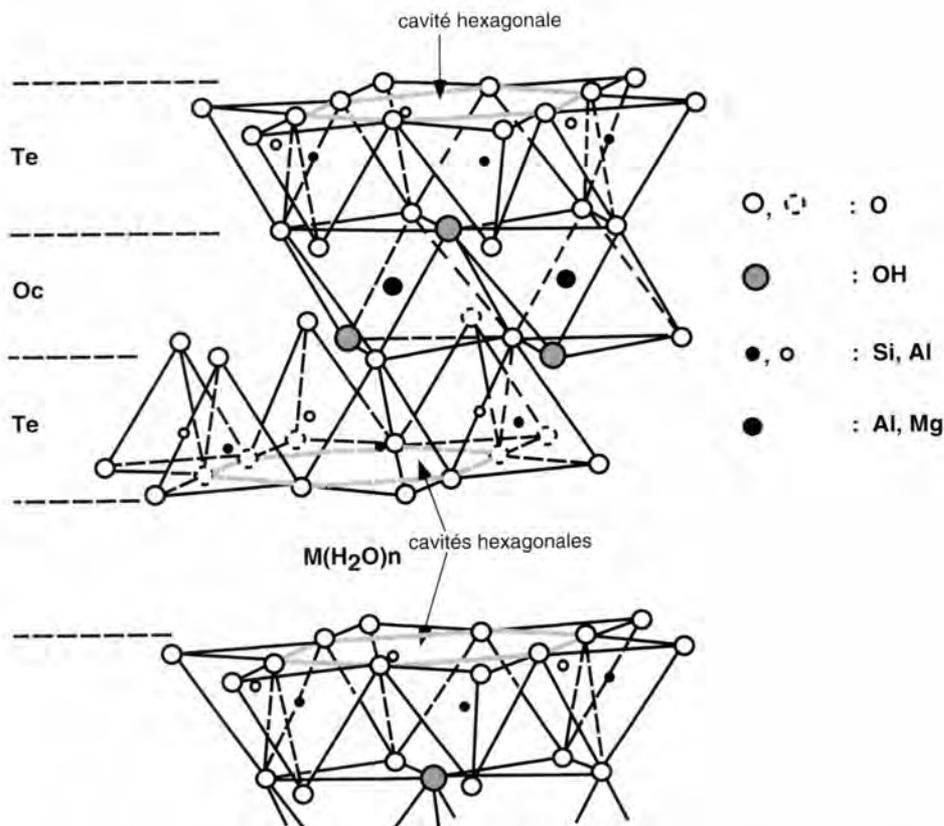


FIGURE 3

Représentation tridimensionnelle de la structure d'un feuillet 2 : 1 dioctaédrique (d'après DRITS & TCHOUBAR, 1990)
Three-dimensional view of a 2 : 1 dioctahedral layer structure (from DRITS & TCHOUBAR, 1990).

peut être précisée en fonction du caractère di- ou trioctaédrique, de la localisation des substitutions ou de la composition chimique des feuillets. Les smectites peuvent ainsi être dioctaédriques comme la montmorillonite (substitutions octaédriques), la nontronite (Fe-smectite) et la beidellite (substitutions tétraédriques) ou trioctaédriques comme les saponites.

Lorsque la charge du feuillet est compensée par une couche interfoliaire d'octaédres aluminomagnésiens (phyllosilicates 2 : 1 : 1), la distance basale est alors comprise entre 14,0 et 14,4 Å et le groupe ainsi défini est celui des chlorites. La classification des chlorites prend en compte la structure de la couche octaédrique du feuillet 2 : 1, ainsi que celle du feuillet brucitique interfoliaire. Ainsi, une di-trichlorite possède-t-elle une couche dioctaédrique dans le feuillet 2 : 1 et trioctaédrique dans l'espace interfoliaire. Les chlorites trioctaédriques sont les plus fréquentes. Il est possible de les différencier en fonction du cation majoritaire présent dans cette couche octaédrique : Fe^{2+} pour la chamosite, Mg^{2+} pour le clinocllore. Au sein des chlorites dioctaédriques, la nomenclature peut être détaillée en fonction de la nature de la couche octaédrique interfoliaire : dioctaédrique pour les di-di-chlorites (donbassite) et trioctaédrique pour les di-tri-chlorites (cookéite, sudoite).

Enfin, la connaissance de la répartition des différents cations au sein de la couche octaédrique et des deux couches tétraédriques permet de préciser la structure d'un

feuillet 2 : 1. Pour les couches tétraédriques, il importe de déterminer la répartition spatiale des ions Si^{4+} et Al^{3+} (ségrégation, répartition homogène), tous les tétraèdres étant *a priori* occupés. Pour la couche octaédrique, il faut également préciser la répartition des sites vacants entre les trois sites octaédriques, répartition qui influe sur la distribution des intensités entre les diverses raies hkl .

2.2. MINÉRAUX INTERSTRATIFIÉS

En plus des différents groupes de minéraux argileux dont tous les feuillets possèdent une composition et une structure identiques, il existe de très nombreux minéraux interstratifiés. Il s'agit de cristaux constitués par l'empilement de feuillets de nature différente (illite-smectite, chlorite-smectite, kaolinite-smectite,...). L'existence de tels empilements est favorisée par la similitude de structure des différents types de minéraux argileux. Ces interstratifiés se différencient des mélanges physiques qui eux sont constitués de cristaux dont tous les feuillets sont identiques.

Le diffractogramme de rayons X d'un mélange physique de deux composants présente les raies caractéristiques des deux minéraux, alors que celui d'un interstratifié présente des raies résultant des interférences entre les deux types de feuillets (Fig. 4).

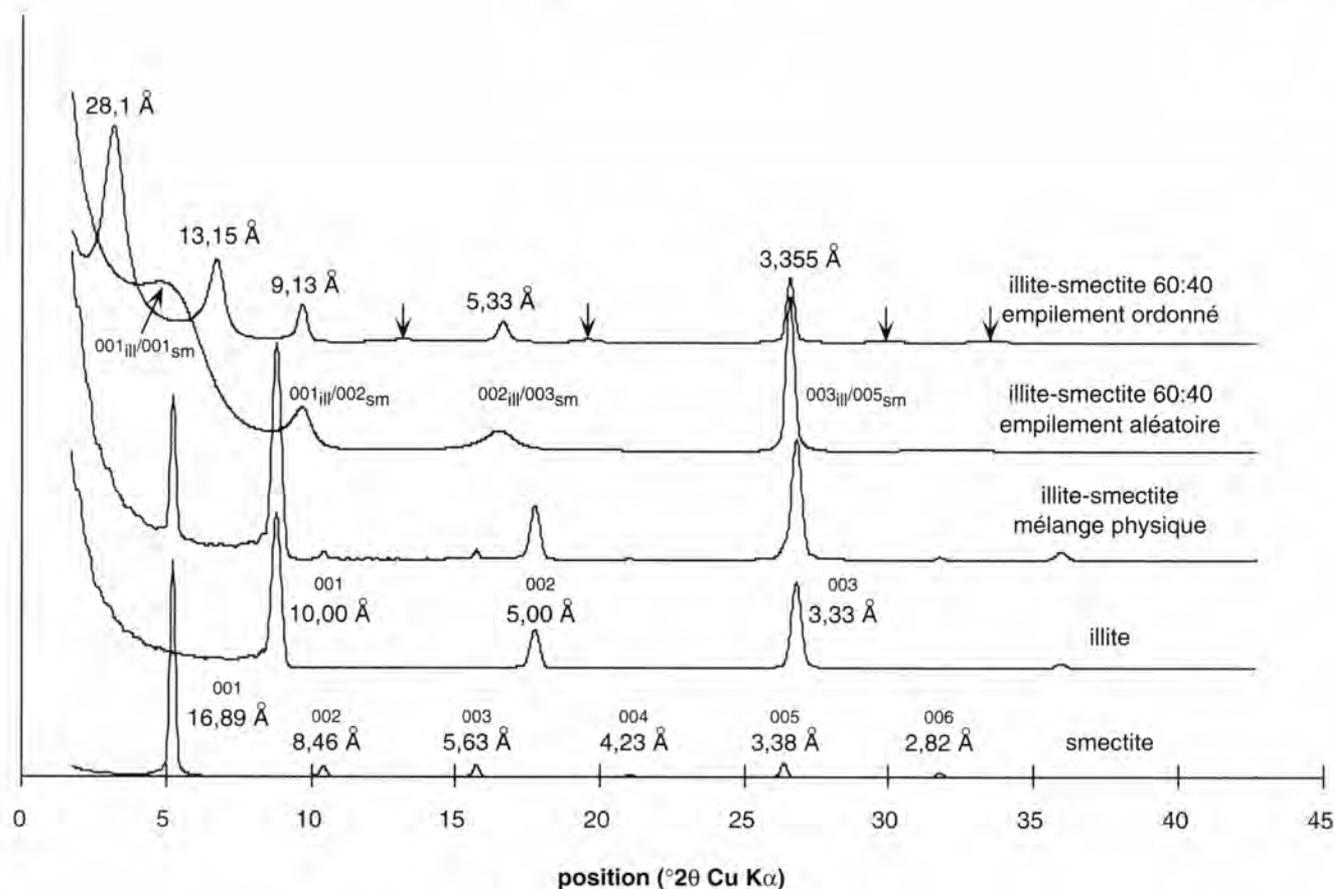


FIGURE 4

Exemples de diffractogrammes calculés avec NEWMOD (REYNOLDS, 1985) présentant l'influence respective du mélange physique et de l'interstratification sur le profil des raies de diffraction.

De bas en haut : diffractogrammes calculés pour une smectite dioctaédrique, une illite, un mélange physique de smectite et d'illite (intensités normalisées), un interstratifié illite-smectite à empilement aléatoire contenant 60 % d'illite et un interstratifié illite-smectite ordonné contenant 60 % d'illite. Les conditions de simulation sont les conditions standard de NEWMOD, sauf la taille de domaine cohérent qui varie uniformément entre 10 et 25 feuilletts.

Sur le diffractogramme correspondant à l'interstratifié illite-smectite ordonné, les raies de diffraction présentant des intensités anormalement faibles (voir texte) sont repérées par des flèches.

X-ray diffraction profiles calculated using NEWMOD (REYNOLDS, 1985) to show the respective influence of physical mixture and mixed layering on X-ray diffraction profiles.

From bottom to top : X-ray diffraction profiles calculated for a dioctahedral smectite, an illite, a physical mixture of smectite and illite (normalized intensities), a randomly interstratified 40 : 60 smectite-illite mixed layer, and an ordered 40 : 60 smectite-illite mixed layer. Simulation conditions are standard with NEWMOD with the exception of the coherent scattering domains which vary from 10 to 25 layers. On the ordered smectite-illite mixed layer pattern, very low intensity diffraction maxima (see text) are indicated by arrows.

2.2.1. Définition et caractérisation

Les trois critères essentiels, pour la diffraction des rayons X, que sont les séquences de raies 00ℓ non harmoniques, l'élargissement des raies de diffraction et les variations importantes d'intensité entre les différentes raies de diffraction permettent de caractériser les minéraux interstratifiés. L'irrationalité des raies 00ℓ se caractérise par des distances basales apparentes variables en fonction de l'ordre apparent de la raie de diffraction considérée. Cette variabilité s'exprime par les valeurs des distances basales correspondant aux raies de diffraction 001, 002, 003, 005 et 008 (indexation apparente) de l'interstratifié illite-smectite à empilement ordonné (Fig. 4). Ces valeurs, respectivement 28,1 Å, 26,3 Å ($13,15 \times 2$), 27,39 Å ($9,13 \times 3$), 26,65 Å ($5,33 \times 5$) et 26,84 Å ($3,355 \times 8$) ne correspondent pas à une

série rationnelle de raies 00ℓ . Comme cela a déjà été noté, l'irrationalité de position des raies 00ℓ induite par l'interstratification ne doit pas être confondue avec le possible effet de la faible taille du domaine cohérent de diffraction, et ce d'autant que les deux phénomènes sont fréquemment associés. Il faut cependant noter qu'une faible taille de domaine cohérent de diffraction engendre un élargissement systématique des raies de diffraction, puisque la distribution d'intensité de la fonction d'interférence est modifiée (cf. § 1.1.1.). Dans le cas de l'interstratification, l'élargissement des raies de diffraction est d'autant plus important, jusqu'à quelques degrés 2θ , quand l'écart angulaire entre les deux raies 00ℓ de chacun des minéraux qui interfèrent est plus grand (MOORE & REYNOLDS, 1989). Pour un interstratifié illite-smectite (saturé avec deux couches d'éthylène-glycol), on observe ainsi (Fig. 4, empilement aléatoire) un pic

001_{III}/001_{Sm} très large (10,00 et 16,89 Å), un pic 001_{III}/002_{Sm} ± étroit (10,00 et 8,46 Å), un pic 002_{III}/003_{Sm} large (5,00 et 5,63 Å), un pic 003_{III}/005_{Sm} très étroit (3,33 et 3,38 Å),... Il est possible de prendre en compte, de manière séparée, chacun des deux effets lors du calcul de diffractogrammes théoriques et ainsi de différencier ces deux effets dans les échantillons naturels. Enfin, il faut noter que les interstratifiés parfaitement réguliers tels que la chlorite (qui peut être considérée comme un interstratifié talc-brucite), la corrensite (chlorite-smectite) ou la rectorite (illite-smectite), se différencient des autres minéraux interstratifiés par le fait que leurs raies 00ℓ sont parfaitement harmoniques et généralement étroites.

Les minéraux interstratifiés sont donc constitués d'empilements, cohérents vis-à-vis des rayons X, de feuillets de différents types. Les proportions relatives de ces feuillets, présentant des compositions et des structures différentes, sont variables de même que les degrés d'ordre-désordre caractérisant les empilements. Par conséquent, il n'est pas possible de décrire ces minéraux par un motif atomique unique, comme cela est habituellement le cas pour d'autres minéraux. Il est nécessaire de les décrire à l'aide de concepts statistiques fondés sur les probabilités de présence des différents types de feuillets et de définir le nombre et la nature des pôles minéralogiques constitutifs. Il faut donc déterminer la composition chimique de chacun de ces pôles, l'épaisseur des feuillets élémentaires ainsi que les coordonnées des atomes afin de pouvoir calculer, le plus précisément possible, le facteur de structure de chacun des feuillets élémentaires. Il faut ensuite définir, à l'aide d'un modèle statistique, les proportions relatives des différentes séquences d'empilement. Celles-ci vont prendre en compte l'abondance relative des différents feuillets, leur mode d'empilement (ordre-désordre) et la distribution des domaines cohérents de diffraction. En pratique, cette caractérisation est effectuée à partir de l'analyse des raies 00ℓ qui sont les plus sensibles à la nature des feuillets et à leur mode d'empilement.

2.2.2. Principaux modèles

Deux modèles statistiques sont utilisés pour décrire les séquences d'empilement des feuillets des minéraux interstratifiés. Le principe mathématique le plus utilisé est fondé sur l'hypothèse d'une loi markovienne de présence éventuelle des différents types de feuillets. Cette loi traduit simplement le fait que la probabilité d'apparition d'un feuillet dépend uniquement de la nature des feuillets voisins (TAKACS, 1964), indépendamment de la composition globale (proportions relatives des différents types de feuillets) du cristal. Une conséquence essentielle de cette loi est d'engendrer une population de cristaux contenant des fautes d'empilement, qui se différencie selon la composition (DRITS, 1985; DRITS & TCHOUBAR, 1990), ou l'abondance de ces défauts.

Dans le second modèle, tous les cristaux renferment des proportions relatives identiques des différents feuillets.

Ces deux modèles, ainsi que leur capacité à rendre compte des diffractogrammes expérimentaux, ont été développés par PLANÇON *et al.* (1983) et par DRITS & TCHOUBAR (1990). Enfin, l'interstratification peut aussi être décrite en termes de particules fondamentales (NADEAU *et al.*, 1984a, 1984b). Les cristaux sont alors considérés comme un empilement cohérent de sub-cristaux d'épaisseur 10, 20, 30, 40 Å, ...

2.3. IDENTIFICATION DES MINÉRAUX ARGILEUX PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

2.3.1. Minéraux argileux à l'exception des interstratifiés

L'identification de ces minéraux est fondée sur la position des raies harmoniques 00ℓ (en particulier la raie 001) observées sur les diffractogrammes enregistrés à partir de préparations orientées de l'échantillon après séchage à l'air ("naturel"), saturation avec une molécule organique (éthylène-glycol ou glycérol) et éventuellement chauffage (Tab. II). Il est ensuite possible de préciser l'identification (distinction entre di- et trioctaédriques, définition du polytype, ...) par l'acquisition d'un diffractogramme de poudre non-orientée, et l'indexation de l'ensemble des raies hkℓ. Si l'échantillon est monophasique, ou s'il présente des régions monophasiques, il est possible de conforter ou de préciser l'identification réalisée à l'aide d'analyses chimiques moyennes de cette phase (microsonde électronique, microscopie électronique à balayage).

2.3.2. Caractéristiques des principaux types d'interstratifiés

La plupart des minéraux interstratifiés naturels décrits dans la littérature (essentiellement illite-smectite, chlorite-smectite et kaolinite-smectite) contiennent des feuillets de type smectite (ou vermiculite) qui ont la faculté de pouvoir échanger leurs cations interfoliaires et d'incorporer dans leur espace interfoliaire des molécules organiques comme l'éthylène-glycol ou le glycérol. Par conséquent, le premier stade de l'identification de phases interstratifiées consiste à acquérir les diffractogrammes habituels de rayons X (séchés à l'air, homoionique, saturé avec une molécule organique, et éventuellement chauffé). Ces diffractogrammes vont dans un premier temps permettre de définir quels sont les divers types de feuillets constitutifs de l'empilement interstratifié. Cette étape est relativement simple lorsque le minéral ne contient que deux types de feuillets (REYNOLDS, 1980; DRITS & TCHOUBAR, 1990) mais devient beaucoup plus complexe dans le cas de minéraux contenant trois types, ou plus, de feuillets. Dans un deuxième temps, la nécessaire comparaison des enregistrements avec des diffractogrammes simulés va permettre de contraindre beaucoup plus efficacement l'identification. Le nombre de paramètres qu'il est possible de faire varier lors des simulations est important (degré d'ordre-désordre, structures et proportions des divers types de feuillets, probabilités de succession de ces feuillets, ...) et nécessite des choix préalables. Pour ne pas avoir à ajuster l'ensemble des paramètres de simulation, il est possible d'effectuer une série de calculs couvrant des gammes de composition, de taille de domaine cohérent de diffraction, ..., assez larges pour permettre une identification préliminaire rapide des interstratifiés (Fig. 5).

Il reste cependant souhaitable, voire indispensable, de conforter l'identification réalisée par comparaison directe entre les diffractogrammes calculés et expérimentaux. A cet effet, on doit rechercher non seulement la coïncidence des positions des maximums de diffraction, mais également la similitude des largeurs et des intensités relatives des raies de diffraction mesurées et simulées. Seule la concordance de l'ensemble de ces paramètres permet de valider le modèle retenu.

TABLEAU II

Identification des minéraux argileux non interstratifiés en fonction de leur écart réticulaire selon c^* (BROWN & BRINDLEY, 1980; MOORE & REYNOLDS, 1989).

Clay mineral (excluding mixed-layer minerals) identification as a function of their d -spacing along the c^* -axis (BROWN & BRINDLEY, 1980; MOORE & REYNOLDS, 1989).

Minéral	Position raie 001 préparation séchée à l'air	Position raie 001 préparation saturée à l'éthylène glycol	Position raie 001 préparation chauffée (300-350°C)	Température de disparition des raies de diffraction
Fe-serpentine/berthiérine	7,05-7,20 Å	7,05-7,20 Å	7,05-7,20 Å	450-500°C
kaolinite/dickite	7,13-7,20 Å	7,13-7,20 Å	7,13-7,20 Å	500-550°C/550-650°C
Mg-serpentine	7,20-7,35 Å	7,20-7,35 Å	7,20-7,35 Å	
halloysite-7 Å	7,20-7,50 Å	7,20-7,50 Å	7,20-7,50 Å	450-520°C
pyrophyllite	9,20 Å	9,20 Å	9,20 Å	
talc	9,35 Å	9,35 Å	9,35 Å	
margarite	9,55-9,60 Å	9,55-9,60 Å	9,55-9,60 Å	
paragonite	9,63-9,70 Å	9,63-9,70 Å	9,63-9,70 Å	
mica	9,95-10,10 Å	9,95-10,10 Å	9,95-10,10 Å	800-1000°C
halloysite-10 Å	~10,1 Å	~11 Å	7,20-7,50 Å	450-520°C
palygorskite/attapulгите	10,3-10,5 Å	10,3-10,5 Å	10,3-10,5 Å + 9,2 Å	
sépiolite	12,0-12,45 Å + 7,45-7,7 Å			
Na-smectite	12,0-12,5 Å	16,5-17,5 Å + 8,4-8,6 Å	~10 Å	700-1000°C
Na-vermiculite	~12,5 Å	~14,5 Å	~10 Å	700-1000°C
Fe-chlorite	14,1-14,25 Å + 7,05-7,15 Å	14,1-14,25 Å + 7,05-7,15 Å	14,1-14,25 Å + 7,05-7,15 Å	600°C
Mg-chlorite	14,15-14,35 Å + 7,05-7,2 Å	14,15-14,35 Å + 7,05-7,2 Å	14,15-14,35 Å + 7,05-7,2 Å	800°C
Mg/Ca-vermiculite	14,0-14,5 Å + 7,2-7,5 Å	14,0-14,5 Å + 7,2-7,5 Å	~10 Å	700-1000°C
Mg/Ca-smectite	~15 Å	16,5-17,5 Å + 8,4-8,6 Å	~10 Å	700-1000°C

Principales méthodes d'identification des interstratifiés illite-smectite

Les interstratifiés illite-smectite ont été très étudiés en raison de leur abondance et de leur intérêt pour évaluer les paléo-conditions d'enfouissement (diagenèse) ou de température (hydrothermalisme). Pour pallier la difficulté à ajuster l'ensemble des paramètres de simulation afin d'obtenir une correspondance entre diffractogrammes mesurés et calculés, de nombreux auteurs (SRODON, 1980, 1984; WATANABE, 1981, 1988; VELDE *et al.*, 1986) ont développé des méthodes d'identification. Celles-ci permettent de caractériser les interstratifiés illite-smectite sur la base d'un certain nombre de critères qui sont mesurés sur le diffractogramme expérimental pour être ensuite comparés avec ceux déterminés sur les diffractogrammes calculés. Les critères utilisés par ces différentes méthodes sont indiqués dans le Tableau III.

Il faut noter que ces méthodes sont toutes fondées sur des modèles statistiques imparfaits de l'interstratification (LANSON, 1994). Le désaccord entre les positions calculées et mesurées de la raie située vers 5,0 Å, par exemple (LANSON & VELDE, 1992), ou, plus classiquement, la largeur à

mi-hauteur de la raie située vers 10-12 Å, trop faible sur les diffractogrammes calculés (REYNOLDS, 1980; LANSON & CHAMPION, 1991; LANSON & VELDE, 1992) illustre quelques-unes des imperfections de ces modèles. En outre, le nombre limité de critères d'identification et leur obtention sur un domaine angulaire restreint, nécessitent de vérifier la cohérence du résultat en calculant le diffractogramme complet correspondant au modèle structural retenu (LANSON & BESSON, 1992).

La divergence entre la réalité diffractométrique d'un échantillon et ces modèles provient pour partie de ce que le calcul ne vise généralement qu'à définir la structure moyenne des échantillons étudiés et non leur structure réelle (PLANÇON & TCHOUBAR, 1977). Cette structure réelle comprend en particulier les défauts dont la nature et la distribution sont responsables des propriétés physico-chimiques de ces minéraux et vont en conditionner aussi bien la réactivité que la croissance. La présence de feuillets incomplets dans l'empilement (PEVEAR *et al.*, 1991; TSIPURSKY *et al.*, 1992), d'hétérogénéités dans la distribution des cations (KODAMA *et al.*, 1971) ou la variation de l'épaisseur des feuillets autour d'une valeur moyenne (KODAMA *et al.*, 1971; SRODON, 1980; SATO *et al.*, 1992) sont autant de types de défauts qui peu-

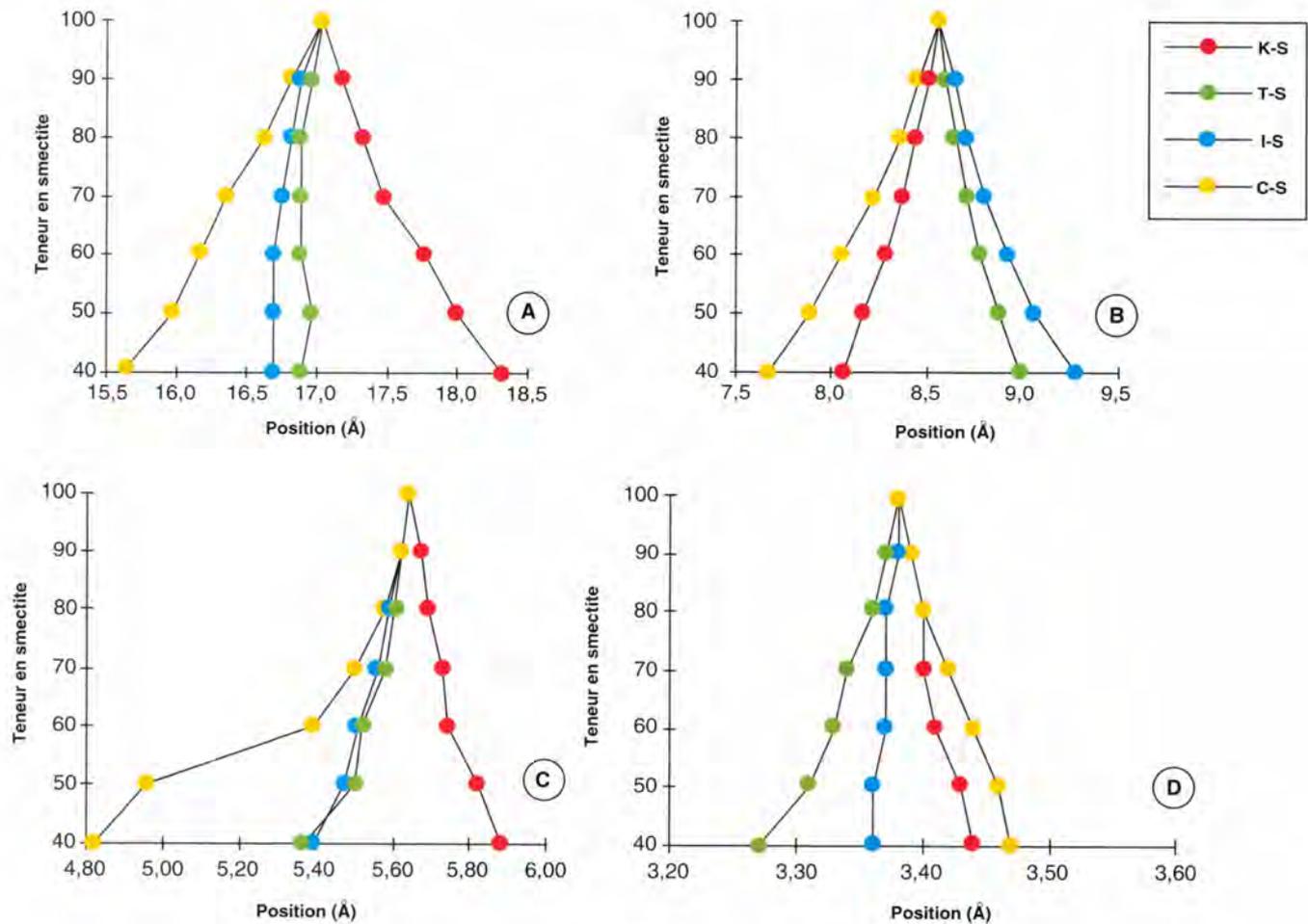


FIGURE 5

Abaques d'identification des interstratifiés désordonnés smectitiques en fonction de la position de leurs raies de diffraction à proximité des raies de la smectite.

a) 001; b) 002; c) 003; d) 005.

Identification diagrams for randomly interstratified smectitic mixed-layer minerals as a function of the position of their X-ray diffraction bands which are close to smectite bands.

a) 001; b) 002; c) 003; d) 005.

vent modifier le profil des raies de diffraction. En revanche, LANSON (1990) a montré que l'hétérogénéité des populations de particules argileuses (distributions des tailles de domaine cohérent de diffraction ou de la teneur en illite autour d'une valeur moyenne) n'induit pas d'élargissement sensible des pics de diffraction sauf quand l'hétérogénéité est telle qu'elle peut être assimilée à l'existence de deux populations distinctes, même si les caractéristiques de ces deux populations sont peu contrastées.

2.3.3. Mélange de phases

Enfin, un caractère récurrent à la quasi-totalité des méthodes d'identification des interstratifiés réside dans leur incapacité à identifier les composantes élémentaires d'un assemblage de phases dont les caractéristiques cristallochimiques sont distinctes mais peu contrastées. L'abondance de ces assemblages dans la nature résulte de la

cinétique de transformation des minéraux argileux qui permet la coexistence métastable de telles phases. La comparaison de l'évolution diagénétique des minéraux argileux interstratifiés illite-smectite dans des puits d'âges différents a ainsi permis de mettre en évidence un effet cinétique important pour l'illitisation de ces minéraux (LAHANN, 1980; SRODON & EBERL, 1984; VELDE, 1985; VELDE *et al.*, 1986; JENNINGS & THOMPSON, 1986; FREED & PEACOR, 1989). La mise en parallèle des évolutions respectives de la matière organique et des minéraux argileux montre également très clairement cet effet (VELDE & ESPALIE, 1989). Il en résulte des paragenèses argileuses qui, au lieu d'être homogènes, comprennent plusieurs phases aux caractéristiques cristallochimiques distinctes bien que peu contrastées. Afin de pallier les insuffisances des méthodes classiques d'identification, et de pouvoir décrire ces assemblages il a été nécessaire de développer des méthodes spécifiques d'identification (système expert) et de traitement numérique (décomposition) des diffractogrammes.

TABLEAU III

Méthodes d'identification des interstratifiés illite-smectite ordonnés par diffraction des rayons X (d'après LANSON, 1994).
Methods of identification for illite-smectite mixed layer minerals using X-ray diffraction (from LANSON, 1994).

Méthode	Critères	Avantages	Inconvénients
SRODON (1980) Méthode 1	Position de deux pics entre 2,15 et 1,90 Å (diffractogramme EG)	Faible influence de l'épaisseur du feuillet smectite-EG	Inutilisable pour les fortes teneurs en illite Influence faible de la CSDS Assemblage illite + illite-smectite
SRODON (1980) Méthode 2	Position des pics vers 3,3 et 2,05 Å (diffractogramme EG)	Influence forte du type d'empilement Assemblage illite + illite-smectite	Influence forte de l'épaisseur du feuillet smectite-EG Influence faible de la CSDS Assemblage illite + illite-smectite
SRODON (1980) Méthode 3	Position des pics vers 5 et 3,3 Å (diffractogramme EG)	Influence forte de la CSDS, du type d'empilement	Influence forte de l'épaisseur du feuillet smectite-EG Assemblage illite + illite-smectite
SRODON (1984)	Position des pics vers 5, 3,3 et 2,5 Å Largeur des pics vers 10 et 2,5 Å Intensités relatives des pics à 10 et 3,3 Å (diffractogramme EG)	Assemblage illite + illite-smectite	Utilisation d'une raie très mal définie Interférence avec d'autres phases (argileuses et/ou non-argileuses)
WATANABE (1981 et 1988)	Position des pics vers 15, 10 et 5 Å (diffractogramme EG)	Détermination du type d'empilement a posteriori	Association illite + illite-smectite Meilleur accord obtenu pour une CSDS moyenne de 20 feuilletts
VELDE <i>et al.</i> (1986)	Position d'un pic entre 13 et 10 Å (diffractogramme AD)	Influence très forte de la CSDS Pas d'interférences avec des phases non argileuses	Association illite + illite-smectite

Système expert d'identification des paragenèses argileuses complexes – Exemple de CLAYXR.

Ce système expert est destiné à l'identification en routine des minéraux argileux en fonction de la position des raies de diffraction dans le domaine angulaire correspondant à l'intervalle 40-6 Å, indépendamment de la radiation utilisée. Cette procédure requiert l'étude de deux diffractogrammes obtenus respectivement après séchage à l'air et après saturation à l'éthylène-glycol des échantillons. Il permet à l'utilisateur, après une indexation systématique des raies de diffraction et des épaulements significatifs de déterminer la paragenèse argileuse d'un échantillon quel qu'il soit. L'avantage majeur de ce système réside donc dans sa capacité à décrire des échantillons naturels sans *a priori* sur le nombre de phases présentes. Il diffère donc fondamentalement du système expert présenté par PLANÇON & DRITS (1994) et DRITS & PLANÇON (1994), qui a été conçu pour travailler sur des phases argileuses interstratifiées préalablement purifiées. En revanche, l'approche de ces auteurs permet de décrire la structure et la composition de phases interstratifiées purifiées avec un niveau de précision bien supérieur à celui obtenu avec CLAYXR. GARVIE (1993, 1994) a également proposé un système expert. Les exemples présentés par cet auteur ne permettent cependant pas de déterminer si l'identification des phases interstratifiées

et des pôles purs est simultanée. Si ce n'était pas le cas, les critères permettant la sélection des pics à prendre en compte pour l'identification des phases interstratifiées resteraient très obscurs. Cette sélection est en effet fondamentale dans le calcul des indices d'ajustement et donc pour l'identification. De plus, puisque ce système expert repose essentiellement sur la position des maximums de diffraction, sans possibilité apparente de soustraction des pics préalablement attribués, il semble peu à même d'identifier les paragenèses argileuses complexes évoquées ci-dessus.

CLAYXR permet de traiter de tels échantillons, grâce à l'option de soustraction des pics correspondant aux phases préalablement identifiées. Par contre il présente l'inconvénient majeur de ne considérer qu'un domaine angulaire limité, suffisant pour une identification de routine, mais trop restreint pour lever certaines ambiguïtés d'identification. Il faut cependant noter que lorsque de telles ambiguïtés apparaissent, le système indique à l'utilisateur les mesures complémentaires à effectuer pour lever ces incertitudes. L'option de soustraction des pics correspondant aux phases préalablement identifiées permet également la détection de phases présentes en petite quantité. Cette possibilité ne doit cependant pas dispenser de procéder à une préparation soignée des échantillons, la fiabilité de l'identification étant *in fine* fonction de la qualité de la statistique de comptage.

Pour aboutir à des résultats plus précis, il est possible de préciser l'identification fournie par CLAYXR par les résultats issus d'un programme de décomposition des profils expérimentaux comme DECOMPXR.

Méthode de décomposition des diffractogrammes de rayons X – Exemple de DECOMPXR.

La décomposition permet d'ajuster sur le diffractogramme expérimental des courbes élémentaires caractéristiques de chacune des phases minérales constitutives. A partir de la position et de la largeur à mi-hauteur de ces courbes élémentaires, il est ensuite possible d'ajuster rapidement et efficacement les paramètres permettant d'identifier les phases qui leur correspondent. Cette méthode étant décrite de manière relativement exhaustive par LANSON (1990), LANSON & CHAMPION (1991) et LANSON & VELDE (1992), ses principales caractéristiques ne seront que brièvement rappelées ici; en revanche, les limitations de cette méthode, parfois utilisée comme une "boîte noire" infaillible, seront détaillées plus longuement.

La décomposition des diffractogrammes ne doit en aucun cas remplacer l'acquisition et l'exploitation directe des diffractogrammes classiquement réalisés, indispensables à une identification complète de toutes les phases présentes dans un échantillon. Son objectif est de fournir, de manière objective, plus d'informations à partir des diffractogrammes expérimentaux.

Avant de procéder à l'ajustement proprement dit des courbes élémentaires, la soustraction du fond continu doit être effectuée afin de minimiser l'altération du profil des raies de diffraction. L'utilisation d'un fond continu linéaire semble être la meilleure alternative en l'absence de contraintes supplémentaires (LANSON, 1994). La détermination par l'utilisateur du nombre de courbes élémentaires à ajuster constitue une étape particulièrement sensible de la procédure de décomposition. Pour un échantillon inconnu, la solution la plus raisonnable est d'augmenter progressivement le nombre de courbes élémentaires jusqu'à obtenir un ajustement satisfaisant pour une première raie de diffraction. Il est ensuite essentiel de procéder à une identification préliminaire des phases correspondant à chacune de ces courbes élémentaires. Si les caractéristiques des courbes élémentaires ne sont pas cohérentes avec la nature supposée de la phase associée, il peut alors être nécessaire d'introduire une courbe élémentaire supplémentaire (LANSON, 1994).

De plus, il est essentiel de vérifier l'existence d'une phase en examinant l'ensemble du domaine angulaire. L'identification routinière des phases argileuses a en effet trop souvent tendance à être fondée sur l'existence d'une unique raie de diffraction, considérée comme caractéristique d'une phase, sans même vérifier la présence d'autres raies parfois plus intenses (LANSON & VELDE, 1992). Il est ainsi utile de vérifier, sur quelques échantillons d'une série, la cohérence de l'identification réalisée à partir de la décomposition. La simulation des diffractogrammes correspondant à chacune des phases identifiées et la reconstruction du diffractogramme théorique sur l'ensemble de la gamme angulaire doivent ainsi permettre de déceler d'éventuelles incompatibilités avec le diffractogramme expérimental (LANSON & BESSON, 1992). Il est également souhaitable de vérifier la réalité des phases identifiées par des observations complémentaires et/ou directes de l'échantillon (microscopie électronique, spectroscopie infrarouge,...).

3. — MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

La plupart des procédures de préparation des échantillons décrites ici sont analogues à celles proposées par MOORE & REYNOLDS (1989). Pour réaliser une préparation orientée à partir d'un fragment de roche, celui-ci est tout d'abord désagrégé, la fraction argileuse extraite puis concentrée, c'est-à-dire débarrassée des minéraux étrangers dont la présence complique l'acquisition ou l'interprétation des données, et éventuellement séparée en plusieurs sous-unités. Les préparations orientées sont alors réalisées et les diffractogrammes expérimentaux acquis sur les préparations soumises, ou non, aux divers traitements physico-chimiques facilitant l'identification. Les procédures de traitements chimiques des minéraux argileux, y compris l'élaboration des produits, sont détaillées par JACKSON (1969). Il faut noter qu'en raison de la fragilité des minéraux argileux et de leur réactivité de surface importante, il est conseillé de minimiser les traitements physiques et chimiques pour ne pas altérer leur structure cristallographique.

3.1. PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

3.1.1. Broyage

La première étape de la préparation des échantillons consiste à désagréger le fragment de roche et à en extraire les minéraux argileux. Cette désagrégation s'opère par un broyage préliminaire dans un mortier métallique ou à l'aide d'un broyeur à mâchoire afin d'obtenir une granulométrie inférieure à quelques millimètres. Cette procédure vise à augmenter la surface spécifique des grains afin de rendre plus efficaces les procédures suivantes. La désagrégation est ensuite complétée en agitant mécaniquement quelques grammes d'échantillon (5 à 20 g en fonction de la teneur en argiles de la roche) dans de l'eau permutée durant 12 à 48 heures. L'extraction des minéraux argileux est ensuite effectuée par traitement de la suspension aqueuse de l'échantillon à l'aide d'une sonde à ultrasons (3 minutes avec une puissance de 100 W) (MOORE & REYNOLDS, 1989), afin de mettre en suspension la plus grande partie de la fraction argileuse.

3.1.2. Traitements chimiques préalables

Si cette procédure est satisfaisante pour les roches inconsolidées, les grès siliceux et les argilites, elle s'avère insuffisante pour les roches carbonatées pour lesquelles il est préférable de procéder à une décarbonatation préalable, obtenue par traitement de l'échantillon dans une solution tamponnée (acétate de sodium – acide acétique) à pH 5.

La matière organique engendre la présence de pics de diffraction très larges ainsi qu'une augmentation du fond continu lors de l'enregistrement des diffractogrammes de rayons X. Elle peut être éliminée par un traitement avec des agents fortement oxydants comme H₂O₂ ou NaOCl. La présence d'oxydes ou d'hydroxydes de fer, amorphes ou cristallisés, crée aussi une augmentation du fond continu induite par la fluorescence du fer. Cet effet peut être éliminé par

l'utilisation d'un monochromateur situé entre l'échantillon et le détecteur; ce montage diminue notablement l'intensité du faisceau diffracté. Oxydes et hydroxydes de fer peuvent également être éliminés par un traitement chimique approprié (citrate-bicarbonate-dithionite) qui présente toutefois l'inconvénient d'altérer les silicates ferrifères et de dissoudre partiellement les smectites (DOUGLAS, 1967; STUCKI *et al.*, 1984).

Les smectites possèdent des cations interfoliaires qui peuvent être échangés. Or les caractéristiques diffractométriques de ces minéraux varient en fonction de la nature de ces cations (hétérogénéité des états d'hydratation par exemple). L'identification de tels minéraux nécessite donc d'en connaître la nature. En revanche, pour les études par diffraction des rayons X, il est recommandé de réaliser des saturations homoioniques afin d'assurer l'homogénéité de la nature de ces cations. Celles-ci sont obtenues par mise en suspension de la fraction argileuse dans un chlorure 1N de l'ion considéré (0,1 N si la cation est divalent) puis rinçage pour éliminer l'excédent de cations.

3.1.3. Séparations granulométriques

Après obtention d'une suspension de la fraction argileuse, il est possible soit par sédimentation soit par centrifugation, d'en séparer différentes fractions granulométriques. Les temps de sédimentation et les vitesses de centrifugation sont calculés en fonction de la formule de Stokes. Dans les cas favorables, ces séparations granulométriques permettent d'une part d'obtenir des fractions argileuses ne contenant pratiquement pas de minéraux annexes (quartz, calcite,...) et d'autre part de suivre la répartition modale des diverses espèces argileuses (ou des divers polytypes d'une même espèce) en fonction de la taille des cristaux.

3.1.4. Séparations magnétiques

La séparation magnétique utilisant un fort gradient a été développée à l'origine par SCHULZE & DIXON (1979) et RIGHI & JADAULT (1988). Elle permet de séparer diverses familles de minéraux argileux en fonction de leur teneur en fer et de concentrer certaines phases mineures qui pourraient passer inaperçues lors de l'analyse de la fraction argileuse totale. Celles-ci peuvent alors être caractérisées avec précision, tant cristallographiquement que chimiquement. Cette technique est particulièrement bien adaptée à l'étude des sols en régions tempérées en rendant possible, au sein d'un même horizon, la séparation de fractions minéralogiques plus ou moins altérées en fonction de leur teneur en Fe. L'altération préférentielle des minéraux ferromagnésiens induit en effet une perte et une oxydation du fer. Dans le cadre d'études portant sur la diagenèse, la séparation magnétique peut être utilisée pour séparer des fractions illitiques authigènes et détritiques.

3.1.5. Obtention des préparations orientées

Comme la distance basale, selon c^* , est le paramètre permettant de caractériser le plus efficacement les minéraux argileux, les diffractogrammes sont enregistrés sur des préparations orientées, dans lesquelles les particules sont essentiellement déposées avec leurs faces basales (plans

ab) parallèles au support. L'intensité des raies caractéristiques 00ℓ est alors augmentée et l'identification facilitée. Les séparations granulométriques, en éliminant au maximum les minéraux annexes généralement non plans, permettent ainsi une meilleure orientation des préparations. Ces préparations orientées peuvent être obtenues soit par séchage d'un volume de suspension directement sur le support servant à la diffraction, soit par filtration de la suspension sur un filtre microporeux, ou éventuellement par centrifugation sur un support poreux. Les avantages et inconvénients respectifs de ces diverses techniques, tant pour l'orientation, de possibles ségrégations granulométriques ou la quantité de matière déposée sur la préparation, sont détaillés par REYNOLDS (1986) et MOORE & REYNOLDS (1989).

3.2. ACQUISITION DES DONNÉES EXPÉRIMENTALES

3.2.1. Conditions d'acquisition

Pour permettre le traitement numérique des données, l'acquisition des diffractogrammes doit elle-même être numérique. En effet, la numérisation *a posteriori* de diffractogrammes enregistrés sur papier ne permet pas de traitement satisfaisant. Il est également essentiel de disposer de données présentant une bonne statistique de comptage. L'écart-type sur l'intensité mesurée est égal à la racine carrée de cette intensité (LIEBHAFSKY *et al.*, 1972). Par conséquent, une intensité de 10^3 coups, dont l'écart-type est de 3 %, semble donc constituer un minimum absolu. Elle dépend principalement du temps de comptage et de la quantité de matière analysée ($> 10 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$) (REYNOLDS, 1989a). Ce dernier paramètre, ainsi que la méthode d'obtention des préparations orientées, modifie les intensités relatives des raies de diffraction. Cet inconvénient, essentiel pour la quantification, reste mineur pour l'identification.

La vitesse du goniomètre est également choisie de façon à obtenir cette intensité minimale de 10^3 coups. Une vitesse maximale de balayage de $0,5^\circ/2\theta/\text{minute}$ est recommandée dans le domaine angulaire correspondant à l'intervalle 40-6 Å. Dans les domaines angulaires plus élevés, où se situent en particulier les pics vers 5 et 3 Å dont on doit vérifier la position pour préciser l'identification, l'intensité des pics est généralement moins forte. Les temps de comptage doivent donc être augmentés en conséquence pour conserver une bonne représentativité statistique. Pour faciliter et améliorer le traitement numérique dans ces domaines angulaires, il est recommandé de confronter les résultats issus des préparations orientées à ceux obtenus sur poudres non-orientées. Sur ces dernières, la présence et la nature de phases non-argileuses peuvent ainsi être précisées.

3.2.2. Traitements physico-chimiques des préparations orientées

Il est possible de mettre en œuvre des procédures permettant de faciliter l'identification des minéraux argileux, et en particulier des minéraux gonflants. SATO *et al.* (1992) ont ainsi montré que la distance basale des smectites, et des vermiculites, dépend de la nature du cation interfoliaire, de son énergie d'hydratation, et de l'humidité relative. La nature du cation pouvant être modifiée lors de la préparation de la lame orientée, il importe de pouvoir contrôler l'humidité relative lors de l'acquisition des diffractogrammes de rayons X.

Un deuxième traitement possible consiste à introduire des molécules organiques (éthylène-glycol ou glycérol) (SRODON & EBERL, 1984) dans l'espace interfoliaire des smectites. Cette saturation est réalisée soit par maintien de la lame orientée dans une atmosphère saturée, soit par capillarité sur un support imbibé, soit directement par pulvérisation du liquide organique (SRODON, 1980; MOORE & REYNOLDS, 1989). Elle provoque une augmentation de la distance basale des smectites à 16,9 ou 18,0 Å.

De plus, la présence d'eau, ou de groupements hydroxyles, dans la structure implique une forte sensibilité des minéraux argileux au chauffage. Les smectites, par exemple, voient leur distance basale diminuer dès 110°C. Il faut noter qu'il est nécessaire de maintenir l'échantillon en atmosphère anhydre après chauffage pour pouvoir acquérir le diffractogramme de rayons X d'une smectite déshydratée. TAMURA (1958) a proposé un traitement Na-citrate pour enlever les contaminants qui pourraient empêcher l'effondrement complet des espaces interfoliaires.

Un chauffage plus intense (300°C) permet de réduire la distance basale de l'hallowysite, de 10 Å à 7 Å environ, et de faire apparaître une raie supplémentaire vers 9,2 Å pour la palygorskite (Tab. II). Le chauffage à 550°C durant 2 à 4 heures transforme la kaolinite en métakaolin qui présente peu ou pas de raies de diffraction. En revanche, la plupart des dickites, serpentines et chlorites ne sont pas affectées par ce traitement.

3.2.3. Études sur de petites quantités de matière et/ou analyses *in situ*

Une des grandes difficultés de l'étude des minéraux argileux réside dans la diversité des micro-sites où ces minéraux cristallisent. De ce fait, l'analyse de fractions fines globales extraites de la roche broyée ne permet pas de déterminer avec certitude les assemblages de minéraux secondaires car elles portent sur des mélanges complexes (MEUNIER *et al.*, 1990). Il est alors nécessaire de recourir à des techniques d'identification *in situ* à l'échelle de la lame mince. Pour cela, il est possible d'utiliser un détecteur à localisation linéaire, ou courbe, et un système de collimation qui réduit la taille de la zone irradiée (100 à 200 µm de diamètre) (RASSINEUX *et al.*, 1987). Cette technique présente deux inconvénients :

- les traitements classiques (saturation avec une molécule organique, chauffage) ne peuvent être appliqués,
- les diffractogrammes obtenus correspondent à des poudres non-orientées, ce qui n'est pas favorable à l'identification des minéraux argileux.

Pour pallier ces inconvénients, il est possible d'effectuer des microprélèvements directement sur la lame mince, à l'aide d'une aiguille à ultrasons, et de confectionner ensuite une préparation orientée (BEAUFORT *et al.*, 1983; RASSINEUX *et al.*, 1988; MEUNIER *et al.*, 1990). La quantité de matière ainsi prélevée variant entre 10⁻² et 10⁻³ mg, l'utilisation du détecteur à localisation pour l'acquisition des diffractogrammes s'impose (RASSINEUX *et al.*, 1988). Cette méthode a été utilisée par BEAUFORT (1985) pour déterminer la minéralogie des « vermiculites métamorphiques » présentes dans les greywacks de Rouez et de caractériser un interstratifié désordonné chlorite-smectite (< 20 % smectite). Il a ainsi été possible de rendre compte des propriétés optiques originales de ces minéraux.

Cette méthode est particulièrement performante pour isoler et caractériser des phases d'altération qui ont cristallisé dans des sites sub-millimétriques.

4. — IDENTIFICATION DES MINÉRAUX ARGILEUX À L'AIDE DE MÉTHODES NUMÉRIQUES SPÉCIFIQUES

4.1. IDENTIFICATION EN ROUTINE DE PARAGÉNÈSES ARGILEUSES COMPLEXES – EXEMPLE DU SYSTÈME EXPERT CLAYXR

Ce système expert a été spécialement conçu pour décrire les paragenèses argileuses polyphasées et en particulier les assemblages présentant des propriétés cristallographiques voisines. Un autre objectif pris en compte lors de la conception de ce logiciel était de caractériser les phases interstratifiées naturelles et plus spécialement celles, très abondantes, contenant une composante smectitique.

La logique d'identification utilisée par ce système consiste, dans un premier temps, à comparer le diffractogramme de la préparation orientée séchée à l'air à celui de la préparation saturée à l'éthylène-glycol. Cette comparaison est effectuée dans la gamme angulaire correspondant au domaine 40-6 Å où sont regroupées les raies les plus intenses de la plupart des minéraux argileux. L'identification des minéraux argileux est réalisée par comparaison de la position des raies de diffraction indexées avec celles contenues dans une base de données propre (Tab. II et IV). A l'issue de cette première étape, CLAYXR fournit une identification préliminaire des phases correspondant aux raies de diffraction indexées par l'utilisateur. Le système relève les éventuelles incohérences entre l'identification réalisée et les diffractogrammes expérimentaux, comme l'absence ou la non-indexation de pics de faible intensité qui devraient être présents dans le domaine angulaire considéré, ou encore l'existence de pics indexés et non attribués. CLAYXR propose des tests complémentaires pour préciser l'identification préliminaire de chaque minéral repéré (domaines angulaires additionnels à analyser, nécessité d'un diffractogramme de poudre non-orientée, ...). CLAYXR autorise également la soustraction de pics préalablement identifiés. Cette option permet de mettre en évidence des phases mineures ou mal individualisées et par conséquent masquées par les raies de diffraction des phases les plus abondantes. Cette possibilité est utile dans le cas d'associations de minéraux présentant des caractéristiques cristallographiques ou diffractométriques peu contrastées. Les trois exemples suivants vont permettre de mieux comprendre la logique d'identification utilisée par CLAYXR.

4.1.1. Minéraux argileux à l'exception des interstratifiés

Le premier exemple est un échantillon naturel (VENT 4) présentant des raies de diffraction fines bien que parfois mal individualisées (Fig. 6). L'indexation initiale, réalisée à l'aide de CLAYXR, permet de définir non seulement la position des raies de diffraction mais également leurs intensités (non reportées), et autorise une première étape d'identification (Tab. V).

TABLEAU IV

(identification des minéraux argileux interstratifiés en fonction de leur distance basale selon c^* .)

Mixed-layer mineral identification as a function of their d-spacing along c^ -axis.*

Type d'interstratifié	Position des raies de diffraction	Position des raies de diffraction
	préparation séchée à l'air	préparation saturée à l'éthylène glycol
chlorite-smectite S=1	26-31 Å + 13,7-15,0 Å	30-35 Å + 14,5-16,0 Å + 7,5-8,2 Å
mica-vermiculite S=1	22-28 Å + 10,0-14,5 Å ± 7,0-9,0 Å	22-28 Å + 10,0-14,5 Å + 7,0-9,0 Å
mica-chlorite S=1		
illite-smectite S=1	20-27 Å + 10,2-14,4 Å 9,9-10,7 Å si illite > 90%	24-30 Å + 10,2-14,4 Å + 8,9-9,9 Å 9,9-10,3 Å si illite > 90%
talc-smectite S=1	20-27 Å + 12,0-12,7 Å	24-30 Å + 12,8-13,8 Å + 8,6-8,9 Å + 8,1-9,0 Å
minéral-smectite S=0	14,0-15,2 Å	16,0-18,5 Å + cf. table 7
riche en smectite		
mica-vermiculite S=0	10,0-14,5 Å	10,0-14,5 Å
mica-chlorite S=0		

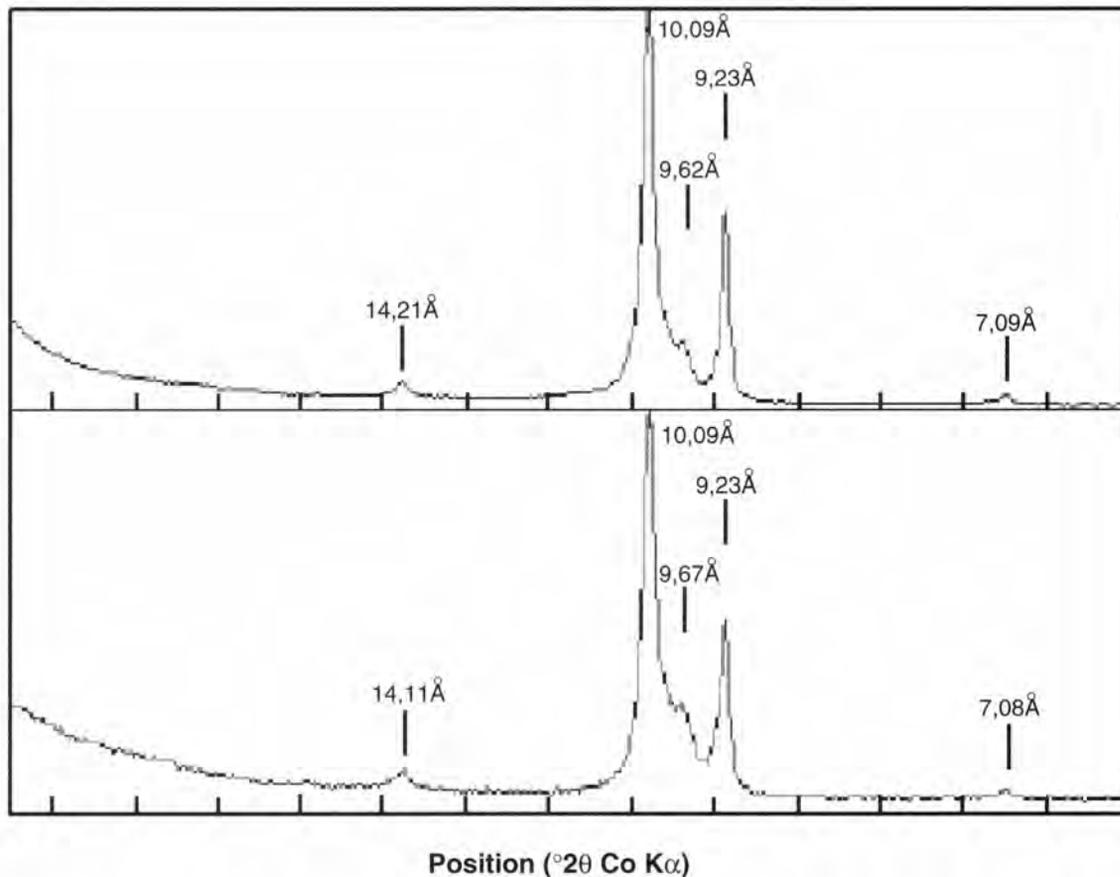


FIGURE 6

Diffractogrammes de rayons X expérimentaux de l'échantillon VENT 4. Domaine angulaire 2,5 à 16° 2θ CoK α .
En haut : diffractogramme obtenu sur la préparation séchée à l'air; en bas : diffractogramme obtenu sur la préparation après saturation à l'éthylène-glycol.

*Experimental X-ray diffraction profiles from sample VENT 4. Angular range from 2.5 to 16° 2θ CoK α .
Top : X-ray diffraction profile collected from air dried preparation; bottom : X-ray diffraction profile collected from ethylene-glycol solvated preparation.*

TABLEAU V

Identification des minéraux argileux présents dans l'échantillon VENT 4 obtenue avec le système expert CLAYXR.
Identification of clay minerals from sample VENT 4. The identification is obtained from the CLAYXR expert system.

Position indexée diffractogramme "naturel"	Position indexée diffractogramme "glycol"	Identification préliminaire	Remarques	Identification finale
14,21 Å	14,11 Å	chlorite (001)	Vérifier le pic vers 3,50-3,60 Å	chlorite (001)
10,09 Å	10,09 Å	mica ou illite	Mesurer la largeur du pic ($< 0,2^\circ 2\theta_{Co}$)	mica
9,62 Å	9,67 Å	paragonite	Vérifier pic vers 3,21 Å	paragonite
9,23 Å	9,23 Å	pyrophyllite	Vérifier pic vers 3,07 Å	pyrophyllite
7,09 Å	7,08 Å	chlorite (002)		chlorite (002)

Cette identification attribue les raies de diffraction situées vers 9,2 et 9,6 Å respectivement à la pyrophyllite et à la paragonite; pour ces deux minéraux, il convient de vérifier la présence de pics à 3,07 et 3,21 Å. Le maximum situé vers 10 Å est attribué à une phase micacée potassique, sans qu'il soit possible de distinguer entre illite et mica *sensu stricto*. La largeur à mi-hauteur du pic à 10 Å est le critère permettant cette différenciation (REYNOLDS, 1980). L'option de soustraction des pics identifiés permet de mesurer cette largeur ($< 0,2^\circ 2\theta$) et dans cet exemple, de rejeter la solution illite. Le système expert propose de mesurer d_{060} (vers 1,5 Å) sur un diffractogramme obtenu sur poudre non-orientée afin de distinguer les micas potassiques di- et trioctaédriques (muscovite : $d_{060} = 1,50$ Å, biotite : $d_{060} = 1,53$ Å).

Après vérification des rapports d'intensité des pics à 14 et 7 Å, CLAYXR suggère que ces raies de diffraction sont caractéristiques soit d'une chlorite alumineuse (cookéite par

exemple) (BAILEY, 1980), soit d'une vermiculite. La raie à 7 Å est en effet moins intense que celle à 14 Å, contrairement à ce qui est observé pour les chlorites trioctaédriques, magnésiennes ou ferrifères. Conformément aux instructions données par le logiciel, l'incertitude est levée en faveur d'une chlorite alumineuse en raison de la présence d'une raie de diffraction à 3,53 Å (3,58 Å pour une vermiculite) (Fig. 7).

4.1.2. Minéraux argileux interstratifiés

Le deuxième exemple (échantillon SMECT) est destiné à souligner les difficultés, souvent ignorées, que pose l'identification d'une phase argileuse gonflante, communément classifiée comme smectite. L'indexation initiale indique la présence d'une raie de diffraction (14,51 Å) sur le diffractogramme "naturel" et de deux raies (16,89 et 8,42 Å) après

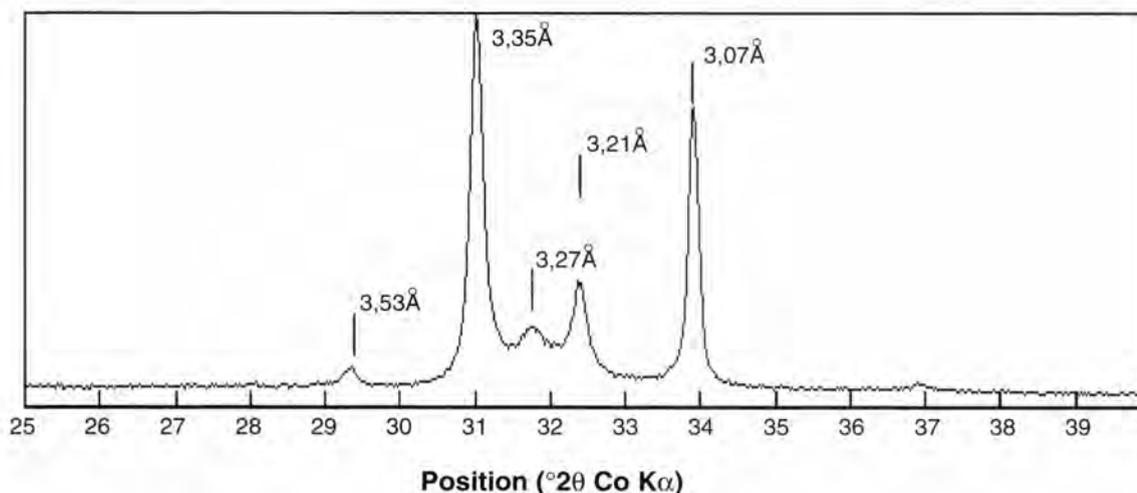


FIGURE 7

Diffractogramme de rayons X expérimental de l'échantillon VENT 4.
 Domaine angulaire 25 à $40^\circ 2\theta$ CoK α . (Diffractogramme obtenu sur la préparation séchée à l'air).
*Experimental X-ray diffraction profile from sample VENT 4.
 Angular range from 25 to $40^\circ 2\theta$ CoK α . (X-ray diffraction profile collected from air dried preparation).*

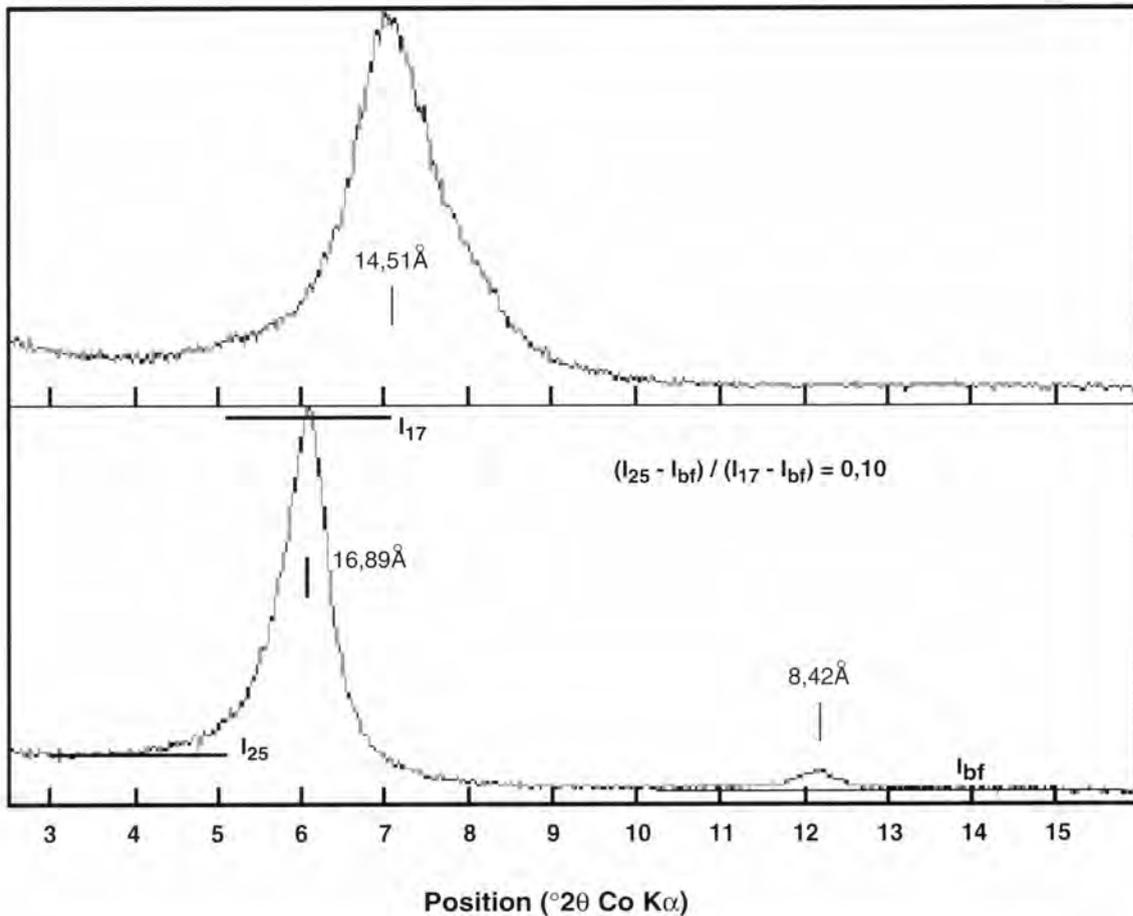


FIGURE 8

Diffractogrammes de rayons X expérimentaux de l'échantillon SMECT. Domaine angulaire 2,5 à 16° 2θ CoKα. En haut : diffractogramme obtenu sur la préparation séchée à l'air; en bas : diffractogramme obtenu sur la préparation après saturation à l'éthylène-glycol.

Experimental X-ray diffraction profiles from sample SMECT. Angular range from 2.5 to 16° 2θ CoKα. Top : X-ray diffraction profile collected from air dried preparation; bottom : X-ray diffraction profile collected from ethylene-glycol solvated preparation.

saturation de la préparation à l'éthylène-glycol. L'identification préliminaire détecte donc la présence d'un seul minéral, une smectite (Fig. 8 et Tab. VI). CLAYXR propose de

mesurer la raie 060 afin de déterminer son caractère dioctaédrique (montmorillonite ou beidellite, $d_{060} = 1,49-1,50 \text{ \AA}$) ou trioctaédrique (saponite, $d_{060} = 1,52-1,53 \text{ \AA}$). Malgré l'ap-

TABLEAU VI

Identification des minéraux argileux présents dans l'échantillon SMECT obtenue avec le système expert CLAYXR. Identification of clay minerals from sample SMECT. The identification is obtained from the CLAYXR expert system.

Position indexée diffractogramme "naturel"	Position indexée diffractogramme "glycol"	Identification préliminaire	Remarques	Identification finale
14,51 Å	16,89 Å	smectite (001)	Vérifier la raie 060 dioct.: 1,49-1,50 Å trioct.: 1,52-1,53 Å Int. 25Å / Pic 17Å=0,10	smectite (001) 2 couches d'eau interfoliaires
	8,42 Å	smectite (002)		
12,91 Å				smectite (001) 1 couche d'eau interfoliaire

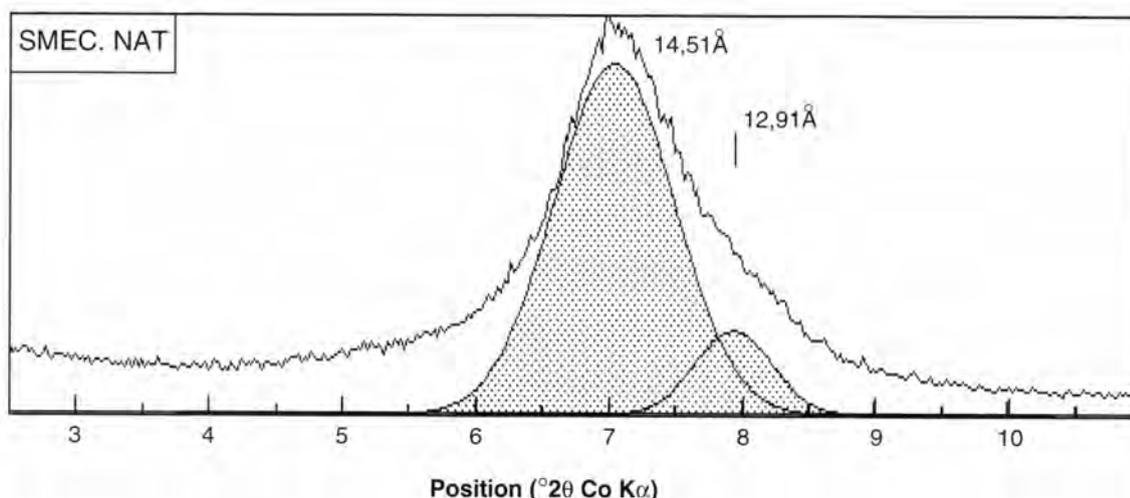


FIGURE 9

Diffractogramme de rayons X expérimental de l'échantillon SMECT. Domaine angulaire 2,5 à 11° 2θ CoKα. Soustraction du pic à 14,51 Å sur le diffractogramme obtenu sur la préparation séchée à l'air après identification (CLAYXR).

Experimental X-ray diffraction profiles from sample SMECT. Angular range from 2.5 to 11° 2θ CoKα. Stripping of the 14.51 Å peak on the X-ray diffraction profile collected from air dried preparation after preliminary identification (CLAYXR).

parente formelle de cette identification, un examen attentif du diffractogramme obtenu sur la préparation séchée à l'air montre clairement que la bande de diffraction vers 14,5 Å est dissymétrique, la base étant plus large vers les grands angles. La soustraction du pic à 14,5 Å révèle la présence d'un second pic à 12,91 Å (Fig. 9) caractéristique des smectites hydratées à une couche d'eau interfoliaire (Tab. VI). Ces deux raies de diffraction observées sur le diffractogramme "naturel" correspondent donc à la même smectite mais présentant deux états d'hydratation. L'existence de différents états d'hydratation des minéraux smectitiques en fonction de la nature du cation interfoliaire mais aussi de l'humidité relative (SATO *et al.*, 1992) souligne la nécessité, dans l'optique d'une caractérisation fine de ces matériaux, d'une procédure expérimentale soignée (contrôle d'humidité). Il faut également noter l'intérêt, dans une telle démarche, d'études complémentaires, comme la détermination de la chimie des cations interfoliaires, mettant en œuvre d'autres techniques analytiques et permettant d'appréhender beaucoup plus précisément l'identification obtenue en routine à partir des seules données de diffraction des rayons X.

De plus, sur le diffractogramme obtenu après saturation à l'éthylène-glycol, CLAYXR signale que le rapport d'intensité entre le fond continu (mesuré vers 25 Å) et la raie de diffraction à 17 Å n'est pas nul (0,10), ce qui constitue l'indice de la présence possible d'un interstratifié (REYNOLDS, 1980; INOUE *et al.*, 1989) ou d'un mélange entre une smectite et un minéral interstratifié désordonné (S = 0) riche en smectite (> 50 %) dont la raie de diffraction la plus intense est voisine de 17 Å (Fig. 5a et Tab. VII). La détermination des distances basales apparentes de ces interstratifiés est trop imprécise dans ces domaines angulaires: l'identification de ces minéraux requiert l'examen des autres raies de diffraction. L'ensemble de ces raies, quand on peut les observer, et leurs déplacements en fonction de la teneur en smectite de l'interstratifié fournissent les données nécessaires à la caractérisation de l'interstratifié (I-S, C-S, T-S ou K-S) (Tab. VII). En l'absence d'information sur les raies 00l (non-enregistrées, trop peu intenses ou masquées par les pics d'autres minéraux) l'identification de ces interstratifiés ne peut être réalisée à l'aide de la seule diffraction des rayons X. L'utilisation d'autres techniques (analyse chimique

TABLEAU VII

Identification des interstratifiés désordonnés smectitiques en fonction de la position de leurs raies de diffraction à proximité des raies 001, 002, 003 et 005 de la smectite.

Identification of randomly interstratified smectitic mixed-layer minerals as a function of the position of their X-ray diffraction bands which are close to the 001, 002, 003 and 005 smectite bands.

	smectite 001	smectite 002	smectite 003	smectite 005
smectite	17 Å	8,5 Å	5,6 Å	3,4 Å
illite-smectite	17 Å	8,5-10 Å	5,6-5,0 Å;	3,4-3,33 Å
talc-smectite	17 Å	8,5-9,34 Å	5,6-5,0 Å;	3,4-3,1 Å
kaolinite-smectite	17-19 Å	8,5-7,0 Å	5,6-7,0 Å	3,4-3,6 Å
chlorite-smectite	17-14 Å	8,5-7,0 Å	5,6-4,7 Å	3,4-3,5 Å

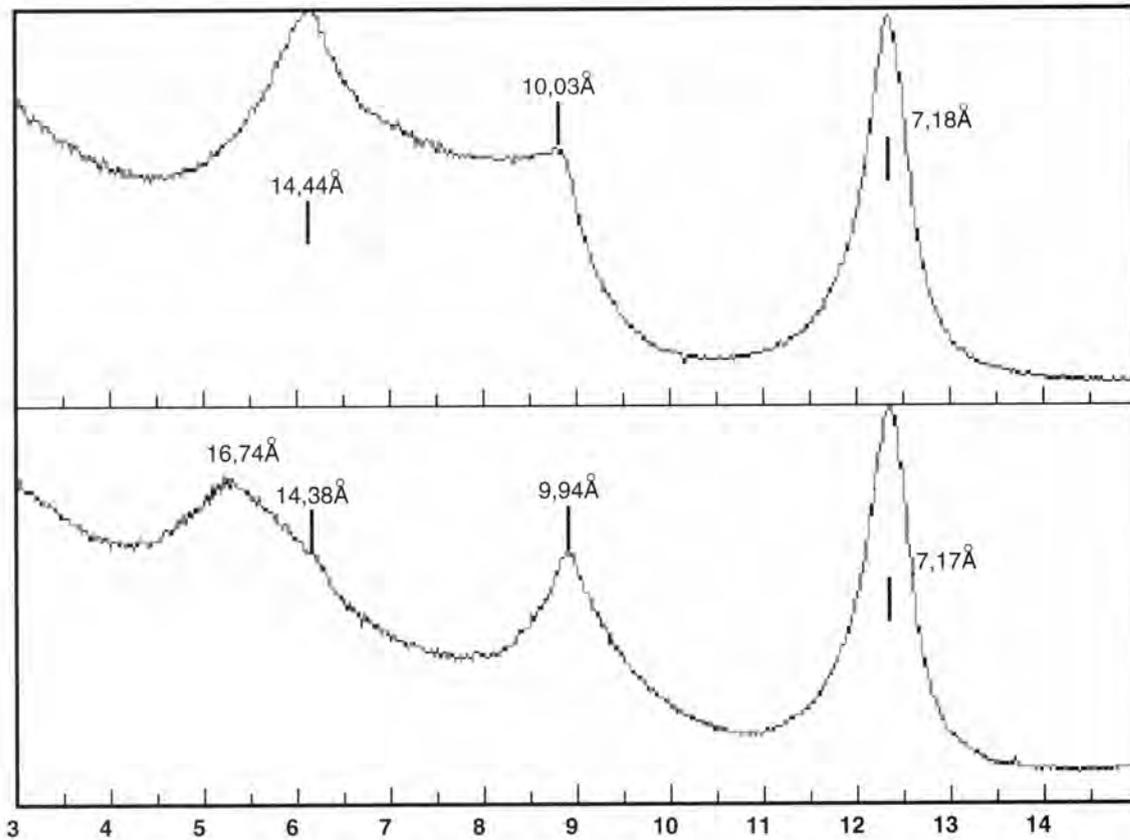


FIGURE 10

Diffractogrammes de rayons X expérimentaux de l'échantillon 353.
Domaine angulaire 3 à 15° 2θ CuKα.

En haut : diffractogramme obtenu sur la préparation séchée à l'air; en bas : diffractogramme obtenu sur la préparation après saturation à l'éthylène-glycol.

Experimental X-ray diffraction profiles from sample 353.

Angular range from 3 to 15° 2θ CuKα.

Top : X-ray diffraction profile collected from air dried preparation; bottom : X-ray diffraction profile collected from ethylene-glycol solvated preparation.

à la microsonde électronique par exemple) se révèle alors indispensable pour déterminer le type d'interstratifié présent. La composition minéralogique est alors accessible (VELDE & VASSEUR, 1992).

4.1.3. Mélange de phases

Le troisième exemple est destiné à montrer la complémentarité des deux logiciels présentés dans cet article (CLAYXR, DECOMPXR) et à souligner l'intérêt d'une telle approche. Les deux diffractogrammes obtenus à partir d'un matériau polyphasé naturel relativement complexe (Fig. 10) sont indexés de manière classique par l'utilisateur. À partir de ces données, CLAYXR réalise une identification préliminaire (Tab. VIII) décelant la présence d'une phase interstratifiée illite-smectite ordonnée très illitique, de chlorite et/ou vermiculite et enfin de chlorite et/ou kaolinite. Ce système expert relève cependant des contradictions entre les deux diffractogrammes et, en particulier, l'absence, sur le diffrac-

togramme obtenu après séchage à l'air, d'une raie de diffraction correspondant à la raie indexée vers 16,7 Å. De plus, même un œil non averti peut remarquer le niveau exceptionnellement haut du fond continu entre les raies indexées à 10,0 et 14,4 Å sur le diffractogramme obtenu après séchage à l'air.

L'option de soustraction des pics préalablement attribués ne permet pas, dans cet exemple, de décrire avec plus de précision les diffractogrammes expérimentaux, car les superpositions de raies sont particulièrement importantes. Il est alors nécessaire de procéder à la décomposition des profils de diffraction expérimentaux. Ce traitement numérique montre que cinq raies élémentaires sont nécessaires pour obtenir un ajustement satisfaisant dans ce domaine angulaire (Fig. 11). Il est alors possible de reprendre ces résultats dans CLAYXR pour vérifier, après saturation à l'éthylène-glycol, que les positions des pics correspondant aux phases ainsi suspectées sont cohérentes avec le diffractogramme obtenu. Il est alors possible de procéder à une décomposition soignée du diffractogramme expérimental

TABLEAU VIII

Identification préliminaire des minéraux argileux présents dans l'échantillon 353, obtenue avec le système expert CLAYXR.
Preliminary identification of clay minerals from sample 353. The identification is obtained from the CLAYXR expert system.

Position indexée diffractogramme "naturel"	Position indexée diffractogramme "glycol"	Identification préliminaire	Remarques
	16,74 Å	Matériau riche en smectite	Pas de pic correspondant sur le diffractogramme "naturel" Pas de raie 002 sur le diffractogramme "glycol"
14,44 Å	14,39 Å	chlorite et/ou vermiculite	Vérifier le pic vers 3,50-3,60 Å
10,03 Å	9,94 Å	I-S ordonnés contenant plus de 90% d'illite	
7,18 Å	7,17 Å	chlorite et/ou kaolinite	Vérifier le pic vers 3,50-3,60 Å

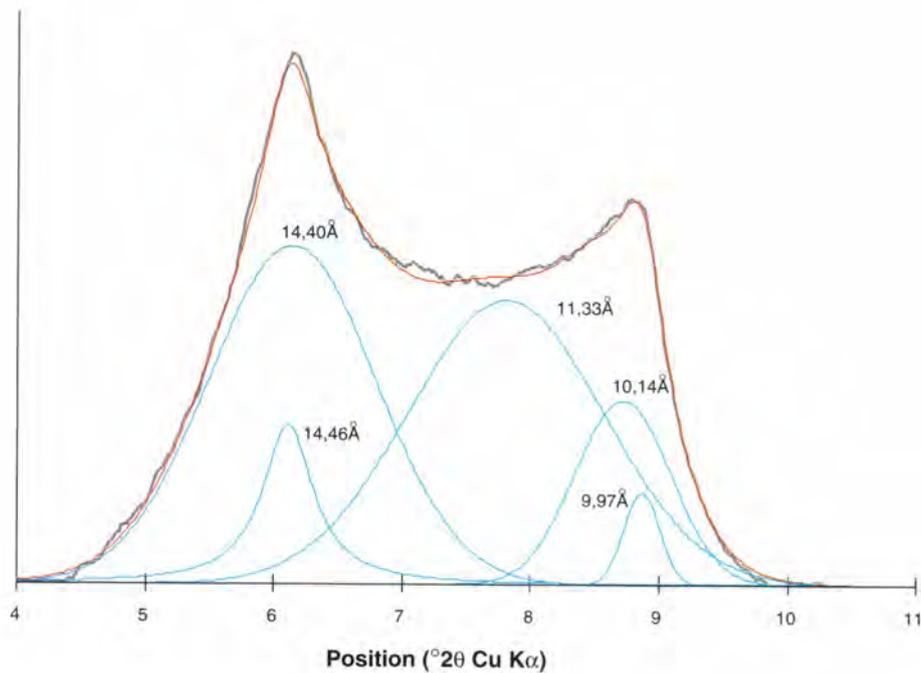


FIGURE 11

Décomposition du diffractogramme de rayons X obtenu sur la préparation séchée à l'air pour l'échantillon 353.
Decomposition of the X-ray diffraction profile obtained from the air dried preparation of sample 353.

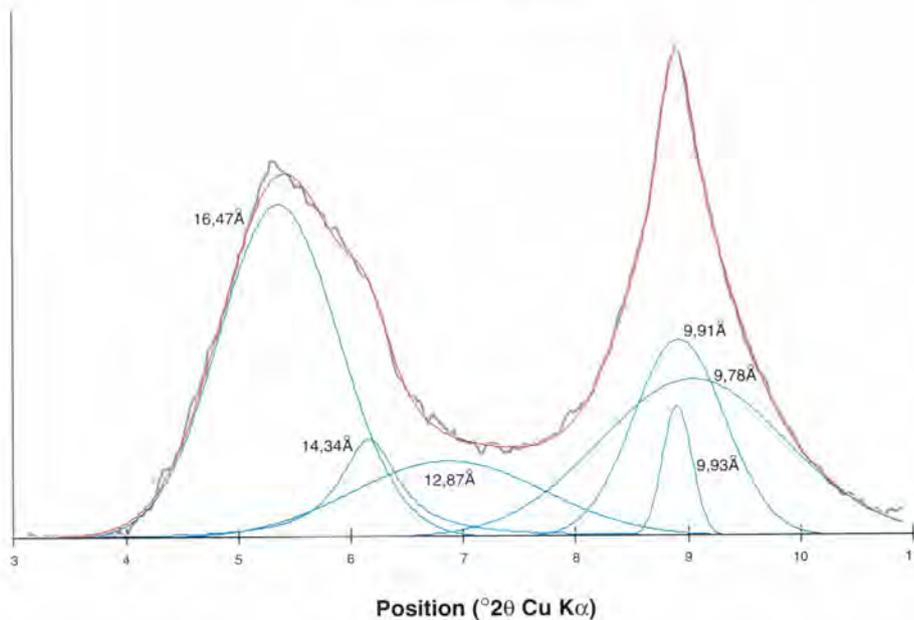


FIGURE 12

Décomposition du diffractogramme de rayons X obtenu sur la préparation après saturation à l'éthylène-glycol pour l'échantillon 353.
 Decomposition of the X-ray diffraction profile obtained from the ethylene-glycol solvated preparation of sample 353.

(Fig. 12) et de prendre en compte l'ensemble des résultats pour une identification des minéraux argileux de l'échantillon 353 (Tab. IX).

Il faut noter qu'en dépit du soin apporté à l'acquisition et au traitement des données, il n'a pas été possible de déterminer certaines raies du diffractogramme obtenu après saturation à l'éthylène-glycol. La raie 002 de l'interstratifié désordonné, caractérisé par le pic à 16,49 Å sur ce diffractogramme, n'a pas été détectée vers 9,3 Å (Fig. 5b). Cependant, les résultats obtenus par la décomposition des diffractogrammes expérimentaux permettent une identification beaucoup plus fine. En particulier une phase illite, dont la position est très peu sensible à l'éthylène-glycol, est mise en évidence. Les raies caractéristiques de la chlorite et de l'interstratifié désordonné dans la bande complexe située vers 14,5 Å sur le diffractogramme obtenu après séchage à l'air sont également bien discriminées. Le nombre de pics élémentaires nécessaires pour obtenir un ajustement satisfaisant est important et peut engendrer une légitime appréhension sur la validité des résultats. Il faut cependant noter que la cohérence, vérifiée par CLAYXR (Tab. IX), des données obtenues à partir des deux diffractogrammes, permet de valider ces résultats. Pour une identification plus affinée, il serait nécessaire de procéder à la décomposition des profils de diffraction dans d'autres domaines angulaires (cf. § 2.3.3.).

4.2. CARACTÉRISATION DES MINÉRAUX ARGILEUX PAR DIFFRACTION DES RAYONS X – AUTRES MÉTHODES NUMÉRIQUES

4.2.1. Décomposition des diffractogrammes de rayons X

L'intérêt de ce traitement numérique pour l'étude des paragenèses argileuses complexes a déjà été évoqué (cf. § 2.3.3.). Il est confirmé par la progression constante de

son utilisation (LANSON & CHAMPION, 1991; RIGHI & MEUNIER, 1991; STERN *et al.*, 1991; LANSON & BESSON, 1992; LANSON & VELDE, 1992; VELDE & LANSON, 1993; ROBINSON & BEVINS, 1994; LANSON *et al.*, 1995; RENAC & MEUNIER, 1995; VARAJAO & MEUNIER, 1995; BEAUFORT *et al.*, soumis) qui vient d'être illustrée par l'étude d'un échantillon polyphasique d'origine sédimentaire (cf. § 4.1.3.). Cet exemple montre l'apport déterminant de cette méthode pour identifier des paragenèses argileuses complexes. En effet, la combinaison de plusieurs maximums pas ou mal individualisés, qui crée des bandes de diffraction composites (RIGHI & MEUNIER, 1991), constitue un obstacle souvent réhibitoire à l'identification de ces minéraux. Un autre exemple d'utilisation de cette méthode est présenté dans ce volume (LANSON *et al.*, 1995). Il concerne le suivi de l'évolution structurale des minéraux illitiques en réponse à un gradient de température régnant lors de leur formation. L'apport de cette méthode est également déterminant dans ce domaine, permettant une description beaucoup plus complète et surtout beaucoup plus précise de ces modifications structurales (LANSON & BESSON, 1992; LANSON & VELDE, 1992). Il faut cependant noter que les pics élémentaires ajustés à l'aide de cette méthode correspondent à des phases minérales. Leurs positions, largeurs et intensités relatives sont donc imposées par la nature et la structure cristalochimique de ces phases. Ces paramètres ne peuvent donc pas être quelconques; ils doivent rester compatibles avec la nature des phases qui leur sont associées. Cette compatibilité n'est absolument pas vérifiée par DECOMPXR; elle reste de la responsabilité totale de l'utilisateur.

La validation d'une solution numériquement acceptable constitue une autre étape critique de l'utilisation de la décomposition. L'étude minéralogique réalisée par BEAUFORT *et al.* (soumis) sur l'altération rétrograde d'amphibolites et de gneiss souligne cette difficulté. La décomposition proposée initialement (Fig. 13a) répond en effet aux critères

TABLEAU IX

Identification des minéraux argileux présents dans l'échantillon 353 obtenue avec le système expert CLAYXR après introduction des résultats issus de la procédure de décomposition.

Identification of clay minerals from sample 353. The identification is obtained from the CLAYXR expert system using the results from the decomposition procedure.

Position indexée diffractogramme "naturel"	Position indexée diffractogramme "glycol"	Identification	Remarques
14,40 Å	16,47 Å	Interstratifié désordonné riche en smectite	Pas de raie 002 sur le diffractogramme "glycol" Vérifier la raie 060
		Identification plus précise impossible avec les données disponibles	dioc.: 1,49-1,50 Å trioct.: 1,52-1,53 Å Int. 25Å/Pic 17Å=0,78
14,46 Å	14,34 Å	chlorite et/ou vermiculite	Vérifier le pic vers 3,50-3,60 Å
11,33 Å	12,87 Å	I-S ordonnés	
	9,78 Å		
10,14 Å	9,91 Å	I-S ordonnés contenant plus de 90% d'illite	
9,97 Å	9,93 Å	illite	
7,18 Å	7,17 Å	chlorite et/ou kaolinite	Vérifier le pic vers 3,50-3,60 Å

définis (cf. § 2.3.3.) d'un ajustement satisfaisant avec un nombre minimum de pics élémentaires. Une autre solution numérique (Fig. 13b) a été obtenue en supposant la présence d'une phase corrensite. Le nombre accru de paramètres ajustables rend cette solution tout aussi satisfaisante que la précédente. Seules les observations directes de l'échantillon en microscopie électronique en transmission à haute résolution, possible dans ce cas favorable, ont permis de valider la deuxième solution.

Enfin, il faut noter que l'étape ultime d'identification des phases à partir des résultats de décomposition reste sous l'entière responsabilité de l'utilisateur. Certes, l'identification est facilitée par les données de décomposition. Cependant, les contraintes supplémentaires apportées par les positions et les largeurs des raies de diffraction des différentes phases ne permettent pas toujours d'obtenir une identification univoque. Il est alors nécessaire de procéder au traitement numérique de régions angulaires supplémentaires et/ou de confronter les résultats de la décomposition avec des observations directes. Ainsi, ROBINSON & BEVINS (1994) proposent une interprétation radicalement différente pour une décomposition semblable à celle que présente la Figure 13b. Selon ces auteurs, les raies attribuées par BEAUFORT *et al.* (soumis) à la corrensite et à un interstratifié corrensite-chlorite correspondent à deux interstratifiés chlorite-smectite. Seuls les résultats convergents des observations en microscopie électronique, des simulations

de diffractogrammes de rayons X (BEAUFORT *et al.*, soumis) et des analyses chimiques (BEAUFORT & MEUNIER, 1994) obtenues sur les échantillons décrits ici permettent de trancher en faveur de la paragenèse chlorite, corrensite, corrensite-chlorite.

Dans le cas d'une série évolutive d'échantillons (profil d'altération, transition diagénétique,...), la validation, par des observations directes, des résultats obtenus à l'aide de la décomposition est simplifiée. En raison des similarités existant entre les échantillons, il est possible d'effectuer cette vérification sur un nombre limité d'exemples (LANSON & CHAMPION, 1991; LANSON & VELDE, 1992). En effet, la décomposition des autres diffractogrammes de la série est très fortement asservie (nombre de pics élémentaires,...) et le suivi des évolutions structurales est ainsi facilité. En pratique, la décomposition de ces diffractogrammes est réalisée à partir des résultats obtenus pour les premiers échantillons de la série, DECOMPXR proposant alors une solution numériquement satisfaisante pour chaque profil de diffraction.

Enfin, en dépit des précautions évoquées ci-dessus, il faut noter que cette méthode de décomposition est la seule à pouvoir fournir rapidement des informations sur les matériaux polyphasés naturels à partir des données de diffraction des rayons X. Le caractère composite des bandes de diffraction empêche le plus souvent l'utilisation des

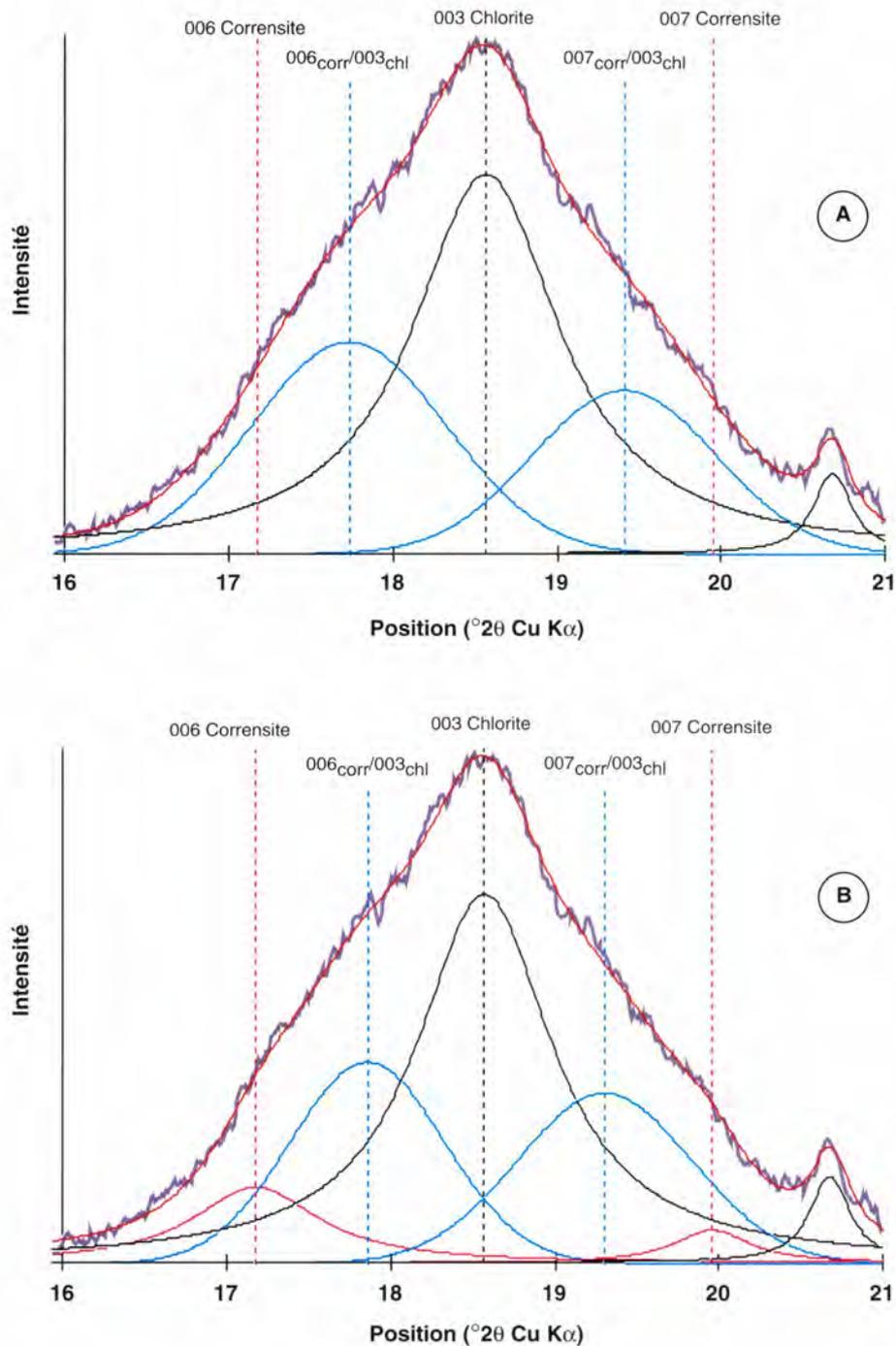


FIGURE 13

Décomposition du diffractogramme de rayons X obtenu sur la préparation après saturation à l'éthylène-glycol pour l'échantillon SC1379 (d'après BEAUFORT *et al.*, soumis).

a) la décomposition a été effectuée initialement avec trois pics élémentaires attribués à une chlorite (une raie lorentzienne) et à un interstratifié corrensite-chlorite (deux raies gaussiennes); b) deux raies gaussiennes supplémentaires ont été introduites ensuite pour rendre compte de la présence de corrensite, détectée en microscopie électronique en transmission.

Decomposition of the X-ray diffraction profile from sample collected from the ethylene-glycol solvated preparation of sample SC1379 (from BEAUFORT *et al.*, submitted).

a) decomposition was initially performed with three elementary peaks associated with a chlorite (one lorentzian-shaped line) and with a corrensite-chlorite mixed-layer (two gaussian-shaped lines); b) two additional gaussian-shaped lines were added to account for the presence of discrete corrensite, which has been observed with transmission electron microscopy.

méthodes classiques d'identification, les positions des maxima ne pouvant pas être déterminées avec une précision suffisante.

4.2.2. Autres méthodes numériques

L'estimation de l'épaisseur des domaines cohérents de diffraction est également très intéressante pour étudier les phénomènes de transformation minérale et surtout de croissance cristalline. Des méthodes fondées sur l'étude de la variance ou l'analyse en série de Fourier des raies de diffraction permettent de déterminer la taille moyenne des domaines cohérents de diffraction (BERTAUT, 1949, 1950; WARREN & AVERBACH, 1950, 1952). Les développements théoriques aboutissant à ces différentes méthodes, et les exemples permettant d'en évaluer les mérites respectifs ont été exposés entre autres par KLUG & ALEXANDER (1974), KODAMA *et al.* (1971), DELHEZ *et al.* (1982), DE KEIJSER *et al.* (1982), et LOUER (1986).

À l'exception de l'analyse en séries de Fourier, ces méthodes ne permettent pas d'obtenir la taille moyenne du domaine cohérent en présence de déformations du réseau cristallin induites par des contraintes. Par conséquent, les résultats obtenus à l'aide de telles approches pour les minéraux argileux ne constituent que des approximations seulement valables pour l'étude de minéraux non interstratifiés. Seule l'analyse en séries de Fourier permet de distinguer les effets respectifs liés à la taille des domaines cohérents de diffraction de ceux dus à des contraintes. Une telle approche a été développée par KODAMA *et al.* (1971), afin d'estimer la taille moyenne des domaines cohérents de quatre muscovites microcristallines et de déterminer la variabilité, induite par la répartition hétérogène des cations compensateurs dans l'espace interfoliaire, de la distance basale de ces minéraux.

Cependant, même pour cette méthode, certaines précautions d'utilisation s'avèrent indispensables pour obtenir des résultats valables pour les minéraux argileux. L'abondance des distorsions du réseau cristallin de ces minéraux empêche, par exemple, l'utilisation des algorithmes de BIENENSTOCK (1961, 1963) qui déterminent la distribution des tailles de domaine cohérent de diffraction (KLUG & ALEXANDER, 1974). L'ensemble de ces précautions, en particulier celles liées à la petite taille des minéraux argileux, et donc à la nécessité de prendre en compte les variations du facteur de structure lors du calcul, sont abordées par LANSON & KUBLER (1994).

L'élargissement des raies de diffraction lié à des phénomènes d'interstratification est particulièrement crucial du fait de l'abondance des phases interstratifiées, en particulier illite-smectite, dans la diagenèse tardive. La dérive observée dans l'utilisation de l'indice de cristallinité défini par KUBLER (1964, 1968) pour les illites doit inciter les utilisateurs de ces méthodes, récemment adaptées à l'étude des minéraux argileux, à la plus grande prudence. Il est en effet indispensable de prendre en compte les limitations théoriques de ces méthodes. Il est particulièrement important de bien distinguer, dans le cas des argiles, l'élargissement des raies résultant de la faible taille de domaine cohérent de diffraction de celui induit par la présence d'interstratification. Il convient d'éviter que ce "nouveau" critère de cristallinité ne confonde les deux phénomènes, alors qu'un seul de ces phénomènes concerne réellement la cristallinité. Cet objectif nécessite vraisemblablement le développement d'un programme spécialement adapté pour les minéraux argileux.

5. — CONCLUSION

En raison de la complexité du problème posé par l'identification des minéraux argileux, l'intérêt des méthodes numériques comme la décomposition des diffractogrammes ou les systèmes experts est indéniable. Ces méthodes permettent en effet d'accroître la quantité d'informations extraites des diffractogrammes expérimentaux comme la position des raies de diffraction, mais aussi leurs largeurs, leurs intensités relatives ou leurs formes, voire de détecter des phases mineures présentant des raies de diffraction peu intenses. L'accès à l'ensemble de ces paramètres additionnels permet de cerner beaucoup plus efficacement l'identification des différents minéraux, en particulier dans le cas de mélanges de phases possédant des caractéristiques cristallographiques voisines bien que distinctes.

Les performances de ces méthodes ont également permis de souligner les limites des modèles structuraux actuels, et, en particulier, leur incapacité à décrire parfaitement la réalité diffractométrique des échantillons naturels (LANSON & BESSON, 1992; LANSON & VELDE, 1992). Grâce à la qualité des informations obtenues, l'utilisation plus systématique de ces méthodes, conjuguée à des simulations de plus en plus soignées, devrait permettre de s'affranchir de ces imperfections.

Les potentialités de ces diverses méthodes sont optimisées par la mise en œuvre qualitative de procédures de préparation des échantillons et d'acquisition des données expérimentales. L'ensemble de ces méthodes permet en effet une description très détaillée de la structure des minéraux argileux. Il importe donc que la qualité des données expérimentales soit adaptée à la fiabilité et au réalisme de cette description. Ces méthodes numériques sont destinées à augmenter la quantité et la qualité des informations extraites des diffractogrammes expérimentaux et viennent donc compléter les procédures expérimentales traditionnelles (purification des phases, traitements physico-chimiques favorisant le diagnostic) auxquelles elles n'ont en aucun cas vocation à se substituer. Enfin, la qualité de l'information obtenue sur la structure des phases argileuses à l'aide de ces diverses méthodes rend le plus souvent nécessaire l'utilisation de techniques complémentaires (analyses chimiques, spectroscopies, imagerie en microscopie électronique, ...) pour maîtriser les modèles structuraux élaborés.

Remerciements

Les auteurs remercient Valérie MAITAN qui a mis en forme toutes les figures ainsi que Alain MEUNIER, Dominique RIGHI, Michel STEINBERG et Bruce VELDE pour leurs corrections et commentaires sur les premières versions du manuscrit.

6. — RÉFÉRENCES

- BAILEY, S.W. (1980). — Structures of layer silicates. — *In* : BRINDLEY, G.W. & BROWN, G. (eds.): Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. — *Mineral. Soc. London*, 5, 1-123.
- BAILEY, S.W. (1984). — Micas. — *Rev. Mineral.*, 13, 584 pp.

- BAILEY, S.W. (1988). — Hydrous phyllosilicates (exclusive of micas). — *Rev. Mineral.*, **19**, 698 pp.
- BEAUFORT, D. (1985). — Interstratified chlorite/smectite ("metamorphic vermiculite") in the Upper Precambrian greywackes of Rouez, Sarthe, France. — *In*: SCHULTZ, L.G., VAN OLPHEN, H. & MUMPTON, F.A. (eds.): Proceedings of the International Clay Conference, Denver. — Clay Miner. Soc., Bloomington, Indiana, 59-65.
- BEAUFORT, D. & MEUNIER, A. (1994). — Saponite, corrensite and chlorite-saponite mixed-layers and saponite in the Sancerre-Couy deep drill-hole (France). — *Clay Miner.*, **29**, 47-61.
- BEAUFORT, D., DUDOIGNON, P., PROUST, D., PARNEIX, J.C. & MEUNIER, A. (1983). — Microdrilling in thin section: A useful method for the identification of clay minerals *in situ*. — *Clay Miner.*, **18**, 219-222.
- BEAUFORT, D., BARONNET, A., LANSON, B. & MEUNIER, A. (soumis). — Corrensite: A single phase or a mixed-layered phyllosilicate of the saponite-chlorite conversion series? The case study of the Sancerre-Couy deep drill-hole (France). — *Clay Miner.*
- BERTAUT, F. (1949). — Etude aux rayons X de la répartition des dimensions des cristallites dans une poudre cristalline. — *C. R. Acad. Sci. (Paris)*, **228**, 492-494.
- BERTAUT, F. (1950). — Raies de Debye-Scherrer et répartition des dimensions des domaines de Bragg dans les poudres polycristallines. — *Acta crystallogr.*, **3**, 14-18.
- BESSON, G. (1990a). — La diffusion élastique d'un rayonnement par la matière. — *In*: DECARREAU, A. (ed.): Matériaux argileux. Structure, propriétés et applications. — Soc. franç. Minéral. Cristallogr., Paris, 167-172.
- BESSON, G. (1990b). — Les poudres: techniques expérimentales et interprétation des diagrammes. — *In*: DECARREAU, A. (ed.): Matériaux argileux. Structure, propriétés et applications. — Soc. franç. Minéral. Cristallogr., Paris, 211-227.
- BIENENSTOCK, A. (1961). — Determination of crystallite size distributions from X-ray line broadening. — *J. Appl. Phys.*, **32**, 187-189.
- BIENENSTOCK, A. (1963). — Calculation of crystallite size distributions from X-ray line broadening. — *J. Appl. Phys.*, **34**, 1391.
- BOOKIN, A.S., DRITS, V.A., PLANÇON, A. & TCHOUBAR, C. (1989). — Stacking faults in kaolin-group minerals in the light of real structural features. — *Clays and Clay Miner.*, **37**, 297-307.
- BOUCHET, A. (1992). — Mise au point d'un programme de détermination automatique des minéraux argileux. — *In*: Diffraction-X. — C. R. Coll. Rayons-X, Siemens, Paris, **2**, 52-61.
- BRINDLEY, G.W. (1980). — Order-disorder in clay mineral structures. — *In*: BRINDLEY, G.W. & BROWN, G. (eds.): Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. — *Mineral. Soc. London*, **5**, 125-195.
- BRINDLEY, G.W. & BROWN, G. (1980). — Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. — *Mineral. Soc. London*, **5**, 495 pp.
- BROWN, G. & BRINDLEY, G.W. (1980). — Quantitative X-ray mineral analysis of clays. — *In*: BRINDLEY, G.W. & BROWN, G. (eds.): Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. — *Mineral. Soc. London*, **5**, 305-360.
- DELHEZ, R., DE KEISJER, T.H. & MITTEMEIJER, E.J. (1982). — Determination of crystallite size and lattice-distortions through X-ray diffraction line-profile analysis: Recipes, methods and comments. — *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **312**, 1-16.
- DOUGLAS, L.A. (1967). — Sodium citrate-dithionite induced alteration of biotite. — *Soil Sci.*, **103**, 191-195.
- DRITS, V.A. (1985). — Mixed-layer minerals: Diffraction methods and structural features. — *In*: SCHULTZ, L.G., VAN OLPHEN, H. & MUMPTON, F.A. (eds.): Proceedings of the International Clay Conference, Denver. — Clay Miner. Soc., Bloomington, Indiana, 33-45.
- DRITS, V.A. & PLANÇON, A. (1994). — Expert system for structural characterization of phyllosilicates: II. Application to mixed-layer minerals. — *Clay Miner.*, **29**, 39-45.
- DRITS, V.A. & TCHOUBAR, C. (1990). — X-ray diffraction by disordered lamellar structures: Theory and application to microdivided silicates and carbons. — Springer-Verlag, Berlin, 371 pp.
- FREED, R.L. & PEACOCK, D.R. (1989). — Variability in temperature of the smectite/illite reaction in Gulf Coast sediments. — *Clay Miner.*, **24**, 171-180.
- GARVIE, L.A.J. (1993). — INTERSTRAT — An expert system to help identify interstratified clay minerals from powder XRD data: I. Description of the program. — *Clay Miner.*, **28**, 445-460.
- GARVIE, L.A.J. (1994). — INTERSTRAT — An expert system to help identify interstratified clay minerals from powder XRD data: II. Testing the program. — *Clay Miner.*, **29**, 21-32.
- GUINIER, A. (1964). — Théorie et technique de la radiocristallographie. — Dunod, Paris, 740 pp.
- INOUE, A., BOUCHET, A., VELDE, B., & MEUNIER, A. (1989). — Convenient technique for estimating smectite layer percentage in randomly interstratified illite/smectite minerals. — *Clays and Clay Miner.*, **37**, 227-234.
- JACKSON, M.L. (1969). — Soil chemical analysis: Advanced course. — Prentice-Hall, New-Delhi, 512 pp.
- JENNINGS, S. & THOMPSON, G.R. (1986). — Diagenesis of Plio-Pleistocene sediments of the Colorado river delta, southern California. — *J. sediment. Petrol.*, **56**, 89-98.
- JONES, R.C. (1989). — A computer technique for X-ray diffraction curve fitting/peak decomposition. — *In*: PEVEAR, D.R. & MUMPTON, F.A. (eds.): Quantitative mineral analysis of clays. — *Clay Miner. Soc.*, *Evergreen*, **1**, 51-101.
- DE KEUSER, T.H., CANGFORD, J.I., MITTEMEIJER, E.J. & VOGELS, A.B.P. (1982). — Use of the Voigt function in a single-line method for the analysis of X-ray diffraction line broadening. — *J. Appl. Crystallogr.*, **15**, 308-314.
- KLUG, H.P. & ALEXANDER, L.E. (1974). — X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. — Wiley, New York, 966 pp.
- KODAMA, H., GATINEAU, L. & MERING, J. (1971). — An analysis of X-ray diffraction line profiles of microcrystalline muscovites. — *Clays and Clay Miner.*, **19**, 405-413.
- 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: état des progrès réalisés ces dernières années. — *Bull. Centre Rech. Pau — SNPA*, **2**, 2, 385-397.
- LAHANN, R.W. (1980). — Smectite diagenesis and sandstone cement: The effect of reaction temperature. — *J. sediment. Petrol.*, **50**, 755-760.
- LANSON, B. (1990). — Mise en évidence des mécanismes de transformation des interstratifiés illite/smectite au cours de la diagenèse. — *Thèse Doct. Univ. Paris VI*, 366 pp.
- LANSON, B. (1994). — Caractérisation par diffraction des rayons X des modifications de la structure cristallographique des minéraux argileux lors de la diagenèse. — *Thèse Habilitation Univ. Poitiers*, 74 pp.
- 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. & KUBLER, B. (1994). — Experimental determinations of the coherent scattering domain size distribution of natural mica-like phases with the Warren-Averbach technique. — *Clays and Clay Miner.*, **42**, 489-494.
- 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 rotlégende des Pays-Bas. — *Bull. Centres Rech. Explor.-Prod. Elf Aquitaine*, **19**, 1, 243-265.
- LIEBHAFSKY, H.A., PFEIFFER, H.G., WINSLOW, E.H. & ZEMANY, P.D. (1972). — X-Rays, electrons, and analytical chemistry: Spectrochemical analysis with X-rays. — Wiley, New York, 566 pp.
- LOUËR, D. (1986). — Analysis of the broadening of powder diffraction peaks for ZnO: A test case. — *Chem. Scripta*, **26A**, 17-22.
- McMANUS, D.A. (1991). — Suggestions for authors whose manuscripts include quantitative clay mineral analysis by X-ray diffraction. — *Marine Geol.*, **98**, 1-5.
- MEUNIER, A., RIGHI, D. & BEAUFORT, D. (1990). — Nouvelles techniques d'étude des roches argileuses et des argiles dans les sols: Microprélèvements, diffraction de rayons X sur très petites quantités de matière, tri magnétique, microanalyse. — In: DECARREAU, A. (ed.): *Matériaux argileux: Structure, propriétés et applications*. — Soc. franç. Minéral. Cristallogr., Paris, 465-471.
- MOORE, D.M. & REYNOLDS, R.C. (1989). — X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. — Univ. Press, Oxford, 322 pp.
- 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.
- PEVEAR, D.R., KLIMENTIDIS, R.E. & ROBINSON, G.A. (1991). — Petrogenetic significance of kaolinite nucleation and growth on pre-existing mica in sandstones and shales. — In: *Clay Minerals Soc.*, 28th annual meeting, program and abstracts, Texas. — *Clay Miner. Soc.*, **28**, 125 pp.
- PLANÇON, A. & DRITS, V.A. (1994). — Expert system for structural characterization of phyllosilicates: I. Description of the expert system. — *Clay Miner.*, **29**, 33-38.
- 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.
- PLANÇON, A., DRITS, V.A., SAKHAROV, B.A., GILAN, Z.I. & BEN BRAHIM, J. (1983). — Powder diffraction by layered minerals containing different layers and/or stacking defects. Comparison between Markovian and non-Markovian models. — *J. Appl. Crystallogr.*, **16**, 62-69.
- RASSINEUX, F., BEAUFORT, D., MERCERON, T., BOUCHET, A. & MEUNIER, A. (1987). — Diffraction sur lame mince pétrographique avec un détecteur à localisation linéaire. — *Analisis*, **15**, 333-336.
- RASSINEUX, F., BEAUFORT, D., BOUCHET, A., MERCERON, T. & MEUNIER, A. (1988). — Use of a linear detector for X-ray diffraction of very small quantities of clay minerals. — *Clays and Clay Miner.*, **36**, 187-189.
- 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.* (in press).
- 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, 249-359.
- REYNOLDS, R.C. (1985). — Description of program NEWMOD for the calculation of one-dimensional X-ray diffraction patterns of mixed-layered clays. — Dept. Earth Sciences, Dartmouth College, Hanover, New Hampshire, 23 pp.
- REYNOLDS, R.C. (1986). — The Lorentz-polarization factor and preferred orientation in oriented clay aggregates. — *Clays and Clay Miner.*, **34**, 359-367.
- REYNOLDS, R.C. (1989a). — Principles and techniques of quantitative analysis of clay minerals by X-ray powder diffraction. — In: PEVEAR, D.R. & MUMPTON, F.A. (eds.): *Quantitative mineral analysis of clays*. — Clay Miner. Soc. workshop lectures, **1**, 4-36.
- REYNOLDS, R.C. (1989b). — Principles of powder diffraction. — In: BISH, D.L. & POST, J.E. (eds.): *Modern Powder Diffraction*. — *Rev. Mineral.*, **20**, 1-17.
- REYNOLDS, R.C. (1989c). — 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. & HOWER, J. (1970). — The nature of interlayering in mixed-layer illite-montmorillonites. — *Clays and Clay Miner.*, **18**, 25-36.
- RIGHI, D. & JADAULT, P. (1988). — Improving soil clay minerals studies by high-gradient magnetic separation. — *Clay Miner.*, **23**, 225-232.
- RIGHI, D. & MEUNIER, A. (1991). — Characterization and genetic interpretation of clays in an acid brown soil (dystrochrept) developed in a granitic saprolite. — *Clays and Clay Miner.*, **39**, 519-530.
- ROBINSON, D. & BEVINS, R.E. (1994). — Mafic phyllosilicates in low-grade metabasites. Characterization using deconvolution analysis. — *Clay Miner.*, **29**, 223-237.
- 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.
- SCHULZE, D.G. & DIXON, J. B. (1979). — High gradient magnetic separation (HGMS) in soil clay mineral study. — *Clay Miner.*, **19**, 771-778.
- SRODON, J. (1980). — Precise identification of illite/smectite interstratifications by X-ray powder diffraction. — *Clays and Clay Miner.*, **28**, 401-411.
- SRODON, J. (1981). — X-Ray identification of randomly interstratified illite/smectite in mixtures with discrete illite. — *Clay Miner.*, **16**, 297-304.
- SRODON, J. (1984). — X-Ray powder diffraction of illitic materials. — *Clays and Clay Miner.*, **32**, 337-349.
- SRODON, J. & EBERL, D.D. (1984). — Illite. — In: BAILEY, S.W. (ed.): *Micas*. — *Rev. Mineral.*, **13**, 495-544.
- STERN, W.B., MULLIS, J., RAHN, M. & FREY, M. (1991). — Deconvolution of the first "illite" basal reflection. — *Schweiz. mineral. petrogr. Mitt.*, **71**, 453-462.
- STUCKI, J.W., GOLDEN, D.C. & ROTH, C.B. (1984). — Effects of reduction and reoxidation of structural iron on the surface charge and dissolution of dioctahedral smectites. — *Clays and Clay Miner.*, **32**, 350-356.
- TAKACS, L. (1964). — Processus stochastiques. Problèmes et solutions. — Dunod, Paris, 190 pp.
- TAMURA, T. (1958). — Identification of clay minerals from acid soils. — *J. Soil Sci.*, **9**, 141-147.

- TSIPURSKY, S.J., EBERL, D.D. & BUSECK, P.R. (1992). — Unusual tops (bottoms ?) of particles of 1M illite from the Silverton caldera (CO). — *Amer. Soc. Agronom.*, 381-382.
- VARAJAO, A. & MEUNIER, A. (1995). — Particle morphological evolution during the conversion of I/S to illite in Lower Cretaceous shales from Sergipe-Alagoas basin, Brazil. — *Clays and Clay Miner.* (in press).
- VELDE, B. (1985). — Clay minerals : a physico-chemical explanation of their occurrence. — Elsevier, Amsterdam, 426 pp.
- VELDE, B. & ESPITALIÉ, J. (1989). — Comparison of kerogen maturation and illite/smectite composition in diagenesis. — *J. Petroleum Geol.*, 12, 103-110.
- VELDE, B. & LANSON, B. (1993). — Comparison of I/S transformation and maturity of organic matter at elevated temperatures. — *Clays and Clay Miner.*, 41, 178-183.
- VELDE, B. & VASSEUR, G. (1992). — A kinetic model of the smectite-to-illite transformation based on diagenetic mineral series. — *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.
- WARREN, B.E. & AVERBACH, B.L. (1950). — The effect of cold-work distortion on X-ray patterns. — *J. Appl. Phys.*, 21, 595-599.
- WARREN, B.E. & AVERBACH, B.L. (1952). — The separation of cold-work distortion and particle size broadening in X-ray patterns. — *J. Appl. Phys.*, 23, 497.
- WATANABE, T. (1981). — Identification of illite/montmorillonite interstratification by X-ray powder diffraction. — *J. Mineral. Soc. Japan, Spec. Issue*, 15, 32-41 (en japonais).
- WATANABE, T. (1988). — The structural model of illite/smectite interstratified mineral and the diagram for their identification. — *Clay Sci.*, 7, 97-114.