

# THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ PARIS 6

SPÉCIALITÉ : SCIENCES DE LA TERRE

présentée par :

**Bruno LANSON**

pour obtenir le titre de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PARIS 6**

## **MISE EN ÉVIDENCE DES MÉCANISMES DE TRANSFORMATION DES INTERSTRATIFIÉS ILLITE/SMECTITE AU COURS DE LA DIAGENÈSE**

Soutenue le 2 Juillet 1990 devant le jury composé de :

MM.	AUTHIER A.	<i>Président</i>
	BESSON G.	<i>Rapporteur</i>
	CHAMLEY H.	
→	EBERL D.D.	
	MEUNIER A.	<i>Rapporteur</i>
	PELET R.	
→	SRODON J.	
	VELDE B.	

**THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ PARIS-6**

**SPÉCIALITÉ : SCIENCES DE LA TERRE**

présentée par :

**Bruno LANSON**

pour obtenir le titre de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PARIS 6**

**MISE EN ÉVIDENCE DES MÉCANISMES  
DE TRANSFORMATION DES  
INTERSTRATIFIÉS ILLITE/SMECTITE AU  
COURS DE LA DIAGENÈSE**

Soutenue le 2 Juillet 1990 devant le jury composé de :

MM.	AUTHIER A.	<i>Président</i>
	BESSON G.	<i>Rapporteur</i>
	CHAMLEY H.	
	EBERL D.D.	
	MEUNIER A.	<i>Rapporteur</i>
	PELET R.	
	SRODON J.	
	VELDE B.	

## AVANT-PROPOS ET REMERCIEMENTS

*Je tiens tout d'abord à remercier l'Institut Français du Pétrole, qui, par son soutien financier, m'a permis de réaliser cette thèse dans des conditions optimales. Je tiens également à remercier la société Elf Aquitaine, qui, grâce à la prise en charge de mon V.S.N. aux Etats Unis, va me permettre de poursuivre cette recherche.*

*Ce sujet de thèse m'a été proposé par Monsieur B. VELDE, directeur de recherche au C.N.R.S. et appartenant au Département de Géologie de l'Ecole Normale Supérieure. Initialement, ce sujet était axé sur une comparaison des évolutions diagénétiques respectives de la matière organique et des minéraux argileux (interstratifiés illite/smectite en particulier) ; cette comparaison devait être effectuée en particulier dans le bassin de Paris. Cependant, les mécanismes réactionnels des minéraux argileux au cours de la diagenèse sont très mal connus ; je me suis donc attaché, en parallèle avec D. CHAMPION, à les mettre en évidence. Par conséquent, l'aspect comparaison avec la matière organique a donc été éludé, malgré son intérêt. Je tiens à remercier M. VELDE pour ses conseils, mais aussi pour la confiance qu'il m'a accordée et la grande liberté qu'il m'a laissée dans l'organisation de mon travail.*

*Je tiens à remercier mes rapporteurs MM. MEUNIER et BESSON. Le premier m'a accepté au sein du laboratoire de Poitiers pour me permettre de faire un D.E.A. dans des conditions pas toujours faciles. Sa patience à mon égard et son enthousiasme à me faire découvrir ce que pouvait être la recherche m'ont permis une prise de contact optimale avec ce monde qui m'était alors complètement étranger. Il a également toujours été disponible pour des discussions qui m'ont beaucoup apporté. M. BESSON, m'a permis de mieux comprendre la diffraction des rayons-X et ses limitations, grâce à sa connaissance théorique de cette méthode. Il m'a ainsi orienté vers une approche plus rigoureuse du problème. Son programme de simulations de diffractogrammes de rayons-X m'a également été d'une grande utilité au cours de ce travail.*

*Je remercie également MM. EBERL et SRODON, qui ont accepté de faire partie de mon jury de thèse bien que le français ne leur soit pas d'un usage courant. Leurs critiques soutenues par une très grande connaissance du sujet, et des problèmes afférents, m'ont énormément apporté.*

*Je souhaiterais également remercier M. AUTHIER, qui, malgré son emploi du temps que je sais très chargé, a accepté de présider mon jury de thèse.*

*Je remercie de même MM. CHAMLEY et PELET d'avoir accepté de faire partie de mon jury. Leurs critiques, toujours constructives, de mon travail me permettront sans doute d'en combler quelques lacunes.*

Je tiens enfin à remercier toute l'équipe du Département de Géologie de l'E.N.S., ainsi que du Laboratoire de Pétrologie des Altérations Hydrothermales de Poitiers. Leur accueil m'a permis de travailler durant plus de trois ans dans des conditions particulièrement agréables. Je voudrais simplement citer en particulier Didier CHAMPION, avec qui j'ai partagé un bureau et un sujet de thèse durant deux ans ; Caroline HENRY avec qui j'ai partagé mon bureau cette dernière année ; et puis tous les autres François, Steve, Lucile, Florent, Franck, Alain, Daniel, François, ...

INDEX

AVANT-PROPOS ET REMERCIEMENTS .....3

INDEX .....5

NOTATIONS UTILISEES ..... 11

1 PRESENTATION DU SUJET..... 13

1.1 INTRODUCTION ..... 15

1.2 PRESENTATION RAPIDE DES CONCEPTS UTILISES ..... 23

1.2.1 Pôles minéralogiques ..... 24

    1.2.1.1 Illite

    1.2.1.2 smectite

1.2.2 Le concept d'interstratifié ..... 26

1.3 SIMULATION DES DIFFRACTOGRAMMES DE RAYONS-X ..... 27

2 METHODE NUMERIQUES ..... 33

2.1 INTRODUCTION ..... 35

2.2 DESCRIPTION DES METHODES NUMERIQUES ..... 36

2.2.1 Forme des courbes..... 36

2.2.2 Lissage ..... 37

2.2.3 Soustraction du fond continu ..... 41

    2.2.3.1 Recherche initiale des points du fond continu

    2.2.3.2 Correction des intensités

2.2.3.3 Calcul du fond continu  
 2.2.3.4 Remarques  
 2.2.4 Méthode des moindres carrés.....49  
   2.2.4.1 Principe  
   2.2.4.2 Expressions des dérivées partielles  
   2.2.4.3 Prise en compte de la présence de  $K\alpha_1$  et de  $K\alpha_2$   
 2.2.5 Méthode du simplexe non linéaire .....55  
 2.2.6 Calcul du CHI2 .....58  
   2.2.6.1 Principe  
   2.2.6.2 Remarque  
 2.2.7 Critères d'interruption du calcul.....59  
   2.2.7.1 Précision maximum atteinte  
   2.2.7.2 Convergence obtenue  
   2.2.7.3 Divergence  
 2.3 RESUME .....60  
 3 SIMULATION DE DIFFRACTOGRAMMES DE RAYONS-X .....63  
 3.1 PRINCIPE .....65  
 3.2 DESCRIPTION DES FEUILLETS ELEMENTAIRES.....69  
   3.2.1 Illite .....80  
   3.2.2 Smectite hydratée .....80  
     3.2.2.1 Une couche d'eau interfoliaire  
     3.2.2.2 Deux couches d'eau interfoliaires  
   3.2.3 Smectite saturée à l'éthylène glycol .....82  
     3.2.3.1 Une couche d'éthylène glycol interfoliaire  
     3.2.3.2 Deux couches d'éthylène glycol interfoliaires  
 3.3 PROBABILITES DE SUCCESSION DES FEUILLETS  
 ELEMENTAIRES .....84  
 3.3.1 Introduction .....84

3.3.2 Cas de deux feuillets de natures différentes ..... 86  
   3.3.2.1 Equations élémentaires  
   3.3.2.2 Empilement aléatoire ( $R=0$ )  
   3.3.2.3 Degré d'ordre maximum ( $R=1$ )  
   3.3.2.4 Ordre partiel ( $R=1$ )  
   3.3.2.5 Ségrégation ( $R=1$ )  
 3.3.3 Cas de trois feuillets de natures différentes ..... 88  
   3.3.3.1 Equations élémentaires  
   3.3.3.2 Empilement aléatoire ( $R=0$ )  
   3.3.3.3 Degré d'ordre maximum ( $R=1$ )  
   3.3.3.4 Ordre partiel ( $R=1$ )  
   3.3.3.5 Ségrégation ( $R=1$ )  
 3.4 INFLUENCE DE L'HETEROGENEITE DES INTERSTRATIFIES SUR L'ALLURE  
 DES DIFFRACTOGRAMMES..... 94  
 3.4.1 Influence de la distribution des tailles de domaine cohérent ..... 96  
 3.4.2 Influence de la distribution de composition..... 100  
 3.4.3 Conclusion ..... 102  
 3.5 ABAQUES D'IDENTIFICATION DES INTERSTRATIFIES  
 ILLITE/SMECTITE ..... 103  
 4 APPLICATION A DES SERIES NATURELLES ..... 117  
 4.1 DISPOSITIF DE MESURE, METHODES EXPERIMENTALES ET MATERIEL  
 ETUDIE ..... 120  
 4.1.1 Méthodes expérimentales..... 120  
 4.1.2 Matériel étudié ..... 121  
   4.1.2.1 Sondage de Cheвраumont  
   4.1.2.2 Sondage de Donnemarie  
   4.1.2.3 Sondage de Mustang Island  
   4.1.2.4 Echantillons utilisés pour les tests de reproductibilité

**4.2 LIMITATIONS ET REPRODUCTIBILITE DE LA METHODE DE DECOMPOSITION**..... 123

4.2.1 Symétrie des pics naturels ..... 123

4.2.2 Reproductibilité ..... 126

4.2.3 Discrimination ..... 133

    4.2.3.1 Résolution de la méthode

    4.2.3.2 Influence de la saturation à l'éthylène glycol sur les particules de mica

    4.2.3.3 Influence de l'échange cationique

**4.3 APPLICATION A UNE SERIE HYDROTHERMALE MONOMINERALE**. 143

**4.4 APPLICATION A DES SERIES SEDIMENTAIRES**..... 151

4.4.1 Bassin de Paris ..... 151

    4.4.1.1 Sondage de Cheвраumont

    4.4.1.2 Sondage de Donnemarie

4.4.2 Texas - Golfe du Mexique ..... 166

    4.4.2.1 Sondage de Mustang Island

**4.5 INTERPRETATION** ..... 172

4.5.1 Nature des phases interstratifiées ordonnées ..... 172

4.5.2 Mécanismes réactionnels de l'illitisation des interstratifiés ordonnés ..... 175

**5 CONCLUSION**..... 183

**ANNEXES** ..... 187

Annexe 1 : Abaques d'identification des interstratifiés illite/smectite ..... 189

Annexe 2 : Résultats des décompositions des spectres acquis en vue des études de reproductibilité ..... 223

Annexe 3 : ..... 231

Annexe 4 : Sondage de Cheвраumont ..... 235

    Annexe 4.1 : spectres expérimentaux (AD et EG) ..... 237

    Annexe 4.2 : résultats des décompositions des spectres expérimentaux. 259

Annexe 5 : Sondage de Donnemarie.....271

    Annexe 5.1 : spectres expérimentaux (AD et EG) .....273

    Annexe 5.2 : résultats des décompositions des spectres expérimentaux . 301

Annexe 6 : Sondage de Mustang Island ..... 315

    Annexe 6.1 : spectres expérimentaux (AD et EG) ..... 317

    Annexe 6.2 : résultats des décompositions des spectres expérimentaux . 333

**ADDENDUM**..... 339

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**..... 355

### NOTATIONS UTILISEES

La plupart de ces notations sont classiques ou faciles à définir ; pour plus de clarté, il m'a cependant semblé nécessaire de redéfinir rapidement celles qui sont le plus utilisées dans ce mémoire.

$^{\circ}2\theta$  : pour  $^{\circ}2\theta$  Cu K $\alpha$ .

%Ill : pourcentage d'illite contenu dans l'interstratifié (illite/smectite).

%Sm : pourcentage de smectite contenu dans l'interstratifié (illite/smectite).

AD : pour un échantillon hydraté (séché à l'air), ou pour un spectre obtenu à partir d'un tel échantillon.

DRX : Diffraction de rayons-X.

EG : pour un échantillon saturé à l'éthylène glycol, ou pour un spectre obtenu à partir d'un tel échantillon.

I/S ou IS : interstratifié illite/smectite.

LMH : largeur à mi-hauteur.

MEB : microscope électronique à balayage.

MET : microscope électronique à transmission.

MO : Matière organique.

N (Valeur de) : nombre de feuillets définissant le domaine cohérent vis à vis des rayons-X.

R : Reichweit

R0 : interstratifié à empilement aléatoire (Reichweit = 0)

PRESENTATION DU SUJET





## 1 PRESENTATION DU SUJET

L'objectif initial de cette thèse était de mettre en parallèle et si possible de trouver une relation entre l'évolution diagénétique des minéraux argileux et celle de la matière organique. L'exemple choisi était le bassin de Paris, bassin ancien à faible gradient géothermique.

Cependant, étant donné les difficultés rencontrées lors de ce travail, en particulier pour l'identification des minéraux argileux et la mise en évidence de leurs mécanismes de transformation, la comparaison avec l'évolution de la matière organique a été presque totalement éludée.

### 1.1 INTRODUCTION

Depuis plus de vingt ans, de nombreux auteurs ont mis en évidence et décrit une transformation des minéraux argileux lors de l'augmentation des conditions de pression et de température. En particulier, "l'illitisation" des smectites (voir 1.2 pour la définition de ces concepts) a été abondamment étudiée, aussi bien lors de l'enfouissement de séries diagénétiques (BURST, 1969 ; PERRY et HOWER, 1970 ; HOWER *et al*, 1976 ; BOLES et FRANCK, 1979 ; SRODON, 1979 et 1984 a ; VELDE *et al*, 1986 ; GLASSMAN *et al*, 1989 ; ...), que dans des séries hydrothermales (MAC DOWELL et ELDERS, 1980 ; INOUE et UTADA, 1983 ; HORTON, 1985), dans des bentonites (VELDE et BRUSEWITZ, 1982), ou dans un contexte de métamorphisme de contact (NADEAU et REYNOLDS, 1981).

L'abondance et la diversité, tant géographique que géologique, de ces études montrent, s'il en était besoin, qu'il s'agit d'un phénomène tout à fait général et majeur.

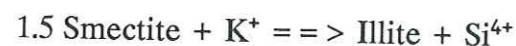
La diffraction de rayons-X a été l'outil privilégié pour caractériser cette évolution, et elle a permis de mettre en évidence des séquences verticales que l'on peut résumer comme suit :

- Dépôt des sédiments.
- Réaction rapide d'homogénéisation (voir par exemple JENNINGS et THOMPSON, 1986) par transformation de la fraction argileuse, interstratifiée, de ces sédiments en interstratifiés illite/smectite (I/S) désordonnés,  $R=0$ , très riches en smectite ( $> 80 \%Sm$ ).
- Evolution de ces interstratifiés désordonnés, caractérisée par l'augmentation de leur teneur en illite et l'apparition d'interstratifiés ordonnés ( $R \geq 1$ ) vers  $50 \%Sm$ .
- Transformation progressive de ces interstratifiés ordonnés en illite.

Le bilan global de cette transformation est donné par HOWER *et al* (1976) :



BOLES et FRANCKS (1979) reprennent cette équation globale et en proposent une autre, où  $\text{Al}^{3+}$  se comporte comme un élément fixe :



On notera dans cette deuxième équation la nécessité de dissoudre des feuillets smectitiques de manière à libérer les éléments nécessaires à la création de feuillets illitiques. En revanche, dans la première équation, l'incorporation des éléments libérés par la dissolution des feldspaths potassiques détritiques n'induit pas cette dissolution.

Cependant, si dans tous les bassins sédimentaires les séquences d'événements semblent être identiques, les températures correspondant à un même état d'évolution des minéraux argileux (même pourcentage de smectite) varient considérablement d'un bassin à l'autre (LAHANN, 1980 ; SRODON et EBERL, 1984 ; VELDE, 1985 a ; VELDE *et al*, 1986 ; JENNINGS et THOMPSON, 1986 ; HILLIER et CLAYTON, 1989 ; ...). Ces différences d'état d'avancement des réactions entre des bassins dont les histoires thermiques sont différentes ne peuvent s'expliquer que par un effet cinétique. Les études mettant en parallèle l'évolution des minéraux argileux et celle de la matière organique, caractérisée par le pouvoir réflecteur de la vitrinite ou T<sub>Max</sub>, dans divers bassins sédimentaires (SRODON, 1979 ; SMART et CLAYTON, 1985 ; BURTNER et WARNER, 1986 ; FRANCU *et al*, 1989 ; VELDE et ESPITALIE, 1989) confirment l'existence de cet effet. VELDE et ESPITALIE (1989) montrent en effet que la corrélation entre T<sub>max</sub> et le pourcentage de smectite contenu dans les interstratifiés est très fortement influencée par l'âge du bassin considéré. De plus, SMART et CLAYTON (1985) ont constaté que les minéraux argileux semblent peu sensibles aux événements thermiques de courte durée, alors que ceux-ci influent fortement sur l'état de maturation de la matière organique. Nous avons pu observer le même phénomène dans un des puits de notre étude.

Il est donc indispensable de prendre en compte cet effet cinétique pour pouvoir modéliser la transformation des smectites, les interstratifiés devant être assimilés à des minéraux hors d'équilibre (au moins thermodynamiquement).

L'effet de la composition globale du milieu évoqué par VELDE (1985 b) semble moins évident, au moins dans les séries diagénétiques naturelles. En effet, il est probable que la présence tout au long des séries naturelles de plusieurs minéraux (quartz, mica détritique,

feldspath) tamponne le milieu, et que dans ces conditions la réaction s'effectue à chimie globale constante.

Afin de proposer un modèle cinétique cohérent pour cette transformation, il est bien entendu indispensable d'en connaître les mécanismes réactionnels. Pour cela, il est nécessaire de pouvoir identifier avec un maximum de précision les différentes phases présentes, et ce à tous les stades de la diagenèse. En effet, seule cette identification peut permettre sinon de définir les mécanismes réactionnels, du moins de les contraindre le plus efficacement possible.

Mon travail, ainsi que celui de Didier CHAMPION (1989), a donc consisté à essayer de décrire avec un maximum de précision les différentes phases intervenant dans la diagenèse des minéraux argileux.

Nos deux approches ont été complémentaires, mon travail consistant à interpréter aussi finement que possible les diffractogrammes de rayons-X, alors que CHAMPION par des observations en microscopie électronique (étude de la forme et de la composition des particules élémentaires) permettait de mieux appréhender l'hétérogénéité des populations de particules argileuses, et de préciser leurs caractéristiques. Son étude a ainsi permis de contraindre beaucoup mieux les interprétations de cette méthode très globale qu'est la diffraction de rayons-X.

**Pour identifier une phase minérale à partir d'un diffractogramme de rayons-X, la seule méthode acceptable consiste à ajuster sur le spectre expérimental un spectre simulé.** Pour cela, il est tout d'abord nécessaire d'obtenir le spectre effectivement généré par l'échantillon. Il faut donc déduire du spectre expérimental (GUINIER, 1964 ; TCHOUBAR *et al*, 1990) l'influence des facteurs suivants :

- l'intensité diffractée par le support
- la polarisation du faisceau engendrée par la présence éventuelle d'un monochromateur et d'air dans la chambre de diffraction (cf 1.3 pour l'expression de ce facteur).

Cette opération peut s'effectuer en soustrayant du spectre expérimental le spectre obtenu par le passage du support nu. Une fois cette soustraction effectuée, le spectre résultant est effectivement induit par l'échantillon. Il est dès lors possible d'effectuer des simulations de diffractogrammes afin d'obtenir un spectre aussi semblable que possible au spectre expérimental (voir par exemple DRITS et SAKHAROV, 1976 ou BESSON, 1980). Pour les phases interstratifiées, les paramètres essentiels de ces simulations sont bien entendu la nature des feuillets (position, nombre et natures des différents atomes), ainsi que les

proportions de chacun de ces feuillets et leurs probabilités de succession (voir chapitre 3). Le nombre important de ces paramètres physiques implique des calculs multiples, et donc longs, pour parvenir à un bon ajustement (voir figures 1.1 à 1.3 pour des exemples). L'ampleur du travail requis pour obtenir une identification précise des différentes phases minérales présentes à l'aide de cette méthode ne permet pas son utilisation en routine. Certains auteurs (SRODON, 1979, 1980, 1981 et 1984b ou WATANABE, 1981 et 1988 ; VELDE *et al*, 1986) ont donc développé des abaques permettant un examen "rapide" d'un grand nombre d'échantillons. Ces méthodes sont essentiellement basées sur les positions des raies dans les diffractogrammes simulés.

Cependant, les diffractogrammes de rayons-X classiquement rencontrés dans les séries diagénétiques présentent plusieurs caractéristiques majeures rendant difficile leur interprétation. Ainsi on observe bien souvent la superposition, au moins partielle, des raies 00 $l$  des interstratifiés illite/smectite, avec celles d'autres minéraux (raie 002 avec les chlorites, raie 003 avec le quartz et le mica). De même la faible intensité des raies 002, 004 et 005 rend difficile leur utilisation pour caractériser les phases minéralogiques présentes dans le sédiment.

Enfin, dans le domaine angulaire 2 à 10 °2 $\theta$  Cu K $\alpha$ , qui contient le plus d'informations en particulier sur la taille de domaine cohérent (REYNOLDS et HOWER, 1970 ; SRODON, 1980), la superposition partielle des raies caractéristiques des chlorites, de(s) phase(s) interstratifiée(s), de l'illite et du mica détritique, rend difficile l'individualisation des différentes composantes.

Celle-ci est pourtant indispensable pour bon nombre des méthodes classiques d'identification des I/S (WATANABE, 1981 et 1988 ; SRODON, 1979). Les autres méthodes font appel à des mesures sur les raies plus lointaines des I/S (SRODON, 1980, 1981 et 1984 b), mesures que l'on sait conditionnées par la présence d'autres phases, ou difficiles à effectuer, en routine, sur un grand nombre d'échantillons à cause de leur faible intensité.

Les méthodes d'identification classiques ne permettent donc pas de résoudre les problèmes posés par la superposition des contributions des différentes phases, en particulier argileuses, présentes dans le sédiment étudié. Les mêmes problèmes se posant sur l'ensemble du spectre, la bande complexe comprise entre 4 et 10 °2 $\theta$  Cu K $\alpha$  nous a semblé la plus intéressante de par l'intensité des raies, la présence de toutes les phases argileuses et uniquement de celles-ci, et les informations (taille de domaine cohérent en particulier) qui y sont disponibles. Il a donc été nécessaire, afin de décrire cette bande, de développer un logiciel permettant de séparer les diverses contributions.

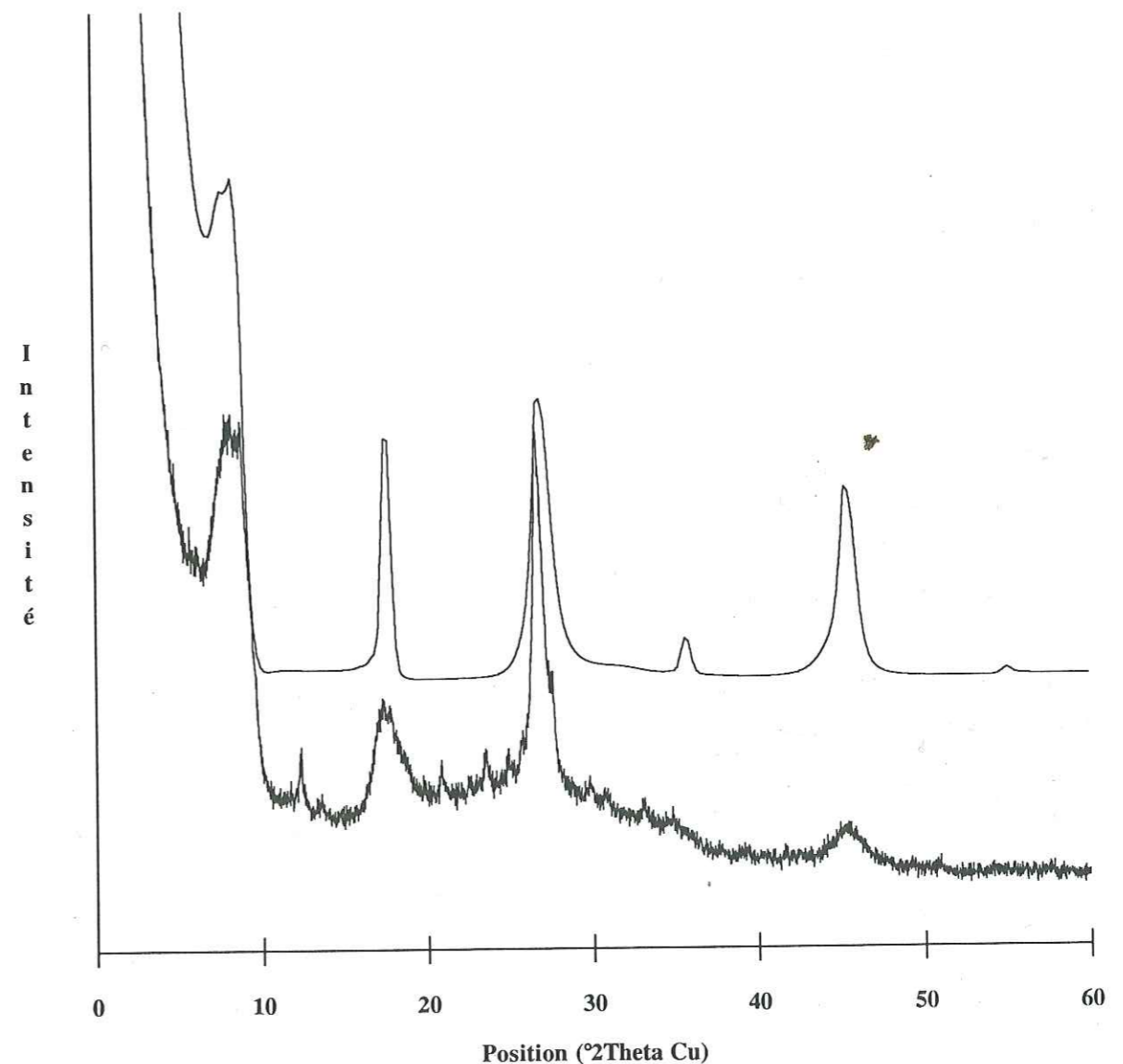


Figure 1.1 : Diffractogramme AD de CHV 1000. En bas spectre expérimental, en haut spectre théorique.

Le spectre théorique est la somme des diffractogrammes élémentaires suivants :

- I/S 86 %Ill, R1 ordre maximum, N  $\in$  [3,16] (distribution triangulaire) : 60 %
- I/S 94 %Ill, R1 ordre maximum, N  $\in$  [7,16] (distribution triangulaire) : 34 %
- Mica 100 %Ill, R1 ordre maximum, N  $\in$  [15,85] (distribution triangulaire) : 6 %

Les proportions relatives des différents spectres élémentaires ont été définies en fonction des intensités relatives des différents pics élémentaires obtenues lors de la décomposition du spectre expérimental et normalisation des intensités.

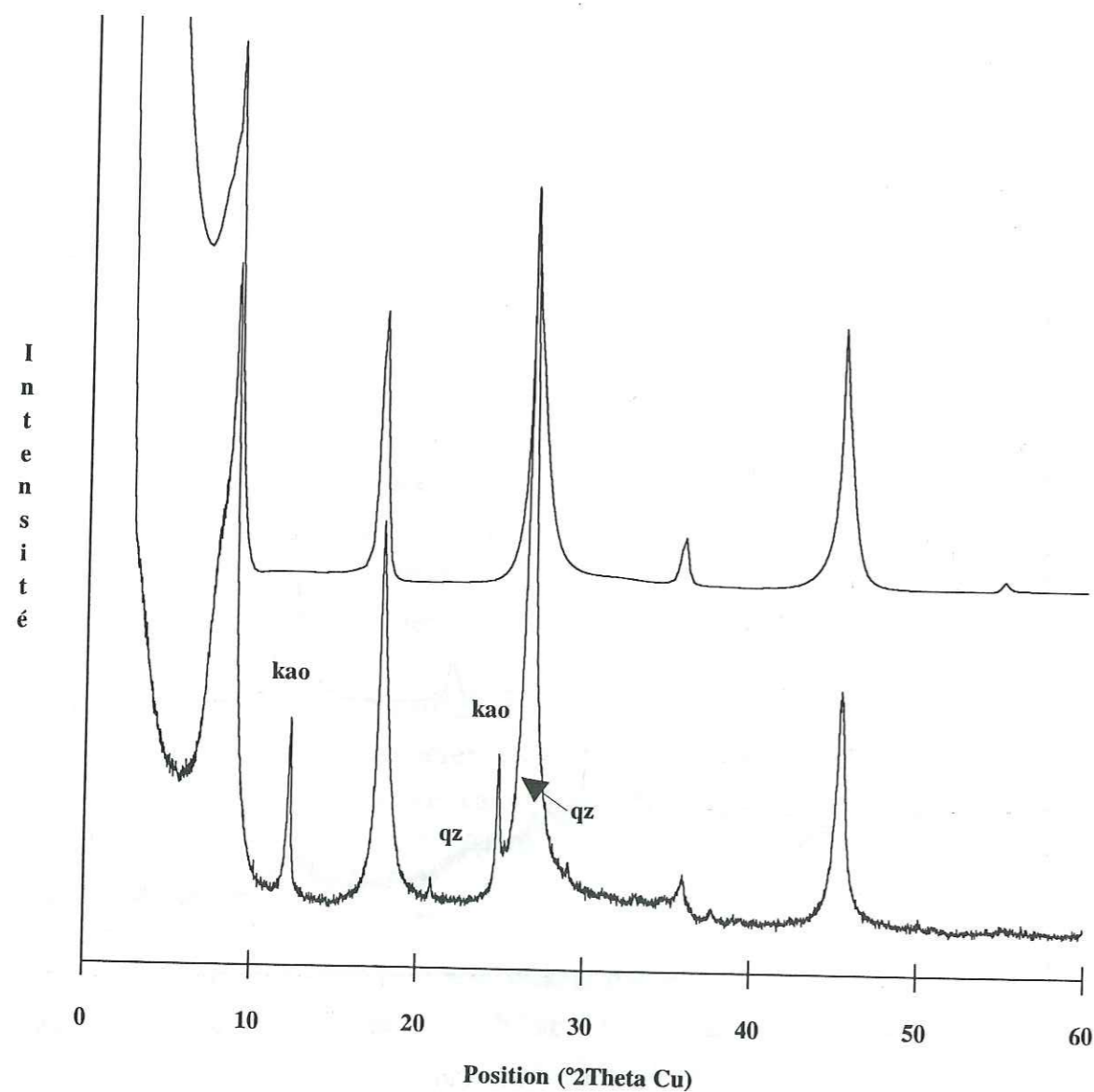


Figure 1.2 : Diffractogramme AD de CHV 1475. En bas spectre expérimental, en haut spectre théorique.

Le spectre théorique est la somme des diffractogrammes élémentaires suivants :

- I/S 88 %III, R1 ordre maximum,  $N \in [3,16]$  (distribution triangulaire) : 44 %
- I/S 94 %III, R1 ordre maximum,  $N \in [11,20]$  (distribution triangulaire) : 30 %
- Mica 100 %III, R1 ordre maximum,  $N \in [15,85]$  (distribution triangulaire) : 26 %

Les proportions relatives des différents spectres élémentaires ont été définies en fonction des intensités relatives des différents pics élémentaires obtenues lors de la décomposition du spectre expérimental et normalisation des intensités.

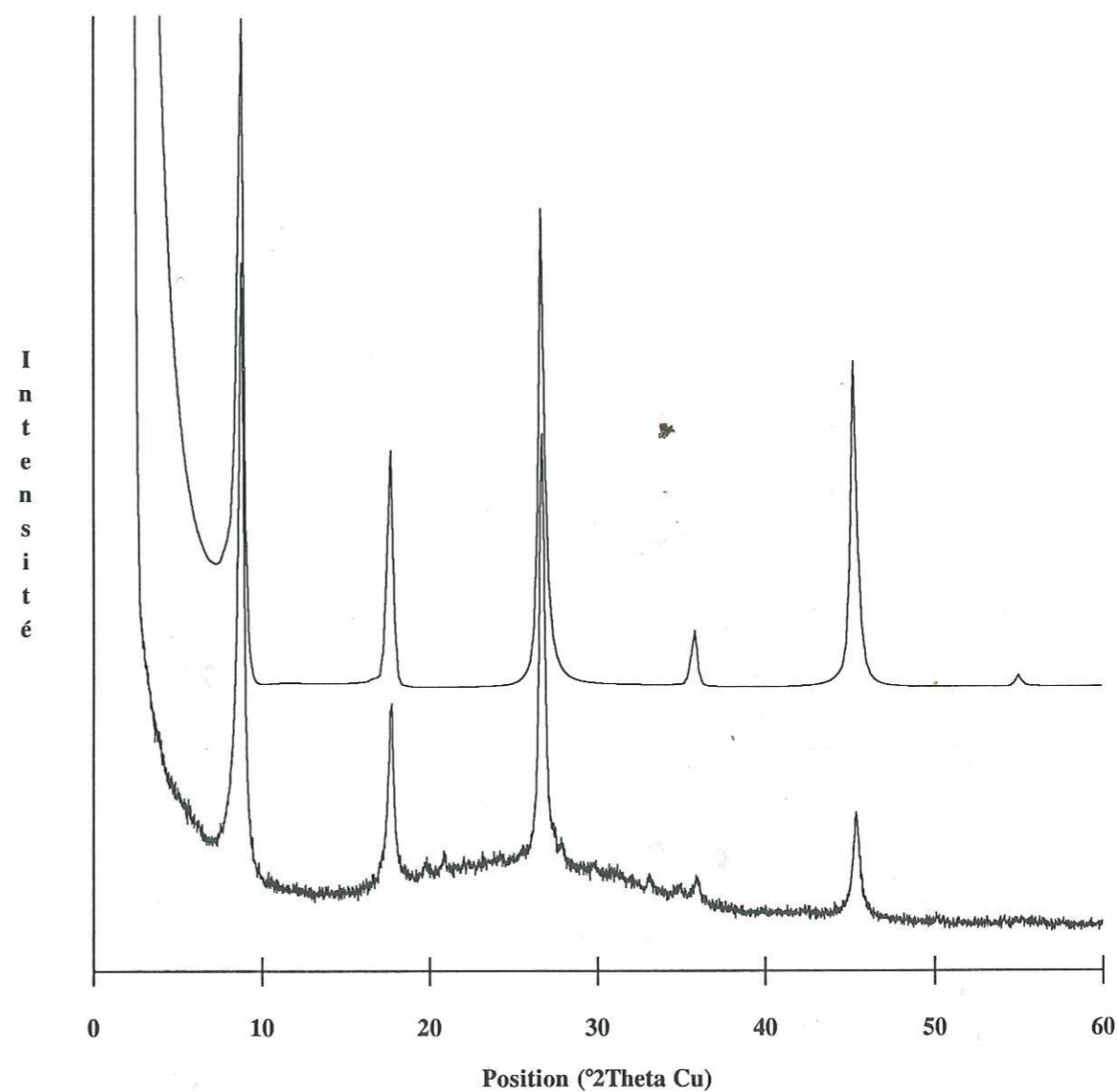


Figure 1.3 : Diffractogramme AD de CHV 2130. En bas spectre expérimental, en haut spectre théorique.

Le spectre théorique est la somme des diffractogrammes élémentaires suivants :

- I/S 92 %III, R1 ordre maximum,  $N \in [7,16]$  (distribution triangulaire) : 14 %
- I/S 98 %III, R1 ordre maximum,  $N \in [11,20]$  (distribution triangulaire) : 48 %
- Mica 100 %III, R1 ordre maximum,  $N \in [15,85]$  (distribution triangulaire) : 38 %

Les proportions relatives des différents spectres élémentaires ont été définies en fonction des intensités relatives des différents pics élémentaires obtenues lors de la décomposition du spectre expérimental et normalisation des intensités.

Ce logiciel permet l'ajustement sur le spectre expérimental de courbes élémentaires représentatives des différentes phases contenues dans le sédiment. La caractérisation (position et largeur à mi hauteur) des courbes élémentaires doit permettre d'identifier chacune des phases associées, par comparaison avec des spectres simulés. Cette comparaison, faite initialement sur un domaine angulaire restreint, doit ensuite être confirmée par un examen du spectre global pour valider les hypothèses effectuées.

Les données recueillies par CHAMPION sur quelques uns des échantillons, ont permis d'authentifier l'existence des différentes phases décelées par la décomposition du spectre expérimental en plusieurs courbes élémentaires.

Cependant, si la décomposition de cette zone angulaire complexe autorise une première identification satisfaisante des différentes phases présentes dans l'échantillon, il faut garder en mémoire quelques restrictions fondamentales à l'application de cette méthode :

- La décomposition des spectres n'a de sens physique que dans la mesure où plusieurs phases distinctes sont effectivement présentes dans le sédiment. Dans ce cas, et dans ce cas seulement, les contributions de chacune des phases s'additionnent et il est alors possible de décomposer (ou de désommer) le spectre.

- Dans cette zone angulaire les pics de diffraction d'une phase minérale sont nécessairement dissymétriques (voir 1.3). De ce fait la décomposition d'un spectre en courbes élémentaires symétriques ne peut constituer qu'une approximation de la réalité diffractométrique.

- Chacune des "phases" associée à ces courbes élémentaires n'est pas constituée d'un matériau unique et homogène mais représente une population de particules dont les caractéristiques physico-chimiques sont variables. Par exemple, la composition (teneur en smectite) de toutes les particules d'une phase interstratifiée n'est pas identique, mais décrit une loi globalement markovienne (DRITS et SAKHAROV, 1976 ; TCHOUBAR *et al*, 1990). De plus, la composition chimique (nature, nombre et position des atomes dans la structure) n'est pas non plus identique pour chacune d'entre elles, de même que la séquence d'empilement des feuillets de natures différentes (illite et smectite), ou la taille de domaine cohérent. Chacune des "phases" déterminées à l'aide de cette méthode sera donc caractérisée par une moyenne faite sur tous les paramètres, alors que l'on a affaire à une population dont les différents individus présentent des caractéristiques variables.

Cette méthode de décomposition des spectres ne doit donc être utilisée qu'en gardant en mémoire ces approximations et ces limitations. Afin de valider les observations déduites de

l'utilisation de cette méthode (en particulier l'association un pic - une phase), il conviendra de vérifier que le spectre théorique, somme de tous les spectres simulés des phases supposées présentes dans l'échantillon, est analogue au spectre expérimental obtenu sur l'ensemble de la gamme angulaire. De même, il sera utile de comparer ces déductions, avec des observations directes faites, par exemple, au microscope électronique en transmission (MET).

Mon travail a donc consisté à développer et expérimenter cette méthode de décomposition sur des séries naturelles, en parallèle avec Didier CHAMPION, dont les observations au MET ont permis de contraindre et d'avaliser les hypothèses faites, avec pour objectif la caractérisation des I/S (y compris le end-member illite), et de leurs mécanismes réactionnels lors de la diagenèse.

Remarque : Pour pouvoir effectuer une telle décomposition à l'aide de pics élémentaires gaussiens ou lorentziens, il est nécessaire de s'affranchir de la forte remontée du fond continu dans les petits angles. Un fond continu horizontal, et nul, est en effet indispensable à cette méthode. Ce fond continu est en partie indépendant de l'échantillon (contribution du facteur de polarisation) ; il est cependant facile de vérifier (en soustrayant cette contribution, voir ci-dessus) qu'il dépend également fortement de la nature et de la structure de l'échantillon (contributions des facteurs de Lorentz et de structure). Il est dès lors évident que la soustraction du fond continu engendre une perte importante d'informations concernant l'échantillon. Ceci est particulièrement vrai pour les échantillons présentant des pics en dessous de  $6^\circ 2\theta$  Cu  $K\alpha$  (environ  $15 \text{ \AA}$ ), ce qui est le cas par exemples des interstratifiés à empilement aléatoire (R0). De nombreux auteurs (WEIR *et al*, 1975 ; INOUE *et al*, 1989) ont en effet montré que la composition (%Sm) de tels I/S (R0) influait grandement sur la forme et l'intensité de ce fond continu. De plus, lorsque des raies de diffraction sont présentes dans cette zone, il devient très difficile d'interpoler ce fond continu. De part et d'autre de cette raie les pentes de la fonction à ajuster sont en effet très différentes (très fortement décroissante avant, et sub-horizontale après). Il semble donc que pour de tels échantillons la soustraction du fond continu, et par conséquent la méthode de décomposition proposée, soit à utiliser avec beaucoup de circonspection. En revanche, il semble que pour les échantillons contenant interstratifiés ordonnés + mica  $\pm$  chlorite (cas des échantillons étudiés) cette méthode soit assez performante.

## 1.2 PRESENTATION RAPIDE DES CONCEPTS UTILISES

Comme nous l'avons vu dans l'introduction, il sera beaucoup question d'interstratifiés illite/smectite dans ce mémoire. J'ai donc jugé utile de rappeler brièvement ce que recouvrait cette appellation, d'une part en présentant les deux pôles minéralogiques et d'autre part en définissant rapidement le concept d'interstratifiés.

Il est important de rappeler que les minéraux étudiés sont des minéraux argileux, c'est à dire des minéraux dont la taille est le plus souvent inférieure à  $2 \mu\text{m}$  ; celle-ci conditionne en effet les méthodes qui peuvent être utilisées pour leur caractérisation. Les méthodes globales, telles que la diffraction de rayons-X ou les analyses chimiques globales, ne permettent pas de rendre compte de l'hétérogénéité d'une population dont toutes les particules possèdent des caractéristiques légèrement différentes. Elles établissent, pour cette population, des caractéristiques moyennes. Certaines mesures directes, en particulier en microscopie électronique, permettent d'intégrer l'effet de distribution ; mais elles n'autorisent qu'un nombre forcément réduit d'observations. Il n'est alors pas possible de décrire l'ensemble de la population.

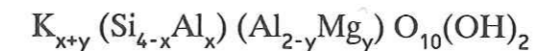
### 1.2.1 Pôles minéralogiques

La structure de ces deux pôles minéralogiques (illite et smectite) est similaire ; ce sont en effet tous les deux des phyllosilicates 2:1, possédant donc une couche octaédrique entre deux couches tétraédriques, l'ensemble de ces trois couches T.O.T. définissant un feuillet. Ce feuillet est chargé négativement par la présence de substitutions soit dans les sites octaédriques, soit dans les sites tétraédriques, soit dans ces deux sites. Ce déficit de charge est compensé par la présence entre deux feuillets consécutifs d'un cation interfoliaire. Les différences entre les deux pôles sont essentiellement liées à la localisation et à l'importance de ces substitutions, et donc à la valeur de la charge interfoliaire.

#### 1.2.1.1 Illite

Ce terme, défini par GRIM *et al* (1937), recouvrait initialement les minéraux argileux appartenant au groupe des micas. HOWER et MOWATT (1966) ont précisé cette définition en déterminant que ce pôle est dioctaédrique (deux des trois sites octaédriques sont occupés), essentiellement alumineux (avec la présence d'un peu de Mg), et possède une charge interfoliaire de 0.75 par  $\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , cette charge étant essentiellement compensée par la présence de potassium interfoliaire. SRODON et EBERL (1984) ont globalement repris cette définition en parlant d'un minéral argileux ( $< 4 \mu\text{m}$ ) similaire aux micas, dioctaédrique, alumineux et potassique, mais également non expansible après saturation avec de l'éthylène glycol ou un autre solvant. MEUNIER et VELDE (1989) ont précisé la formule globale du end-member illite à 0.87 K par  $\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , sur la base d'extrapolations faites à partir des données expérimentales disponibles dans la littérature.

En conclusion on peut donc retenir la définition de SRODON et EBERL (1984) ainsi qu'une formule structurale de la forme :



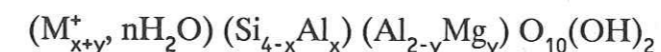
où  $x$  est supérieur à  $y$  et  $(x+y)$  compris entre 0.75 et 0.95 mais certainement relativement proche de 0.90.

Pour ce qui concerne la détermination aux rayons-X, la distance basale 001 est comprise entre 9.98 et 10.01 Å, et ne varie pas après saturation de l'échantillon à l'éthylène glycol (voir 3.2.1 pour la structure détaillée du feuillet).

#### 1.2.1.2 Smectite

Ce terme regroupe un ensemble de minéraux dont la structure est semblable mais dont la nature, le nombre et la position des différents atomes peuvent varier considérablement (smectites di- ou trioctaédriques, substitutions octaédriques ou tétraédriques, nature des substitutions octaédriques, ...). Pour une description complète de ces minéraux le lecteur pourra se reporter aux présentations exhaustives faites par BRINDLEY (1980) et GÜVEN (1988). Nous ne présenterons dans ce paragraphe que les smectites dioctaédriques, les séries d'I/S ne contenant pas de smectites trioctaédriques.

La formule structurale de ces smectites est la suivante :



où  $\text{M}^+$  représente le cation interfoliaire,  $\text{Ca}^{++}$  et  $\text{Na}^+$  étant les deux cations les plus usuels dans la diagenèse, exprimé en équivalent de cation monovalent.

Les smectites dans lesquelles  $y > x$  sont appelées montmorillonites, et celles où  $x > y$  beidellites (GÜVEN, 1988). Les montmorillonites représentent le pôle smectitique des I/S (MEUNIER et VELDE, 1989), leur charge interfoliaire pouvant varier de 0.3 à 0.7 par demi-maille en fonction, en particulier, de la chimie globale.

Une des propriétés caractéristiques de ces smectites est la possibilité d'incorporation dans l'espace interfoliaire de molécules neutres et polaires, comme l'eau ou l'éthylène glycol. Cette capacité à introduire de l'eau ou des molécules organiques dans la structure dépend fortement de la taille et de la charge du cation interfoliaire, mais aussi de la valeur et de la localisation de la charge dans le feuillet smectitique (MACEWAN et WILSON, 1980).

En fonction des conditions d'humidité relative et de la nature du cation échangeable, le nombre de couches d'eau interfoliaires varie (MACEWAN et WILSON, 1980). Dans des conditions d'humidité relative classiques, les smectites d'origine diagénétique, généralement calciques, comprennent deux couches d'eau et leur distance basale 001 est alors de 15 Å environ. Le complexe formé avec l'éthylène glycol possède quant à lui une distance basale de 17 Å environ.

1.2.2 Le concept d'interstratifié

Cette notion recouvre les empilements, suivant l'axe c\*, de phyllosilicates de natures différentes (illite/smectite, talc/smectite, kaolinite/smectite, interstratifiés à trois composants, ...)

Si la description de tels empilements est désormais possible en microscopie électronique (voir par exemple LEE *et al*, 1985, AHN et PEACOR, 1986 et 1989, ou AMOURIC *et al*, 1988), cette notion a été initialement déduite des études faites en diffraction de rayons-X. MERING (1949), puis KAKINOKI et KOMURA (1952, 1954 a et b, 1965), MACEWAN (1956 et 1958), REYNOLDS (1967 et 1980), DRITS et SAKHAROV (1976) et TCHOUBAR *et al* (1990) ont établi le formalisme nécessaire à la modélisation des diffractogrammes de minéraux interstratifiés.

Les paramètres essentiels de ce calcul sont :

- La nature des différents feuillets.
- La proportion de chacun des composants.
- Les probabilités de succession des différents feuillets.
- La taille de domaine cohérent.

Ces paramètres semblent parfaitement définis, mais on peut cependant émettre quelques remarques.

Ainsi, la nature des différents feuillets dans l'empilement est elle exactement identique à celle des pôles minéralogiques ? Quelle est par exemple la structure d'un feuillet smectitique compris entre deux feuillets illitiques ? Le déficit de charge est-il localisé comme dans une montmorillonite pure (substitution octaédrique) ? Comment se comportent les couches d'eau interfoliaires en vis à vis avec les feuillets illitiques ? Quelle est la nature exacte des interstratifiés illite/smectite identifiés comme tels en DRX ?

Pour appréhender la complexité de ce dernier problème il suffit de confronter la conception "classique" des interstratifiés I/S, les résultats obtenus par SRODON et EBERL (1984) et la théorie élaborée par NADEAU *et al* (1984 a et b).

Les premiers auteurs ont en effet observé en DRX des smectites, saturées avec du potassium, ayant subi des cycles humectation-dessiccation. Les diffractogrammes obtenus sont caractéristiques d'interstratifiés désordonnés contenant jusqu'à 60 % de feuillets non expansibles, alors que la structure des feuillets est probablement demeurée la même. Dans ce cas, il semble en effet que la différence des comportements avant et après l'expérience soit uniquement due à une "fermeture" des espaces interfoliaires résultant du réarrangement mécanique des feuillets 2:1 dans des configurations plus stables. La structure du feuillet 2:1 restant quant à elle inchangée, nous avons donc dans ce cas des feuillets smectitiques, de par leur structure, se comportant vis à vis des rayons-X comme des feuillets illitiques, y compris après la classique saturation à l'éthylène glycol.

NADEAU *et al* (1984 a et b), quant à eux, ont élaboré une théorie de "diffraction interparticulaire" selon laquelle tous les interstratifiés ordonnés naturels (identifiés comme contenant plus de 50% d'illite) seraient constitués de "particules fondamentales" illitiques à 100 %. L'hydratation et la formation de complexes avec l'éthylène glycol, caractéristiques des feuillets smectitiques, s'effectuent uniquement à l'interface entre les particules, qui se comportent dès lors comme des I/S (voir figure 1.4), malgré l'absence totale de feuillets smectitiques.

Ces deux exemples montrent la nécessité de confronter les résultats obtenus en DRX avec ceux obtenus par d'autres méthodes, afin de valider les hypothèses émises, même si les I/S naturels correspondent vraisemblablement au schéma classique (succession de feuillets illitiques et smectitiques).

Pour une présentation plus complète des fondements nécessaires à la modélisation des diffractogrammes de rayons-X, on se reportera aux paragraphes 1.3 et surtout 3.1.

1.3 SIMULATION DES DIFFRACTOGRAMMES DE RAYONS-X

Selon REYNOLDS (1980 et 1989) l'équation de l'intensité de diffraction, pour une espèce pure et suivant une dimension unique (axe c\*), est la suivante :

$$I(\theta) = Lp(\theta) \cdot F(\theta)^2 \cdot \Phi(\theta)$$

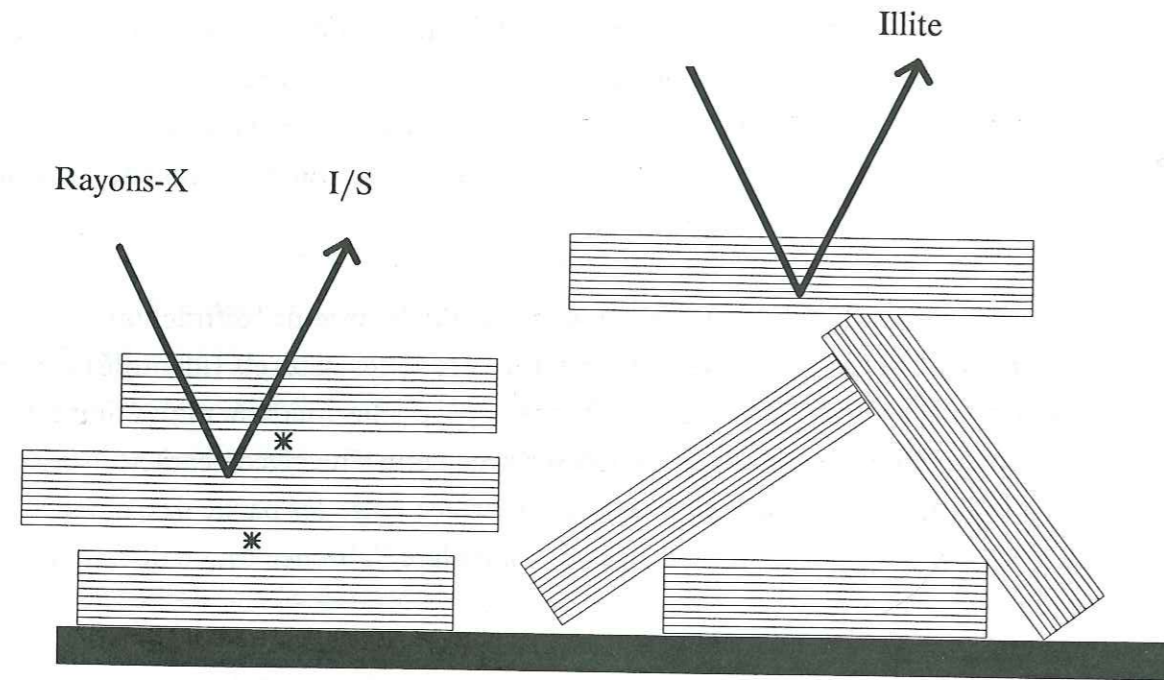


Figure 1.4 : Schéma illustrant la théorie de diffraction interparticulaire (d'après EBERL et al, 1987). On observe un ensemble de particules fondamentales d'illite, formant soit des empilements cohérents (à gauche) avec une possibilité de gonflement aux interfaces (caractérisées par les étoiles), soit des amas incohérents (à droite). Dans le premier cas l'ensemble aura les caractéristiques diffractométriques d'un I/S, bien qu'il n'y ait pas de feuillet smectitique. La réponse du deuxième type d'empilement sera celle d'une illite. Le spectre global comprendra bien entendu les contributions des deux types d'empilements, et suggérera la présence de feuillets expansibles alors qu'il n'y en a pas dans la structure.

où  $I(\theta)$  est l'intensité diffractée à l'angle  $\theta$ ,  $Lp(\theta)$  le facteur de "Lorentz-polarisation" (considéré globalement),  $F(\theta)$  le facteur de structure de l'espèce considérée et  $\Phi(\theta)$  la fonction d'interférence.

Ces différentes fonctions peuvent s'exprimer sous la forme suivante :

$$Lp(\theta) = \frac{(1 + \cos^2(2\theta)) \cdot \Psi}{\sin(2\theta)} \quad (\text{REYNOLDS, 1986})$$

$$F(\theta) = \sum_j n_j \cdot f_j \cdot \cos(4 \cdot \pi \cdot z_j \cdot \sin(\theta) / \lambda) \quad (\text{REYNOLDS, 1989})$$

$$\Phi(\theta) = \frac{1}{N} \left[ N + 2 \cdot \sum_{n=1}^{N-1} (N-n) \cdot \cos(4 \cdot \pi \cdot n \cdot D \cdot \sin(\theta) / \lambda) \right] \quad (\text{REYNOLDS, 1989})$$

où  $f_j$  est le facteur de diffusion de l'atome de type  $j$ , situé à la cote  $z_j$  de l'origine considérée pour la structure.  $n_j$  est le nombre d'atomes de type  $j$  situé à cette cote  $z_j$ .  $N$  est le nombre de feuillets constituant le domaine cohérent, alors que  $D$  est égal à la distance basale  $d(001)$ .  $\Psi$  est essentiellement fonction du degré d'orientation préférentielle de l'échantillon (voir REYNOLDS, 1986).

Sur l'exemple simple d'une muscovite ( $N = 16$ ,  $D = 9.98 \text{ \AA}$ ,  $K = 1.0$  par  $O_{10}(OH)_2$ ,  $Fe = 0.0$  par  $O_{10}(OH)_2$ ), il est possible de distinguer les contributions de chacune de ces fonctions (figure 1.5). La fonction d'interférence est calculée comme indiqué ci-dessus, le facteur de "Lorentz-polarisation" est directement issu des calculs effectués à l'aide de NEWMOD (REYNOLDS, 1985), de même que le facteur de structure et le spectre global. On remarquera que la fonction d'interférence présente de nombreuses oscillations secondaires de part et d'autre des maxima absolus. Ces oscillations se retrouvant sur les diffractogrammes simulés, il a été nécessaire de les intégrer lors de la détermination des caractéristiques des pics représentatifs des I/S, afin de déterminer aussi précisément que possible la position et la largeur du pic correspondant au maximum absolu de la fonction d'interférence. On remarque également que dans la zone angulaire considérée le facteur de structure est fortement décroissant, de même que le facteur de "Lorentz-polarisation". Le pic caractéristique d'une phase dans cette plage angulaire est donc nécessairement *dissymétrique* (l'ajustement d'une courbe gaussienne ou lorentzienne ne peut donc être qu'une approximation de la forme réelle de la bande).

Pour le calcul de spectres de minéraux interstratifiés, il est nécessaire d'introduire les facteurs de structure de chacun des composants, les probabilités de présence des différentes séquences



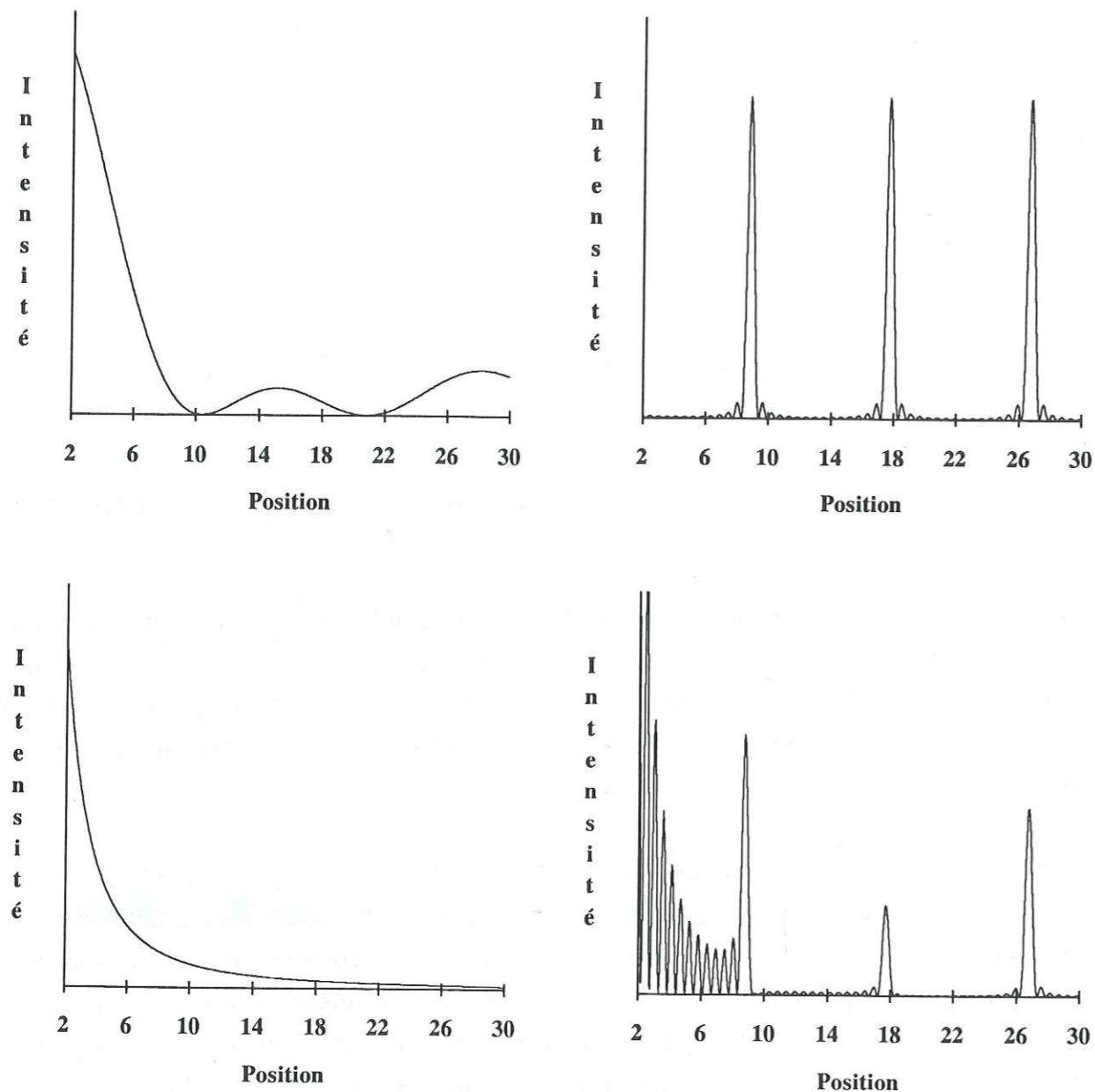


Figure 1.5 : Fonctions fondamentales composant le spectre de diffraction d'une phase pure (voir texte).

Spectre d'illite 100 %, taille de domaine cohérent 16 feuillets,  $K = 1.0$  et  $Fe = 0.0$  par  $O_{10}(OH)_2$ .

En haut à gauche : Facteur de structure (élevé au carré).

En haut à droite : Fonction d'interférence.

En bas à gauche : Facteur de "Lorentz-polarisation".

En bas à droite : Spectre global (la correction d'intensité aux petits angles liée à la surface irradiée a été désactivée).

d'empilement et leurs valeurs respectives de  $D$ . La prise en compte de ces paramètres supplémentaires va rendre le calcul beaucoup plus complexe, le principe restant cependant globalement identique (voir 3.1).

Il est bien sur indispensable d'introduire la distribution des tailles de domaine cohérent pour effectuer ces simulations. En revanche, certaines simplifications sont effectuées sans les mentionner. Ainsi, le nombre, la position et la nature des atomes constitutifs d'un même type de feuillet sont supposés constants dans tout l'empilement ce qui n'est vraisemblablement pas le cas. De même la simulation d'un I/S s'effectue le plus souvent en considérant une teneur en smectite (par exemple) unique, alors qu'un échantillon naturel va contenir des particules de compositions variées.

Il est bien entendu que ces remarques ne remettent pas en cause les simulations effectuées, mais elles essaient de mettre en évidence leurs caractéristiques principales (en particulier celles intéressant directement cette étude comme l'asymétrie des bandes aux petits angles), ainsi que leurs limites (au moins pour une utilisation routinière).

METHODES NUMERIQUES



## 2 METHODE NUMERIQUES

### 2.1 INTRODUCTION

Comme nous l'avons déjà évoqué (cf 1.1), dans les séries sédimentaires classiques la bande de diffraction située entre 4 et 10 °2θ Cu Kα a généralement une forme complexe. Celle-ci résulte tant de la présence, sur ce domaine restreint, des pics caractéristiques de plusieurs "phases" minérales (chlorite, interstratifiés I/S à empilement aléatoire ou ordonné, illite, mica, ...) que de la forme, par nature asymétrique, de chacun de ces pics.

Décrire convenablement le spectre dans cette zone angulaire impose de le décomposer pour différencier les contributions de chacune des "phases" minérales présentes, et déterminer avec une précision maximale leurs caractéristiques (position, largeur et intensité). La détermination de ces caractéristiques a pour but de permettre une première identification, aussi fine que possible, par comparaison avec celles de spectres simulés. Cette première identification doit être complétée par une comparaison globale de la *totalité* du spectre expérimental avec les spectres théoriques des phases identifiées afin de confirmer cette première identification.

Pour permettre cette identification initiale, il nous a semblé nécessaire de nous affranchir du problème de l'asymétrie, l'approximation par des courbes symétriques des contributions des différentes phases n'étant pas aberrante (cf 4.3). Les formes de courbes retenues pour cette décomposition sont les courbes de Lorentz et les courbes de Gauss (cf 2.2.1).

Pour diminuer l'effet des erreurs statistiques qui surviennent lors du comptage, un lissage préliminaire est effectué sur les diffractogrammes traités. Ensuite, afin d'éliminer la contribution du facteur de "Lorentz-polarisation" dans la bande, le "fond continu" a été soustrait des spectres lissés. Enfin, l'ajustement des pics élémentaires a été réalisé soit par la méthode des moindres carrés (PRESS *et al*, 1986) soit par celle du simplexe non linéaire (PRESS *et al*, 1986). L'identification des "phases" ainsi caractérisées est traitée dans le chapitre 3.

Ce chapitre est constitué par une présentation succincte des différentes méthodes de calcul employées lors du traitement des diffractogrammes (lissage, soustraction du fond continu, décomposition en pics élémentaires). Les méthodes de calcul utilisées ne sont pas originales (voir PRESS *et al*, 1986, pour une présentation de ces différentes méthodes) ; l'essentiel de mon travail a donc consisté à sélectionner les méthodes devant être employées en fonction des différents traitements envisagés, et à associer ou adapter ces méthodes pour permettre la résolution des problèmes particuliers posés par le traitement des spectres-X.

## 2.2 DESCRIPTION DES METHODES NUMERIQUES

### 2.2.1 Forme des courbes

La description des bandes de diffraction de rayons-X a été effectuée avec des pics de forme symétrique. Les courbes de Gauss et de Lorentz (également appelées courbes de Cauchy) ont été choisies à cet usage. Leurs équations sont en effet simples, et ces fonctions ne possèdent qu'un nombre minimum de paramètres ajustables (position, largeur et intensité). De plus, les résultats préliminaires obtenus avec ces deux formes de pics ayant été très satisfaisants, il nous a semblé inutile de considérer des fonctions plus complexes avec plus de paramètres ajustables (en particulier des facteurs d'asymétrie).

Il faut cependant garder en mémoire que le pic représentatif d'une phase est nécessairement dissymétrique sur cette gamme angulaire (cf 1.3) et que ces phases ne sont pas homogènes mais représentent des populations de particules.

Les équations de ces courbes sont les suivantes :

Gauss :

$$\text{Gauss}(X) = D \cdot \exp(-((X-V)/W)^2)$$

- Où
- X : Position du point considéré
  - V : Position du maximum du pic
  - D : Intensité du pic
  - W : Grandeur liée à la largeur à mi-hauteur (LMH) du pic  
( $\text{LMH} = 2 \cdot W \cdot (\ln(2))^{1/2}$ )

Lorentz :

$$\text{Lorentz}(X) = D / (1 + ((X-V)/W)^2)$$

- Où
- X : Position du point considéré
  - V : Position du maximum du pic
  - D : Intensité du pic
  - W : Grandeur liée à la largeur à mi-hauteur (LMH) du pic ( $\text{LMH} = 2 \cdot W$ )

*pearson  $\gamma(x) = [\text{Lorentz}(x)]^2$*

### 2.2.2 Lissage

Afin de diminuer l'influence des erreurs statistiques se produisant lors du comptage, il a été nécessaire de mettre au point un "lissage" des données brutes. Ce lissage s'effectue sur une fenêtre de  $(2 \cdot K + 1)$  points  $[V_0 - K \cdot SS ; V_0 + K \cdot SS]$ , où  $V_0$  est la position du point considéré et  $SS$  l'incrément utilisé lors de l'acquisition du spectre.  $K$  peut varier de 3 à 12, la valeur par défaut étant 4. Si une valeur inférieure à 3 est spécifiée dans les paramètres, aucun lissage n'est effectué, le nombre de points considérés pour ce lissage étant insuffisant pour lui donner une réelle efficacité. Les valeurs de  $K$  supérieures à 12 points de part et d'autre du point considéré n'ont pas été retenues l'effet du lissage obtenu pour cette valeur étant déjà très important.

Sur cette fenêtre est ajusté, par la méthode des moindres carrés, un polynôme de degré 3 (voir ci-dessous). Pour chacun des points considérés, soit successivement tous les points définissant le diffractogramme, l'intensité mesurée est alors remplacée par la valeur calculée du polynôme (figure 2.1).

La méthode de calcul utilisée (Turbo Pascal Numerical Methods Toolbox, Copyright © 1986, 87 by Borland International, Inc) transforme l'échelle des abscisses afin qu'elles soient comprises dans l'intervalle  $[-1; +1]$  de manière à limiter les imprécisions de calcul, qui surviennent lors de l'élévation à la puissance de grands nombres.

Dans un premier temps, l'ajustement des coefficients du polynôme est réalisé sur les polynômes de Chebyshev qui sont définis récursivement de la manière suivante :

$$\begin{aligned} T_{[1]}(V) &= 1 \\ T_{[2]}(V) &= V \\ T_{[j]}(V) &= 2 \cdot V \cdot T_{[j-1]}(V) - T_{[j-2]}(V) \end{aligned}$$

où  $T_{[j]}(V)$  représente la valeur du polynôme de Chebyshev de degré  $j$  au point d'abscisse  $V$ .

soit dans le cas qui nous intéresse :

$$\begin{aligned} T_{[3]}(V) &= 2 \cdot V \cdot V - 1 \\ T_{[4]}(V) &= 4 \cdot V \cdot V \cdot V - 3 \cdot V \end{aligned}$$

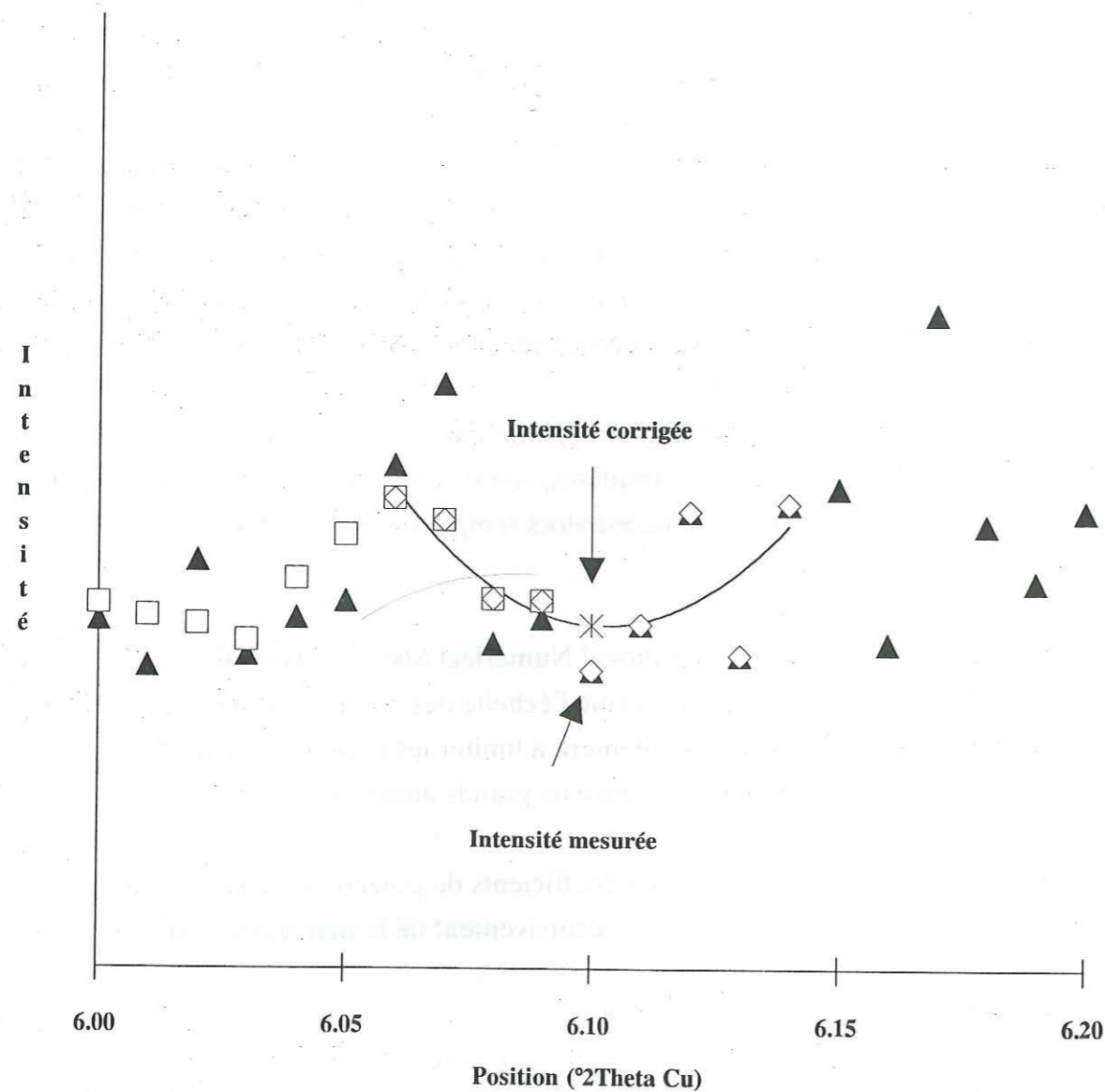


Figure 2.1 : Illustration de la méthode de lissage.

La fenêtre de lissage, centrée sur 6.10 °2θ Cu Kα (point considéré), comprend neuf points (K vaut 4). L'incrément utilisé lors de l'acquisition est de 0.01 °2θ Cu Kα.

- Triangles pleins : Intensités mesurées.
- Carrés vides : Intensités déjà corrigées.
- Losanges vides : Points définissant la fenêtre (4 points de part et d'autre de 6.10 °2θ).
- Trait plein : Polynôme du troisième degré ajusté sur cette fenêtre.
- Etoile : Intensité corrigée au point considéré (6.10 °2θ Cu Kα)

Cet ajustement permet donc la détermination de quatre coefficients  $C_1, C_2, C_3$  et  $C_4$  tels que le polynôme  $P(V)$ , défini comme suit :

$$P(V) = C_1.T_{[1]}(V) + C_2.T_{[2]}(V) + C_3.T_{[3]}(V) + C_4.T_{[4]}(V)$$

corresponde à la définition des moindres carrés, soit la minimisation de la somme :

$$V = (V_0 - K.SS) \sum_{(V_0 + K.SS)} [P(V) - \text{Int}(V)]^2$$

où  $\text{Int}(V)$  est l'intensité mesurée au point d'abscisse  $V$ .

Les coefficients  $C_1, C_2, C_3$  et  $C_4$  ainsi déterminés sont ensuite retransformés afin d'obtenir une expression simple de la forme :

$$\text{Intensité Corrigée} = \text{Coeff}_1 + \text{Coeff}_2.V_0 + \text{Coeff}_3.V_0^2 + \text{Coeff}_4.V_0^3$$

où  $V_0$  est l'abscisse du point sur lequel s'applique le lissage.

Ce qui se traduit par :

$$\text{Coeff}_1 = C_1 - C_3$$

$$\text{Coeff}_2 = C_2 - 3.C_4$$

$$\text{Coeff}_3 = 2.C_3$$

et

$$\text{Coeff}_4 = 4.C_4$$

Pour les  $K$  premiers et les  $K$  derniers points du spectre, il n'est pas possible de définir une fenêtre symétrique comprenant  $K$  points de part et d'autre de  $V_0$ . Pour ces points, la fenêtre considérée a donc été définie de manière dissymétrique :

$$[\text{Début du spectre} ; V_0 + K.SS] \text{ ou } [V_0 - K.SS ; \text{Fin du spectre}]$$

Cette méthode permet d'obtenir un spectre de forme identique au spectre brut, mais dont les imperfections les plus importantes ont été "gommées" (figure 2.2).

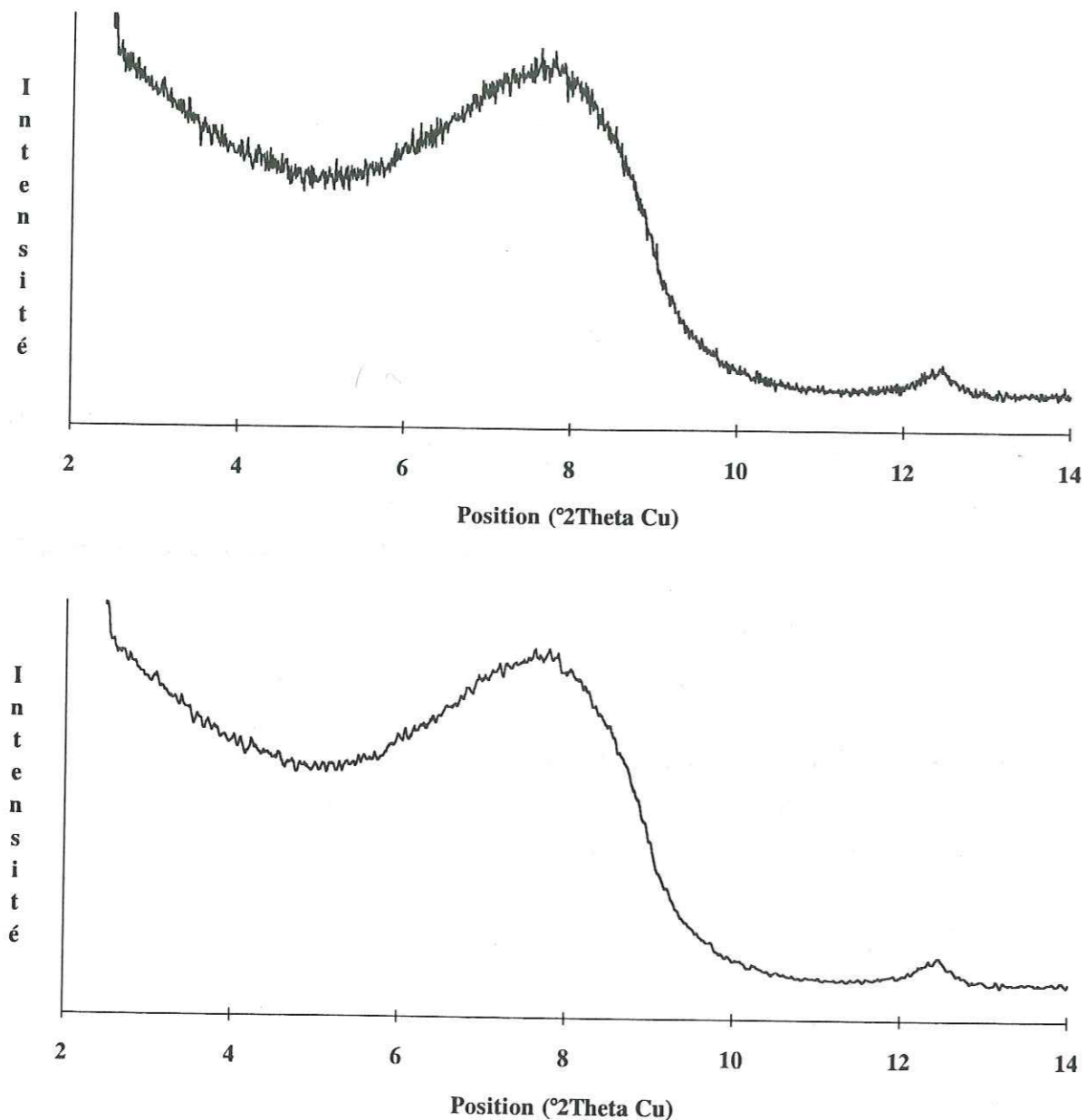


Figure 2.2 : Exemple de lissage de spectre.

- En haut : spectre brut
- En bas : spectre lissé

L'échantillon provient du sondage de Mustang Island (Texas) et a été prélevé à environ 3500 mètres de profondeur.

L'incrément utilisé lors de l'acquisition est  $0.01^\circ 2\theta$  Cu  $K\alpha$ , la fenêtre de lissage comprend 9 points, ( $K = 4$ ).

### 2.2.3 Soustraction du fond continu

Afin de permettre l'utilisation de la méthode de décomposition proposée, il est nécessaire de s'affranchir du "fond continu" fortement décroissant dans les petits angles. Il est cependant nécessaire de garder en mémoire (voir remarque dans l'introduction) que ce fond continu, s'il est en partie indépendant de l'échantillon (contribution du facteur de polarisation) contient de nombreuses informations sur celui-ci (contributions du facteur de Lorentz et du facteur de structure en particulier). Sa soustraction va donc nous priver d'informations concernant l'échantillon.

Certains logiciels actuels de traitement des diffractogrammes (par exemple le système *DACO* mis au point par la *SOCABIM*) permettent d'effectuer cette opération. Cependant, l'absence d'informations sur les algorithmes utilisés, ainsi que certains défauts (notamment en ce qui concerne la courbure donnée au fond continu), m'ont encouragé à développer une méthode originale (?). Pour obtenir une soustraction satisfaisante, j'ai dû décomposer cette opération en quatre étapes principales :

- Recherche des points appartenant au fond continu sur le spectre.
- Correction des intensités de ces points.
- Calcul par interpolation de la valeur de ce fond continu en chaque point du spectre.
- Soustraction du fond continu calculé.

#### 2.2.3.1 Recherche initiale des points du fond continu

Cette recherche vise à définir une enveloppe inférieure pour le fond continu.

Le principe en est le suivant (voir figure 2.3) :

- Le premier point du diffractogramme a été considéré comme faisant partie du fond continu.
- Ensuite, afin de déterminer les autres points définissant ce fond continu, nous avons fait pivoter dans le sens trigonométrique (sens contraire des aiguilles d'une montre) une droite, initialement verticale, autour de ce point.
- Lorsque, pour la première fois, cette droite possède un point commun avec le diffractogramme la rotation est stoppée.
- Le point d'intersection de cette droite, de pente minimum, et du diffractogramme est supposé faire partie du fond continu.
- Ce point est ensuite pris comme pivot et ainsi de suite jusqu'à la fin du spectre.

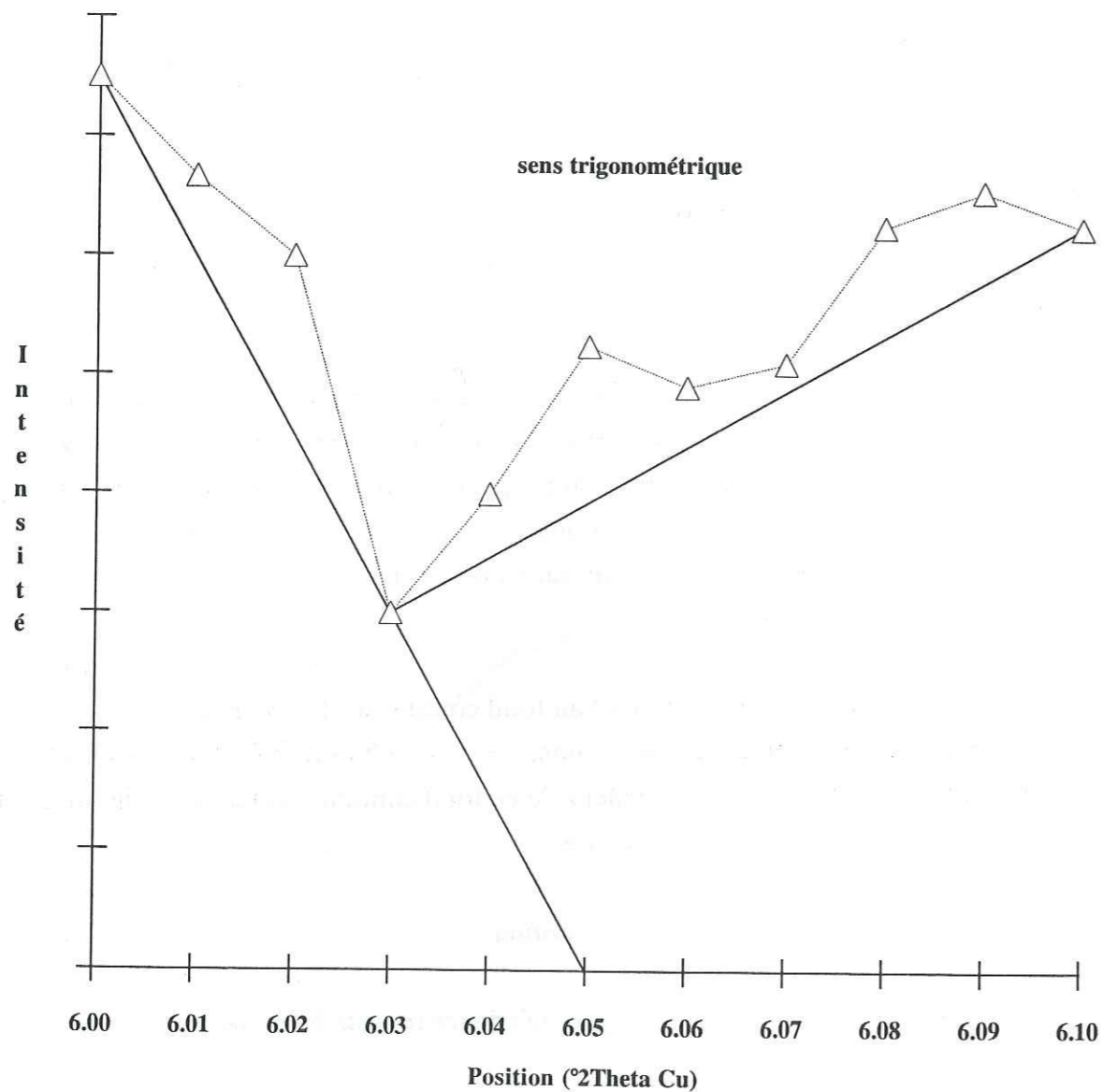


Figure 2.3 : Illustration du principe de la recherche initiale des points définissant le fond continu.

Les triangles vides matérialisent les intensités mesurées lors de l'acquisition. Le point d'abscisse  $6.00 \text{ } ^\circ 2\theta \text{ Cu K}\alpha$ , est tout d'abord pris comme pivot. Lors de la rotation, le point d'intersection de la droite de pente minimum et du spectre est le point d'abscisse  $6.03 \text{ } ^\circ 2\theta \text{ Cu K}\alpha$ . Celui-ci est alors pris comme pivot pour la suite de la rotation. Sur cet exemple, les points  $6.00$ ,  $6.03$  et  $6.10 \text{ } ^\circ 2\theta \text{ Cu K}\alpha$  définissent le fond continu.

N.B. : La notion de droite ( $y = a.x + b$ ) de pente minimum évoquée ci-dessus est liée non pas à une droite dont la pente est la plus proche possible de l'horizontalité, valeur minimum de  $|a|$ , mais à une droite dont le coefficient  $a$  est minimum. Si  $a$  est négatif, ce qui est le cas le plus fréquent, cela signifie donc que la droite de pente minimum est celle dont le coefficient  $a$  est le plus fortement négatif.

Pour déterminer quelle est la droite de pente minimum possédant un point commun, unique, avec le diffractogramme, ainsi que la position de ce point sur le diffractogramme, on procède de la manière suivante (figure 2.4) :

On prend le point d'abscisse  $V[i]$  ( $6.00 \text{ } ^\circ 2\theta \text{ Cu K}\alpha$  sur la figure), qui est le ième point du diffractogramme, pour pivot. On trace une droite de pente  $Pente\_Min$ , le plus souvent négative le bruit de fond étant globalement décroissant, joignant les points d'abscisses  $V[i]$  et  $V[i+1]$  (soit  $6.00$  et  $6.01 \text{ } ^\circ 2\theta \text{ Cu K}\alpha$ , l'incrément utilisé lors de l'acquisition étant de  $0.01 \text{ } ^\circ 2\theta \text{ Cu K}\alpha$ ).

L'intersection  $Pos\_Max$  ( $6.09 \text{ } ^\circ 2\theta \text{ Cu K}\alpha$ ) de cette droite avec l'axe des abscisses détermine l'abscisse maximum du prochain point définissant le fond continu. En effet, les intensités mesurées ne pouvant être négatives, si l'on considère un point du diffractogramme situé au delà (coté grands angles) du point d'abscisse  $Pos\_Max$ , la droite joignant ce point au point d'abscisse  $V[i]$  aura nécessairement une pente supérieure à  $Pente\_Min$ , et ne pourra donc répondre au critère de pente minimum.

Si la pente de la droite initiale est positive, ou si le point d'intersection est situé en dehors des limites du diffractogramme mesuré,  $Pos\_Max$  est pris égal à la limite supérieure du domaine angulaire couvert par celui-ci (soit  $6.10 \text{ } ^\circ 2\theta \text{ Cu K}\alpha$  pour l'exemple considéré).

Dans un deuxième temps, pour *chacun* des points dont les abscisses sont comprises entre  $V[i+1]$  et  $Pos\_Max$  (donc entre  $6.01$  et  $6.09 \text{ } ^\circ 2\theta \text{ Cu K}\alpha$ ), la pente de la droite joignant ce point au point d'abscisse  $V[i]$  est calculée.

La valeur de *chacune* de ces pentes est ensuite comparée à  $Pente\_Min$  ; si elle est inférieure (comme celle de la droite joignant  $6.03 \text{ } ^\circ 2\theta \text{ Cu K}\alpha$  à  $6.00 \text{ } ^\circ 2\theta \text{ Cu K}\alpha$ ),  $Pente\_Min$  prend la valeur de cette nouvelle pente et une nouvelle valeur de  $Pos\_Max$  est calculée (en l'occurrence  $6.05 \text{ } ^\circ 2\theta \text{ Cu K}\alpha$ ).

Le point correspondant à la droite de pente minimum ( $6.03 \text{ } ^\circ 2\theta \text{ Cu K}\alpha$ ) est considéré comme faisant partie du fond continu, et pris comme pivot pour la recherche du point suivant.

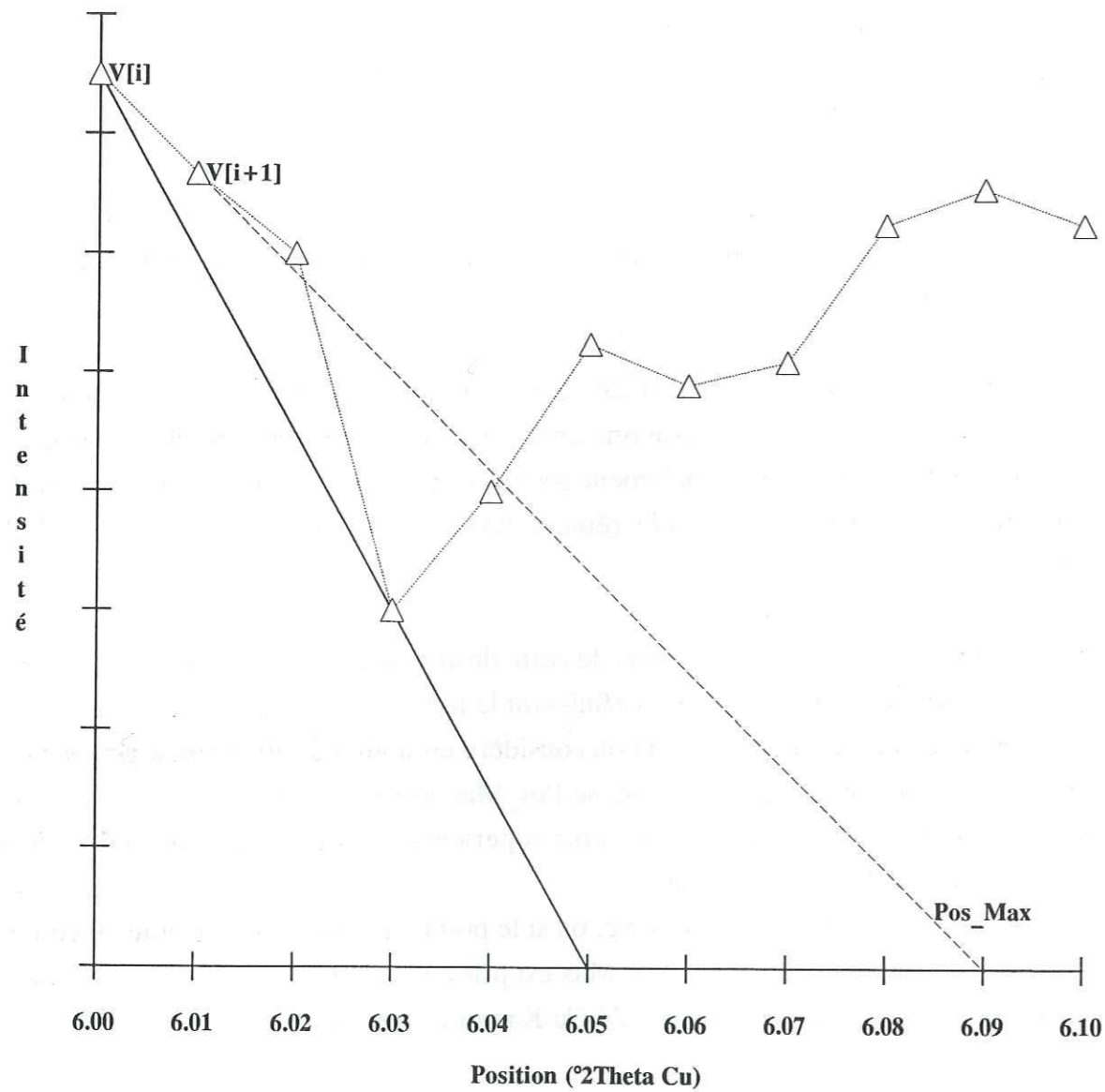


Figure 2.4 : Illustration de la méthode de recherche initiale des points définissant le fond continu (voir texte).

Cette méthode permet de définir un ensemble de points décrivant une enveloppe inférieure pour le fond continu (figure 2.5). On remarque que cette enveloppe est nécessairement décroissante, sauf pour les derniers points, afin de ne pas éliminer de pics de diffraction.

### 2.2.3.2 Correction des intensités

On note cependant, qu'en procédant ainsi, tous les points sélectionnés sont situés sur les oscillations expérimentales les plus basses. Ces points correspondent donc tous à la limite inférieure du domaine statistique de l'intensité pour ce point  $[I_0 - \sqrt{I_0} ; I_0 + \sqrt{I_0}]$ , où  $I_0$  est l'intensité théorique en ce point (LIEBHAFSKY *et al*, 1960).

Afin de prendre en compte cette déviation systématique, qui aurait pour effet de sous-estimer la valeur du fond continu en un point donné, les intensités de tous les points définissant cette courbe (par exemple (X4,Z4) sur la figure 2.6) ont été corrigées :

$$Y_4 = Z_4 + Z_4^{1/2}$$

### 2.2.3.3 Calcul du fond continu

Une fois cette correction effectuée, il est possible d'interpoler les valeurs du fond continu en chaque point du spectre (Fig. 2.6).

Cette opération est effectuée en ajustant sur chaque intervalle défini par deux points  $(X_i, Y_i)$  et  $(X_{i+1}, Y_{i+1})$  un polynôme de degré 3. Ce polynôme est contraint par les positions des deux points et les dérivées du fond continu en ces deux points. En effet si ce polynôme s'exprime :

$$Y(V) = a.V^3 + b.V^2 + c.V + d$$

on peut écrire :

$$Y_i = a.V_i^3 + b.V_i^2 + c.V_i + d \quad (1)$$

$$Y_{i+1} = a.V_{i+1}^3 + b.V_{i+1}^2 + c.V_{i+1} + d \quad (2)$$

$$Y'_i = 3a.V_i^2 + 2b.V_i + c \quad (3)$$

$$Y'_{i+1} = 3a.V_{i+1}^2 + 2b.V_{i+1} + c \quad (4)$$

où  $Y'_i$  est la valeur de la dérivée de  $Y(V)$  au point d'abscisse  $V_i$  et  $Y_i$  celle de la fonction  $Y(V_i)$



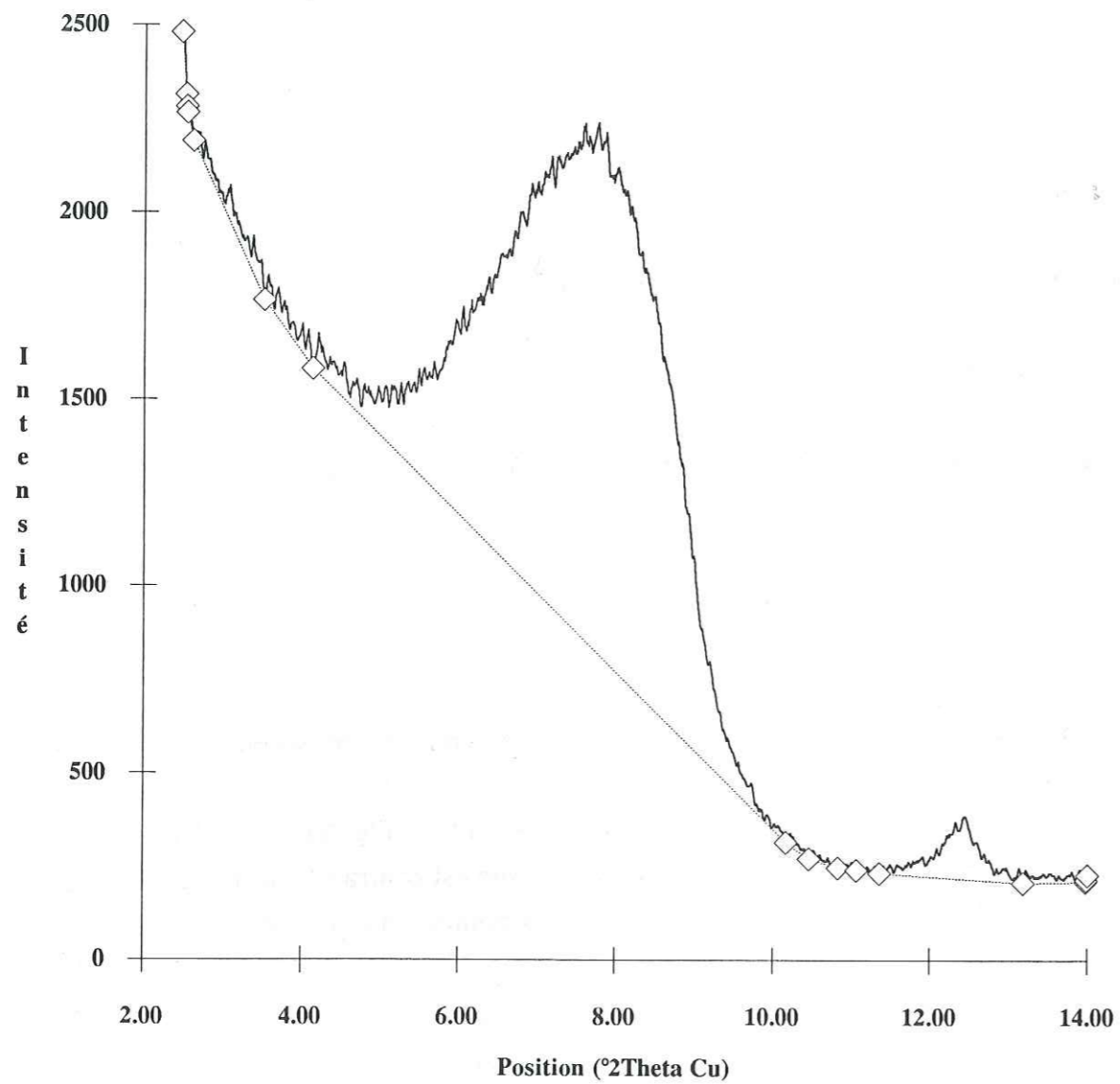


Figure 2.5 : Exemple d'enveloppe inférieure pour le fond continu.

Trait plein : Spectre mesuré et préalablement lissé.

Losanges vides : Points définissant le fond continu.

Pointillé : Enveloppe inférieure du fond continu définie par les segments de droites reliant ces points.

L'échantillon provient du sondage de Mustang Island (Texas) et a été prélevé à environ 3500 mètres de profondeur. L'incrément utilisé lors de l'acquisition est  $0.01^\circ 2\theta$  Cu  $K\alpha$ .

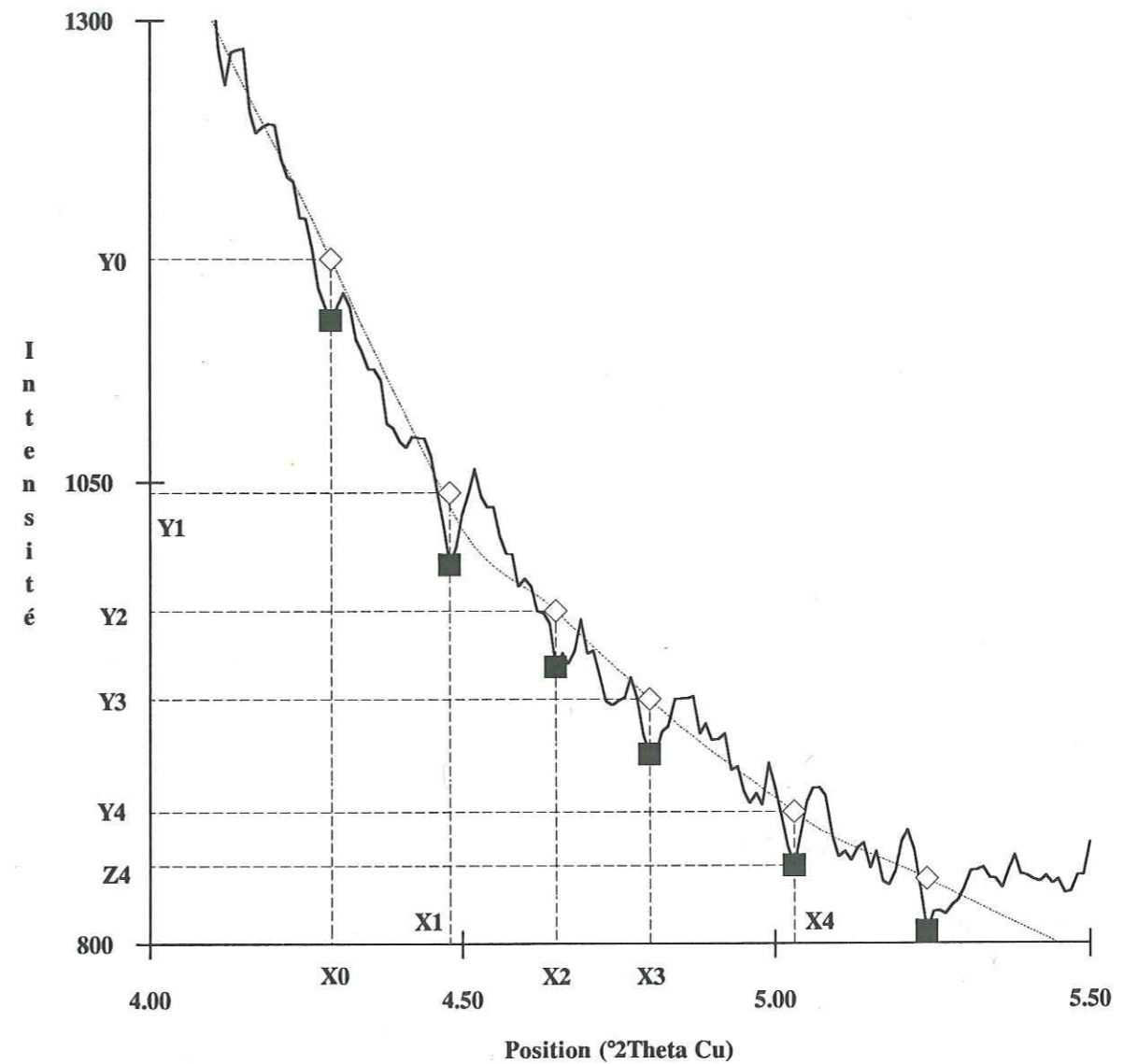


Figure 2.6 : Illustration du principe d'interpolation du fond continu.

Trait plein : Spectre mesuré.

Carrés pleins : Points sélectionnés lors de la recherche initiale des points définissant le fond continu.

Losanges vides : Points définissant le fond continu après correction de l'intensité.

Pointillé : Fond continu calculé par interpolation polynomiale.

En combinant ces quatre équations, il est possible de déterminer analytiquement les valeurs des coefficients :

$$a = -2 \cdot \frac{Y_i - Y_{i+1}}{(V_i - V_{i+1})^3} + \frac{Y'_i + Y'_{i+1}}{(V_i - V_{i+1})^2}$$

$$b = \frac{1}{2} \cdot \frac{Y'_i - Y'_{i+1}}{V_i - V_{i+1}} - \frac{3}{2} \cdot a \cdot (V_i + V_{i+1})$$

$$c = 3 \cdot a \cdot V_i \cdot V_{i+1} + Y'_{i+1} - V_{i+1} \cdot \frac{Y'_i - Y'_{i+1}}{V_i - V_{i+1}}$$

$$d = Y_{i+1} - Y'_{i+1} \cdot V_{i+1} + \frac{1}{2} \cdot V_{i+1}^2 \cdot \frac{Y'_i - Y'_{i+1}}{V_i - V_{i+1}} + \frac{a}{2} \cdot V_{i+1}^3 - \frac{3}{2} \cdot a \cdot V_i \cdot V_{i+1}^2$$

Afin qu'il n'y ait pas de rupture de pente dans le fond continu, les dérivées ont été définies de la manière suivante :

$$Y'_i = \frac{Y_{i-1} - Y_i}{V_{i-1} - V_i}$$

On notera que ce calcul prend en compte le point  $(V_{i-1}, Y_{i-1})$  pour le calcul des paramètres propres à l'intervalle  $[V_i, V_{i+1}]$ . Il n'est donc pas possible de l'appliquer sur le premier intervalle  $[V_1, V_2]$ . Sur cet intervalle, généralement très étroit, le fond continu est supposé linéaire.

#### 2.2.3.4 Remarques

La méthode proposée, si elle est très performante dans le domaine angulaire considéré, ne permet cependant pas de décrire correctement les remontées du fond continu (zones où le fond continu admet un maximum relatif) que l'on observe parfois et qui sont liées à des phénomènes de fluorescence du support en verre de l'échantillon. Afin de remédier à cet inconvénient, l'utilisateur a la possibilité de définir ou de supprimer, à l'aide de la souris et d'un "zoom", des points appartenant au fond continu. Cette opération ne présente pas de difficultés dans ces zones de remontée du fond continu où les pics sont généralement bien définis et assez fins.

Cette possibilité de modification, peut également être utilisée dans le domaine usuel (de 2 à 14 °2θ Cu Kα). La plus grande attention devra cependant être apportée lors de cette opération afin de conserver un caractère aussi reproductible que possible à la soustraction du fond continu.

### 2.2.4 Méthode des moindres carrés

#### 2.2.4.1 Principe

La méthode des moindres carrés consiste à minimiser la somme SC des carrés des écarts entre la courbe expérimentale (diffractogramme mesuré) et la courbe calculée (somme des différents pics élémentaires).

$$SC = \sum_{X=2\theta_{inf}}^{2\theta_{sup}} (C_{exp}(X) - C_{cal}(X))^2$$

où  $C_{exp}(X)$  représente l'intensité mesurée au point d'abscisse X, et  $C_{cal}(X)$  la valeur en ce même point de la courbe calculée (somme des fonctions paramétrées).

Cette méthode étant classique (PRESS *et al*, 1986), nous ne traiterons que succinctement l'ajustement d'une courbe théorique à trois paramètres (par exemple position, intensité et largeur à mi-hauteur qui sont les paramètres caractéristiques des gaussiennes ou des lorentziennes) pour l'illustrer.

Pour simplifier l'écriture les paramètres à ajuster seront notés V, D et W (voir définition 2.2.1).

La minimisation de SC est effectuée comme suit :

On donne tout d'abord aux paramètres ajustables des valeurs initiales  $D_0$ ,  $V_0$  et  $W_0$ .

On effectue ensuite un développement de Taylor limité aux termes du premier ordre et on obtient :

$$C_{cal}(X) = C_{cal_0}(X) + \left[ \frac{dC_{cal}(X)}{dD} \right]_0 \delta D + \left[ \frac{dC_{cal}(X)}{dV} \right]_0 \delta V + \left[ \frac{dC_{cal}(X)}{dW} \right]_0 \delta W$$

$C_{cal_0}(X)$  : Valeur de  $C_{cal}(X)$  pour  $D=D_0$ ,  $V=V_0$  et  $W=W_0$ .

$\delta D$ ,  $\delta V$  et  $\delta W$  : Corrections à apporter aux valeurs initiales.

On reporte ensuite dans SC et on obtient une expression quadratique par rapport à  $\delta D$ ,  $\delta V$  et  $\delta W$ .

L'optimum est obtenu pour :

$$\frac{dSC}{d\delta D} = \frac{dSC}{d\delta V} = \frac{dSC}{d\delta W} = 0$$

La dérivation de SC permet ensuite d'abaisser le degré d'une unité. Les corrections  $\delta D$ ,  $\delta V$  et  $\delta W$  peuvent alors être obtenues comme solutions d'un système linéaire de trois équations à trois inconnues (système de Cramer).

Pour le traitement informatique, il est préférable de présenter le système sous forme matricielle plutôt que d'utiliser les formules de Cramer.

Le système se présente alors sous la forme suivante :

$$A \cdot \delta = B$$

où :

$$A = \begin{bmatrix} \sum_{X=2\theta inf}^{2\theta sup} \left[ \frac{dCcal(X)}{dD} \right]_0 \left[ \frac{dCcal(X)}{dD} \right]_0 & \sum_{X=2\theta inf}^{2\theta sup} \left[ \frac{dCcal(X)}{dV} \right]_0 \left[ \frac{dCcal(X)}{dD} \right]_0 & \sum_{X=2\theta inf}^{2\theta sup} \left[ \frac{dCcal(X)}{dW} \right]_0 \left[ \frac{dCcal(X)}{dD} \right]_0 \\ \sum_{X=2\theta inf}^{2\theta sup} \left[ \frac{dCcal(X)}{dD} \right]_0 \left[ \frac{dCcal(X)}{dV} \right]_0 & \sum_{X=2\theta inf}^{2\theta sup} \left[ \frac{dCcal(X)}{dV} \right]_0 \left[ \frac{dCcal(X)}{dV} \right]_0 & \sum_{X=2\theta inf}^{2\theta sup} \left[ \frac{dCcal(X)}{dW} \right]_0 \left[ \frac{dCcal(X)}{dV} \right]_0 \\ \sum_{X=2\theta inf}^{2\theta sup} \left[ \frac{dCcal(X)}{dD} \right]_0 \left[ \frac{dCcal(X)}{dW} \right]_0 & \sum_{X=2\theta inf}^{2\theta sup} \left[ \frac{dCcal(X)}{dV} \right]_0 \left[ \frac{dCcal(X)}{dW} \right]_0 & \sum_{X=2\theta inf}^{2\theta sup} \left[ \frac{dCcal(X)}{dW} \right]_0 \left[ \frac{dCcal(X)}{dW} \right]_0 \end{bmatrix}$$

$$\delta = \begin{bmatrix} \delta D \\ \delta V \\ \delta W \end{bmatrix}$$

et

$$B = \begin{bmatrix} \sum_{X=2\theta inf}^{2\theta sup} (Cexp(X) - Ccal_0(X)) \cdot \left[ \frac{dCcal(X)}{dD} \right]_0 \\ \sum_{X=2\theta inf}^{2\theta sup} (Cexp(X) - Ccal_0(X)) \cdot \left[ \frac{dCcal(X)}{dV} \right]_0 \\ \sum_{X=2\theta inf}^{2\theta sup} (Cexp(X) - Ccal_0(X)) \cdot \left[ \frac{dCcal(X)}{dW} \right]_0 \end{bmatrix}$$

On notera que la matrice A est symétrique, ce qui va conduire à une réduction des temps de calcul lors de son remplissage.

Le processus est alors itéré jusqu'à obtenir la convergence. Les critères de convergence utilisés sont décrits dans le paragraphe 2.2.7.

Dans le cas d'une courbe théorique constituée par la somme de K courbes élémentaires, le calcul s'effectue selon le même principe, seule la taille du système change avec 3.K paramètres à ajuster.

#### 2.2.4.2 Expressions des dérivées partielles

Comme on l'a vu dans le paragraphe précédent, le calcul des dérivées partielles des courbes élémentaires, Gauss ou Lorentz, est nécessaire au calcul.

L'expression de ces fonctions est la suivante :

Gauss :

$$\frac{dGauss(X)}{dV} = \frac{2.D.(X-V)}{W.W} \cdot \text{Exp} - \frac{(X-V)^2}{W^2}$$

$$\frac{dGauss(X)}{dD} = \text{Exp} - \frac{(X-V)^2}{W^2}$$

$$\frac{dGauss(X)}{dW} = \frac{2 \cdot D \cdot (X-V) \cdot (X-V)}{W \cdot W \cdot W} \cdot \text{Exp} - \frac{(X-V)^2}{W^2}$$

Lorentz :

$$\frac{dLorentz(X)}{dV} = \frac{2 \cdot W \cdot W \cdot D \cdot (X-V)}{(W \cdot W + (X-V) \cdot (X-V))^2}$$

$$\frac{dLorentz(X)}{dD} = \frac{W \cdot W}{W \cdot W + (X-V) \cdot (X-V)}$$

$$\frac{dLorentz(X)}{dW} = \frac{2 \cdot W \cdot D \cdot (X-V) \cdot (X-V)}{(W \cdot W + (X-V) \cdot (X-V))^2}$$

### 2.2.4.3 Prise en compte de la présence de Kα1 et de Kα2

Le diffractomètre utilisé n'étant pas muni d'un monochromateur il a été nécessaire d'intégrer la contribution de la raie Kα2 dans le calcul de la courbe calculée et dans celui des dérivées partielles. Les expressions analytiques de ces dérivées partielles, calculées dans le cas précis de la diffraction-X, sont développées dans ce mémoire.

L'intensité de la radiation Kα2 a été classiquement prise égale à la moitié de l'intensité de Kα1 (LIEBHAFSKY *et al*, 1960), alors que les largeurs à mi-hauteur des contributions des deux radiations ont été considérées identiques.

V<sub>2</sub> est la position du pic pour la radiation Kα2.

Nous avons donc les relations :

$$2 d \sin(V) = Lbda1$$

$$2 d \sin(V_2) = Lbda2$$

Où Lbda1 et Lbda2 sont respectivement les longueurs d'onde des radiations Kα1 et Kα2 de l'élément considéré.

Nous pouvons en déduire :

$$\sin(V_2) = \sin(V) \cdot Lbda2 / Lbda1$$

Donc

$$V_2 = \text{ArcSin}(\sin(V) \cdot Lbda2 / Lbda1)$$

N.B. : les paramètres V, D et W utilisés sont ceux de Kα1.

La contribution de Kα2 est notée Gauss2 lorsqu'elle est de forme gaussienne et Lorentz2 lorsqu'il s'agit d'une courbe de Cauchy (Lorentz).

Nous avons donc obtenu les équations suivantes pour la contribution de la radiation Kα2 :

Si la contribution de Kα1 est de forme gaussienne :

Gauss2 :

$$Gauss2(X) = D/2 \cdot \text{Exp} - ((X-V_2)/W)^2$$

$$\frac{dGauss2(X)}{dV} = \frac{D \cdot (X-V_2) \cdot \text{Cos}(V) \cdot Lbda2}{W \cdot W \cdot Lbda1 \cdot (1 - (Lbda2/Lbda1 \cdot \sin(V))^2)^{1/2}} \cdot \text{Exp} - \frac{(X-V_2)^2}{W^2}$$

$$\frac{dGauss2(X)}{dD} = \frac{1}{2} \cdot \text{Exp} - \frac{(X-V_2)^2}{W^2}$$

$$\frac{dGauss2(X)}{dW} = \frac{D \cdot (X-V_2) \cdot (X-V_2)}{W \cdot W \cdot W} \cdot \text{Exp} - \frac{(X-V_2)^2}{W^2}$$

Lorentz2 :

Dans ce cas le rapport entre le paramètre W et la largeur à mi-hauteur des contributions respectives de Kα1 et Kα2 n'étant pas le même, il a été nécessaire de définir un paramètre W<sub>2</sub> :

$$W_2 = W \cdot (\ln(2))^{1/2}$$

On obtient alors :

$$\text{Lorentz2}(X) = D/2 / (1 + ((X-V_2)/W_2)^2)$$

$$\frac{d\text{Lorentz2}(X)}{dV} = \frac{W_2 \cdot W_2 \cdot D \cdot (X-V_2) \cdot \cos(V) \cdot \text{Lbda2}}{\text{Lbda1} \cdot (W_2 \cdot W_2 + (X-V_2) \cdot (X-V_2))^2 \cdot (1 - (\text{Lbda2}/\text{Lbda1} \cdot \sin(V))^2)^{1/2}}$$

$$\frac{d\text{Lorentz2}(X)}{dD} = \frac{W_2 \cdot W_2}{2 \cdot (W_2 \cdot W_2 + (X-V_2) \cdot (X-V_2))}$$

$$\frac{d\text{Lorentz2}(X)}{dW} = \frac{D \cdot W \cdot \ln(2) \cdot (X-V_2) \cdot (X-V_2)}{(W_2 \cdot W_2 + (X-V_2) \cdot (X-V_2))^2}$$

Si la contribution de  $K\alpha_1$  est de forme lorentzienne :

Gauss2 :

Dans ce cas le rapport entre le paramètre W et la largeur à mi-hauteur des contributions respectives de  $K\alpha_1$  et  $K\alpha_2$  n'étant pas le même, il a été nécessaire de définir un paramètre  $W_2$  :

$$W_2 = W / (\ln(2))^{1/2}$$

On obtient alors :

$$\text{Gauss2}(X) = D/2 \cdot \exp(-((X-V_2)/W_2)^2)$$

$$\frac{d\text{Gauss2}(X)}{dV} = \frac{D \cdot (X-V_2) \cdot \cos(V) \cdot \text{Lbda2}}{W_2 \cdot W_2 \cdot \text{Lbda1} \cdot (1 - (\text{Lbda2}/\text{Lbda1} \cdot \sin(V))^2)^{1/2}} \cdot \exp\left(-\frac{(X-V_2)^2}{W_2^2}\right)$$

$$\frac{d\text{Gauss2}(X)}{dD} = \frac{1}{2} \cdot \exp\left(-\frac{(X-V_2)^2}{W_2^2}\right)$$

$$\frac{d\text{Gauss2}(X)}{dW} = \frac{D \cdot (X-V_2) \cdot (X-V_2)}{W_2 \cdot W_2 \cdot W} \cdot \exp\left(-\frac{(X-V_2)^2}{W_2^2}\right)$$

Lorentz2 :

$$\text{Lorentz2}(X) = D/2 / (1 + ((X-V_2)/W)^2)$$

$$\frac{d\text{Lorentz2}(X)}{dV} = \frac{W \cdot W \cdot D \cdot (X-V_2) \cdot \cos(V) \cdot \text{Lbda2}}{\text{Lbda1} \cdot (W \cdot W + (X-V_2) \cdot (X-V_2))^2 \cdot (1 - (\text{Lbda2}/\text{Lbda1} \cdot \sin(V))^2)^{1/2}}$$

$$\frac{d\text{Lorentz2}(X)}{dD} = \frac{W \cdot W}{2 \cdot (W \cdot W + (X-V_2) \cdot (X-V_2))}$$

$$\frac{d\text{Lorentz2}(X)}{dW} = \frac{D \cdot W \cdot (X-V_2) \cdot (X-V_2)}{(W \cdot W + (X-V_2) \cdot (X-V_2))^2}$$

### 2.2.5 Méthode du simplexe non linéaire

La méthode des moindres carrés est une méthode de calcul rapide, ne requérant pas une définition précise des valeurs initiales. Elle présente cependant l'inconvénient de nécessiter le calcul des dérivées partielles de la fonction à ajuster. Cet inconvénient devient gênant lorsque les positions de plusieurs pics sont très voisines et que ces pics sont donc très mal individualisés. Dans ce cas, le calcul diverge généralement, vraisemblablement à cause de problèmes de discrimination des diverses contributions lors de l'acquisition du diffractogramme.

J'ai donc été amené, pour ces cas difficiles, à utiliser une deuxième méthode de calcul, ne nécessitant pas le calcul de ces dérivées, la méthode de minimisation du simplexe non linéaire (NELDER et MEAD, 1965).

Cette méthode, également classique, ne sera décrite que sommairement. Elle consiste à minimiser une fonction, en l'occurrence nous avons défini la fonction à minimiser sous la forme suivante :

$$F = \sum_{X=2\theta_{inf}}^{2\theta_{sup}} \text{Abs}(C_{exp}(X) - C_{cal}(X))$$

Pour une fonction à K paramètres, cette méthode construit un polyèdre à (K+1) sommets, appelé simplexe, dans un espace à K dimensions. A chacun de ces sommets est associée la

valeur de la fonction. L'algorithme génère ensuite son propre chemin dans cette "topographie" à K dimensions afin d'atteindre un "fond de cuvette" qui va être un minimum, au moins relatif. Cette méthode requiert donc la définition initiale de (K+1) points initiaux, où K est égal au nombre de paramètres à ajuster, soit trois fois le nombre de pics élémentaires. Ces points sont générés automatiquement à partir des valeurs initiales introduites (comme pour la méthode des moindres carrés) pour chaque paramètre.

Cette génération s'opère par une incrémentation initiale sur chacun des paramètres définie comme suit :

- Position : + 0.01 °2θ Cu Kα
- Intensité : + 10
- Largeur : + 0.01 °2θ Cu Kα

Ces valeurs ont été définies empiriquement en suivant trois critères principaux :

- Limiter les phénomènes de divergence dans les premières itérations, dûs à des incréments initiaux trop forts.
- Permettre à la méthode de "sortir" d'une "cuvette" de minimum relatif, en donnant des incréments initiaux assez élevés.
- Diminuer le nombre d'itérations, en augmentant les incréments initiaux afin de "délimiter" au plus vite les "cuvettes" les plus "profondes".

La méthode effectue ensuite une série d'itérations, la plupart du temps en remplaçant le sommet FMax où la valeur de F est la plus forte ("point haut") par son symétrique FSym par rapport à la facette opposée du simplexe. Ces ajustements sont appelés réflexion et sont conçus pour conserver le volume du simplexe (Figure 2.7.a).

Quand elle peut, la méthode augmente la taille du simplexe, dans une direction ou dans une autre, afin de pouvoir effectuer des ajustements plus importants (Figure 2.7.b).

Enfin, quand elle atteint un "fond de vallée", la méthode contracte le simplexe transversalement, et tente de "descendre" la vallée (Figures 2.7.c et d).

Les critères d'interruption du calcul sont définis dans le paragraphe 2.2.7.

Remarque : Les caractéristiques des pics élémentaires obtenues par cette méthode sont légèrement dépendantes des valeurs initiales introduites (HOWARD et SNYDER, 1983). Pour minimiser cet effet, il est donc conseillé d'une part de relancer le calcul itératif avec les valeurs issues du premier calcul afin de vérifier leur stabilité, et d'autre part d'introduire des valeurs voisines des valeurs finales "attendues". Cette initialisation est relativement aisée dans les séries étudiées où les caractéristiques des pics élémentaires ne varient que peu d'un

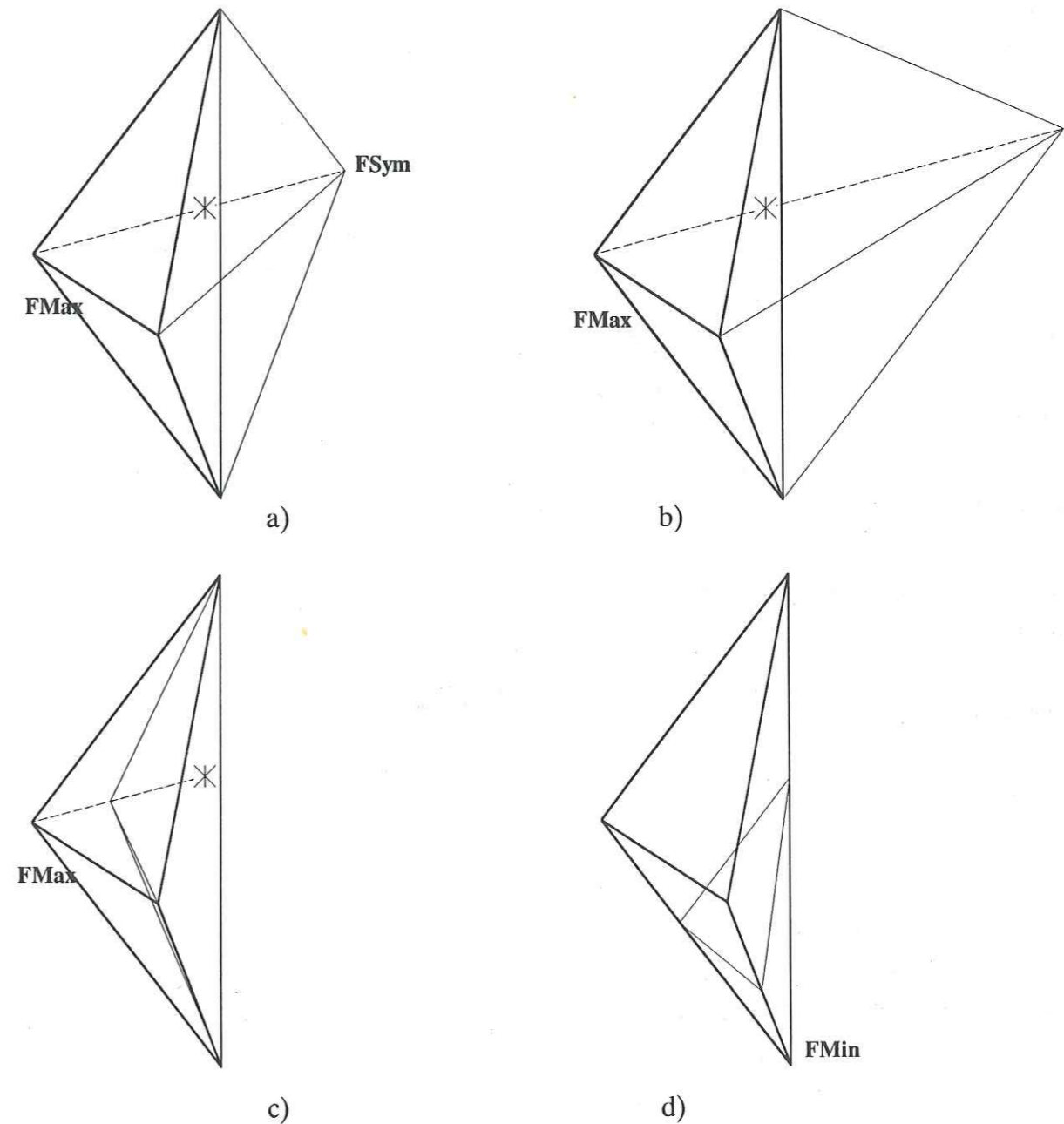


Figure 2.7 : Illustration des différentes possibilités de cheminement de la méthode du simplexe non linéaire dans une topographie à trois dimensions (d'après PRESS *et al*, 1986).

- a) : Réflexion (voir texte).
- b) : Expansion du simplexe.
- c) et d) : Contraction du simplexe.

échantillon à l'autre, de plus un "ajustement manuel" initial permet de bien contraindre ces valeurs initiales.

### 2.2.6 Calcul du CHI2

#### 2.2.6.1 Principe

Le test du CHI2 est un test statistique destiné à estimer la validité de l'ajustement d'une courbe calculée sur les données expérimentales discrètes. Pour cela on considère un ensemble de K points expérimentaux d'abscisse X et d'ordonnée Cexp(X), représentant la portion de spectre considérée. Le but est de déterminer la validité des paramètres de la courbe théorique Ccal(X) (en l'occurrence Ccal(X) est la somme de tous les pics élémentaires gaussiens ou lorentziens) sensée représenter le phénomène étudié. Dans le cas qui nous concerne, les formes mathématique des pics élémentaires sont bien entendu choisies à l'avance, le test du CHI2 étant utilisé uniquement pour vérifier la validité des ajustements réalisés.

On remarquera que les meilleurs ajustements sont obtenus avec des courbes élémentaires gaussiennes.

On pose généralement :

$$CHI2 = \sum_{X=2\theta inf}^{2\theta sup} \frac{(Cexp(X) - Ccal(X))^2}{Ccal(X)}$$

Dans le cas qui nous intéresse, la loi théorique contenant P (3 fois le nombre de pics élémentaires) paramètres à ajuster, nous utiliserons donc la loi du CHI2 à K-P-1 degrés de liberté. Le test sera donc considéré comme satisfaisant si :

$$\frac{CHI2}{K-P-1} \approx 1$$

avec  $K \gg P$ , ce qui est notre cas ( $P \leq 18$ , et K de l'ordre de 500).

#### 2.2.6.2 Remarque

Ce test, bien que très classique, présente dans notre cas un problème non négligeable. En effet, il accorde un poids plus fort aux écarts existant entre Cexp et Ccal lorsque les valeurs de ces fonctions sont faibles. Les erreurs statistiques commises lors du comptage étant

grossièrement les mêmes sur tout le spectre (Int<sup>1/2</sup>, ou Int représente l'intensité mesurée, Liebhafsky *et al*, 1960), cette pondération n'est pas souhaitable dans notre cas.

Ce test n'a donc pas été retenu parmi les critères d'arrêt du calcul, si ce n'est pour définir les cas de divergence survenant lors du calcul itératif, et caractérisés par une augmentation brutale de la valeur du CHI2.

### 2.2.7 Critères d'interruption du calcul

Afin de ne pas prolonger inutilement le calcul itératif en recherchant une précision sur les paramètres des courbes élémentaires gaussiennes et/ou lorentziennes que nous ne pouvons pas atteindre à cause de l'appareillage de mesure, plusieurs critères d'interruption du calcul ont été définis.

#### 2.2.7.1 Précision maximum atteinte

Après chaque itération, aussi bien avec la méthode des moindres carrés qu'avec celle du simplexe non linéaire, les ajustements réalisés sont vérifiés. S'ils se situent tous, sans exception, en dessous des tolérances fixées le calcul est interrompu.

Ces tolérances sont :

- ± 0.0005 °2θ Cu Kα pour la position et la LMH
- ± 0.5 coups pour l'intensité.

Ces tolérances sont déjà très strictes, et la prolongation du calcul pour obtenir une précision supérieure serait totalement illusoire, la précision de la mesure étant bien inférieure à ces tolérances.

#### 2.2.7.2 Convergence obtenue

Avec la méthode du simplexe non linéaire, l'écart entre les valeurs minimum et maximum de la fonction aux sommets du simplexe est mesuré lors du calcul itératif. Si celui-ci est inférieur à 0.004 % le calcul est interrompu, les ajustements réalisés étant alors généralement inférieurs à la précision du diffractomètre.

#### 2.2.7.3 Divergence

La dernière interruption du calcul qui est prévue par le programme se produit non pas en cas de convergence, mais en cas de divergence lors du calcul itératif. Pour déterminer ces phénomènes, et afin d'éviter les dépassements de capacité de la machine (tels que les

divisions par 0 et les overflows), le CHI2 est calculé après chaque itération et comparé à sa valeur antérieure. Si l'écart entre les deux valeurs est trop important ( $CHI2(Après) \geq CHI2(Avant) \cdot 5$ ), le calcul est interrompu.

Le calcul est également interrompu lorsque, pour la méthode des moindres carrés, le système linéaire est un système singulier.

**2.3 RESUME**

On peut synthétiser le processus de traitement et de décomposition des diffractogrammes par le schéma suivant :

<u>OPERATION</u>		<u>RESULTAT</u>
Acquisition	==>	Spectre expérimental brut
Lissage	==>	Elimination des erreurs statistiques de comptage les plus importantes
Soustraction du fond continu	==>	Elimination de la contribution liée au facteur de "Lorentz-polarisation"
Ajustement des courbes élémentaires	==>	Détermination des caractéristiques de toutes les phases présentes dans le domaine considéré.

N.B. Lors de l'ajustement des courbes élémentaires, le nombre de ces courbes est fixé par l'utilisateur. Celui-ci devra donc être particulièrement prudent lors de cette détermination. La solution préconisée consiste, pour les spectres AD, à augmenter progressivement le nombre de pics élémentaires jusqu'à obtenir un bon ajustement de la courbe calculée tout en ayant un minimum de pics élémentaires.

Pour les spectres EG, le nombre de pics élémentaires dépend bien évidemment de leur nombre sur le diffractogramme AD correspondant, ainsi que de la nature supposée des phases associées. Il sera donc fixé en fonction de ces deux paramètres, de manière à obtenir des résultats cohérents à partir des deux diffractogrammes (AD et EG) d'un même échantillon.

Classiquement les meilleurs ajustements ont été obtenus en utilisant des courbes de forme gaussienne pour chacun des pics élémentaires, et ce aussi bien pour  $K\alpha 1$  que pour  $K\alpha 2$ . On notera cependant que HOWARD et PRESTON (1989) trouvent cette fonction totalement inadaptée pour l'étude des diffractogrammes classiques (?).

La quasi totalité des décompositions effectuées ont donné des valeurs finales de CHI2 variant entre 2 et 10 (l'idéal étant 1) avec un mode très marqué entre 3 et 5.

L'approximation de la forme des bandes expérimentales par des courbes symétriques gaussiennes, ou lorentziennes, s'est avérée très satisfaisante (cf 4.2.1).



SIMULATION DE DIFFRACTOGRAMMES  
DE RAYONS-X



### 3 SIMULATION DE DIFFRACTOGRAMMES DE RAYONS-X

#### 3.1 PRINCIPE

Ce chapitre est destiné à présenter, (très) succinctement, les fondements théoriques de la diffraction des rayons-X par des empilements interstratifiés. Il est très largement inspiré des travaux de REYNOLDS (1980, 1986 et 1989), GUINIER (1964) et EBERHART (1989). Le lecteur intéressé par des développements plus complets de cette théorie devra se reporter à ces ouvrages, ainsi qu'au livre de TCHOUBAR *et al* (1990).

Cette présentation est limitée aux réflexions 00*l*, qui sont les réflexions les plus utilisées pour la caractérisation des minéraux argileux en général, et des interstratifiés en particulier.

Nous avons vu (1.3) que, selon REYNOLDS (1980 et 1989), l'équation de l'intensité diffractée, par une espèce pure suivant une dimension unique (axe *c*\*), est la suivante :

$$I(\theta) = Lp(\theta) \cdot F(\theta)^2 \cdot \Phi(\theta)$$

où *I*( $\theta$ ) est l'intensité diffractée à l'angle  $\theta$ , *Lp*( $\theta$ ) le facteur de "Lorentz-polarisation" (considéré globalement), *F*( $\theta$ ) le facteur de structure de l'espèce considérée et  $\Phi$ ( $\theta$ ) la fonction d'interférence.

Ces différentes fonctions peuvent s'exprimer sous la forme suivante :

$$Lp(\theta) = \frac{(1 + \cos^2(2\theta)) \cdot \Psi}{\sin(2\theta)} \quad (\text{REYNOLDS, 1986})$$

$$F(\theta) = \sum_j n_j \cdot f_j \cdot \cos(4 \cdot \pi \cdot z_j \cdot \sin(\theta) / \lambda) \quad (\text{REYNOLDS, 1989})$$

$$\Phi(\theta) = \frac{1}{N} \left[ N + 2 \cdot \sum_{n=1}^{N-1} (N-n) \cdot \cos(4 \cdot \pi \cdot n \cdot D \cdot \sin(\theta) / \lambda) \right] \quad (\text{REYNOLDS, 1989})$$

où *f<sub>j</sub>* est le facteur de diffusion de l'atome de type *j*, situé à la cote *z<sub>j</sub>* de l'origine considérée pour la structure. *n<sub>j</sub>* est le nombre d'atomes de type *j* situé à cette cote *z<sub>j</sub>*. *N* est le nombre de feuilletts constituant le domaine cohérent, alors que *D* est égal à la distance basale *d*(001).  $\Psi$  est essentiellement fonction du degré d'orientation préférentielle de l'échantillon (voir REYNOLDS, 1986).

Le facteur  $L_p(\theta)$  regroupe les facteurs de polarisation  $((1 + \cos^2(2\theta))/2)$  et de Lorentz  $(1/\sin 2\theta)$ , ainsi qu'une variable  $(\Psi)$  variant en fonction de l'orientation préférentielle de l'échantillon (voir REYNOLDS, 1986).

Le facteur de structure  $F(\theta)$  du cristal dépend du contenu atomique de la maille (ou structure) considérée. Il représente la transformée de Fourier de celle-ci, et rend compte du déphasage entre les différents atomes de la maille ; il est généralement exprimé en fonction des facteurs de diffusion des divers atomes constitutifs de la structure. Le facteur de diffusion  $f_j$  d'un atome représente la transformée de Fourier de la distribution des électrons dans cet atome. Dans la direction incidente ( $2\theta = 0$ ), ce facteur de diffusion est égal au nombre d'électrons de l'atome, ou de l'ion, considéré. Il est également possible de tenir compte de l'agitation thermique des électrons dans l'expression de ces facteurs de diffusion. Celle-ci devient alors :

$$f_T = f_0 \cdot \exp(-B \cdot \sin^2 \theta / \lambda^2)$$

où B représente le facteur de Debye-Waller ( $8 \cdot \pi^2 \cdot \sigma^2$ , où  $\sigma$  est l'écart quadratique moyen de l'atome agité).

La fonction d'interférence,  $\Phi(\theta)$ , dépend, quant à elle, des dimensions ou de la forme du cristal. Elle rend compte du déphasage entre les mailles et est indépendante de la structure. Elle représente la transformée de Fourier du réseau cristallin. Son influence est d'autant plus sensible que le cristal est peu épais, ou composé de plusieurs types de mailles (cas des interstratifiés).

Toutes les expressions que nous avons données jusque là ne sont valables que dans le cas d'une espèce pure. En effet, pour les minéraux interstratifiés, les facteurs de structure des espèces en présence sont pas identiques ; leurs épaisseurs et leurs compositions chimiques respectives étant différentes. De plus, les distances entre deux feuillets consécutifs ne sont plus de simples multiples de  $d_{001}$ , les épaisseurs des diverses espèces étant généralement différentes. La répartition de ces différents types de feuillets, dans l'empilement, est fonction des proportions relatives des espèces en présence, ainsi que des probabilités de succession de feuillets, associées à la notion d'ordre dans l'empilement (cf 3.3).

Le calcul de l'intensité diffractée par un tel empilement interstratifié va donc nécessiter la détermination des divers empilements possibles, leurs proportions relatives, les distances inter-feuillets associées, ainsi que la nature des feuillets constitutifs de ces empilements. Comme on le voit, la description de tels empilements complique singulièrement le calcul. REYNOLDS (1980 et 1989) donne l'expression de cette intensité en supposant une symétrie des feuillets par rapport à un plan médian. On notera cependant que cette hypothèse induit

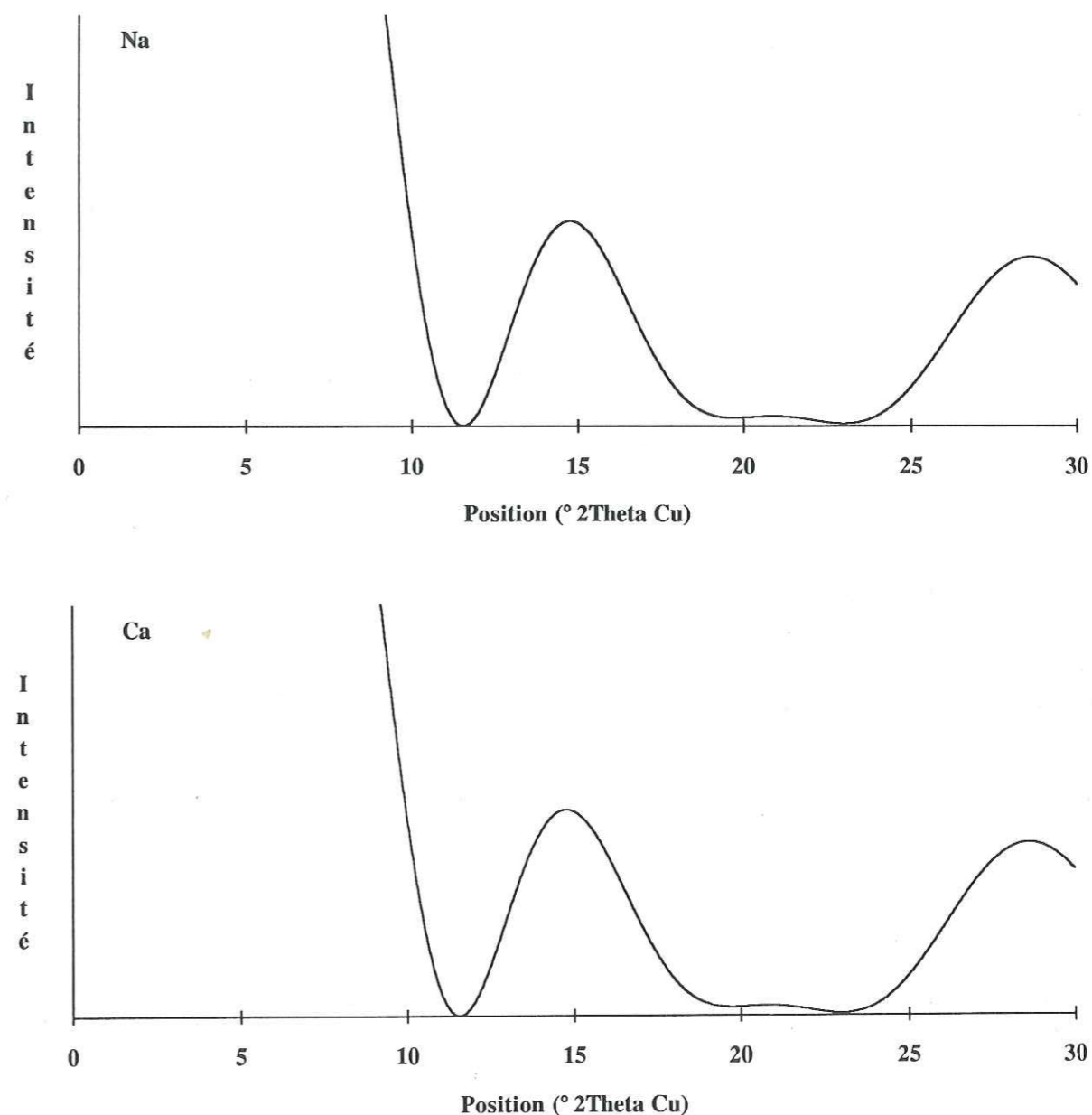


Figure 3.1 : Comparaison entre les spectres de smectite (2 couches d'eau interfoliaires) simulés à l'aide du programme CALC en considérant soit Na (en haut) soit Ca (en bas) comme cation interfoliaire.

Facteur de structure ( $F^2$ ) de smectite hydratée (2 couches d'eau interfoliaires), calculé en supposant un feuillet unique dans la distribution de tailles de domaine cohérent.

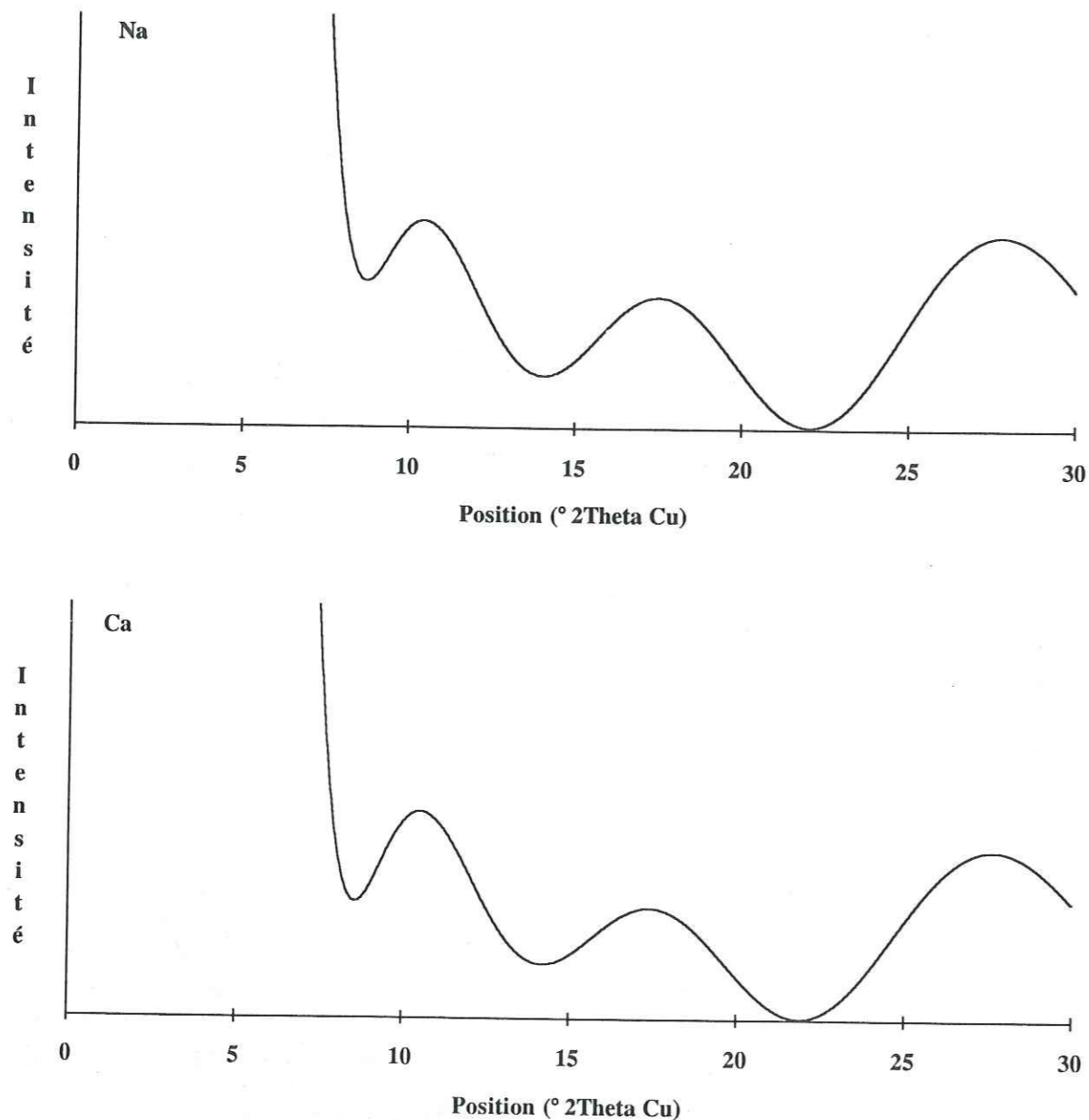


Figure 3.2 : Comparaison entre les spectres de smectite (1 couche d'eau interfoliaire) simulés à l'aide du programme CALC en considérant soit Na (en haut) soit Ca (en bas) comme cation interfoliaire.

Facteur de structure ( $F^2$ ) de smectite hydratée (1 couche d'eau interfoliaire), calculé en supposant un feuillet unique dans la distribution de tailles de domaine cohérent.

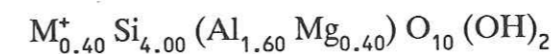
une inexactitude (en particulier pour les empilements peu épais), la terminaison du feuillet étant dans ce cas située au centre de la couche octaédrique, et non sur les oxygènes de base du tétraèdre comme il est normal (cf 3.2). Dans l'expression, (très) succincte, qu'il donne, REYNOLDS (1985) corrige cette inexactitude.

Le lecteur intéressé pourra trouver l'expression complète de l'intensité diffractée par les empilements interstratifiés dans TCHOUBAR *et al* (1990).

### 3.2 DESCRIPTION DES FEUILLETS ELEMENTAIRES

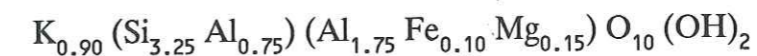
Les compositions des feuillets élémentaires utilisées pour les simulations ont été établies à partir des travaux de D. CHAMPION (1989) sur des sédiments provenant du Bassin de Paris que j'ai également utilisés. Il a analysé en fluorescence de rayons-X, sous microscope électronique en transmission, des particules interstratifiées. Les moyennes des compositions de ces particules s'alignent sur un axe montmorillonite-illite. Il a donc été possible de déterminer les formules structurales les plus vraisemblables pour chacun des deux pôles. Ces formules sont les suivantes :

- Montmorillonite :



où  $M^+$  est le cation interfoliaire exprimé en équivalent de cation monovalent. On pourra noter que le cation interfoliaire utilisé pour les simulations des smectites est le sodium, alors que le cation habituellement utilisé est le calcium. Les figures 3.1 et 3.2 montrent que les facteurs de structure ( $F^2$ ) des feuillets smectitiques, avec une ou deux couches d'eau interfoliaires, sont très semblables (voire identiques dans le cas de deux couches d'eau interfoliaires) quel que soit le cation interfoliaire considéré (Na ou Ca). La nature inhabituelle du cation interfoliaire utilisé ne présente donc qu'une influence négligeable sur les simulations obtenues.

- Illite :



Les données nécessaires au calcul, (cotes et facteurs de diffusion des atomes), m'ont été communiquées par Gérard BESSON. On notera que la cote 0 est prise sur les oxygènes de base des tétraèdres, de manière à ce qu'il n'y ait pas d'ambiguïté sur la terminaison de l'empilement.

On remarquera également que si pour les smectites, les cations interfoliaires sont répartis également entre la "base" et le "sommet" du feuillet, le potassium interfoliaire de l'illite est concentré au "sommet" du feuillet. Ceci est destiné à empêcher la présence dans le même espace interfoliaire de ce cation et de couche(s) d'eau ou d'éthylène glycol qui ont également été placées au "sommet" des feuillets (la "base" d'un feuillet est la face de celui-ci située à la cote 0, alors que le sommet est la face opposée).

De plus, les diffractogrammes expérimentaux n'ayant été réalisés ni sur des échantillons saturés au strontium ni en atmosphère contrôlée, nous ne pouvons connaître avec précision le degré d'hydratation de ces échantillons. Pour la cohérence du travail, et parce que ces conditions d'études sont les plus fréquentes en routine, il nous a donc semblé indispensable de considérer les smectites hydratées avec une ou deux "couches" d'eau dans les interstratifiés.

Gérard BESSON m'a prêté un programme permettant de réaliser ces simulations de spectres interstratifiés à trois composants Illite + Smectite\_1H<sub>2</sub>O + Smectite\_2H<sub>2</sub>O. Sur les figures 3.3 à 3.10, on peut comparer les spectres calculés à partir des mêmes données initiales par le programme NEWMOD (REYNOLDS, 1985) et par le programme CALC de G. BESSON (respectivement en haut et en bas sur les figures).

Ces données sont les suivantes :

- Les structures et les compositions des différents feuillets utilisés pour le programme CALC sont données dans les paragraphes 3.2.1 et 3.2.2.
- Les structures des feuillets utilisées par le programme NEWMOD ont été laissées inchangées. Les compositions ont été modifiées pour être identiques à celles introduites dans le programme CALC.
- La correction d'intensité aux petits angles a été désactivée dans le programme NEWMOD, afin d'obtenir des spectres comparables par les deux programmes. La valeur de  $\sigma^*$  (voir REYNOLDS, 1986) a été fixée à 6.0, comme indiqué pour les lames préparées après filtration sur un filtre millipore.
- Afin de pouvoir comparer les facteurs de structure obtenus avec ceux donnés dans la littérature (DRITS et SAKHAROV, 1976), les intensités obtenues par le programme CALC ont été corrigées par un facteur  $4\pi s^2$  (voir 3.1) pour les calculs effectués avec un feuillet unique.
- On notera de plus que le facteur de polarisation (lié à l'appareillage, et non à l'échantillon, TCHOUBAR *et al*, 1990) n'est pas pris en compte par ce programme, son influence pouvant être soustraite directement du spectre mesuré. En conséquence, la décroissance initiale du fond continu déterminée par les deux programmes pourra être différente.

- Figure 3.3 : spectre d'illite 100 %. Distribution uniforme de la taille de domaine cohérent entre 6 et 9 feuillets.
- Figure 3.4 : spectre d'interstratifié illite/smectite (2 couches d'eau interfoliaires) contenant 75 % Ill, empilement régulier, R = 1. Distribution uniforme de la taille de domaine cohérent entre 6 et 9 feuillets.
- Figure 3.5 : spectre d'interstratifié illite/smectite (2 couches d'eau interfoliaires) contenant 75 % Sm, empilement aléatoire, R = 0. Distribution uniforme de la taille de domaine cohérent entre 6 et 9 feuillets.
- Figure 3.6 : spectre d'interstratifié illite/smectite (2 couches d'éthylène glycol interfoliaires) contenant 25 % Sm, empilement régulier, R = 1. Distribution uniforme de la taille de domaine cohérent entre 6 et 9 feuillets.
- Figure 3.7 : facteur de structure ( $F^2$ , cf 1.3) d'illite.
- Figure 3.8 : facteur de structure ( $F^2$ , cf 1.3) d'une smectite hydratée (2 couches d'eau interfoliaires).
- Figure 3.9 : facteur de structure ( $F^2$ , cf 1.3) d'une smectite hydratée (1 couche d'eau interfoliaire).
- Figure 3.10 : facteur de structure ( $F^2$ , cf 1.3) d'une smectite saturée à l'éthylène glycol (2 couches d'éthylène glycol interfoliaires).

Sur les quatre premières figures on peut remarquer que les diffractogrammes calculés par l'un ou l'autre des deux programmes sont très similaires, que ce soit pour les interstratifiés (empilement régulier ou aléatoire) ou pour l'illite.

En revanche si l'on s'intéresse aux facteurs de structure calculés pour les différents types de feuillets (figures 3.7 à 3.10) on s'aperçoit qu'il existe des différences notables entre les deux programmes. On remarquera que les facteurs de structure obtenus à l'aide du programme CALC sont conformes à ceux déterminés par DRITS et SAKHAROV (1976). On peut également noter que les facteurs de structure calculés par le programme NEWMOD sont pratiquement semblables quel que soit le type de feuillet considéré (illite, smectite\_1H<sub>2</sub>O, smectite\_2H<sub>2</sub>O, ou smectite\_2EG) ce qui est pour le moins surprenant.

Pour que le travail réalisé soit cohérent, toutes les simulations ont donc été faites avec le programme CALC, qui nous permettait de modifier de façon simple les probabilités de succession de feuillets, et surtout qui autorisait le calcul d'interstratifiés à trois composants.

Les cotes (z) et le nombre des atomes présents dans les différents types de feuillets sont indiqués dans les tableaux ci-dessous.

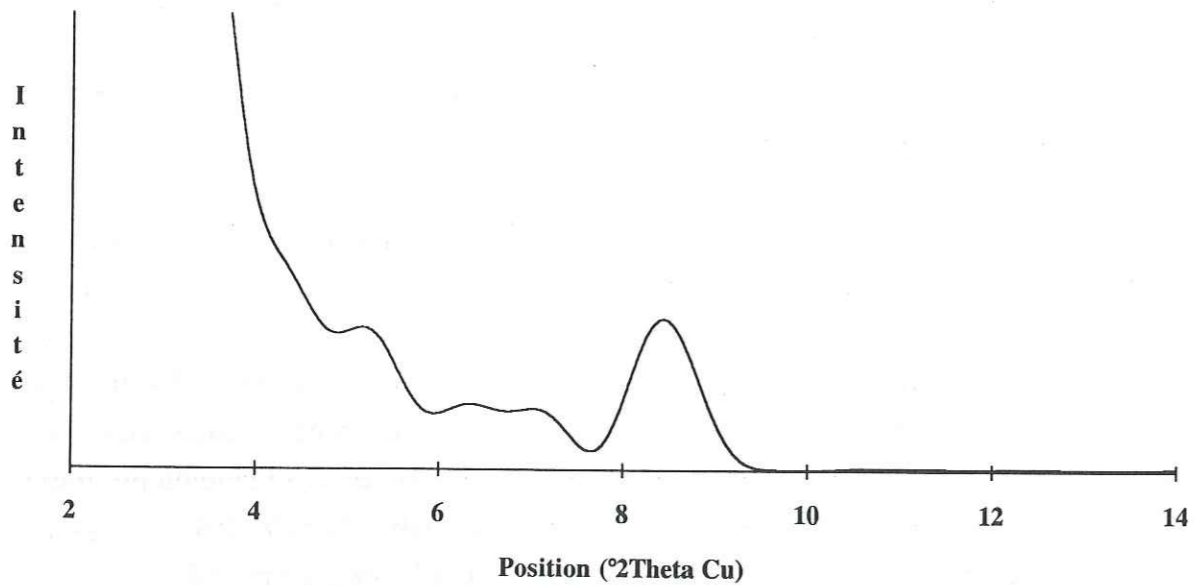
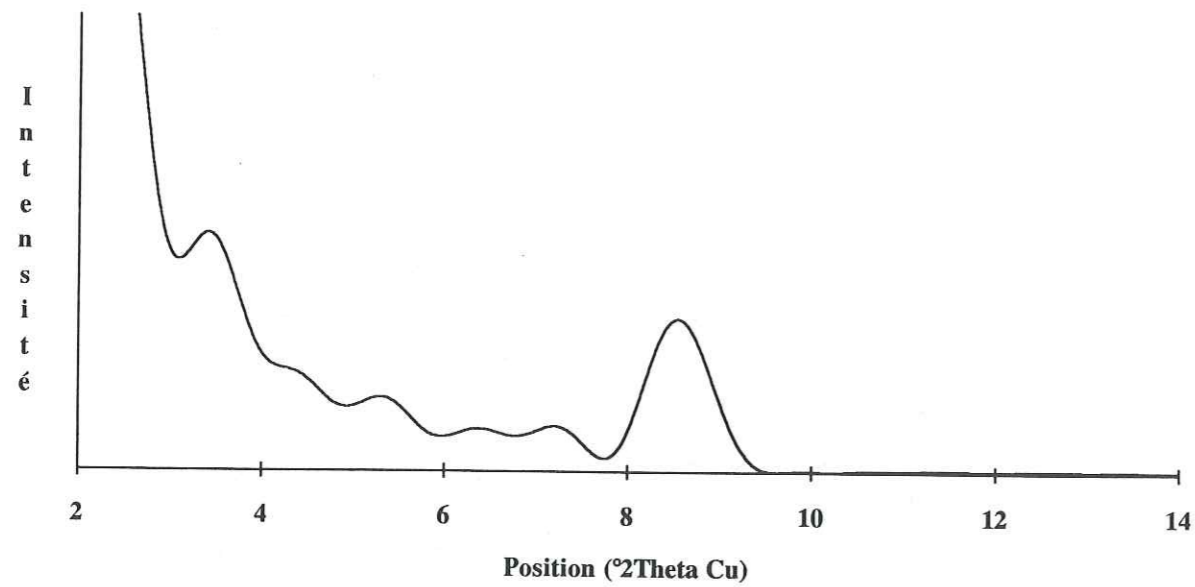


Figure 3.3 : Comparaison entre les spectres simulés à l'aide du programme NEWMOD (en haut) et du programme CALC (en bas).

Spectre d'illite 100 %, avec une distribution uniforme de la taille de domaine cohérent entre 6 et 9 feuilletts.

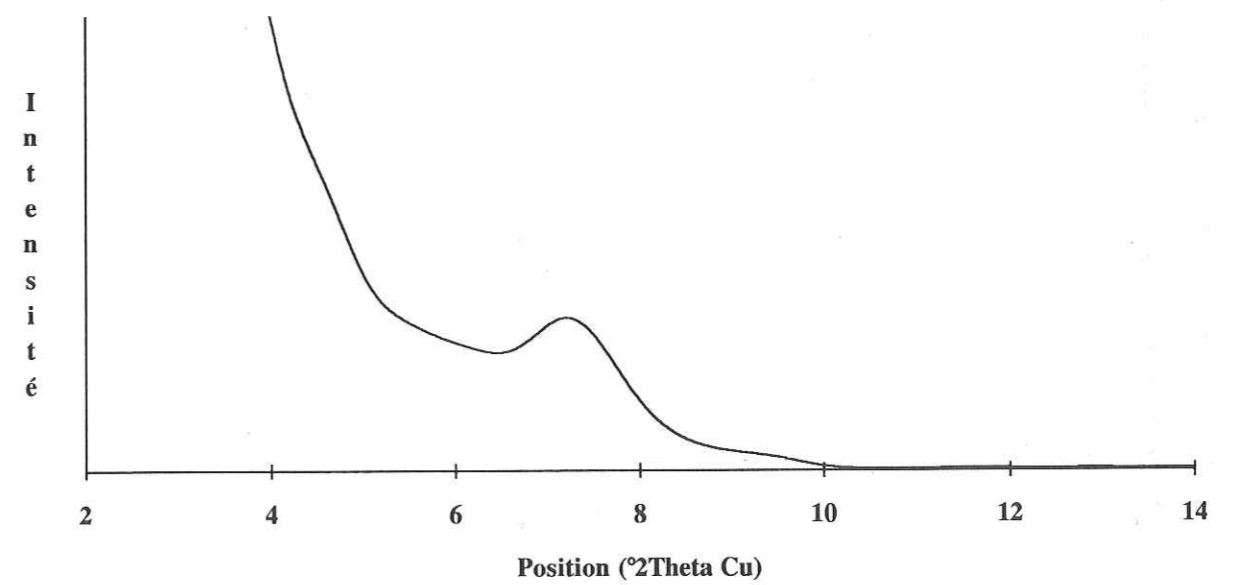
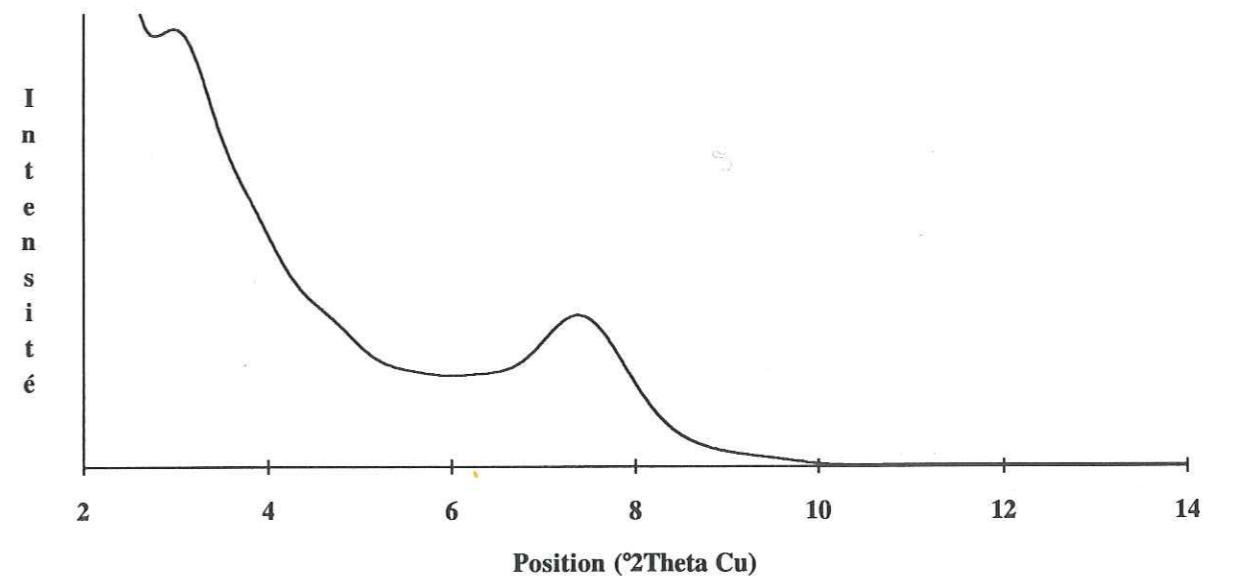


Figure 3.4 : Comparaison entre les spectres simulés à l'aide du programme NEWMOD (en haut) et du programme CALC (en bas).

Spectre d'interstratifié illite/smectite (2 couches d'eau interfoliaires), 75 % d'illite, empilement régulier ( $R = 1$ ), avec une distribution uniforme de la taille de domaine cohérent entre 6 et 9 feuilletts.

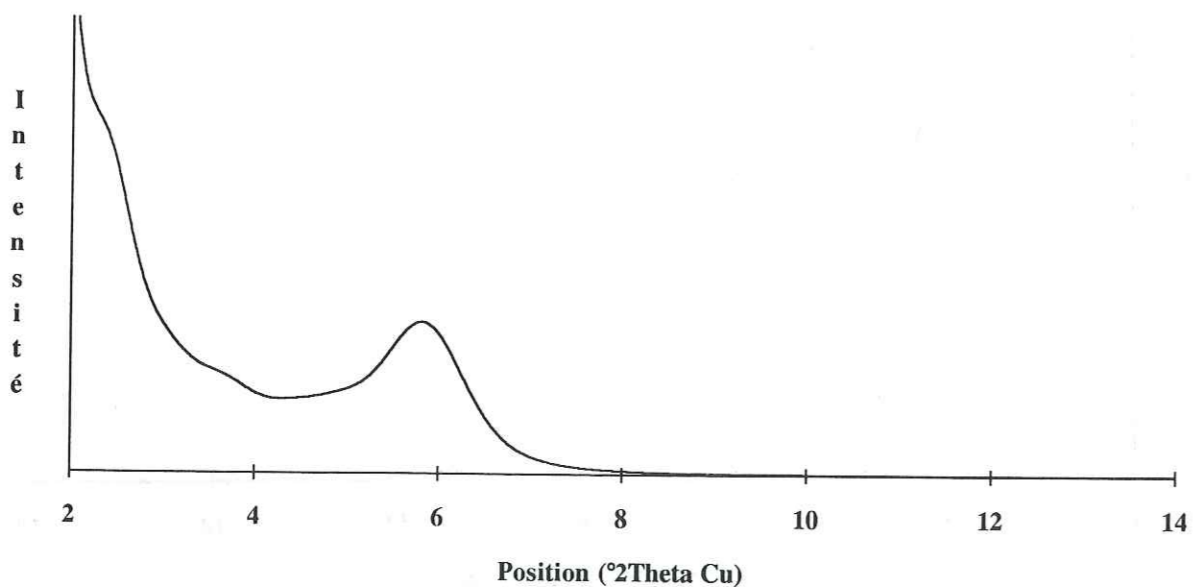
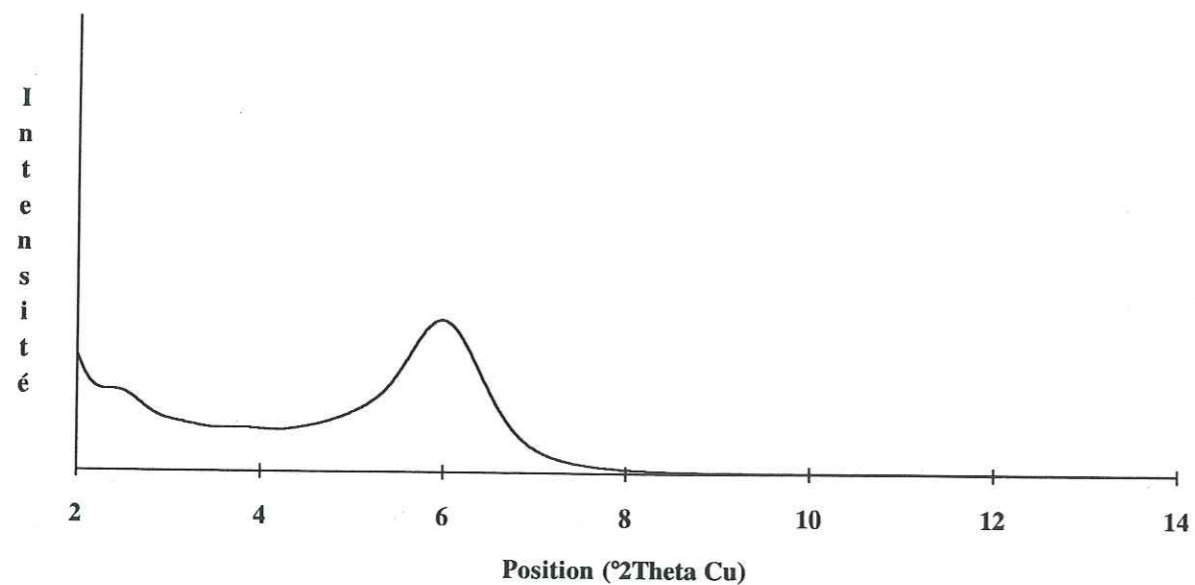


Figure 3.5 : Comparaison entre les spectres simulés à l'aide du programme NEWMOD (en haut) et du programme CALC (en bas).

Spectre d'interstratifié illite/smectite (2 couches d'eau interfoliaires), 25 % d'illite, empilement aléatoire ( $R = 0$ ), avec une distribution uniforme de la taille de domaine cohérent entre 6 et 9 feuillet.

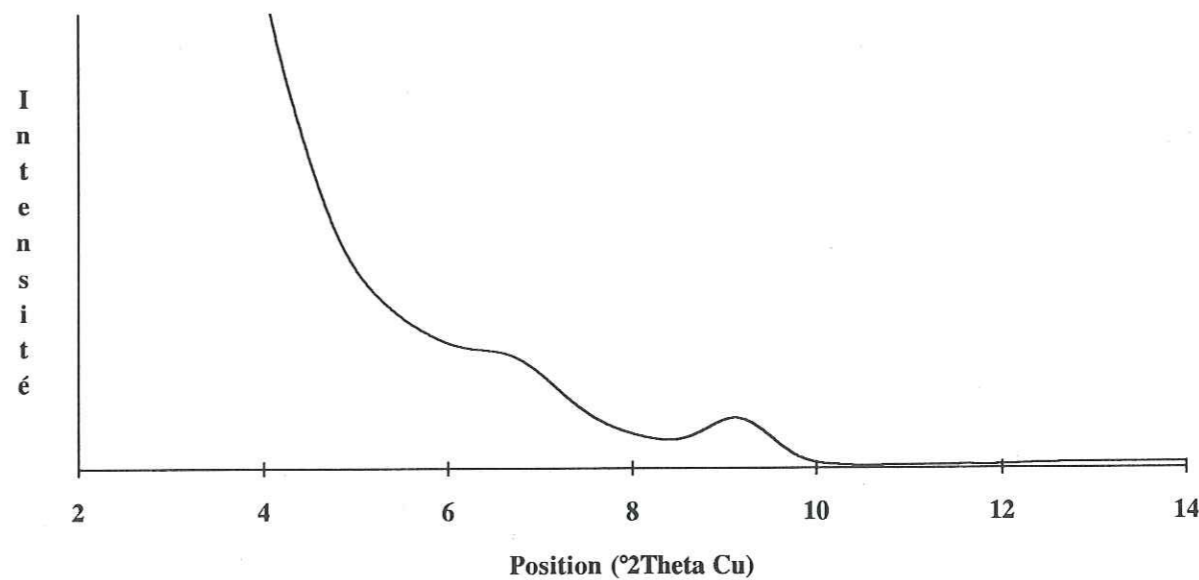
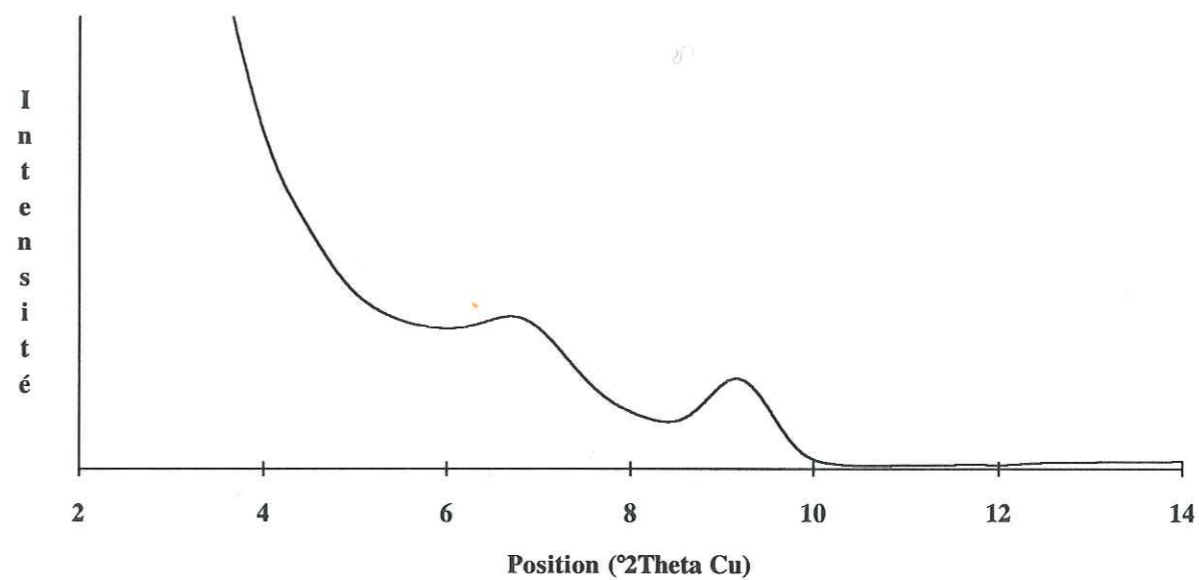


Figure 3.6 : Comparaison entre les spectres simulés à l'aide du programme NEWMOD (en haut) et du programme CALC (en bas).

Spectre d'interstratifié illite/smectite (2 couches d'éthylène glycol interfoliaires), 25 % de smectite, empilement régulier ( $R = 1$ ), avec une distribution uniforme de la taille de domaine cohérent entre 6 et 9 feuillet.

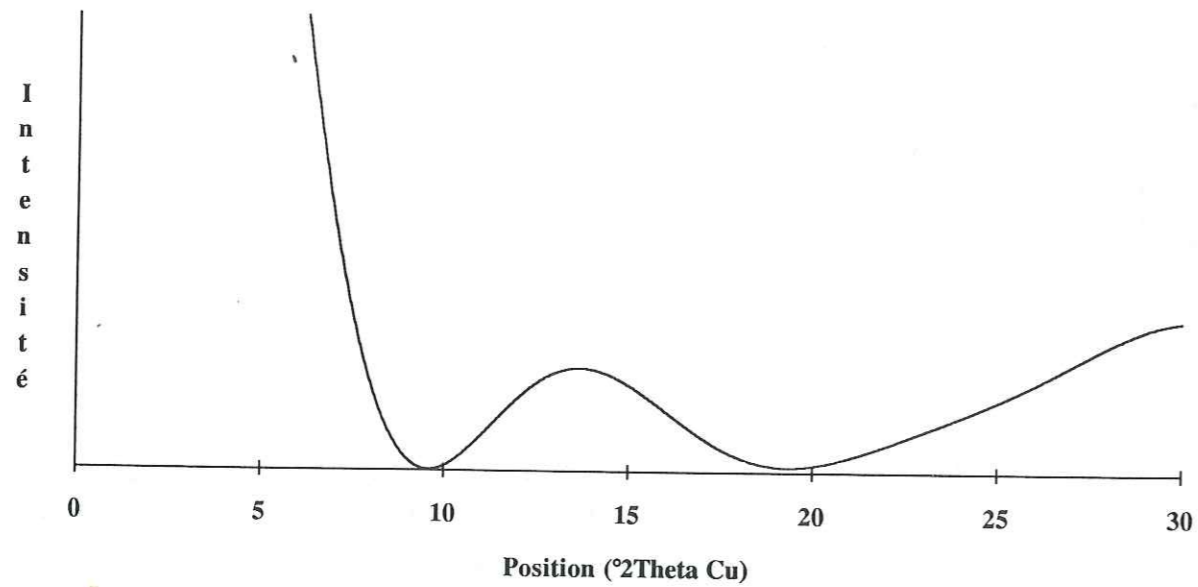
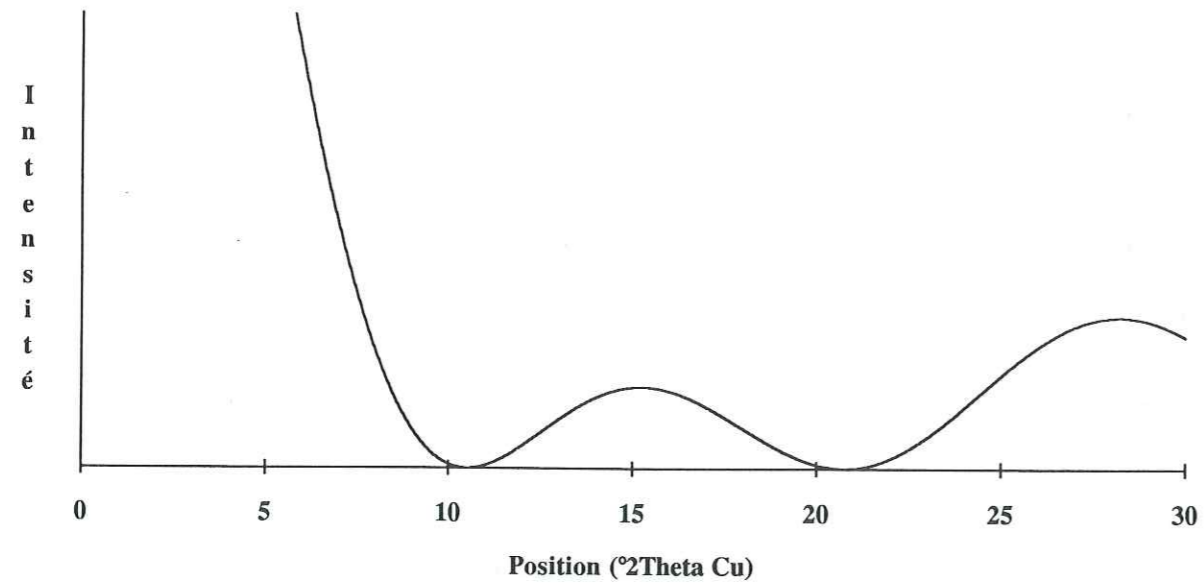


Figure 3.7 : Comparaison entre les spectres simulés à l'aide du programme NEWMOD (en haut) et du programme CALC (en bas).

Facteur de structure ( $F^2$ ) d'illite, calculé en supposant un feuillet unique dans la distribution de tailles de domaine cohérent.

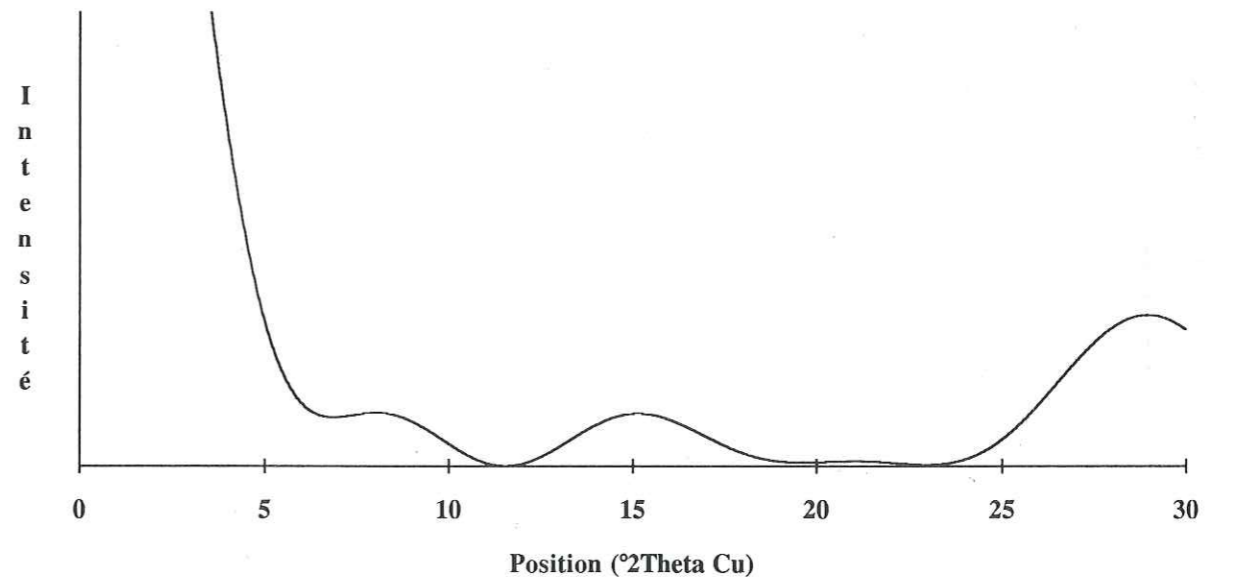
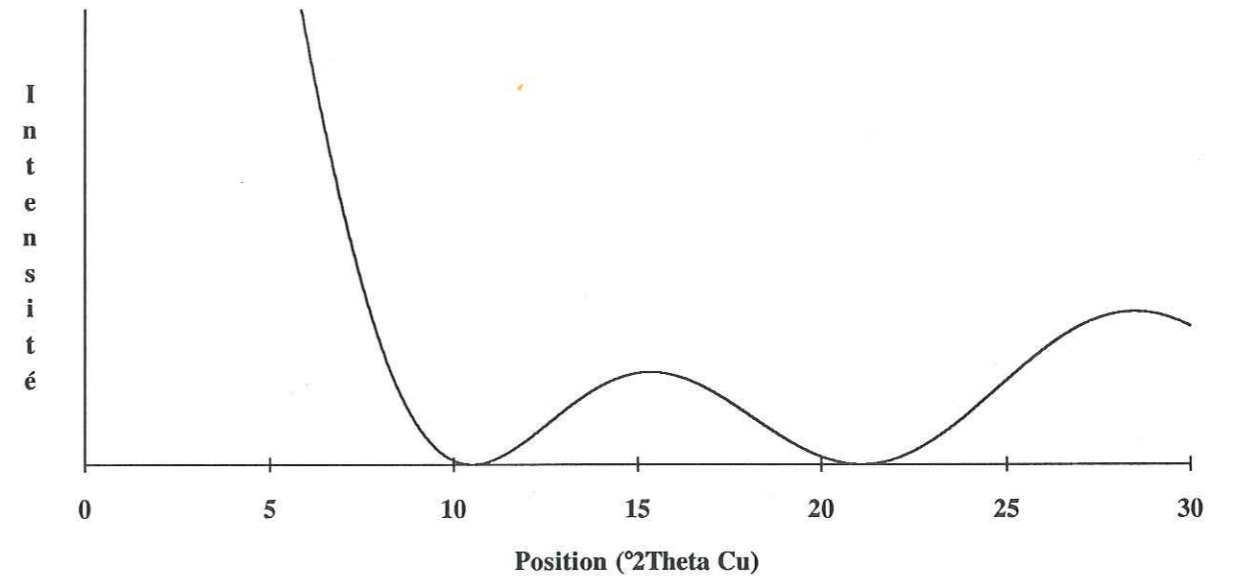


Figure 3.8 : Comparaison entre les spectres simulés à l'aide du programme NEWMOD (en haut) et du programme CALC (en bas).

Facteur de structure ( $F^2$ ) de smectite hydratée (2 couches d'eau interfoliaires), calculé en supposant un feuillet unique dans la distribution de tailles de domaine cohérent.



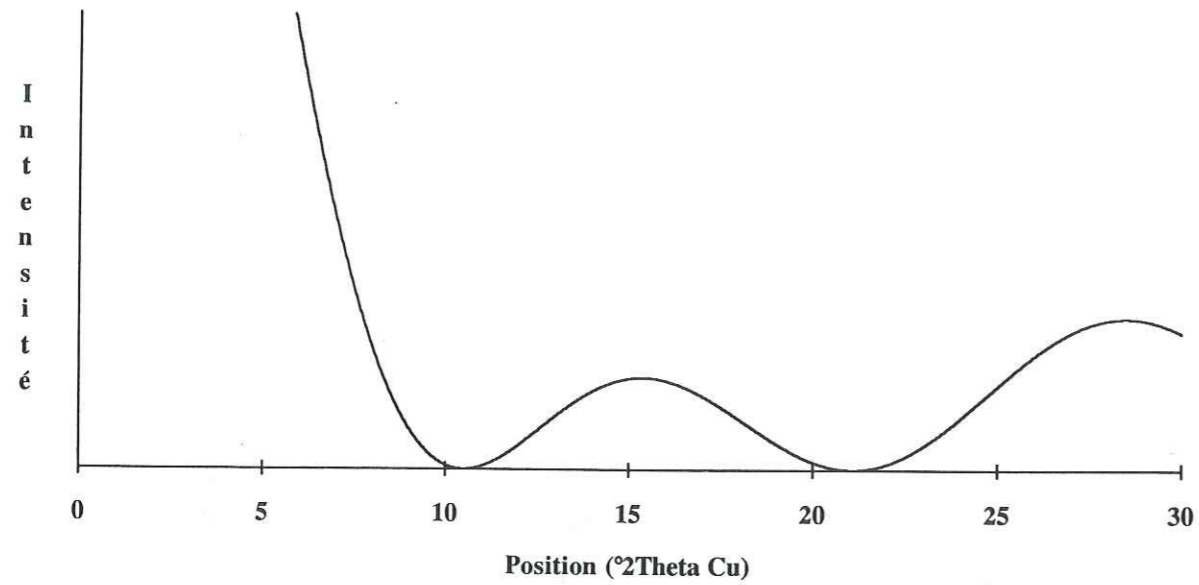


Figure 3.9 : Comparaison entre les spectres simulés à l'aide du programme NEWMOD (en haut) et du programme CALC (en bas).

Facteur de structure ( $F^2$ ) de smectite hydratée (1 couche d'eau interfoliaire), calculé en supposant un feuillet unique dans la distribution de tailles de domaine cohérent.

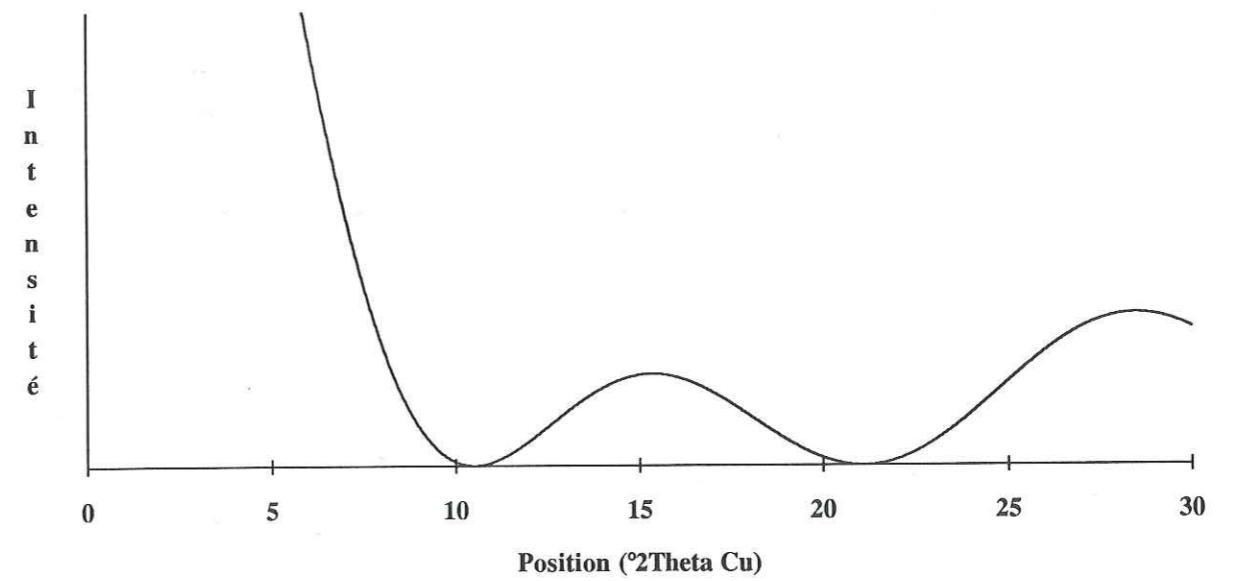


Figure 3.10 : Comparaison entre les spectres simulés à l'aide du programme NEWMOD (en haut) et du programme CALC (en bas).

Facteur de structure ( $F^2$ ) de smectite saturée à l'éthylène glycol (2 couches d'éthylène glycol interfoliaires), calculé en supposant un feuillet unique dans la distribution de tailles de domaine cohérent.

On notera que les cotes des oxygènes de base des tétraèdres ne sont pas les mêmes pour tous les atomes (cas de l'illite et des smectites hydratées) car ceux-ci ne sont pas tous situés exactement dans le même plan.

### 3.2.1 Illite

La structure du feuillet illite utilisée m'a été fournie par G.BESSON (communication personnelle). On remarquera qu'elle est comparable avec les structures décrites dans la littérature par REYNOLDS et HOWER (1970), TETTENHORST et GRIM (1975), DRITS et SAKHAROV (1976), REYNOLDS (1980), TOMITA *et al* (1988) ou WATANABE (1988).

Cote	Atome	Nombre	Remarques
8.37	K	0.900	Cat. Int.
6.74	O	2.000	Ox Base 2
6.53	O	1.000	Ox Base 2
6.09	Si	1.625	Si Tet. 2
6.09	Al	0.375	Al Tet. 2
4.48	OH	1.000	Hydrox. 2
4.45	O	2.000	Oxy. 2
3.37	Al	1.750	Al Oct.
3.37	Mg	0.150	Mg Oct.
3.37	Fe	0.100	Fe Oct.
2.29	O	2.000	Oxy. 1
2.26	OH	1.000	Hydrox. 1
0.65	Si	1.625	Si Tet. 1
0.65	Al	0.375	Al Tet. 1
0.21	O	1.000	Ox Base 1
0.00	O	2.000	Ox Base 1

Tableau 3.1 : Répartition atomique dans le feuillet illite élémentaire ( $d_{001} = 9.98 \text{ \AA}$ ).

### 3.2.2 Smectite hydratée

Comme nous l'avons souligné dans l'introduction du paragraphe 3.2, les diffractogrammes expérimentaux n'ont été réalisés ni sur des échantillons saturés au strontium ni en atmosphère contrôlée, et l'état d'hydratation des feuillets smectitiques ne peut donc être connu avec précision. On peut toutefois remarquer que les montmorillonites diagénétiques sont fréquemment calciques. Or d'après SUQUET *et al* (1975), MACEWAN et WILSON (1980) indiquent que les montmorillonites calciques contiennent deux couches d'eau interfoliaires. Cependant, après avoir regardé un certain nombre des diffractogrammes que j'ai obtenus, G. BESSON m'a conseillé d'effectuer des simulations d'interstratifiés à trois composants illite, smectite hydratée avec une couche d'eau et smectite hydratée avec deux couches d'eau. Ces

simulations avaient également pour but de vérifier si les problèmes de largeur de bandes auxquels j'ai été confronté (voir chapitre 4, et en particulier 4.5) pouvaient provenir de ce type d'interstratification.

Cependant, les diffractogrammes obtenus avec ou sans remplacement du cation interfoliaire par du strontium lors de la préparation de l'échantillon sont globalement identiques (cf 4.2.3.3). Il est donc vraisemblable que les feuillets smectitiques présents dans ces interstratifiés soient hydratés avec deux couches d'eau interfoliaires, ou deux couches d'éthylène glycol, lors de la saturation avec ce produit.

#### 3.2.2.1 Une couche d'eau interfoliaire

La structure de ce feuillet m'a également été communiquée par G. BESSON. On remarquera que la structure du feuillet silicaté est la même (aux substitutions près) que celle du feuillet illitique. La distance basale  $d_{001}$  est identique à celle donnée par MACEWAN et WILSON (1980) d'après GLAESER et MERING (1968) pour les Na-montmorillonites.

Cote (Å)	Atome	Nombre	Remarques
9.57	O	3.00	H2O Moy.
7.52	Na	0.20	Cat. Int.
6.74	O	2.00	Ox Base 2
6.53	O	1.00	Ox Base 2
6.09	Si	2.00	Si Tet. 2
4.48	OH	1.00	Hydrox. 2
4.45	O	2.00	Oxy. 2
3.37	Al	1.60	Al Oct.
3.37	Mg	0.40	Mg Oct.
2.29	O	2.00	Oxy. 1
2.26	OH	1.00	Hydrox. 1
0.65	Si	2.00	Si Tet. 1
0.21	O	1.00	Ox Base 1
0.00	O	2.00	Ox Base 1
-0.78	Na	0.20	Cat. Int.

Tableau 3.2 : Répartition atomique dans le feuillet smectite élémentaire (hydratation à une couche d'eau.  $d_{001} = 12.40 \text{ \AA}$ ).

#### 3.2.2.2 Deux couches d'eau interfoliaires

La structure de ce feuillet m'a également été communiquée par G. BESSON. On remarquera que la structure du feuillet silicaté est la même que celle du feuillet smectitique hydraté avec une couche d'eau. La distance basale  $d_{001}$  est identique à celle donnée par MACEWAN et

WILSON (1980) d'après GLAESER et MERING (1968) pour les Ca-montmorillonites. On pourra noter que les cotes du cation et de la première couche d'eau interfoliaires sont légèrement différentes de celles données pour les smectites hydratées avec une couche d'eau.

Cote	Atome	Nombre	Remarques
12.32	O	2.70	H2O Sup.
9.67	O	2.70	H2O Inf.
7.67	Na	0.20	Cat. Int.
6.74	O	2.00	Ox Base 2
6.53	O	1.00	Ox Base 2
6.09	Si	2.00	Si Tet. 2
4.48	OH	1.00	Hydrox. 2
4.45	O	2.00	Oxy. 2
3.37	Al	1.60	Al Oct.
3.37	Mg	0.40	Mg Oct.
2.29	O	2.00	Oxy. 1
2.26	OH	1.00	Hydrox. 1
0.65	Si	2.00	Si Tet. 1
0.21	O	1.00	Ox Base 1
0.00	O	2.00	Ox Base 1
-0.93	Na	0.20	Cat. Int.

Tableau 3.3 : Répartition atomique dans le feuillet smectite élémentaire (hydratation à deux couches d'eau.  $d_{001} = 15.25 \text{ \AA}$ ).

### 3.2.3 Smectite saturée à l'éthylène glycol

#### 3.2.3.1 Une couche d'éthylène glycol interfoliaire

BRINDLEY (1966) indique (d'après TETTENHORST *et al* (1962) et BRUNTON *et al* (1963)) que le complexe smectite + deux couches d'éthylène glycol interfoliaires est stable jusqu'à au moins 70°C.

De plus les simulations effectuées avec une couche d'eau n'ont pas donné les résultats escomptés (en particulier au niveau de la largeur des pics) ; je n'ai donc pas effectué de simulations en supposant des complexes de smectite avec une seule couche d'éthylène glycol interfoliaire.

#### 3.2.3.2 Deux couches d'éthylène glycol interfoliaires

La structure de ce feuillet a été décrite par REYNOLDS (1965), BRINDLEY (1966), TETTENHORST et GRIM (1975), DRITS et SAKHAROV (1976), MAC EWAN et WILSON (1980), TOMITA *et al* (1988), WATANABE (1988).

On notera que la structure du squelette silicaté est légèrement plus compacte que celle considérée pour les smectites hydratées.

Les données prises pour le calcul sont le résultat d'une compilation des valeurs proposées par ces différents auteurs. La distance basale  $d_{001}$  a été considérée comme fixe et égale à 16.90 Å. Cependant, il convient de rappeler que SRODON (1980) a montré que l'épaisseur de ce complexe est variable et induit des erreurs notables lors de la détermination de la teneur en smectite des I/S si une valeur erronée est choisie. On notera également que WATANABE (1988) ne retrouve pas cette influence, mais qu'il a par contre noté la bonne correspondance des mesures faites sur les échantillons naturels avec les simulations effectuées pour  $d_{001} = 16.90 \text{ \AA}$ .

Nous avons donc conservé cette simplification afin d'essayer de mieux cerner l'effet de la taille de domaine cohérent, mais l'influence de l'épaisseur de ce complexe devra être réintroduite et vérifiée lorsque les problèmes majeurs rencontrés lors de cette étude auront été résolus.

Cote (Å)	Atome	Nombre	Remarques
14.06	C	0.85	CH2OH Sup.2
14.06	O	0.85	CH2OH Sup.2
13.11	C	0.85	CH2OH Sup.1
13.11	O	0.85	CH2OH Sup.1
12.24	O	0.50	H2O 2
12.24	Na	0.20	Na
11.21	Na	0.20	Na
11.22	O	0.50	H2O 1
10.34	C	0.85	CH2OH Inf.2
10.34	O	0.85	CH2OH Inf.2
9.40	C	0.85	CH2OH Inf.1
9.40	O	0.85	CH2OH Inf.1
6.56	O	3.00	Ox Base 2
5.97	Si	2.00	Si Tet. 2
4.35	OH	1.00	Hydrox. 2
4.35	O	2.00	Oxy. 2
3.28	Al	1.60	Al Oct.
3.28	Mg	0.40	Mg Oct.
2.21	O	2.00	Oxy. 1
2.21	OH	1.00	Hydrox. 1
0.59	Si	2.00	Si Tet. 1
0.00	O	3.00	Ox Base 1

Tableau 3.4 : Répartition atomique dans le feuillet smectite élémentaire (saturation à deux couches d'éthylène glycol.  $d_{001} = 16.90 \text{ \AA}$ ).

### 3.3 PROBABILITES DE SUCCESSION DES FEUILLETS ELEMENTAIRES

#### 3.3.1 Introduction

Pour décrire un cristal interstratifié il est nécessaire de définir deux types de paramètres :

- La composition globale
- Les probabilités de succession des feuillets.

Ainsi on appelle  $W_I$  la proportion du feuillet I dans la structure et  $P_{IJ}$  la probabilité qu'un feuillet J suive un feuillet I suivant la nomenclature de MAC EWAN (1956 et 1958).

Ces probabilités de succession sont bien sur des fonctions de la composition globale de l'interstratifié, mais aussi du degré d'ordre-désordre de la structure. Afin de caractériser ce paramètre, on peut utiliser un facteur traduisant la portée des interactions entre les feuillets. Ce facteur, appelé Reichweit (JAGODZINSKI, 1949), est égal au nombre de feuillets "voisins" affectant la probabilité d'apparition d'un feuillet à un niveau donné. Pour cette étude, nous avons considéré deux cas de figure :

- l'empilement aléatoire (Reichweit = 0)
- l'empilement ordonné (Reichweit = 1)

Je n'ai pas utilisé les probabilités de succession de feuillets mettant en oeuvre des séquences d'empilements plus longues (Reichweit  $\geq 2$ ) même pour les matériaux très fortement illitiques (%Sm  $\leq 15$ ). Pour de tels interstratifiés, le diffractogramme est en effet essentiellement fonction du feuillet illite qui est largement prédominant dans l'empilement. De plus, les spectres obtenus pour ces matériaux illitiques en considérant des séquences d'empilements plus longues, R2 ou R3, présentent des tendances analogues, aux spectres obtenus en supposant R=1 (cf les figures 5 à 8 de SRODON, 1980, la figure 7 de SRODON, 1984b, ou la figure 5 de WATANABE, 1988)

Cette analogie de comportement va donc permettre d'identifier, à une déviation systématique près, les I/S naturels présentant de longues séquences d'empilements ( $R \geq 2$ ), s'ils existent réellement dans les échantillons d'origine diagénétique, avec les abaques obtenus pour les courtes séquences d'empilements ( $R = 1$ ).

Selon les relations existant entre les  $P_{II}$  et les  $W_I$  (voir figure 3.11), cet ordre peut être maximum, (empilement régulier ISISISIS, si l'on est en présence de 50 % de chaque composant), ou bien partiel si l'on se situe dans le domaine compris entre l'empilement aléatoire et l'ordre maximum.

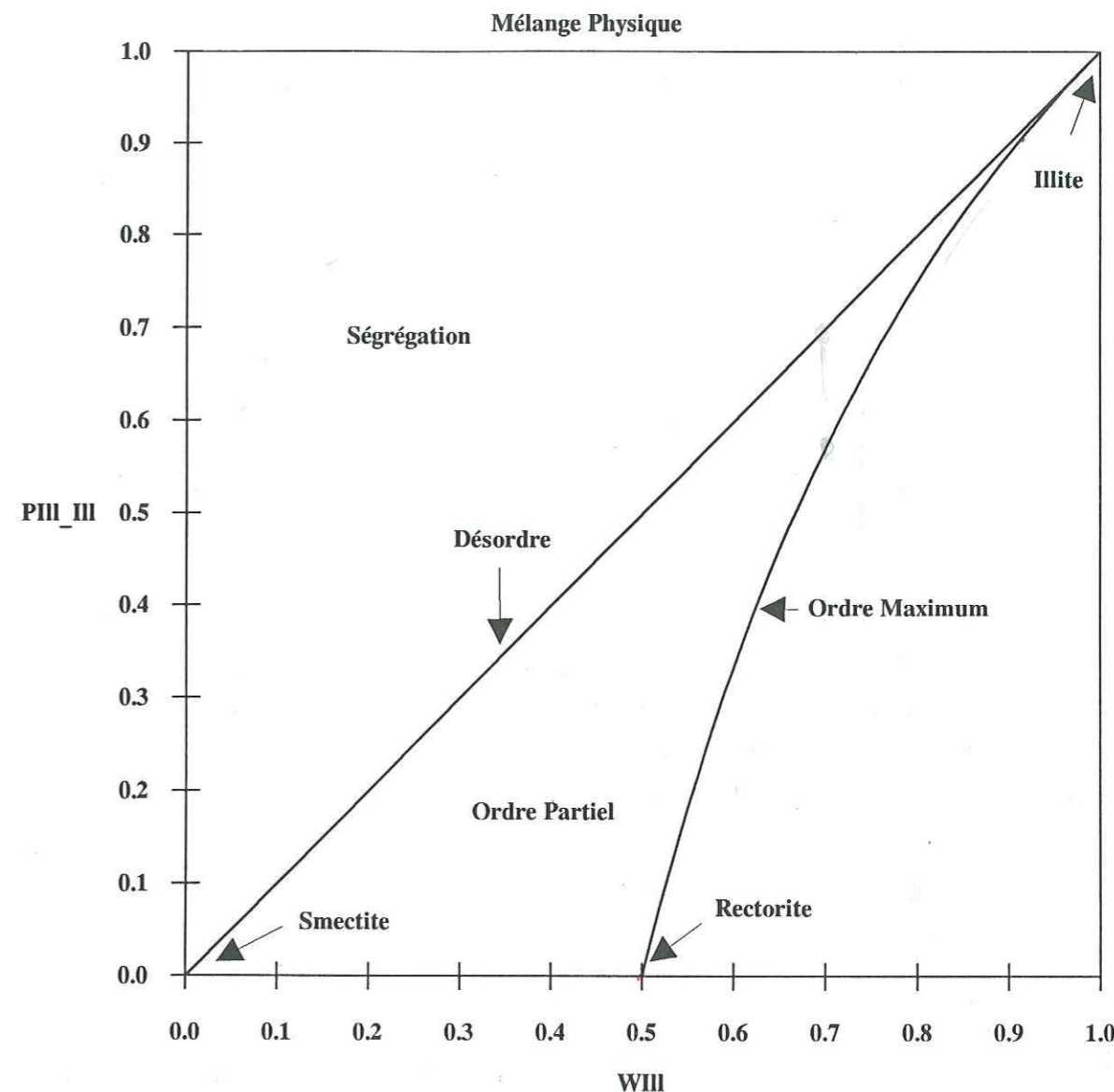


Figure 3.11 : Diagramme de probabilité de succession des feuillets en fonction de l'abondance d'un des feuillets (d'après BETHKE *et al*, 1986).  $W_{III}$  est la proportion d'illite dans l'interstratifié alors que  $P_{III\_III}$  est la probabilité de rencontrer deux feuillets illite consécutifs.

Sur ce diagramme appliqué à un interstratifié à deux composants, il est possible de distinguer les lignes caractéristiques de l'ordre maximum, et de l'empilement aléatoire. L'espace compris entre ces deux courbes définit l'ordre partiel, alors que le domaine compris entre l'empilement aléatoire et le mélange physique correspond à une ségrégation des feuillets à l'intérieur des particules. Il n'existe pas d'empilements logiques à droite de la courbe caractérisant l'ordre maximum.

De même, il est possible de simuler la présence d'agrégats d'un composant, ou de tous les composants, en se situant dans le domaine bordé d'une part par l'empilement aléatoire et d'autre part par le mélange physique, qui conduit à une simple sommation des spectres des deux composants.

De plus, il semble a priori raisonnable de supposer (CESARI et ALLEGRA, 1967), que l'empilement est statistiquement symétrique.

Il est possible de formaliser cette supposition par l'équation suivante :

$$W_I \cdot P_{IJ} = W_J \cdot P_{JI}$$

On notera cependant que la description des feuillets élémentaires à partir des oxygènes de base du tétraèdre conduit à une définition de feuillets non symétriques (si tous les cations interfoliaires sont situés à la même extrémité du feuillet), et que la relation ci-dessus est légèrement inexacte.

Les bases du calcul des probabilités de succession de feuillets de différentes natures ont été définies entre autres par MAC EWAN (1956 et 1958), DRITS et SAKHAROV (1976), REYNOLDS (1980) ainsi que par TCHOUBAR *et al* (1990). Les résultats donnés ci-après ne sont que les expressions pour des cas particuliers des probabilités définies par ces auteurs.

### 3.3.2 Cas de deux feuillets de natures différentes

#### 3.3.2.1 Equations élémentaires

Afin de définir parfaitement un interstratifié à deux composants, il est nécessaire de connaître les proportions de chacun des composants ( $W_A$  et  $W_B$ ) ainsi que les probabilités de succession des deux types de feuillets ( $P_{AA}$ ,  $P_{AB}$ ,  $P_{BA}$  et  $P_{BB}$ ). Ces six paramètres sont liés par les quatre relations indépendantes suivantes :

$$W_A + W_B = 1$$

$$P_{AA} + P_{AB} = 1$$

$$P_{BA} + P_{BB} = 1$$

$$W_A \cdot P_{AB} = W_B \cdot P_{BA}$$

Nous avons donc deux paramètres indépendants qui doivent être fixés. Afin de décrire la gamme de composition des interstratifiés, il va être nécessaire de fixer  $W_A$  ; le deuxième paramètre à fixer, un des  $P_{IJ}$ , est généralement déterminé par le type d'empilement considéré (empilement aléatoire, ordre maximum, ou partiel, ségrégation).

#### 3.3.2.2 Empilement aléatoire ( $R=0$ )

Dans ce cas, les probabilités de successions des feuillets élémentaires sont uniquement déterminées par les proportions relatives des deux composants, la présence d'un feuillet n'affectant pas du tout son voisin immédiat ( $Reichweit=0$ ). Nous avons donc :

$$P_{AA} = P_{BA} = W_A$$

$$P_{AB} = P_{BB} = W_B$$

#### 3.3.2.3 Degré d'ordre maximum ( $R=1$ )

Dans ce cas, si A est le composant le plus abondant, il sera impossible de trouver deux feuillets B consécutifs. On peut donc écrire :

$$\text{Avec } W_A \geq 0.5,$$

$$P_{BB} = 0$$

D'où

$$P_{BA} = 1$$

$$P_{AB} = W_B/W_A$$

et

$$P_{AA} = (W_A - W_B)/W_A$$

#### 3.3.2.4 Ordre partiel ( $R=1$ )

Il est alors nécessaire de fixer un des  $P_{IJ}$ . Afin de se situer dans le domaine de l'ordre partiel, de pouvoir décrire entièrement ce domaine, et d'avoir une cohérence entre les différentes simulations effectuées, il a semblé souhaitable de définir cet ordre imparfait comme étant un état intermédiaire entre l'empilement aléatoire et l'ordre maximum, ce qui est le cas, et de formaliser cette constatation par la relation suivante :

$$\text{Ordre partiel} = \alpha \cdot \text{Empilement aléatoire} + (1-\alpha) \cdot \text{Ordre maximum}$$

Si A est le composant le plus abondant, on applique cette relation à P<sub>AA</sub>, et on obtient :

$$P_{AA} = [\alpha.W_A^2 + (1-\alpha).(W_A - W_B)]/W_A$$

$$P_{AB} = [\alpha.W_A + (1-\alpha).W_B - \alpha.W_A^2]/W_A$$

$$P_{BA} = [\alpha.W_A + (1-\alpha).W_B - \alpha.W_A^2]/W_B$$

et

$$P_{BB} = [\alpha.W_A^2 - \alpha.W_A + \alpha.W_B]/W_B$$

On notera que la présence du paramètre  $\alpha$  est uniquement destinée à permettre une description exhaustive et simplifiée de l'ordre partiel. L'introduction de ce paramètre est en effet équivalente à la définition d'une relation entre (par exemple) P<sub>AA</sub> et W<sub>A</sub>. Il est facile de vérifier que lorsque  $\alpha$  varie entre 0 et 1, cette relation donne des valeurs de P<sub>AA</sub> comprises entre celles calculées pour l'ordre maximum et pour l'empilement aléatoire.

### 3.3.2.5 Ségrégation (R=1)

Comme dans le cas précédent il est nécessaire de fixer un des P<sub>IJ</sub>. Afin de systématiser le calcul, nous avons fixé P<sub>AA</sub> en fonction de W<sub>A</sub> de manière à nous situer dans le domaine de la ségrégation (cf 3.3.1). Donc,

$$P_{AA} = \alpha + (1-\alpha).W_A = \alpha + (1-\alpha).W_A$$

$$P_{AB} = (1-\alpha).W_B$$

$$P_{BA} = (1-\alpha).W_A$$

et

$$P_{BB} = \alpha + (1-\alpha).W_B$$

### 3.3.3 Cas de trois feuillets de natures différentes

#### 3.3.3.1 Equations élémentaires

Comme pour les interstratifiés à deux composants, il est nécessaire pour définir un interstratifié à trois composants de connaître les proportions de chacun des composants (W<sub>I</sub>)

ainsi que les probabilités de succession des trois types de feuillets (P<sub>IJ</sub>). Ces douze paramètres sont liés par les relations suivantes :

$$W_A + W_B + W_C = 1$$

$$P_{AA} + P_{AB} + P_{AC} = 1$$

$$P_{BA} + P_{BB} + P_{BC} = 1$$

$$P_{CA} + P_{CB} + P_{CC} = 1$$

$$W_A.P_{AA} + W_B.P_{BA} + W_C.P_{CA} = W_A$$

$$W_A.P_{AB} + W_B.P_{BB} + W_C.P_{CB} = W_B$$

$$W_A.P_{AC} + W_B.P_{BC} + W_C.P_{CC} = W_C$$

$$W_A.P_{AB} = W_B.P_{BA}$$

$$W_B.P_{BC} = W_C.P_{CB}$$

$$W_C.P_{CA} = W_A.P_{AC}$$

Parmi ces dix relations sept sont indépendantes (les trois autres pouvant être exprimées en fonction des sept premières), il reste donc cinq paramètres indépendants à fixer. En supposant que W<sub>A</sub> représente la proportion d'illite présente dans l'interstratifié, il nous a semblé logique, afin de couvrir au mieux l'ensemble de la gamme de compositions possibles, de fixer une relation entre W<sub>B</sub> et W<sub>C</sub>.

Cette relation ramène donc à quatre le nombre de paramètres indépendants. En fixant W<sub>A</sub> il sera possible de décrire la gamme de compositions des interstratifiés ; les trois derniers paramètres à fixer, des P<sub>IJ</sub>, le seront en fonction du type d'empilement choisi.

#### 3.3.3.2 Empilement aléatoire (R=0)

Comme pour les interstratifiés à deux composants, les probabilités de successions des feuillets élémentaires sont uniquement déterminées par les proportions relatives des composants. On peut donc écrire :

$$P_{AA} = P_{BA} = P_{CA} = W_A$$

$$P_{AB} = P_{BB} = P_{CB} = W_B$$

et

$$P_{AC} = P_{BC} = P_{CC} = W_C$$

### 3.3.3.3 Degré d'ordre maximum (R=1)

Lorsque trois feuillets sont présents, deux cas peuvent se présenter :

- soit un de ces feuillets est majoritaire. Par exemple  $W_A \geq 0.5$
- soit les proportions des trois feuillets sont inférieures à 0.5

Ceci va nous amener à considérer ces deux cas séparément. En effet, dans le premier cas, un feuillet B ou un feuillet C sera obligatoirement suivi d'un feuillet A ce qui n'est pas le cas dans la deuxième hypothèse.

a)  $W_A \geq 0.5$

Nous avons donc :

$$P_{BA} = P_{CA} = 1$$

d'où

$$P_{BB} = P_{BC} = P_{CB} = P_{CC} = 0$$

et

$$P_{AB} = W_B/W_A$$

$$P_{AC} = W_C/W_A$$

$$P_{AA} = (W_A - W_B - W_C)/W_A$$

b)  $W_I \leq 0.5$  quel que soit I.

Le degré d'ordre étant maximum, la succession de deux feuillets identiques est interdite, donc :

$$P_{AA} = P_{BB} = P_{CC} = 0$$

Ces trois paramètres étant fixés, les autres  $P_{IJ}$  sont alors tous déterminés. Il est en effet possible d'exprimer tous ces paramètres en fonction des  $W_I$  :

$$P_{AB} = \frac{W_A + W_B - W_C}{2 \cdot W_A}$$

$$P_{AC} = \frac{W_A - W_B + W_C}{2 \cdot W_A}$$

$$P_{BA} = \frac{W_A + W_B - W_C}{2 \cdot W_B}$$

$$P_{BC} = \frac{-W_A + W_B + W_C}{2 \cdot W_B}$$

$$P_{CA} = \frac{W_A - W_B + W_C}{2 \cdot W_C}$$

$$P_{CB} = \frac{-W_A + W_B + W_C}{2 \cdot W_C}$$

### 3.3.3.4 Ordre partiel (R=1)

Comme pour les interstratifiés à deux composants, nous avons exprimé l'ordre partiel en fonction des empilements aléatoires et ordonnés au maximum. L'ordre maximum présentant deux expressions différentes en fonction des proportions relatives des constituants dans le cas des interstratifiés à trois composants, nous allons retrouver ici ces expressions.

a)  $W_A \geq 0.5$

On pose donc :

$$P_{AA} = \frac{\alpha \cdot W_A^2 + (1-\alpha) \cdot (W_A - W_B - W_C)}{W_A}$$

$$P_{BB} = 0$$

et

$$P_{CC} = 0$$

d'où

$$P_{AB} = \frac{\alpha \cdot W_A + (2-\alpha) \cdot W_B - \alpha \cdot W_C - \alpha \cdot W_A^2}{2 \cdot W_A}$$

$$P_{BA} = \frac{\alpha \cdot W_A + (2-\alpha) \cdot W_B - \alpha \cdot W_C - \alpha \cdot W_A^2}{2 \cdot W_B}$$

$$P_{AC} = \frac{\alpha \cdot W_A - \alpha \cdot W_B + (2-\alpha) \cdot W_C - \alpha \cdot W_A^2}{2 \cdot W_A}$$

$$P_{CA} = \frac{\alpha \cdot W_A - \alpha \cdot W_B + (2-\alpha) \cdot W_C - \alpha \cdot W_A^2}{2 \cdot W_C}$$

$$P_{BC} = \frac{\alpha \cdot W_A^2 - \alpha \cdot W_A + \alpha \cdot W_B + \alpha \cdot W_C}{2 \cdot W_B}$$

$$P_{CB} = \frac{\alpha \cdot W_A^2 - \alpha \cdot W_A + \alpha \cdot W_B + \alpha \cdot W_C}{2 \cdot W_C}$$

b)  $W_I \leq 0.5$  quel que soit I.

Nous avons alors :

$$P_{AA} = \alpha \cdot W_A$$

$$P_{BB} = 0$$

et

$$P_{CC} = 0$$

d'où

$$P_{AB} = \frac{W_A + W_B - W_C - \alpha \cdot W_A^2}{2 \cdot W_A}$$

$$P_{BA} = \frac{W_A + W_B - W_C - \alpha \cdot W_A^2}{2 \cdot W_B}$$

$$P_{AC} = \frac{W_A - W_B + W_C - \alpha \cdot W_A^2}{2 \cdot W_A}$$

$$P_{CA} = \frac{W_A - W_B + W_C - \alpha \cdot W_A^2}{2 \cdot W_C}$$

$$P_{BC} = \frac{\alpha \cdot W_A^2 - W_A + W_B + W_C}{2 \cdot W_B}$$

$$P_{CB} = \frac{\alpha \cdot W_A^2 - W_A + W_B + W_C}{2 \cdot W_C}$$

### 3.3.3.5 Ségrégation (R=1)

Il est également nécessaire de fixer les  $P_{II}$  afin de n'avoir plus que  $W_A$  à faire varier pour simuler les différentes compositions possibles.

Comme pour les interstratifiés à deux composants, on pose :

$$P_{II} = \alpha + (1-\alpha) \cdot W_I$$

Ce qui permet d'écrire :

$$P_{AB} = \frac{(1-\alpha) \cdot W_A \cdot (1-W_A) + (1-\alpha) \cdot W_B \cdot (1-W_B) - (1-\alpha) \cdot W_C \cdot (1-W_C)}{2 \cdot W_A}$$

$$P_{AC} = \frac{(1-\alpha) \cdot W_A \cdot (1-W_A) - (1-\alpha) \cdot W_B \cdot (1-W_B) + (1-\alpha) \cdot W_C \cdot (1-W_C)}{2 \cdot W_A}$$

$$P_{BA} = \frac{(1-\alpha) \cdot W_A \cdot (1-W_A) + (1-\alpha) \cdot W_B \cdot (1-W_B) - (1-\alpha) \cdot W_C \cdot (1-W_C)}{2 \cdot W_B}$$

$$P_{BC} = \frac{- (1-\alpha) \cdot W_A \cdot (1-W_A) + (1-\alpha) \cdot W_B \cdot (1-W_B) + (1-\alpha) \cdot W_C \cdot (1-W_C)}{2 \cdot W_B}$$



$$P_{CA} = \frac{(1-\alpha) \cdot W_A \cdot (1-W_A) - (1-\alpha) \cdot W_B \cdot (1-W_B) + (1-\alpha) \cdot W_C \cdot (1-W_C)}{2 \cdot W_C}$$

$$P_{CB} = \frac{- (1-\alpha) \cdot W_A \cdot (1-W_A) + (1-\alpha) \cdot W_B \cdot (1-W_B) + (1-\alpha) \cdot W_C \cdot (1-W_C)}{2 \cdot W_C}$$

### 3.4 INFLUENCE DE L'HETEROGENEITE DES INTERSTRATIFIES SUR L'ALLURE DES DIFFRACTOGRAMMES

Il est évident que les minéraux argileux constitutifs d'un échantillon d'origine diagénétique, aussi bien identifiés soient ils, ne sont pas constitués par une phase unique et parfaitement homogène. En effet, ces minéraux sont le résultat de la transformation d'un matériau initial hétérogène. Cette transformation s'effectue par l'intermédiaire de réactions où la cinétique joue un rôle essentiel en permettant la persistance de phases instables dans l'assemblage minéral (voir 1.1).

Ces minéraux, identifiés à l'aide de la DRX, et de son effet de moyenne bien connu, sont en réalité représentatifs d'une population de particules ayant des tailles (plan ab), des épaisseurs (direction c) et des compositions (teneur en smectite, et composition chimique globale) variables.

INOUE et al (1988) envisagent, pour une série d'origine hydrothermale, un processus de transformation analogue au mûrissement d'Ostwald. Au cours de ce processus, il est évident que les distributions de tailles de domaines cohérents sont assez étalées, et vont se modifier au fur et à mesure de la dissolution des cristaux les plus petits, et de la croissance des plus gros.

Selon NADEAU (1984 a et b), l'interstratification est liée à un phénomène de diffraction interparticulaire, la "teneur en smectite" apparente étant déterminée par le nombre et l'épaisseur des particules fondamentales d'illite empilées de façon cohérente. La décroissance de la teneur en smectite est alors le résultat de l'épaississement des particules illitiques fondamentales, et donc des empilements cohérents qui en résultent. Dans cette hypothèse également, la distribution des tailles de domaines cohérents varie en fonction du degré d'évolution du sédiment.

Afin de déterminer l'influence de cet effet de population sur la forme des diffractogrammes, il nous a semblé nécessaire de comparer des spectres théoriques obtenus sur la base d'une phase unique et homogène, et ceux obtenus en considérant une population de particules

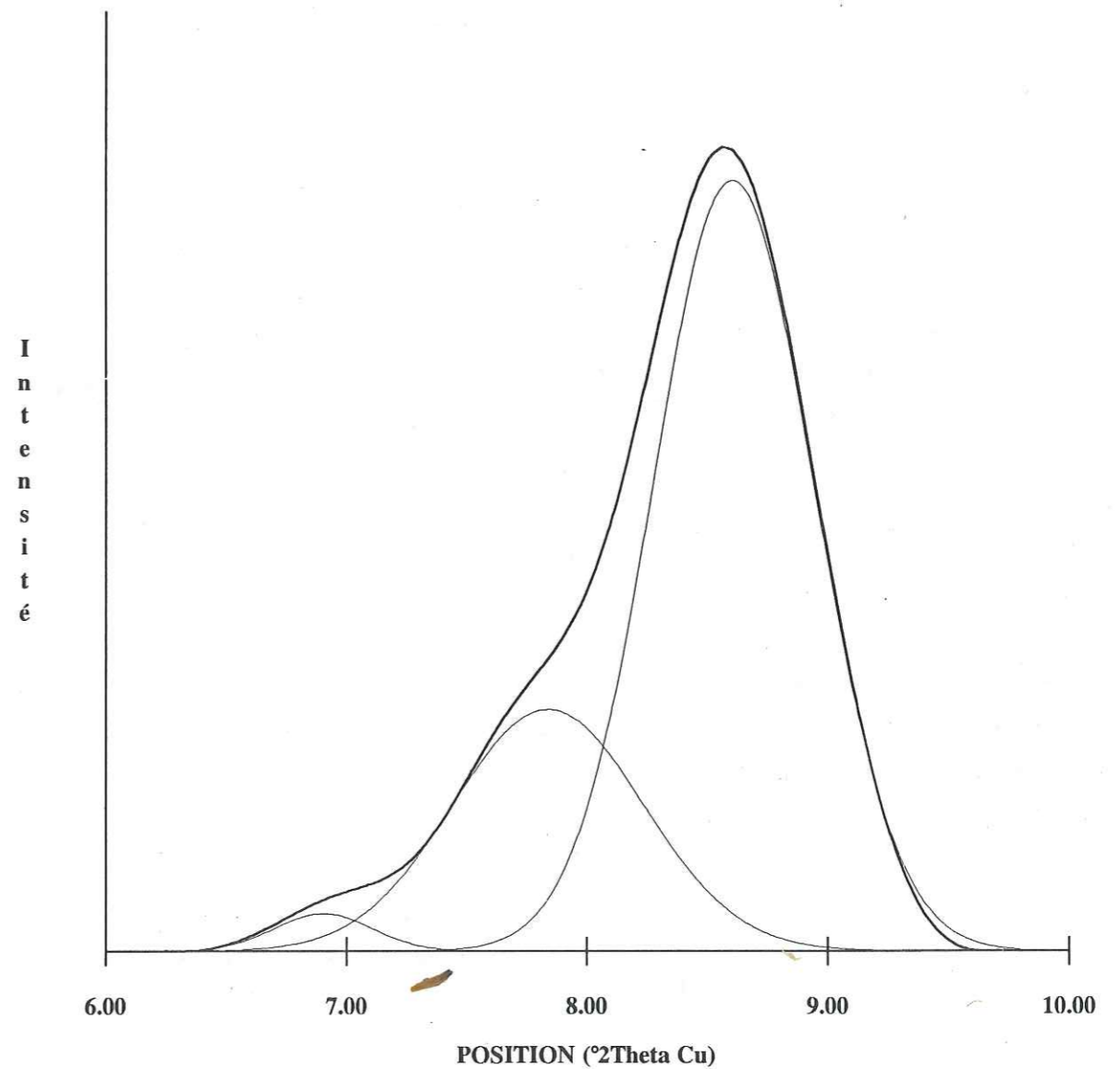


Figure 3.12 : Exemple de décomposition d'un spectre théorique, pour la réalisation des abaques d'identification.

Le spectre est celui d'un interstratifié illite/smectite (hydratée avec deux couches d'eau) contenant 92 % d'illite. La taille de domaine cohérent varie uniformément entre 6 et 9 feuillet. Seules les caractéristiques de la bande d'intensité maximum sont retenues pour caractériser cet interstratifié, les deux autres étant liées aux oscillations de la fonction d'interférence. Ces oscillations sont induites par la forme très étroite de la distribution de valeurs de N.

représentant une distribution de tailles de domaines cohérents, ou de composition. Le but de cette comparaison est bien sur de définir des hypothèses pour la simulation des spectres théoriques ; ces hypothèses doivent être aussi simples que possible, pour diminuer les temps de calcul, tout en décrivant de manière aussi satisfaisante que possible la complexité et l'hétérogénéité des échantillons naturels.

Cette comparaison a été effectuée en mesurant, à l'aide du programme de décomposition décrit dans le chapitre 2 la position et la largeur à mi-hauteur de la bande principale constituant les différents diffractogrammes simulés en utilisant diverses formes de distributions. La notion de bande principale est associée à la forme de la fonction d'interférence (cf 1.3). Comme nous l'avons vu, celle-ci présente des pics majeurs (maxima absolus) pour toutes les valeurs angulaires de  $2\theta$  vérifiant la loi de BRAGG  $2.d.\sin(\theta) = n.\lambda$  ; chacun de ces pics majeurs est accompagné par une série symétrique d'oscillations (maxima relatifs) que l'on peut retrouver sur les diffractogrammes simulés (après multiplication de cette fonction d'interférence par le facteur de structure et le facteur de "Lorentz-polarisation").

Lors de la mesure des caractéristiques des spectres simulés, nous avons essayé de nous affranchir de ces oscillations "parasites", liées à la forme de la fonction d'interférence et ne représentant pas des maxima de diffraction, pour ne conserver que les caractéristiques de la bande principale, qui nous ont servi pour l'identification. Pour cela, nous avons utilisé la même méthode de décomposition que pour les spectres naturels, afin de pouvoir définir avec un maximum de précision les contributions respectives des oscillations et de la bande principale, ou des bandes principales pour les spectres d'interstratifiés illite/smectite\_2EG (figure 3.12).

### 3.4.1 Influence de la distribution des tailles de domaine cohérent

Pour déterminer l'importance de cet effet nous avons simulé cinq diffractogrammes du même produit (en l'occurrence de l'illite 100%), dont les distributions de taille de domaine cohérent sont différentes tout en conservant la même valeur moyenne (12 feuillet).

Ces distributions de tailles de domaine cohérent (valeurs de N) sont données dans le tableau ci-dessous :

Valeur de N	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Distribution 1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
Distribution 2	0	0	0	1	1	1	0	0	0
Distribution 3	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Distribution 4	2	3	4	5	6	5	4	3	2
Distribution 5	0	0	2	6	5	4	3	2	0

Tableau 3.5 : Proportions relatives des différentes tailles de domaines cohérents pour chacune des cinq distributions simulées.

Les formes de ces distributions ont été choisies de manière à couvrir au mieux les différents cas de figures envisageables. Les trois premières décrivent en effet des distributions uniformes, les plus utilisées lors des simulations ; ces distributions contiennent entre une et neuf valeurs de N pour vérifier l'effet de cet étalement.

Les deux autres distributions, triangulaires l'une de manière symétrique (distribution 4) et l'autre largement étalée du côté des grandes valeurs de N (distribution 5), ont été choisies afin de décrire, de manière aussi vraisemblable que possible, les formes de distributions rencontrées dans les échantillons naturels.

Les formes triangulaires de ces deux dernières distributions sont déduites des résultats d'EBERL et SRODON (1988), obtenus par la méthode de WARREN et AVERBACH (1950), et de ceux d'INOUE (1986) et d'INOUE *et al* (1987), obtenus grâce à des ombrages au platine, bien que l'origine essentiellement hydrothermale de leurs matériaux rendent difficile l'extrapolation de leurs résultats à des séries diagénétiques.

On remarquera cependant que les distributions, non plus de tailles de domaine cohérent ou d'épaisseurs mais de tailles (dans le plan ab) de particules, obtenues par CHAMPION (1989) sont tout à fait similaires à celles des deux auteurs précédents et semblent accréditer la thèse de distributions de valeurs de N globalement similaires.

Sur la figure 3.13, on peut voir les diffractogrammes simulés en utilisant ces diverses distributions. On remarque que ces spectres sont très similaires, exception faite de l'importance des oscillations liées à la fonction d'interférence. Ces oscillations sont moins importantes lorsque la distribution comprend plus de valeurs de N.

Les positions des maxima relatifs de la fonction d'interférence sont en effet fonction de la valeur de N (cf 1.3), ce qui conduit à un "lissage" très efficace du fond continu lors de la présence simultanée de plusieurs valeurs de N.

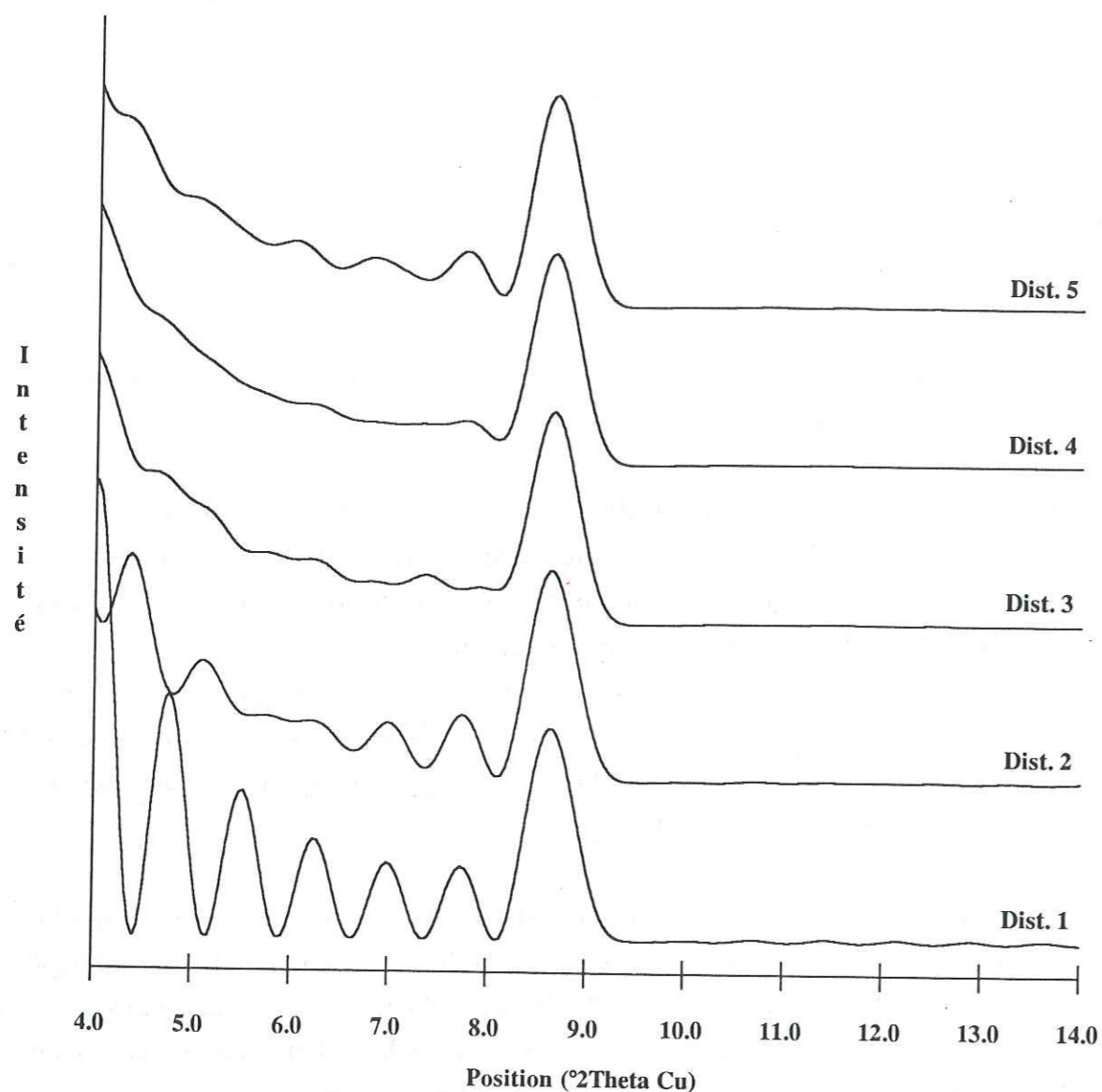


Figure 3.13 : Influence de la distribution des tailles de domaines cohérents.

Spectres théoriques d'illite (100 %), obtenus en utilisant des distributions de tailles de domaines cohérents différentes mais ayant une moyenne commune (cf Tableau 3.5 pour détail).

Après soustraction de ce fond continu, les caractéristiques de la bande principale de ce spectre ont été déterminées à l'aide du programme de décomposition. Elles sont reportées dans le tableau ci-dessous :

	Position (°2θ Cu Kα)	Largeur (°2θ Cu Kα)
Distribution 1	8.651	0.541
Distribution 2	8.652	0.539
Distribution 3	8.655	0.545
Distribution 4	8.657	0.538
Distribution 5	8.661	0.525

Tableau 3.6 : Position et largeur de la bande principale des diffractogrammes simulés en modifiant la distribution des valeurs de N.

Comme le laissait supposer l'observation des spectres, les caractéristiques de la bande principale des différents spectres sont remarquablement constantes. L'écart-type n'est en effet que de 0.004 °2θ Cu Kα sur la position et de 0.007 °2θ Cu Kα sur la largeur à mi-hauteur.

L'influence de la largeur ainsi que de la forme des distributions de valeurs de N semble donc avoir une faible influence sur les caractéristiques de la bande principale du diffractogramme d'illite simulé, et ce au moins dans la zone angulaire considérée. Comme cette zone est celle où les effets de taille de domaine cohérent sont les plus sensibles (REYNOLDS et HOWER 1970, SRODON 1980), cette remarque peut être étendue à l'ensemble du domaine angulaire.

En conséquence, et afin de diminuer les temps de calcul, les distributions de tailles de domaine cohérent utilisées lors des simulations sont uniformes et comprennent quatre valeurs de N, c'est à dire des distributions très semblables à la distribution 2 de la figure 3.13. Par extension, ce type de distribution a été adopté sur toute la gamme de composition des interstratifiés.

Les I/S majoritairement smectitiques présentent souvent de faibles valeurs de N (SRODON, 1980 et 1981) alors que les phases illitiques possèdent des domaines cohérents souvent plus importants (SRODON, 1984 b).

Pour couvrir l'ensemble des possibilités lors des simulations, nous avons donc été amené à considérer six distributions, uniformes, de valeurs de N :

- N ∈ [ 2 , 5 ]
- N ∈ [ 6 , 9 ]
- N ∈ [ 11 , 14 ]
- N ∈ [ 16 , 19 ]
- N ∈ [ 22 , 25 ]
- N ∈ [ 36 , 39 ]

### 3.4.2 Influence de la distribution de composition

Pour déterminer cette influence, nous avons comme dans le cas précédent simulé des spectres représentatifs d'une population d'interstratifiés I/S de compositions (teneurs en smectite) variables. Ces distributions de compositions ont été centrées sur un interstratifié contenant 70 % d'illite. Elles ont été définies comme dans le cas précédent, c'est à dire trois distributions uniformes contenant de une à sept compositions différentes, et deux distributions triangulaires, l'une symétrique contenant onze compositions différentes, et l'autre dissymétrique en contenant neuf.

Pour ne prendre en compte que l'influence de la distribution de composition, tous les spectres ont été calculés avec une distribution uniforme de valeurs de N, N variant entre 6 et 9.

Le programme de simulation utilisé (CALC) ne permettant pas d'intégrer directement une distribution de composition des I/S dans le calcul, nous avons tout d'abord simulé indépendamment des interstratifiés contenant entre 65 et 75 % d'illite (incrément de 1 %Ill). Dans un deuxième temps, les divers spectres "élémentaires" ont été additionnés en proportions variables de manière à obtenir les spectres correspondant aux distributions de compositions ci-dessous :

% Illite	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75
Distribution 1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0
Distribution 2	0	0	0	0	1	1	1	0	0	0	0
Distribution 3	0	0	1	1	1	1	1	1	1	0	0
Distribution 4	1	2	4	6	8	10	8	6	4	2	1
Distribution 5	0	0	3	6	14	20	5	4	3	2	1

Tableau 3.7 : Proportions relatives des différents spectres additionnés afin de modéliser les cinq distributions de composition (teneur en illite). Les compositions de chacun des spectres utilisés sont données sur la première ligne.

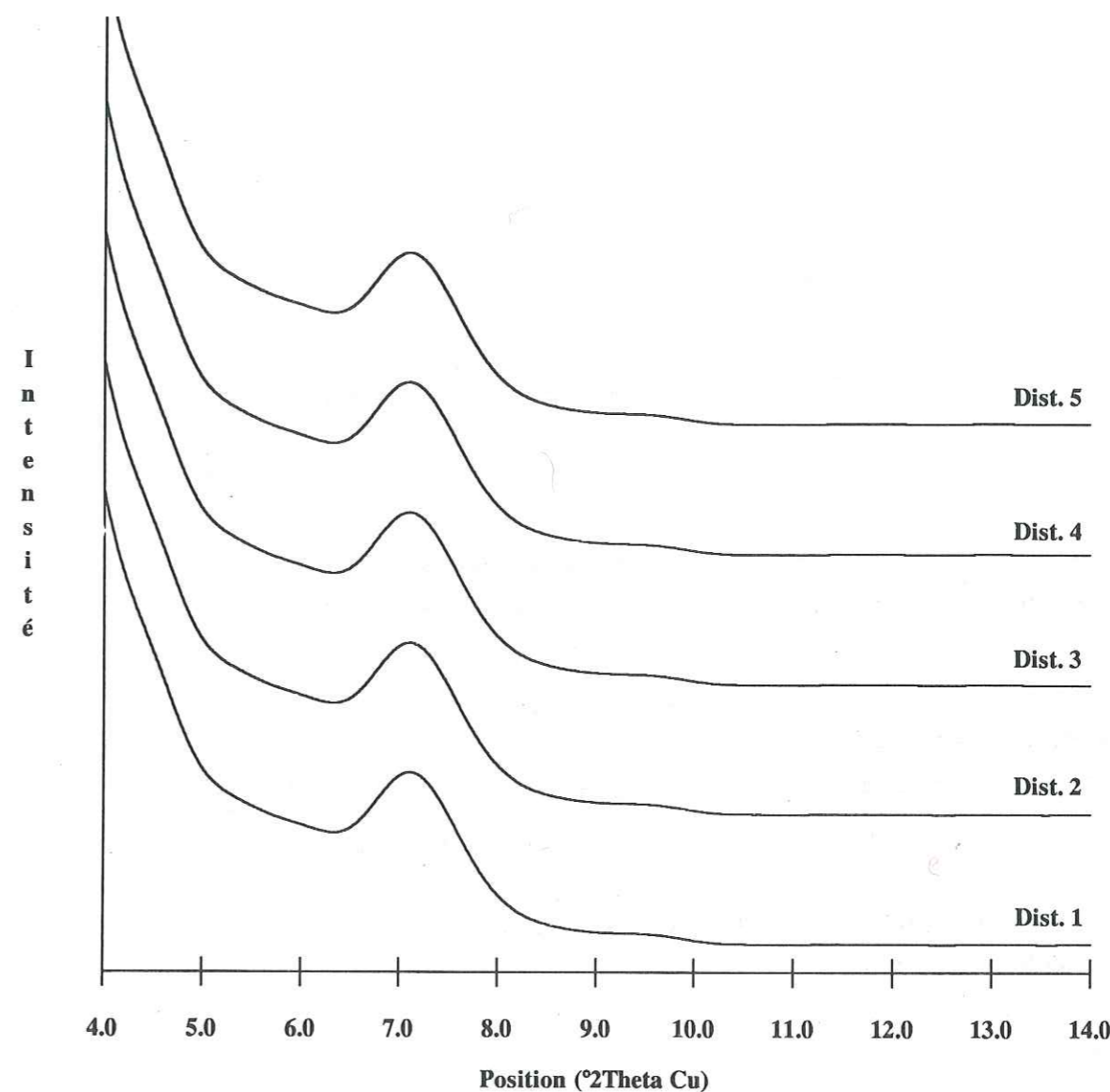


Figure 3.14 : Influence de la distribution des compositions globales (teneur en smectite).

Spectres théoriques d'I/S, obtenus en utilisant des distributions de teneur en smectite différentes mais ayant une moyenne commune (70 %Sm. cf Tableau 3.7 pour détail). Les spectres ont été simulés en considérant un degré d'ordre maximum dans l'empilement.

Les diffractogrammes correspondant sont visibles sur la figure 3.14. On remarque que les formes des différents spectres sont très semblables, ce que confirment les caractéristiques de leurs bandes principales :

	Position ( $^{\circ}2\theta$ Cu $K\alpha$ )	Largeur ( $^{\circ}2\theta$ Cu $K\alpha$ )
Distribution 1	7.182	0.905
Distribution 2	7.181	0.905
Distribution 3	7.176	0.906
Distribution 4	7.175	0.906
Distribution 5	7.178	0.904

Tableau 3.8 : Position et largeur de la bande principale des cinq spectres simulés en modifiant la distribution de composition. La composition moyenne est de 70 % d'illite.

L'écart-type est en effet très faible, aussi bien pour la position ( $0.003^{\circ}2\theta$  Cu  $K\alpha$ ) que pour la largeur ( $0.001^{\circ}2\theta$  Cu  $K\alpha$ ).

La description d'une population de particules présentant des teneurs en illite différentes par un interstratifié de composition moyenne est donc tout à fait justifiée.

Il semble a priori raisonnable de pouvoir étendre cette observation à tout le domaine de composition possible des I/S.

### 3.4.3 Conclusion

Comme nous l'avons vu (Cf 3.4.1 et 3.4.2), les caractéristiques des spectres simulés dépendent essentiellement de la composition et de la taille de domaine cohérent *moyennes* de la population considérée, mais sont relativement indépendantes de la forme de la distribution prise en compte pour chacun de ces deux paramètres.

Ceci autorise à ne pas considérer *stricto sensu* les compositions et les tailles de domaine cohérent déterminées à partir des comparaisons avec les simulations, ce qui paraissait aberrant au vu de l'hétérogénéité rencontrée dans les échantillons d'origine diagénétique.

Au contraire, ces valeurs doivent être comprises comme reflétant la moyenne d'une population hétérogène que nous sommes dans l'impossibilité de décrire précisément. Ces dispersions peuvent exister non seulement pour la taille de domaine cohérent et la

composition (teneur en illite), mais aussi, selon toute vraisemblance, pour la composition chimique interne des feuillets (nombre et positions des différents atomes).

Il est essentiel de garder ce concept en mémoire, et de ne pas considérer l'interstratifié identifié comme une phase unique homogène, mais comme le reflet d'une population de particules résultant d'un phénomène cinétique.

### 3.5 ABAQUES D'IDENTIFICATION DES INTERSTRATIFIES ILLITE/SMECTITE

La décomposition des spectres expérimentaux permet d'obtenir les caractéristiques (position et LMH) des pics élémentaires associés aux diverses phases argileuses présentes dans l'échantillon considéré. Afin d'identifier ces phases à partir de leurs caractéristiques, nous avons effectué des simulations de diffractogrammes-X. Celles-ci nous ont permis de suivre l'évolution théorique de la position et de la largeur des raies en fonction des paramètres introduits (taille de domaine cohérent, %Sm, et probabilités de succession des divers types de feuillets). Elles devaient donc nous permettre de déterminer, aussi précisément que possible, la nature des phases présentes dans la fraction argileuse des sédiments étudiés.

Celle-ci contenant essentiellement des I/S ordonnés (+ mica détritique  $\pm$  chlorite), j'ai procédé à des simulations de ce type d'empilement. J'ai fait varier leur composition entre 45 et 100 %Ill (incrément arbitraires de 5 %Ill entre 45 et 90 %Ill et de 2 %Ill entre 90 et 100 %Ill). Six distributions de tailles de domaines cohérents (cf 3.4.1) ont été simulées afin de mesurer l'influence de ce paramètre sur les diffractogrammes (en particulier sur la LMH). Il a également été possible de faire varier systématiquement les probabilités de succession de feuillets, entre l'ordre maximum et la ségrégation (cf 3.3 et figure 3.11). De même, la présence, dans l'empilement, de feuillets smectitiques hydratés avec une ou deux couches d'eau, en proportions respectives variables, a pu être simulée et son effet mesuré.

Les abaques résumant l'ensemble de ces résultats sont donnés en annexe 1. Dans ce chapitre, nous présenterons succinctement les plus significatifs. Pour tous les abaques présentés les compositions des interstratifiés simulés varient de 45 à 90 %Ill avec un incrément de 5%Ill, puis de 92 à 100 %Ill avec un incrément de 2%Ill. On notera cependant que pour les spectres EG, le pic situé entre  $5.5$  et  $7.0^{\circ}2\theta$  Cu  $K\alpha$  (figures 3.22 et 3.24) n'est plus visible au delà de 80 %Ill, et n'a donc pas été représenté. Dans tous les cas, six distributions de tailles de domaines cohérents ont été simulées, chacun des symboles des figures 3.15 à 3.24 correspondant à une de ces distributions de valeurs de N :

- N  $\in$  [ 2 , 5 ] : carrés pleins.
- N  $\in$  [ 6 , 9 ] : losanges vides.
- N  $\in$  [ 11 , 14 ] : triangles pleins.

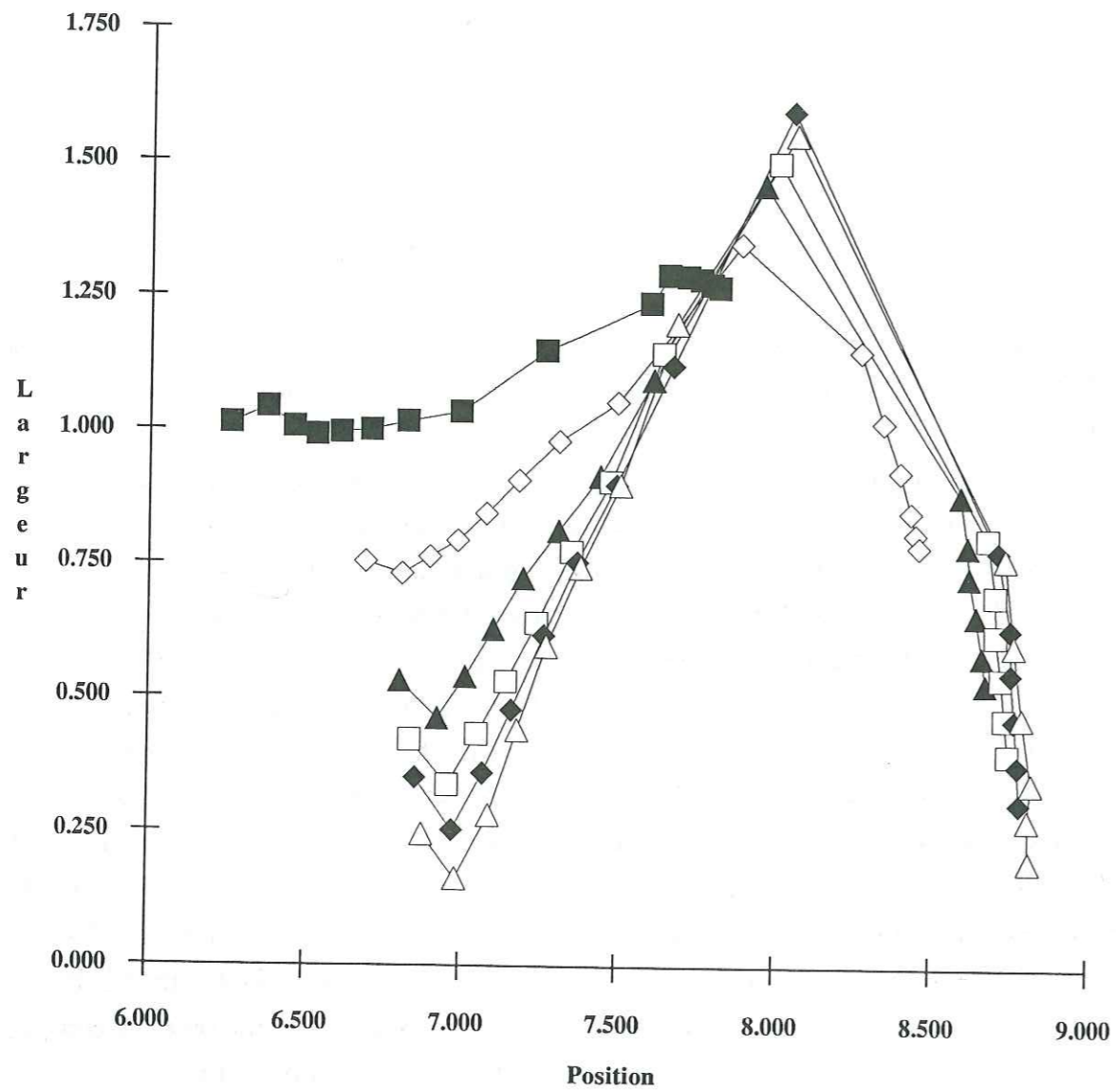


Figure 3.15 : Abaque d'identification des interstratifiés illite/smectite ordonnés (R=1). Position et largeur (à mi-hauteur) sont données en  $^{\circ}2\theta$  Cu  $K\alpha$ .

- Interstratifiés illite/smectite (hydratée avec deux couches d'eau interfoliaires).
- Ordre maximum dans l'empilement.
- Distributions de valeurs de N : voir texte.
- Compositions (%Ill et incréments utilisés) : voir texte.

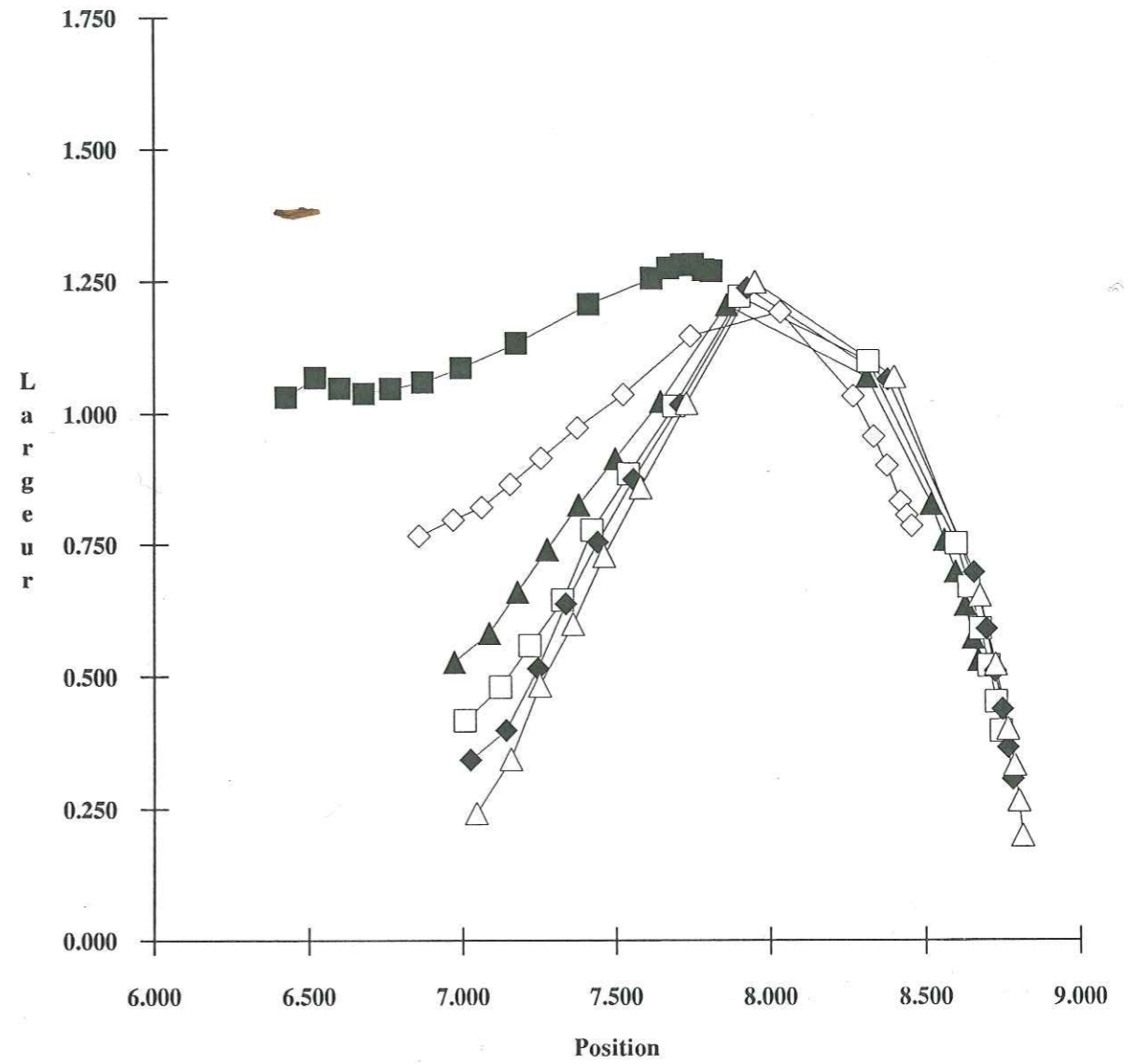


Figure 3.16 : Abaque d'identification des interstratifiés illite/smectite ordonnés (R=1). Position et largeur (à mi-hauteur) sont données en  $^{\circ}2\theta$  Cu  $K\alpha$ .

- Interstratifiés illite/smectite (25 % des feuillets smectitiques sont hydratés avec une unique couche d'eau interfoliaire, les autres avec deux).
- Ordre maximum dans l'empilement.
- Distributions de valeurs de N : voir texte.
- Compositions (%Ill et incréments utilisés) : voir texte.

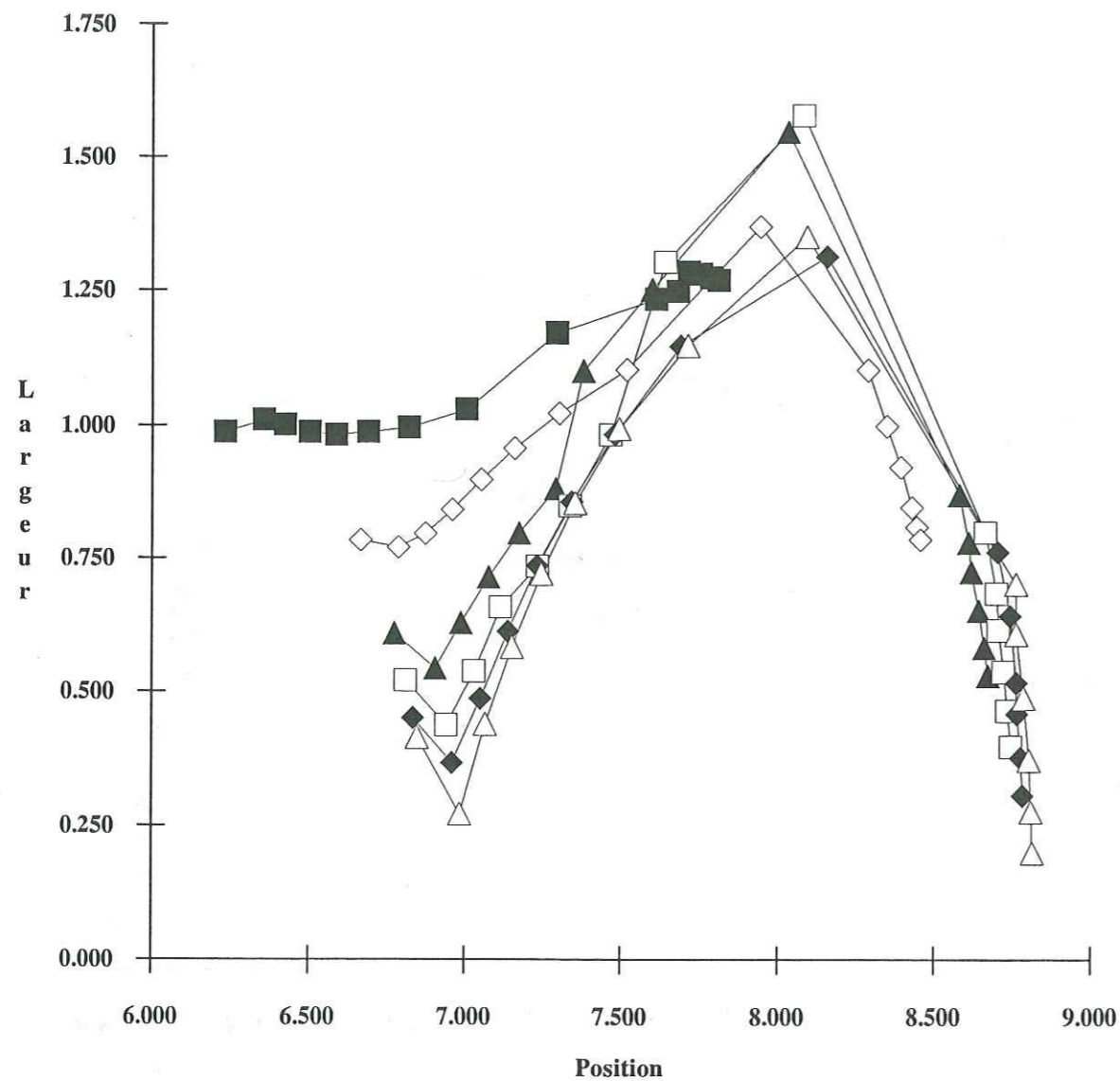


Figure 3.17 : Abaque d'identification des interstratifiés illite/smectite ordonnés (R=1). Position et largeur (à mi-hauteur) sont données en  $^{\circ}2\theta$  Cu  $K\alpha$ .

- Interstratifiés illite/smectite (hydratée avec deux couches d'eau interfoliaires).
- Ordre partiel ( $\alpha = 0.2$ , voir 3.3.2.4) dans l'empilement.
- Distributions de valeurs de N : voir texte.
- Compositions (%Ill et incréments utilisés) : voir texte.

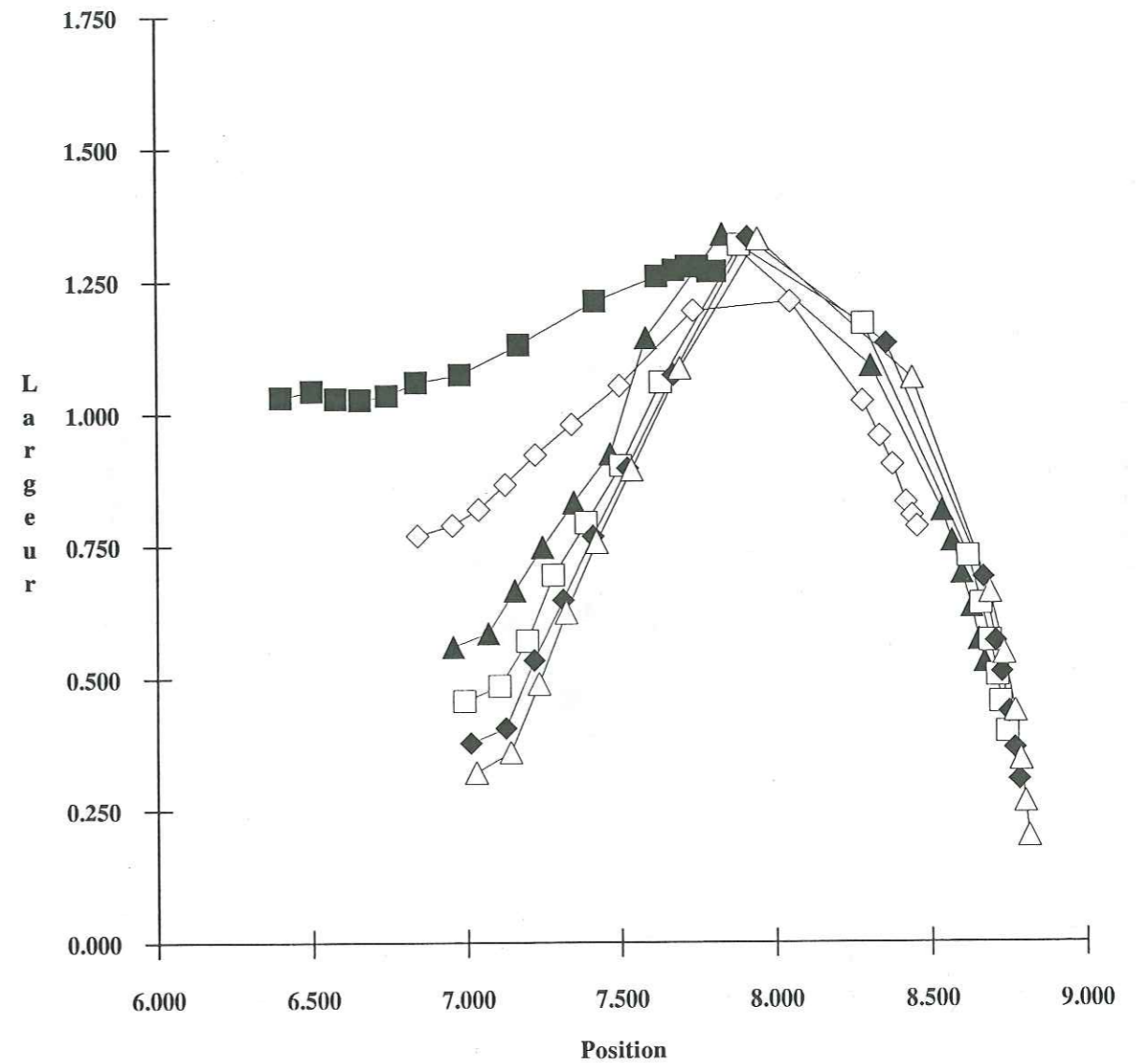


Figure 3.18 : Abaque d'identification des interstratifiés illite/smectite ordonnés (R=1). Position et largeur (à mi-hauteur) sont données en  $^{\circ}2\theta$  Cu  $K\alpha$ .

- Interstratifiés illite/smectite (25 % des feuillets smectitiques sont hydratés avec une unique couche d'eau interfoliaire, les autres avec deux).
- Ordre partiel ( $\alpha = 0.2$ , voir 3.3.2.4) dans l'empilement.
- Distributions de valeurs de N : voir texte.
- Compositions (%Ill et incréments utilisés) : voir texte.

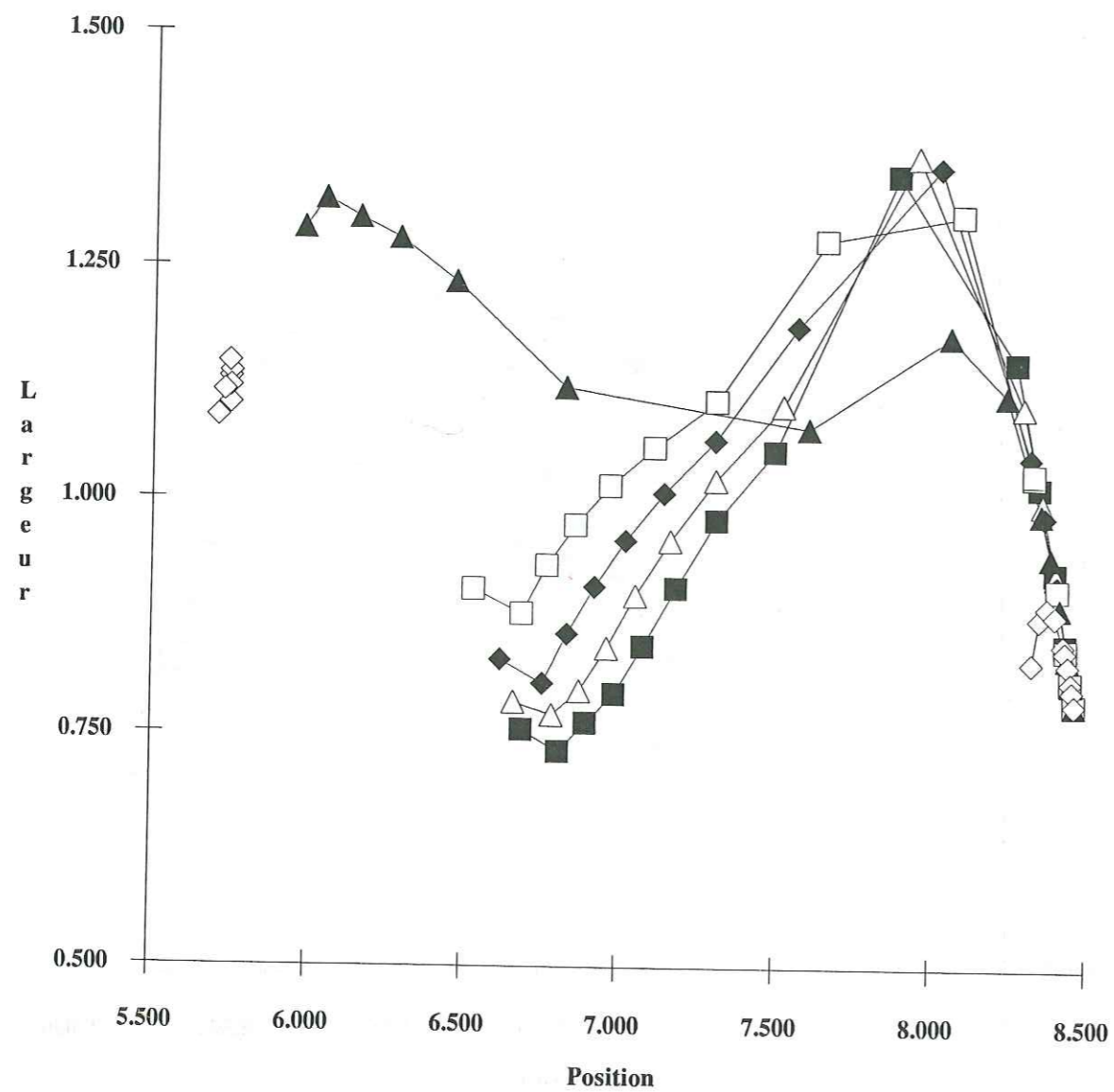


Figure 3.19 : Abaque d'identification des interstratifiés illite/smectite. Position et largeur (à mi-hauteur) sont données en  $^{\circ}2\theta$  Cu  $K\alpha$ .

- Interstratifiés illite/smectite (hydratée avec deux couches d'eau interfoliaires).
- Ordre dans l'empilement : voir texte pour la signification des figurés.
- Distribution de valeurs de N : uniforme entre 6 et 9 feuillets.
- Compositions (%Ill et incréments utilisés) : voir texte.

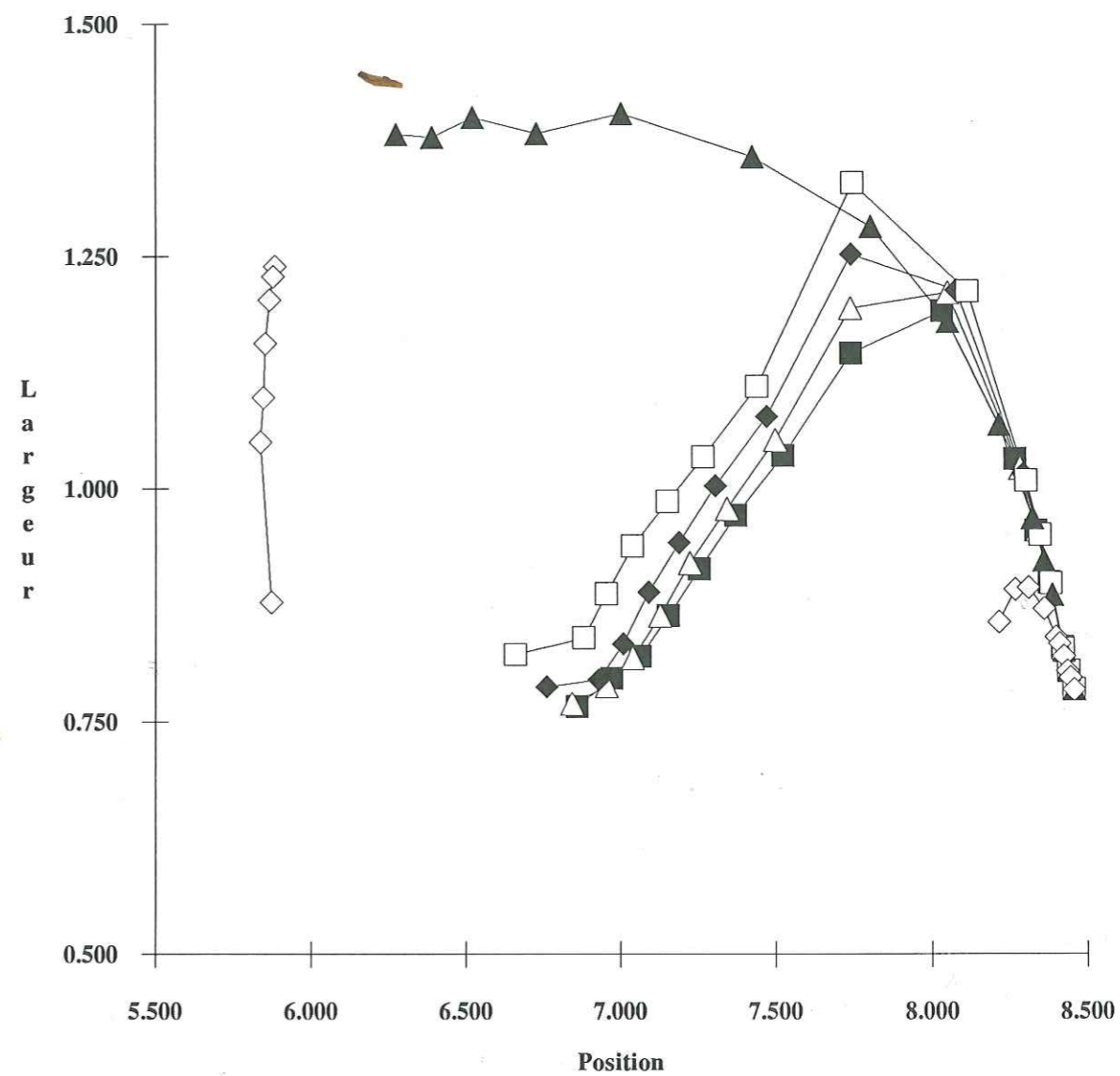


Figure 3.20 : Abaque d'identification des interstratifiés illite/smectite. Position et largeur (à mi-hauteur) sont données en  $^{\circ}2\theta$  Cu  $K\alpha$ .

- Interstratifiés illite/smectite (25 % des feuillets smectitiques sont hydratés avec une unique couche d'eau interfoliaire, les autres avec deux).
- Ordre dans l'empilement : voir texte pour la signification des figurés.
- Distribution de valeurs de N : uniforme entre 6 et 9 feuillets.
- Compositions (%Ill et incréments utilisés) : voir texte.



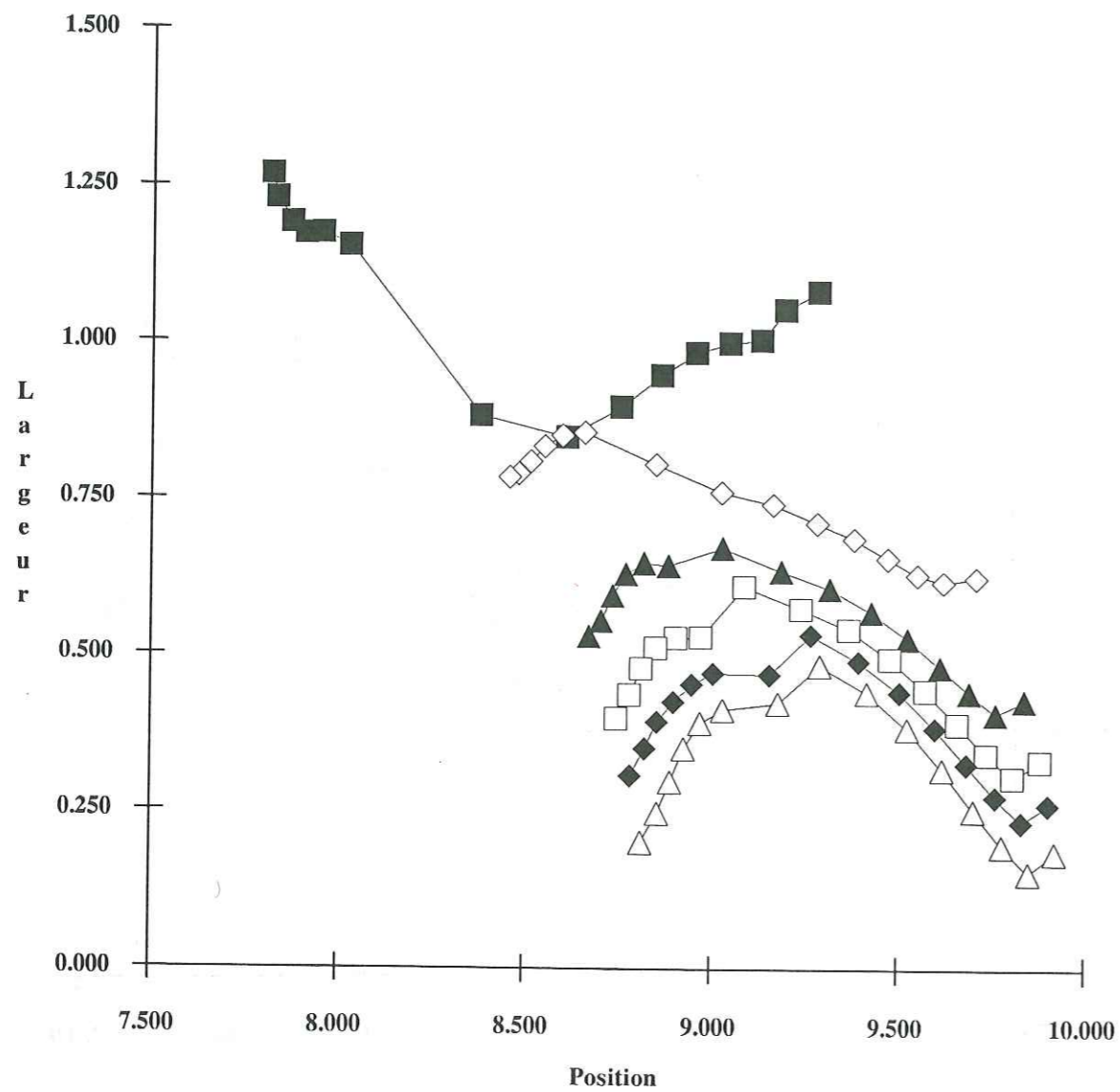


Figure 3.21 : Abaque d'identification des interstratifiés illite/smectite ordonnés (R = 1). Position et largeur (à mi-hauteur) sont données en  $^{\circ}2\theta$  Cu  $K\alpha$ .

- Interstratifiés illite/smectite (saturée avec deux couches d'éthylène glycol interfoliaires).
- Ordre maximum dans l'empilement.
- Distributions de valeurs de N : voir texte.
- Compositions (%Ill et incréments utilisés) : voir texte.

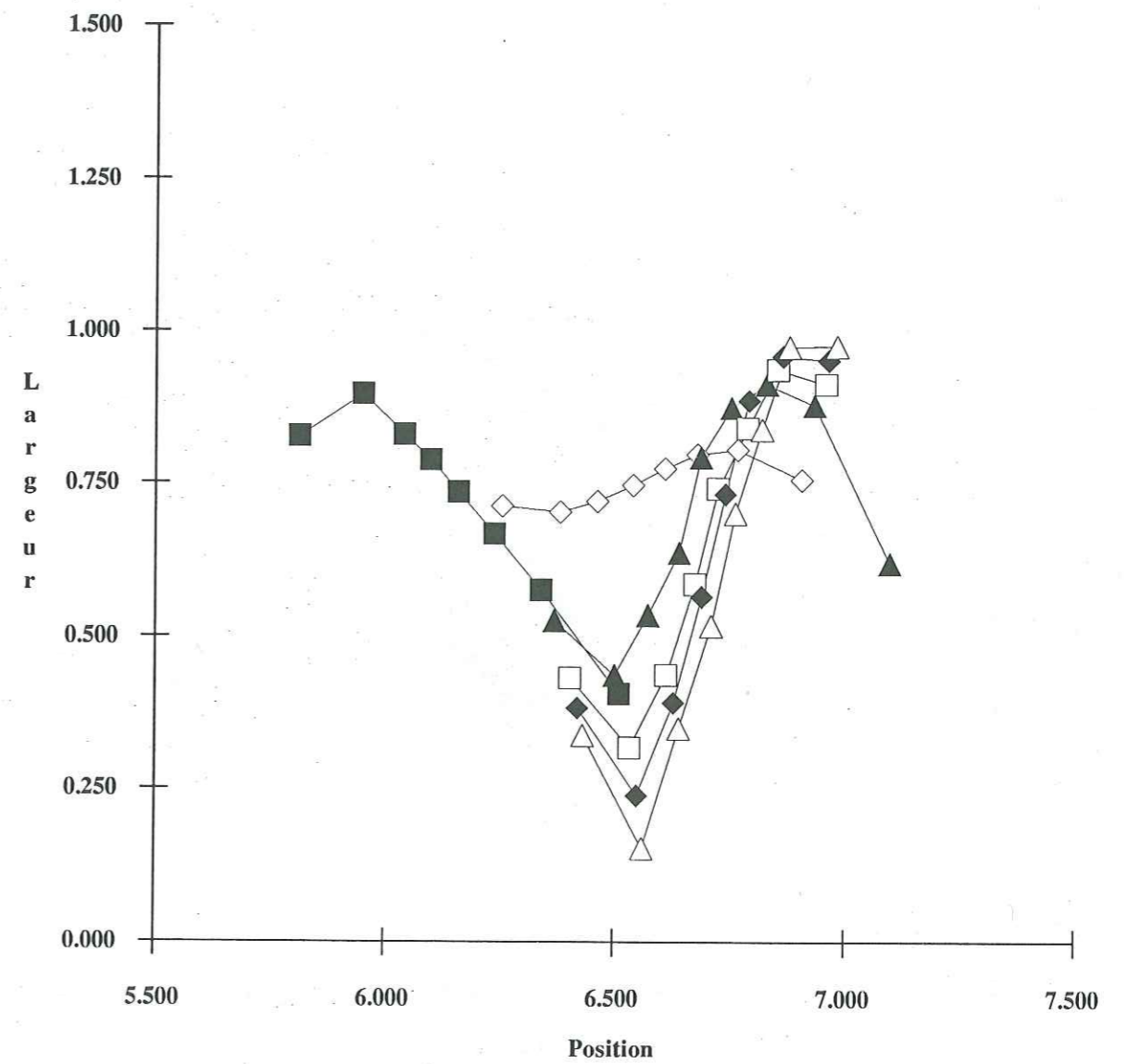


Figure 3.22 : Abaque d'identification des interstratifiés illite/smectite ordonnés (R = 1). Position et largeur (à mi-hauteur) sont données en  $^{\circ}2\theta$  Cu  $K\alpha$ .

- Interstratifiés illite/smectite (saturée avec deux couches d'éthylène glycol interfoliaires).
- Ordre maximum dans l'empilement.
- Distributions de valeurs de N : voir texte.
- Compositions (%Ill et incréments utilisés) : voir texte.

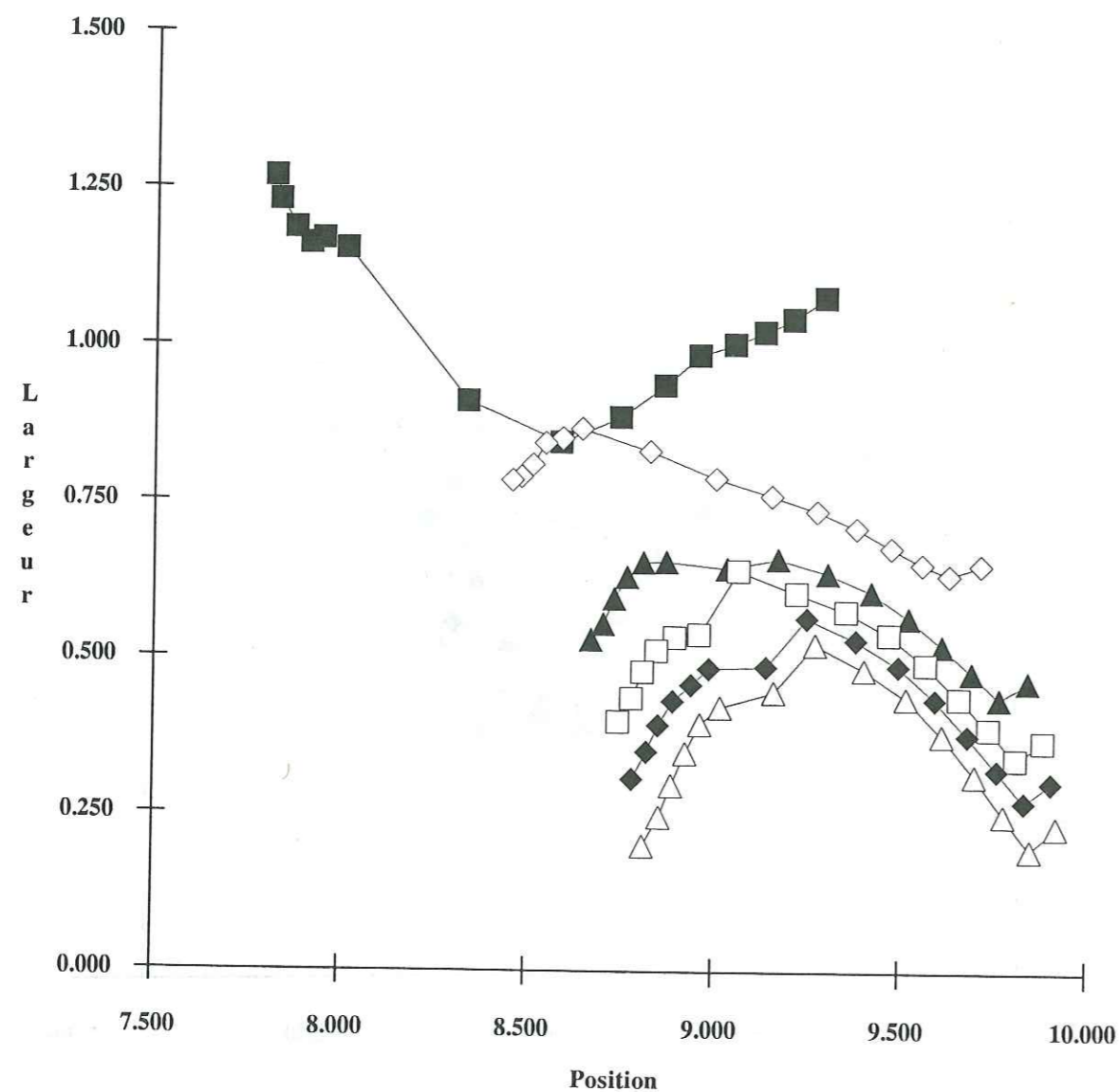


Figure 3.23 : Abaque d'identification des interstratifiés illite/smectite ordonnés (R=1). Position et largeur (à mi-hauteur) sont données en  $^{\circ}2\theta$  Cu  $K\alpha$ .

- Interstratifiés illite/smectite (saturée avec deux couches d'éthylène glycol interfoliaires).
- Ordre partiel ( $\alpha = 0.2$ , voir 3.3.2.4) dans l'empilement.
- Distributions de valeurs de N : voir texte.
- Compositions (%Ill et incréments utilisés) : voir texte.

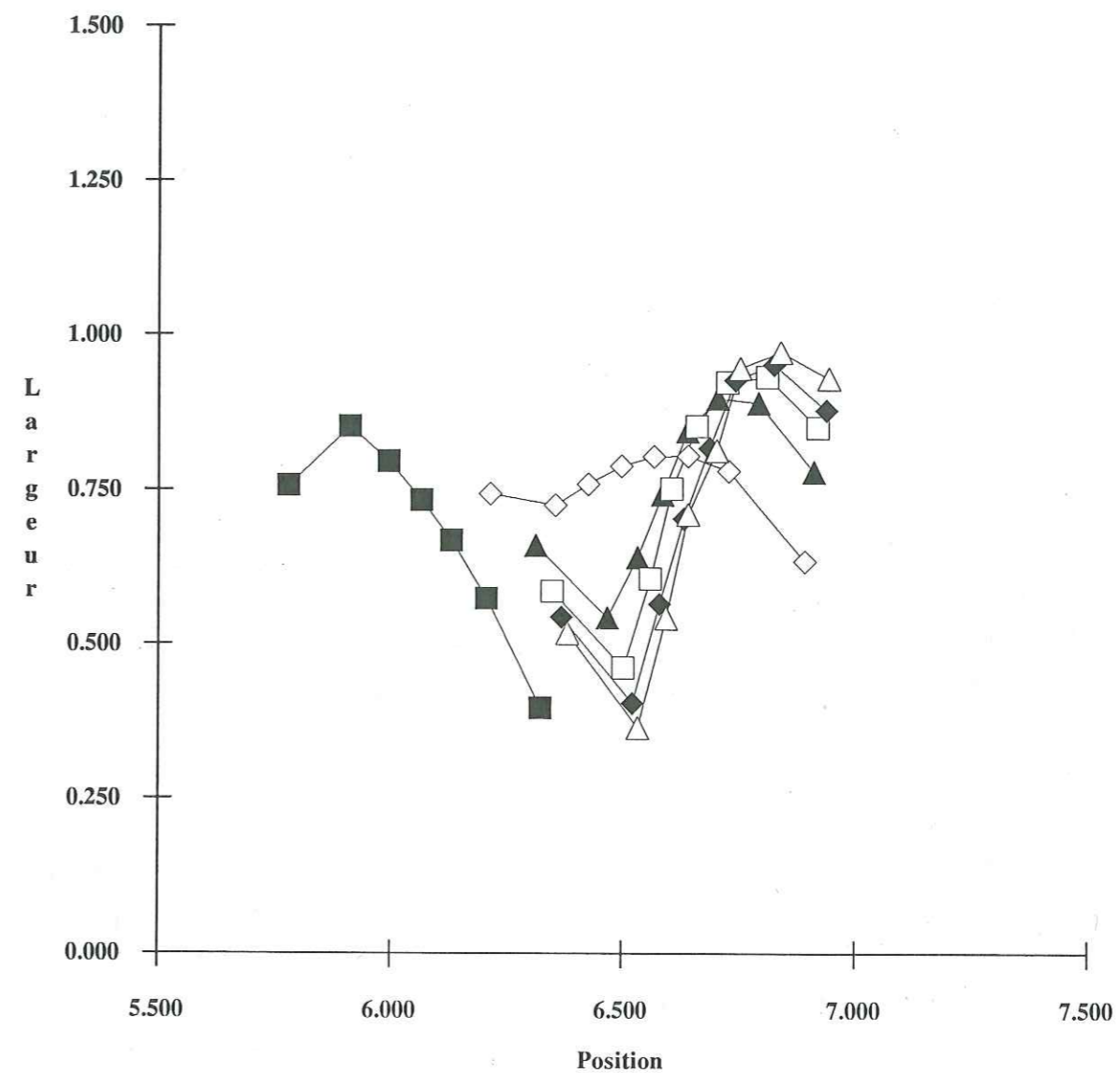


Figure 3.24 : Abaque d'identification des interstratifiés illite/smectite ordonnés (R=1). Position et largeur (à mi-hauteur) sont données en  $^{\circ}2\theta$  Cu  $K\alpha$ .

- Interstratifiés illite/smectite (saturée avec deux couches d'éthylène glycol interfoliaires).
- Ordre partiel ( $\alpha = 0.2$ , voir 3.3.2.4) dans l'empilement.
- Distributions de valeurs de N : voir texte.
- Compositions (%Ill et incréments utilisés) : voir texte.

- $N \in [16, 19]$  : carrés vides.
- $N \in [22, 25]$  : losanges pleins.
- $N \in [36, 39]$  : triangles vides.

Attention !!! Pour les figures 3.19 et 3.20, la signification des figurés est totalement différente puisqu'elle traduit les probabilités de succession des feuillettes dans l'empilement. Ainsi l'on a :

- Ordre maximum : carrés pleins.
- Ordre partiel ( $\alpha = 0.2$ , voir 3.3.2.4 et 3.3.3.4) : triangles vides.
- Ordre partiel ( $\alpha = 0.4$ , voir 3.3.2.4 et 3.3.3.4) : losanges pleins.
- Ordre partiel ( $\alpha = 0.6$ , voir 3.3.2.4 et 3.3.3.4) : carrés vides.
- Empilement aléatoire ( $R=0$ ) : triangles pleins.
- Ségrégation ( $\alpha = 0.2$ , voir 3.3.2.5 et 3.3.3.5) : triangles vides.

Ainsi, sur la figure 3.15 on peut observer les variations de la LMH en fonction de la position des bandes de diffraction pour les interstratifiés illite/smectite hydratée avec deux couches d'eau. L'ordre de l'empilement ( $R=1$ ) est maximum. Sur cette figure on peut remarquer que la lmh maximale est de l'ordre de  $1.6 \cdot 2\theta \text{ Cu K}\alpha$  ; nous verrons (cf chapitre 4) que les lmh des pics élémentaires ajustés sur les spectres expérimentaux sont souvent supérieures à cette valeur. Sur les figures 4.30 et 4.31, on peut en effet remarquer que les caractéristiques de la plupart des pics élémentaires ne sont pas dans le domaine des interstratifiés ordonnés ( $R=1$ ). Ce problème de largeur des spectres simulés a été soulevé depuis longtemps (REYNOLDS et HOWER, 1970 ; REYNOLDS, 1980). Il nous a semblé intéressant de vérifier s'il pouvait, ou non, être lié à la présence de feuillettes smectitiques hydratés avec une couche d'eau interfoliaire unique (interstratifiés à trois composants : illite, smectite  $1\text{H}_2\text{O}$ , smectite  $2\text{H}_2\text{O}$ ), ou encore à l'existence d'un ordre partiel dans l'empilement des feuillettes. L'effet du premier phénomène est illustré sur la figure 3.16. Celle-ci a été établie en considérant que 25% des feuillettes smectitiques sont hydratés avec une couche d'eau, l'ordre étant maximum. L'influence d'un ordre partiel dans l'empilement a également été déterminée (figure 3.17, où tous les feuillettes smectitiques sont hydratés avec deux couches d'eau interfoliaires, et où l'on a supposé  $P_{AA} = [0, 2.W_A^2 + 0,8.(W_A - W_B)]/W_A$ , A étant le composant le plus abondant - cf 3.3.2.4). On peut remarquer que les abaques obtenus avec ces deux hypothèses sont très similaires à celui présenté sur la figure 3.15. La combinaison de ces deux effets (figure 3.18) n'induit pas non plus de modification notable dans l'abaque résultant. On peut donc considérer que la présence de feuillettes smectitiques hydratés avec une seule couche d'eau interfoliaire n'induit qu'un effet mineur sur les diffractogrammes-X. Cette remarque n'est fondée que pour le domaine angulaire considéré, et à condition que la proportion de feuillettes possédant un tel état d'hydratation ne dépasse pas 25% du nombre total de feuillettes smectitiques. Leur présence devient en effet évidente pour des proportions

supérieures (cf annexe 1), sans toutefois engendrer des lmh supérieures à la lmh maximale observée sur la figure 3.15. En augmentant la "composante" empilement aléatoire dans l'ordre partiel on obtient également un effet sensible sur les caractéristiques des diffractogrammes simulés (figures 3.19 et 3.20). Sur ces deux figures, on peut remarquer que les caractéristiques des pics obtenus pour l'ordre maximum et pour l'empilement aléatoire diffèrent notablement. Cependant, La transition semble s'effectuer continûment entre ces deux extrêmes par l'intermédiaire des empilements présentant un ordre partiel. En revanche, lorsque l'on se situe dans le domaine compris entre l'empilement aléatoire et le mélange physique (cf figure 3.11), on observe très rapidement l'individualisation des pics des composants de l'interstratifié. Cet effet de ségrégation est donc relativement facile à détecter, et ne semble donc pas en mesure de perturber la détermination des lmh, son effet sur la position des raies étant prépondérant.

Sur les figures 3.21 à 3.24, on peut remarquer que pour les spectres EG, comme pour les spectres AD, l'existence dans l'empilement d'un ordre maximum (3.21 et 3.22) ou d'un ordre partiel (3.23 et 3.24, mêmes conditions que pour 3.17) n'influe que très faiblement sur les caractéristiques des spectres simulés.

L'ensemble des simulations effectuées, synthétisées dans les abaques de l'annexe 1, englobe donc la quasi-totalité des possibilités classiquement explorées pour la caractérisation des interstratifiés ordonnés (ordre maximum, et présence exclusive de feuillettes smectitiques hydratés avec deux couches d'eau interfoliaires). Il présente également les influences respectives de la taille domaine cohérent, de la présence de feuillettes smectitiques hydratés avec une unique couche d'eau interfoliaire ainsi que de l'existence d'un ordre partiel dans l'empilement. Ces abaques assez complets devaient nous permettre d'identifier les phases interstratifiées (ou illitiques) présentes dans les échantillons. Nous verrons dans le chapitre suivant que les problèmes de largeur de pic évoqués ci-dessus ne nous l'ont pas permis. Il semble (ERGUN, 1970 ; REYNOLDS, 1989) que les contraintes présentes dans le réseau produisent un élargissement des raies. Celui-ci serait en effet lié aux mouvements des différents feuillettes autour de leurs positions nominales, dans le plan ab, comme suivant l'axe c. Il semble donc que ces déplacements doivent être pris en compte pour obtenir une représentation correcte de la réalité diffractométrique des échantillons. Ne disposant actuellement pas d'un programme de calcul permettant d'intégrer cet effet, je n'ai pu procéder à de telles simulations.

APPLICATION A DES SERIES  
NATURELLES



#### 4 APPLICATION A DES SERIES NATURELLES

Après avoir ainsi déterminé, sur la base d'exemples théoriques, ce que pouvait représenter un pic de diffraction (distributions de taille de domaine cohérent et de compositions) et quelles sont les caractéristiques (position,  $l_m h$ ) des pics représentatifs d'interstratifiés simulés, nous avons utilisé ce logiciel de décomposition pour décrire des séquences diagénétiques naturelles. Comme nous l'avons vu (cf 2.3), le nombre des pics élémentaires nécessaire à la décomposition d'un spectre est déterminé individuellement pour chacun des diffractogrammes expérimentaux. Sur chaque spectre AD, ce nombre est en effet progressivement augmenté jusqu'à obtenir un ajustement satisfaisant, avec un nombre minimum de pics élémentaires. Ensuite, pour les spectres EG, le nombre de pics est fonction du nombre des bandes constitutives du spectre AD correspondant et de la nature des phases qui y sont associées.

A chaque pic élémentaire du spectre AD doit bien sur correspondre un pic lors de la décomposition du spectre EG ; de plus, si le pic élémentaire concerné a été attribué à une phase interstratifiée un pic supplémentaire est introduit.

Lors de cette approche, au départ descriptive, des séries naturelles, il nous est tout d'abord apparu primordial de tester la variabilité engendrée sur les caractéristiques des différents pics par les diverses procédures expérimentales mises en oeuvre. L'influence des facteurs instrumentaux, de la préparation de l'échantillon, de la sélection de cet échantillon a ainsi été testée. Nous avons de même testé le pouvoir de résolution de la méthode, sur un mélange théorique, et déterminé l'influence d'une saturation à l'éthylène glycol sur un échantillon de muscovite broyée (et donc l'importance d'une éventuelle diffraction interparticulaire), ainsi que la variation engendrée par la saturation de l'échantillon avec un cation tel que le strontium.

Une fois tous ces résultats obtenus, nous avons décomposé les spectres obtenus à partir des différentes séries sédimentaires. Il a ainsi été possible de décrire l'évolution diagénétique de chacune des phases considérée individuellement, puis d'essayer de caractériser chacune de ces phases pour en définir les mécanismes réactionnels. L'étape suivante (problème non abordé) consistera bien entendu à modéliser la cinétique associée à ces mécanismes.

La caractérisation a été réalisée en collaboration avec D. CHAMPION (1989), dont les observations au MET et les analyses en fluorescence de rayons-X ont constitué une indication, précieuse et indispensable, sur le nombre et la nature des diverses phases présentes.

#### 4.1 DISPOSITIF DE MESURE, METHODES EXPERIMENTALES ET MATERIEL ETUDIE

##### 4.1.1 Méthodes expérimentales

La fraction inférieure à 2  $\mu\text{m}$  des échantillons a été séparée par mise en suspension dans de l'eau permutée ; après 24 heures de sédimentation, les six centimètres supérieurs ont été prélevés. Afin de concentrer la matière, et d'obtenir une orientation aussi bonne que possible de la préparation, cette fraction a été filtrée sur un filtre microporeux (0.4  $\mu\text{m}$ ). Le filtre et la fraction argileuse encore humide sont ensuite disposés sur une lame de verre, la fraction argileuse contre la lame ; le filtre est retiré après séchage de l'ensemble. Ce mode de préparation permet d'avoir des lames contenant plus de matière que le séchage de la suspension directement sur la lame, l'orientation semble également meilleure (REYNOLDS, 1986).

Le dispositif de diffraction utilisé comprend une source au cuivre à foyer fin (*Philips PW 2213/20*), un filtre au nickel pour sélectionner la radiation  $K\alpha$ , un goniomètre *Philips PW 1050/20* équipé d'un moteur pas à pas et un détecteur proportionnel *Siemens* contrôlé par un système d'acquisition numérique *DACO* fourni par la *SOCABIM*. Les fentes utilisées, divergence slit, receiving slit et scatter slit, avaient pour valeurs respectives  $1^\circ$ , 0.1 mm et  $1^\circ$ .

Les diffractogrammes des échantillons séchés à l'air ont été acquis avec un pas de  $0.01^\circ 2\theta$  Cu  $K\alpha$  de 2 à  $14^\circ 2\theta$ , domaine qui nous intéressait plus particulièrement, et avec un pas de  $0.025^\circ 2\theta$  Cu  $K\alpha$  de 14 à  $30^\circ 2\theta$ . En routine, le temps d'accumulation a été de 3 secondes par pas ; cependant, lorsque la statistique de comptage était mauvaise, ces temps ont été augmentés, jusqu'à 10 secondes par pas, afin d'obtenir des spectres de qualité. La zone angulaire des spectres comprise entre 14 et  $30^\circ 2\theta$  Cu  $K\alpha$ , n'est pas présentée dans ce mémoire. Elle a été essentiellement utilisée pour déterminer les autres phases minérales présentes (quartz, calcite, ...). Les faibles contrastes de compositions (%Sm) des phases interstratifiées observées ainsi que la présence de quartz (entre autres) rendaient en effet difficile l'utilisation des raies plus lointaines pour la différenciation de ces I/S.

Les lames orientées ont été saturées à l'éthylène glycol liquide, à l'aide d'un pinceau, l'excès d'EG étant absorbé par pression de la lame sur un papier absorbant. Pour les échantillons saturés à l'éthylène glycol, le temps d'accumulation en routine a été porté à 4 secondes. Il a été augmenté jusqu'à 12 secondes dans les cas les plus délicats ; dans ce cas la borne supérieure du spectre glycolé a été ramenée à 11 ou  $12^\circ 2\theta$  Cu  $K\alpha$ , afin d'éviter les problèmes de désaturation partielle, l'atmosphère de la chambre de diffraction n'étant pas contrôlée.

Un échantillon de référence (muscovite broyée) a été passé chaque jour afin de vérifier l'alignement du goniomètre et de déceler d'éventuels problèmes.

##### 4.1.2 Matériel étudié

###### *4.1.2.1 Sondage de Chevraumont*

Les échantillons étudiés sont des copeaux de forages provenant d'un sondage situé dans l'Est du Bassin de Paris (près de Nancy). Ils ont été fournis par l'Institut Français du Pétrole, qui a également décrit la stratigraphie de la série traversée (rapport interne) :

- de 0 à 150 m : Dogger, calcaire.
- de 150 à 370 m : Lias, principalement argileux.
- de 370 à 650 m : Rhétien et Keuper, argileux au sommet et évaporitique à la base.
- de 650 à 790 m : Muschelkalk, argileux ou carbonaté.
- de 790 à 1000 m : Buntsandstein, gréseux.
- de 1000 à 1340 m : Permien, détritique rouge et volcanodétritique (tufs rhyolithiques).
- de 1340 à 2140 m : Stéphanien, détritique rouge, essentiellement gréseux.

A partir de 2140 m jusqu'au fond du forage, à 2480 m, on rencontre des rhyolithes mises en place au Permien, celles-ci n'ont pas été échantillonnées. La mise en place de ces rhyolithes a occasionné une maturation très importante de la matière organique dès 1400 m environ (soit 700 m au dessus de ces rhyolithes), cette maturation est caractérisée, entre 1400 et 1500 m, par une augmentation très forte des valeurs de  $T_{\text{max}}$  qui passent de 460 à 560°C environ.

Cette série a été échantillonnée tous les 25 m entre la surface et 2130 m de profondeur. De plus quatre échantillons de cette série ont été choisis, sur la base de critères diffractométriques, pour être étudiés en microscopie électronique en transmission. Le premier des critères de sélection a été la présence dans ces échantillons d'un nombre minimum de phases, pour éviter les confusions possibles lors de l'observation. L'absence, apparente en diffraction-X, de chlorite, kaolinite, ..., a ainsi été déterminante. Nous avons ensuite essayé de trouver des échantillons couvrant l'ensemble de la série et de l'évolution diagénétique observée dans ce puits. Il n'a malheureusement pas été possible de concilier les deux conditions pour des profondeurs inférieures à 1000 m ; les quatre échantillons retenus ont donc été prélevés à 1000 (dans la série volcano-sédimentaire), 1550, 1730 et 2130 mètres et seront notés par la suite CHV1000, CHV1550, ...

#### 4.1.2.2 Sondage de Donnemarie

Les échantillons étudiés sont des copeaux de forages provenant d'un sondage situé dans le centre du Bassin de Paris (près de Melun). Ils ont été fournis par l'Institut Français du Pétrole, la stratigraphie de la série traversée a été décrite par ESSOREP (rapport interne) :

- de 0 à 40 m : tertiaire, principalement carbonaté puis argileux.
- de 40 à 710 m : Crétacé supérieur, d'abord crayeux, puis marneux.
- de 710 à 1070 m : Crétacé inférieur, argileux au sommet, puis sableux, de nouveau argileux et enfin gréseux à la base.
- de 1070 à 1810 m : Malm, composé principalement de mudstone avec des alternances marneuses.
- de 1810 à 2140 m : Dogger, marnocalcaire.
- de 2140 à 2450 m : Lias, principalement argileux.
- de 2450 à 3215 m : Rhétien et Keuper, gréseux au sommet, évaporitique ensuite puis gréseux et argileux rouge à la base.
- de 3215 à 3585 m : Permo-Trias, détritique rouge, essentiellement gréseux et bréchique.

Au contraire de la série précédente l'histoire thermique de cette série ne comporte pas d'événement thermique majeur, et peut être considérée comme représentative de l'histoire thermique des séries sédimentaires du centre du Bassin de Paris (ESPITALIE *et al*, 1987 ; VELDE et ESPITALIE, 1989).

Cette série a été échantillonnée tous les 25 m entre 800 et 3575 m de profondeur. Il n'y a pas eu d'études en microscopie électronique sur des échantillons de cette série étant donné le temps nécessaire à leur réalisation.

#### 4.1.2.3 Sondage de Mustang Island

Ce sondage, situé sur la côte texane du Golfe du Mexique, a été échantillonné de 600 à 5200 mètres tous les 100 mètres environ. Pour la préparation des lames, les niveaux argileux ont été triés visuellement puis les échantillons ont été préparés classiquement.

En partant de la surface, la stratigraphie succincte (VELDE, communication personnelle) de ce puits s'établit comme suit :

- de 0 à 1600 m : Quaternaire, Pliocène et Miocène, composés d'argilites, de carbonates et de grès.

- de 1600 à 2400 m : partie supérieure de la formation Frio (Oligocène), tout d'abord constituée de grès rouges, puis d'argilites.
- de 2400 à 4800 m : partie inférieure de la formation Frio (Oligocène), au sommet on rencontre des niveaux gréseux et des niveaux argileux, ceux-ci prédominant à la base.
- de 4800 à 5200 m : formation Vicksburg (Oligocène), essentiellement argileuse.

#### 4.1.2.4 Echantillons utilisés pour les tests de reproductibilité

La plupart des échantillons utilisés lors de ces tests proviennent des sondages déjà cités, essentiellement Chevraumont. Seules deux séries d'échantillons n'ont pas encore été mentionnées. L'une provient d'un affleurement, proche de Lons le Saunier (Jura, France), situé dans les argiles du Toarcien. L'autre provient de plusieurs sondages voisins réalisés par G.D.F. dans la région de Meaux (centre du bassin de Paris). Six niveaux, argileux ou marneux et repérés sur les logs de Gamma-rays, ont été carottés dans chacun de ces puits. Les âges de ces échantillons s'échelonnent entre le Barrémien (situé entre 850 et 950 mètres selon les sondages) et le Kimméridgien (entre 1250 et 1400 mètres).

## 4.2 LIMITATIONS ET REPRODUCTIBILITE DE LA METHODE DE DECOMPOSITION

### 4.2.1 Symétrie des pics naturels

Pour mieux appréhender l'approximation faite en considérant, lors de la décomposition, la contribution de chacune des phases comme étant symétrique, nous avons utilisé la méthode de décomposition sur des échantillons d'origine hydrothermale ne contenant qu'une seule phase interstratifiée. Nous avons choisi pour cela les échantillons les plus évolués de la série d'origine hydrothermale étudiée par INOUE *et al* (1978), INOUE et UTADA (1983), INOUE (1986) et INOUE *et al* (1987 et 1988) (cf 4.3).

Deux des diffractogrammes obtenus à partir de ces échantillons sont visibles sur la figure 4.1. En observant attentivement les diffractogrammes AD on peut noter deux caractéristiques importantes :

- La présence d'un petit pic situé entre 9.4 et 9.6 Å, dont l'origine est inconnue.
- La symétrie du pic majeur caractéristique de la phase interstratifiée.

En effet, en décomposant un de ces diffractogrammes (figure 4.2), on peut constater que la description du profil expérimental AD avec un seul pic élémentaire (plus le pic situé entre 9.4 et 9.6 Å) est tout à fait satisfaisante. Lors de la décomposition du spectre EG, il a été possible de retrouver la présence du petit pic (dont l'intensité semble majorée à cause des limites de

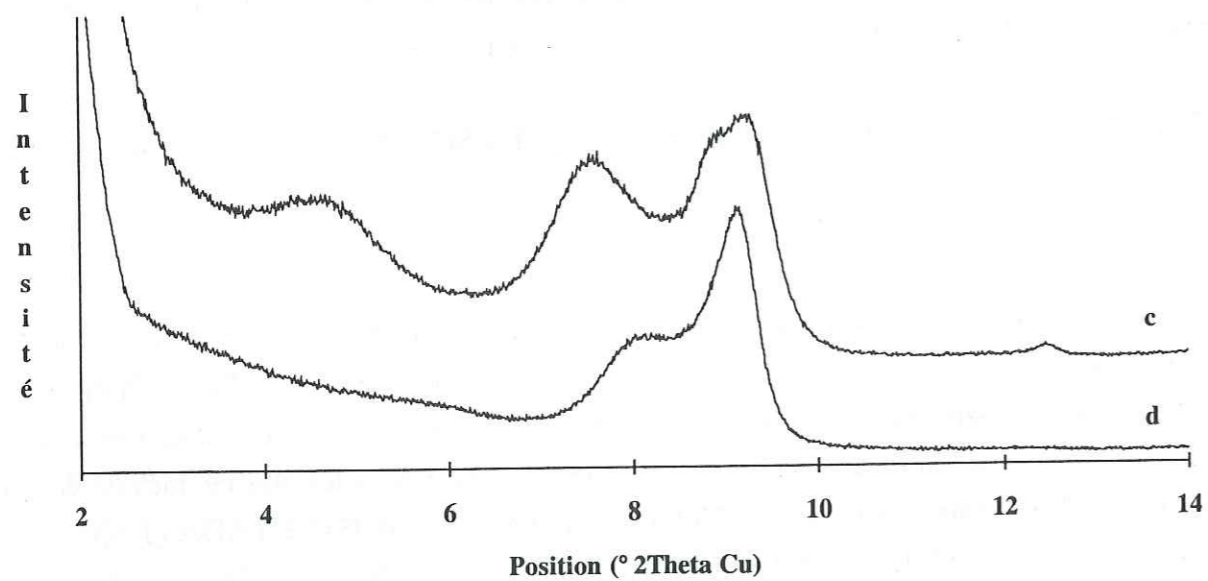
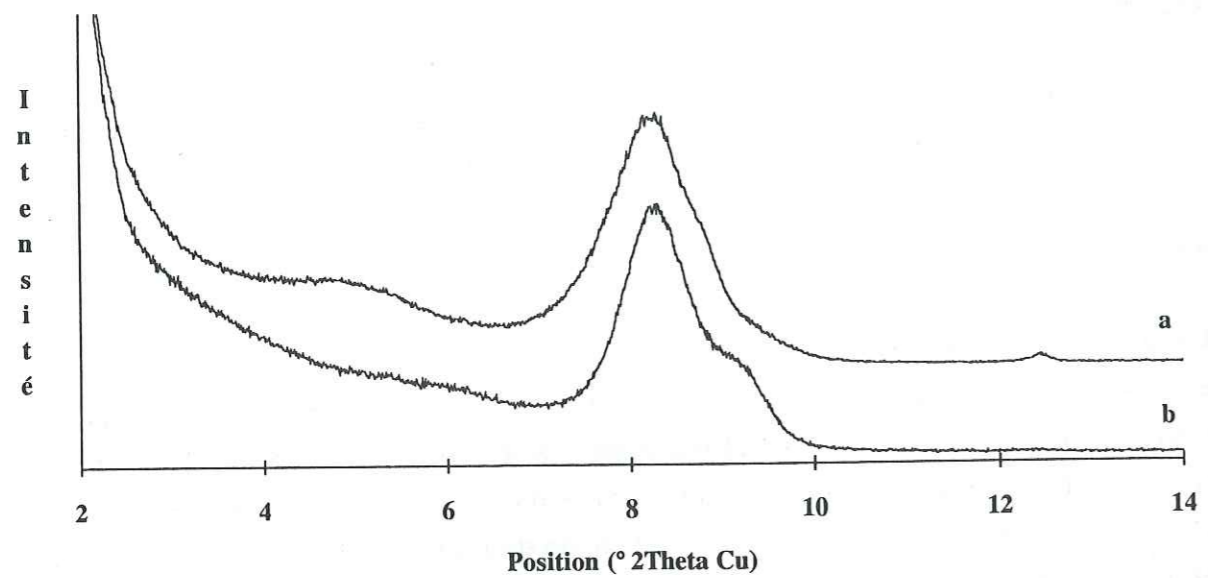


Figure 4.1 : Diffractogrammes AD des échantillons WS2-622.2 (a), WS7-115.4 (b) et diffractogrammes EG des échantillons WS2-622.2 (c), WS7-115.4 (d).

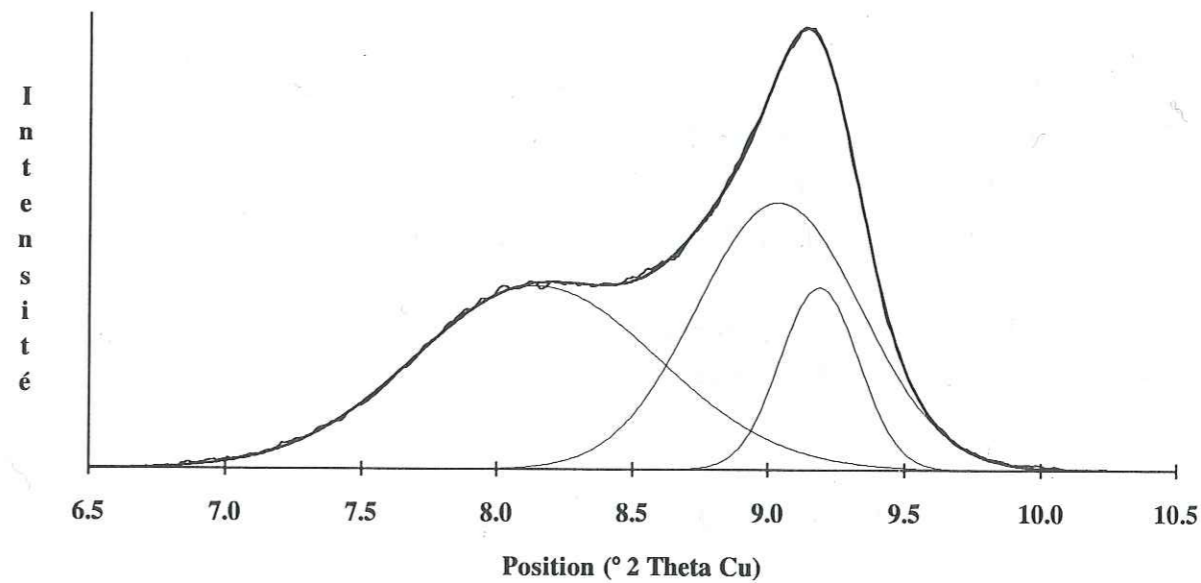
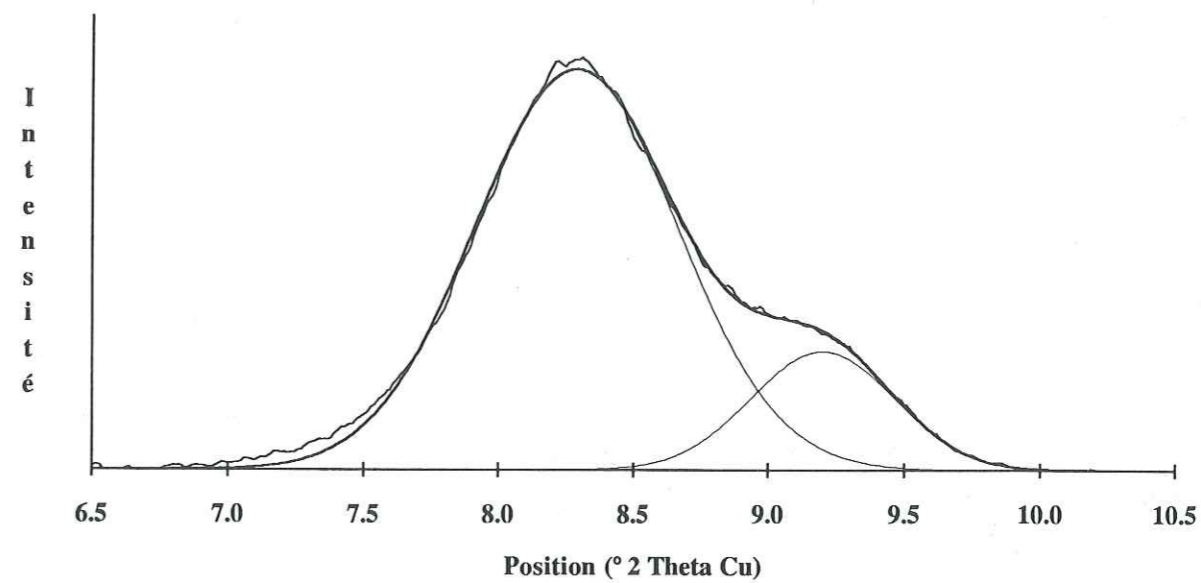


Figure 4.2 : Décomposition des diffractogrammes AD et EG (respectivement en haut et en bas) de l'échantillon WS7-115.4 (15 %Sm).



résolution de la méthode, cf 4.2.3.1), la phase interstratifiée donnant, en accord avec la théorie, deux pics de part et d'autre de 10.00 Å.

Ces échantillons nous permettent donc de constater que l'approximation du pic caractéristique d'une phase, en l'occurrence I/S, par une courbe symétrique est tout à fait fondée, malgré les restrictions théoriques.

#### 4.2.2 Reproductibilité

Les paramètres obtenus grâce au traitement numérique des spectres étant très précis, il nous a semblé nécessaire de déterminer quelle était l'influence des différentes procédures expérimentales (acquisition du spectre, préparation de l'échantillon et échantillonnage (sélection du puits et de l'échantillon proprement dit)) sur leur détermination.

Pour cela, j'ai procédé à divers tests :

- Passage répété d'une même lame dans les mêmes conditions expérimentales.
- Passage d'une même lame avec des temps d'accumulation différents.
- Passage de plusieurs lames issues d'une même suspension.
- Passage de plusieurs lames préparées à partir d'échantillons prélevés sur le même affleurement.

- Passage de plusieurs lames préparées à partir d'échantillons carottés sur un même niveau stratigraphique (repéré sur les logs de Gamma-Rays), dans plusieurs sondages distants de quelques kilomètres.

L'ensemble de ces mesures nous a permis de déterminer l'influence relative des différents paramètres expérimentaux :

- Facteur instrumental.
- Homogénéité de l'échantillon.
- Homogénéité du sédiment.

Tous les diffractogrammes (aussi bien sur les échantillons séchés à l'air, que saturés à l'éthylène glycol) obtenus lors de ces tests ont donc été traités à l'aide du logiciel de décomposition.

La totalité des diffractogrammes ainsi traités ont conduit à une décomposition en trois pics élémentaires s'ils provenaient du passage d'un échantillon AD, ou bien à une décomposition en trois ou quatre pics élémentaires (selon le nombre et la position des pics élémentaires du spectre AD correspondant, voir 4.4.1.1) dans le cas d'une saturation à l'éthylène glycol.

Les résultats détaillés de ces décompositions se trouvent en annexe 2.

Les tableaux suivants présentent les moyennes et les écarts types des caractéristiques de chacun des pics élémentaires ajustés lors de ces décompositions. Le nombre de mesures effectuées est indiqué à côté du nom de l'échantillon concerné.

	PIC A		PIC B		PIC C		PIC D	
	Position	Largeur	Position	Largeur	Position	Largeur	Position	Largeur
CHV 1505 AD (5 mesures)								
Moyenne	8.269	1.524	8.629	0.617	8.798	0.231		
Ecart-Type	0.024	0.034	0.012	0.021	0.007	0.013		
CHV 1550 AD (5 mesures)								
Moyenne	8.138	1.765	8.634	0.747	8.759	0.249		
Ecart-Type	0.071	0.054	0.015	0.056	0.003	0.011		
CHV 1505 EG (5 mesures)								
Moyenne	7.774	1.651	8.755	0.817	8.820	0.279	8.881	1.147
Ecart-Type	0.182	0.312	0.028	0.071	0.007	0.023	0.095	0.114

Tableau 4.1 : Moyennes et écarts-types des caractéristiques de chacun des pics élémentaires obtenus lors de la décomposition des diffractogrammes issus des passages successifs d'une même lame orientée, dans les mêmes conditions expérimentales.

	PIC A		PIC B		PIC C	
	Position	Largeur	Position	Largeur	Position	Largeur
CHV 1475 AD (5 temps d'accumulation)						
Moyenne	7.939	2.161	8.743	0.676	8.794	0.219
Ecart-Type	0.036	0.086	0.013	0.036	0.005	0.013
CHV 1730 AD (5 temps d'accumulation)						
Moyenne	8.205	1.562	8.702	0.942	8.784	0.286
Ecart-Type	0.136	0.100	0.030	0.099	0.005	0.029
CHV 2100 AD (5 temps d'accumulation)						
Moyenne	8.348	1.612	8.632	0.676	8.766	0.316
Ecart-Type	0.060	0.180	0.028	0.043	0.017	0.023

Tableau 4.2 : Moyennes et écarts-types des caractéristiques de chacun des pics élémentaires obtenus lors de la décomposition des diffractogrammes issus des passages successifs d'une même lame orientée avec cinq temps d'accumulation variant entre 1 et 50 secondes (voir figure 4.3).

Ces deux séries de résultats nous ont permis de définir la variabilité des paramètres liée directement à l'appareillage et aux erreurs statistiques de mesure.

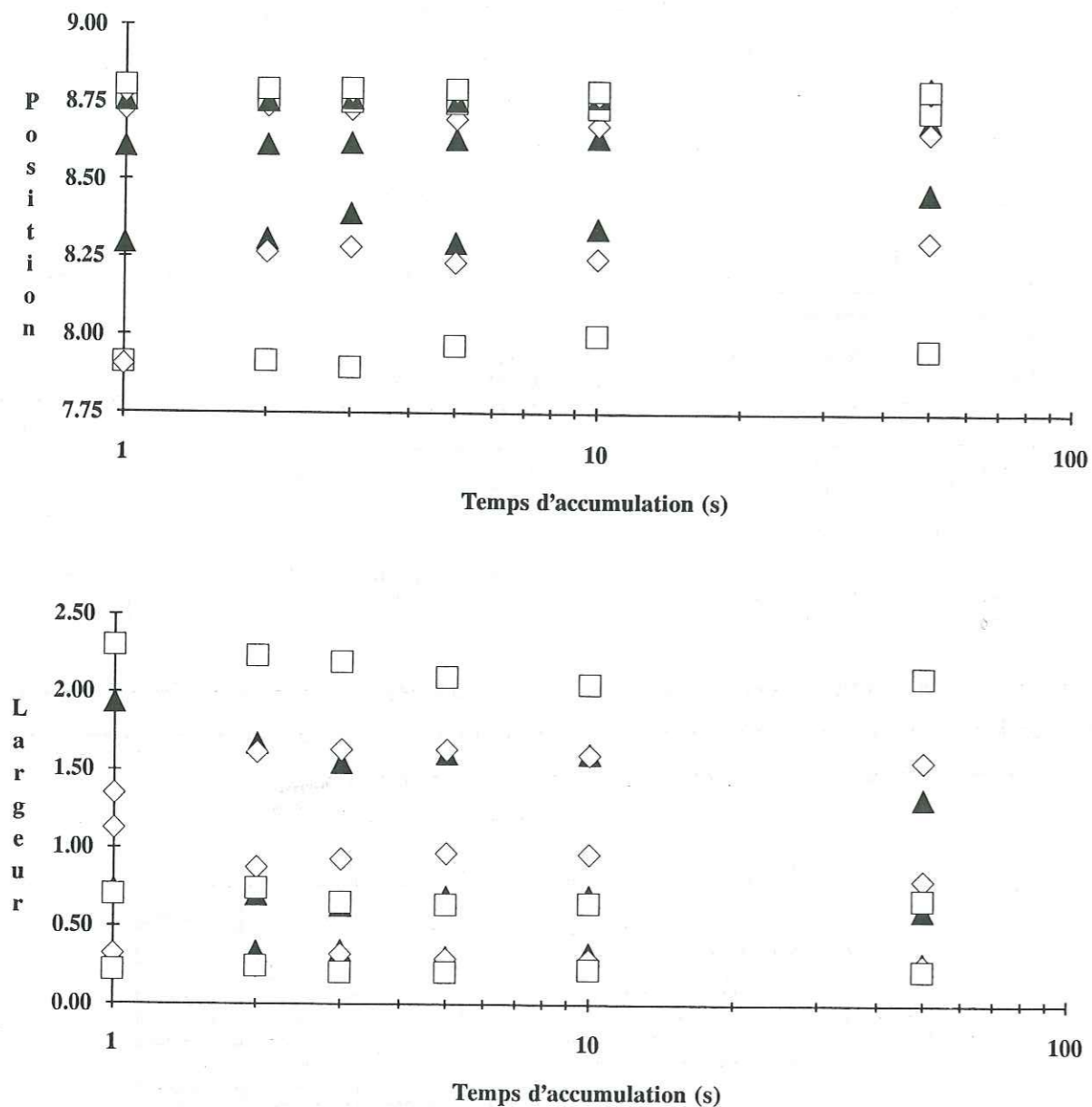


Figure 4.3 : Influence du temps d'accumulation sur la forme des spectres.

Des diffractogrammes ont été réalisés sur trois échantillons AD (CHV 1475, carrés vides, CHV 1730, losanges vides, CHV 2100 triangles pleins) avec des temps d'accumulation variant entre 1 et 50 secondes par pas de mesure (en l'occurrence  $0.01 \text{ } ^\circ 2\theta \text{ Cu K}\alpha$ ). Ces spectres ont été décomposés en trois pics élémentaires. Les positions (graphique du haut) et les largeurs (graphique du bas) de ces pics élémentaires ont été reportées en fonction du temps d'accumulation.

Dans un premier temps, on remarquera que la variabilité est d'autant plus forte que le pic considéré est situé dans les plus petits angles et qu'il est plus large et ce pour les deux séries de tests.

Sur la figure 4.3 on peut également observer que le temps d'accumulation possède une faible influence sur le profil des diffractogrammes obtenus. Si l'on exclut les accumulations d'une seconde qui semblent insuffisantes pour obtenir une bonne statistique de comptage (en particulier pour l'échantillon CHV 1730), la décomposition des autres diffractogrammes donne en effet des résultats très cohérents quel que soit le temps d'accumulation utilisé. Il n'existe en effet pas de variation systématique des paramètres (position et largeur) des pics élémentaires en fonction du temps d'accumulation.

On peut donc considérer que les résultats obtenus avec les temps d'accumulation utilisés en routine (3 secondes) sont tout à fait identiques à ceux que l'on aurait obtenus lors de passages plus lents, aux erreurs inhérentes à l'appareillage près.

Dans le tableau suivant, sont présentés les résultats des décompositions des spectres obtenus lors du passage de plusieurs préparations du même échantillon :

	PIC A		PIC B		PIC C		PIC D	
	Position	Largeur	Position	Largeur	Position	Largeur	Position	Largeur
CHV 1805 AD (5 mesures)								
Moyenne	8.516	1.134	8.719	0.498	8.842	0.192		
Ecart-Type	0.038	0.080	0.016	0.048	0.005	0.009		
CHV 350 AD (4 mesures)								
Moyenne	7.626	1.981	8.596	0.902	8.828	0.293		
Ecart-Type	0.191	0.095	0.087	0.128	0.012	0.052		
CHV 1805 EG (4 mesures)								
Moyenne	8.469	1.622	8.826	0.366	8.857	0.148	8.839	0.719
Ecart-Type	0.020	0.155	0.026	0.093	0.010	0.041	0.028	0.037

Tableau 4.3 : Moyennes et écarts-types des caractéristiques de chacun des pics élémentaires obtenus lors de la décomposition des diffractogrammes issus des passages successifs de lames orientées obtenues à partir d'une même suspension.

On notera simplement que la variabilité liée à ce paramètre est du même ordre de grandeur que celle induite par l'appareillage, et qu'il est donc impossible de l'en différencier. Ce phénomène est visible sur la figure 4.4 sur laquelle j'ai reporté les écarts-types de mesure en fonction de la position et de la largeur des pics élémentaires. On peut voir que les points représentatifs de ce test (losanges vides) définissent globalement la même tendance que ceux représentant les tests de l'appareillage (carrés vides).

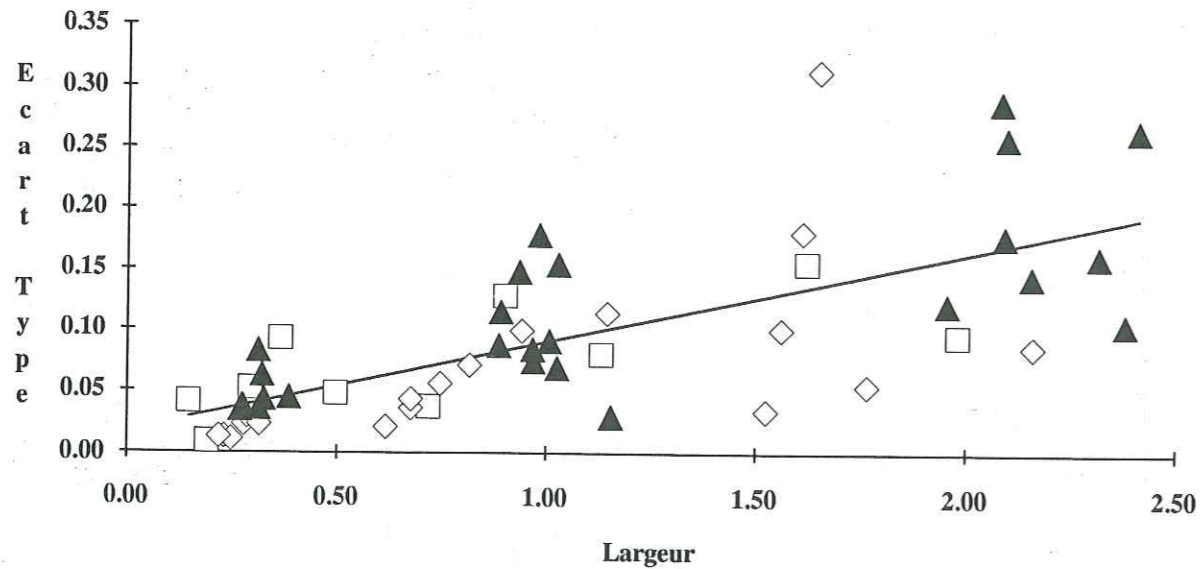
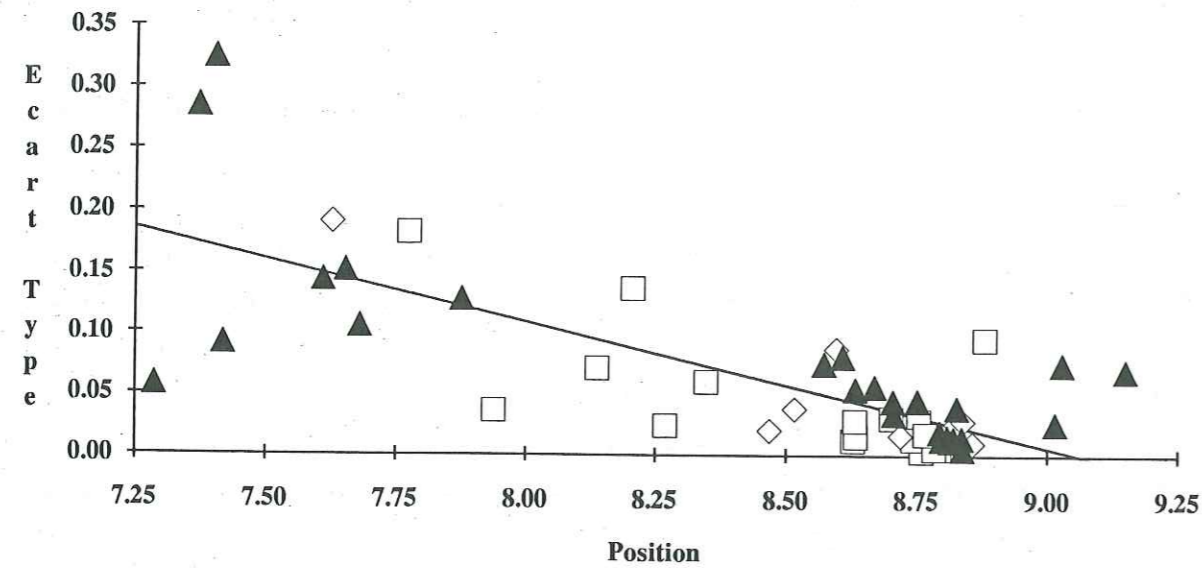


Figure 4.4 : Ecart-types de mesure sur la position (en haut) et la largeur (en bas) en fonction de la valeur moyenne de ces deux paramètres.

Pour chaque groupe d'échantillons testé l'écart-type de mesure sur chacun des pics élémentaires a été reporté en fonction de la valeur moyenne obtenue pour ce groupe d'échantillons, et ce aussi bien en ce qui concerne la largeur que la position. Les différents figurés représentent les divers types de tests effectués (test sur l'appareillage, carrés vides, sur la préparation de l'échantillon, losanges vides et sur le choix de l'échantillon, triangles pleins).

La variabilité liée à l'échantillonnage proprement dit, donc à l'hétérogénéité du sédiment à l'échelle de l'affleurement ou même du kilomètre (emplacement du forage) définit elle aussi une tendance similaire sur cette figure (triangles pleins). Les résultats numériques des décompositions (caractéristiques moyennes des pics élémentaires et leurs écarts-types de mesure) sont donnés dans les tableaux suivants :

	PIC A		PIC B		PIC C		PIC D	
	Position	Largeur	Position	Largeur	Position	Largeur	Position	Largeur
TOARCIEN DU JURA AD (11 échantillons)								
Moyenne	7.876	2.380	8.827	0.887	9.015	0.270		
Ecart-Type	0.128	0.105	0.039	0.087	0.026	0.035		
TOARCIEN DU JURA EG (11 échantillons)								
Moyenne	7.418	2.100	8.669	0.969	8.837	0.314	9.028	1.026
Ecart-Type	0.092	0.258	0.056	0.084	0.014	0.036	0.075	0.069

Tableau 4.4 : Moyennes et écarts-types des caractéristiques de chacun des pics élémentaires obtenus lors de la décomposition des diffractogrammes de onze échantillons provenant d'un même affleurement.

	PIC A		PIC B		PIC C		PIC D	
	Position	Largeur	Position	Largeur	Position	Largeur	Position	Largeur
BARREMIEN AD (6 échantillons)								
Moyenne	7.370	2.412	8.572	0.983	8.794	0.313		
Ecart-Type	0.285	0.264	0.075	0.178	0.019	0.083		
BARREMIEN AD (8 échantillons)								
Moyenne	7.609	2.158	8.632	0.892	8.809	0.277		
Ecart-Type	0.144	0.144	0.054	0.115	0.015	0.037		
WEALDIEN AD (6 échantillons)								
Moyenne	7.403	2.317	8.608	1.030	8.797	0.322		
Ecart-Type	0.325	0.161	0.081	0.154	0.013	0.063		
KIMMERIDGIEN AD (6 échantillons)								
Moyenne	7.680	2.092	8.706	1.008	8.814	0.326		
Ecart-Type	0.106	0.177	0.034	0.091	0.012	0.043		
SEQUANIEN AD (5 échantillons)								
Moyenne	7.652	2.086	8.705	0.936	8.821	0.275		
Ecart-Type	0.152	0.287	0.044	0.148	0.014	0.038		
KIMMERIDGIEN EG (6 échantillons)								
Moyenne	7.286	1.955	8.751	1.157	8.838	0.386	9.150	0.970
Ecart-Type	0.058	0.121	0.045	0.029	0.005	0.045	0.070	0.074

Tableau 4.5 : Moyennes et écarts-types des caractéristiques de chacun des pics élémentaires obtenus lors de la décomposition des diffractogrammes d'échantillons provenant d'un même niveau stratigraphique dans sept sondages voisins.

Il est important de préciser que les différents puits dans lesquels ont été prélevés les échantillons répertoriés dans le tableau 4.5 sont situés dans un périmètre restreint (ordre de grandeur du kilomètre). En conséquence, les profondeurs auxquelles ont été prélevées les divers échantillons d'un même étage sont analogues. Il ne peut donc pas être question d'attribuer l'absence de différences entre ces échantillons uniquement à un héritage sédimentaire commun, mais plutôt à une évolution diagénétique similaire.

En conclusion on peut donc remarquer que tous les écarts-types de mesure déterminés lors de ces différents tests sont de l'ordre de grandeur de ceux induits par l'appareillage. Il semble donc que les résultats obtenus sont représentatifs de l'échantillon étudié, et que cet échantillon est lui-même représentatif du niveau stratigraphique auquel il appartient. On a également noté que l'écart-type de mesure, s'il n'est pas fonction du type de test effectué, dépend en revanche fortement de la position et de la largeur du pic élémentaire considéré. En effet, les pics élémentaires situés vers les petits angles, qui sont également les plus larges, sont ceux pour lesquels l'écart-type est le plus fort. Il semble donc que les compositions (% Sm) des particules d'une population interstratifiée, associée à ces pics

élémentaires, de même que leurs tailles de domaine cohérent, soient d'autant plus dispersées que cette population est riche en smectite, et que sa taille de domaine cohérent est réduite.

Si l'on reporte ces écarts-types de mesure sur la position ( $0.20 \text{ }^\circ 2\theta$  pour une position de  $7.25 \text{ }^\circ 2\theta$  et  $0.05 \text{ }^\circ 2\theta$  lorsque la position est voisine de  $8.80 \text{ }^\circ 2\theta$ ) dans les abaques d'identification présentés dans le paragraphe 3.5, il est possible d'estimer l'incertitude sur la détermination des %Sm estimés liée à la procédure expérimentale. Pour les interstratifiés illitiques cet incertitude est de l'ordre de  $\pm 2 \text{ } \% \text{Sm}$ , alors qu'elle peut être estimée à  $\pm 3 \text{ } \% \text{Sm}$  pour les I/S ordonnés les moins illitiques. Ces incertitudes ne prennent pas en compte les écarts-types de mesure sur la lnh des bandes expérimentales, celle-ci étant très différente de la lnh des spectres simulés.

#### 4.2.3 Discrimination

##### 4.2.3.1 Résolution de la méthode

Toujours dans l'optique de définir les limites de cette méthode de décomposition, il a semblé nécessaire d'en connaître le pouvoir de résolution, c'est à dire la capacité de cette méthode à séparer les contributions de deux populations possédant des caractéristiques voisines. En d'autres termes, jusqu'à quelle limite cette méthode permet elle de distinguer les contributions de chacune des phases constitutives d'un mélange ? Quelle est l'erreur engendrée par l'effet de mélange sur la détermination des caractéristiques de chacun des composants ?

Pour répondre à ces deux questions, j'ai procédé de la manière suivante :

- Simulation d'un I/S contenant 90 % d'illite (le composant smectitique est hydraté avec deux couches d'eau interfoliaires) et dont la taille de domaine cohérent (notée N) varie entre 16 et 19 feuillet (noté IS1 dans la suite du paragraphe).
- Simulation d'I/S (AD) contenant entre 70 et 100 % d'illite (avec un incrément de 2 %Ill, soit 70, 72, 74, ..., 98, 100 %Ill), avec une taille de domaine cohérent variant entre 6 et 9 feuillet (noté IS2 dans la suite du paragraphe).
- Détermination des caractéristiques (position et LMH) de chacun de ces interstratifiés considéré indépendamment.

Ces deux séries d'interstratifiés ont été choisies de manière à posséder des caractéristiques, et surtout des différences dans ces caractéristiques, du même ordre de grandeur que ceux observés dans les séries naturelles (cf 4.4). On remarque sur la figure 4.5 (figurés pleins), que

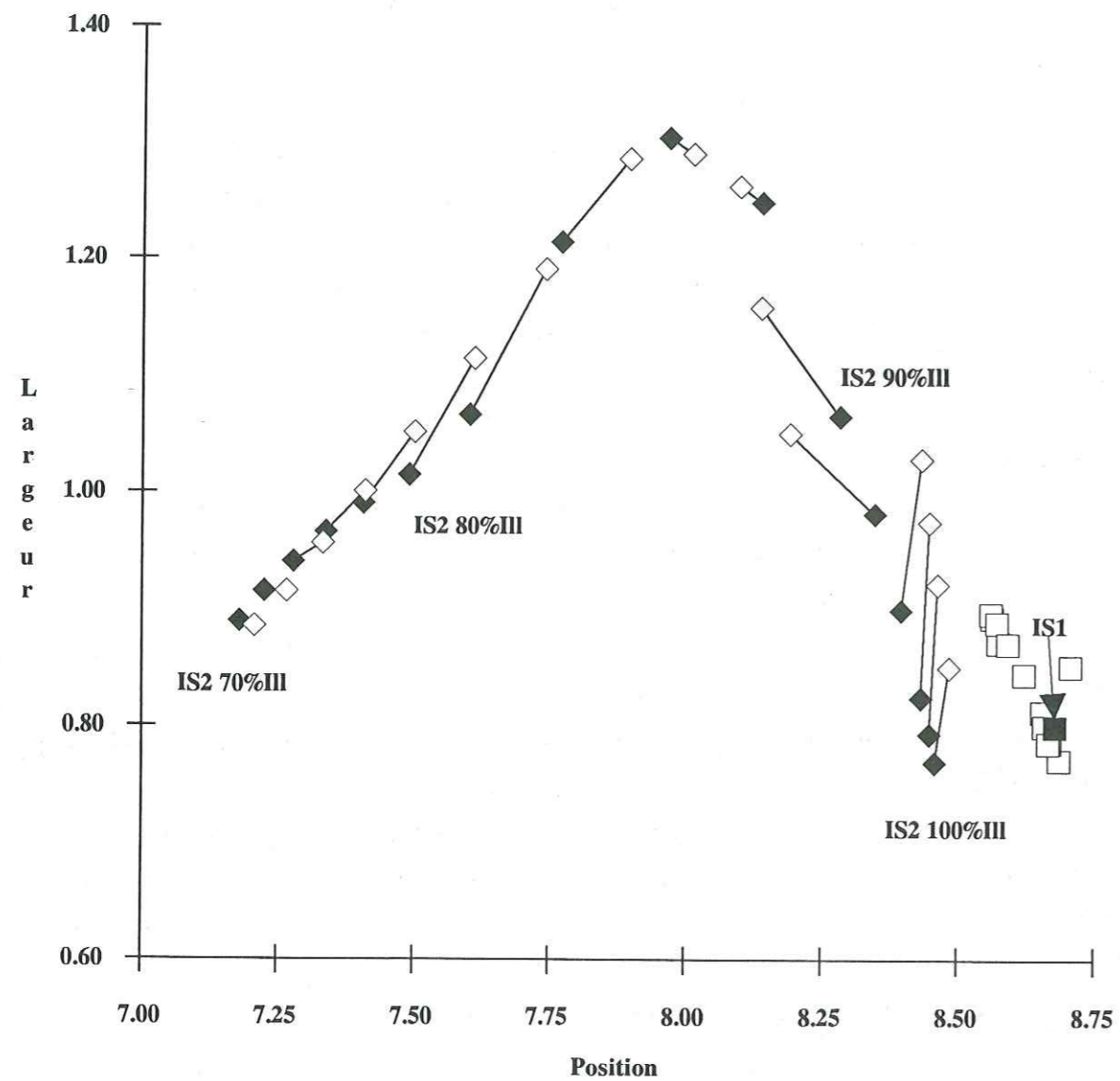


Figure 4.5 : Illustration du pouvoir de discrimination de la méthode de décomposition utilisée.

Les spectres de deux types d'I/S, IS1 (90 %III, N variant entre 16 et 19, carré plein) et IS2 (entre 70 et 100 %III, N variant entre 6 et 9, losanges pleins), ont été simplement additionnés avant soustraction du fond continu. Les positions et largeurs sont données en  $^{\circ}2\theta$  Cu  $K\alpha$ . Les spectres ainsi obtenus ont également été décomposés. Les résultats de ces décompositions sont symbolisés par les figurés vides. La droite reliant les losanges deux à deux représentent l'erreur induite par l'effet de mélange sur la détermination des caractéristiques de chacun de ces pics.

L'augmentation de la teneur en illite de IS2 est accompagnée par un rapprochement des positions et des LMH caractéristiques de ces deux interstratifiés (IS1 et IS2). Pour définir la résolution de la méthode de décomposition il a ensuite été nécessaire de procéder comme suit :

- Mélange de IS1 avec chacun des interstratifiés de la séquence IS2 en proportions équivalentes, par addition simple des deux spectres bruts (avec le fond continu).
- Décomposition de tous ces mélanges.
- Comparaison des caractéristiques des pics élémentaires trouvés lors de la décomposition de ces mélanges avec ceux déterminés pour les interstratifiés non mélangés.

Tous ces résultats sont résumés dans la figure 4.5 (les résultats complets de ces décompositions sont présentés en annexe 3) ; les figurés pleins représentent les caractéristiques des deux séries d'I/S avant mélange, alors que les figurés vides sont déduits des pics élémentaires ajustés lors de la décomposition des mélanges des deux types d'I/S.

On peut noter deux phénomènes importants :

- Lorsque la teneur en illite de IS2 dépasse 92 %, la contribution d'IS1 n'est plus discernable (sur la figure, on remarque que le pic élémentaire associé à IS2 est alors considérablement plus large, cet élargissement est dû à l'impossibilité de discerner les contributions de IS1 et IS2).
- Les caractéristiques des pics élémentaires après mélange (figurés vides), sont très voisines, de celles des I/S constitutifs du mélange (figurés pleins).

Cette méthode de décomposition permet donc de distinguer les contributions de deux phases interstratifiées dont les caractéristiques sont très voisines (respectivement 8.348 et 0.982  $^{\circ}2\theta$  Cu  $K\alpha$  pour la position et la largeur de IS2-92 %III et 8.682 et 0.799  $^{\circ}2\theta$  Cu  $K\alpha$  pour celles de IS1, qui sont les deux pics discernables dont les caractéristiques sont les plus proches). Il semble d'ailleurs possible de distinguer des pics dont l'écart sur une des caractéristiques soit encore plus faible, à condition que l'autre soit plus contrastée, ce qui est généralement le cas dans les séries naturelles étudiées (au moins pour les spectres AD).

D'autre part, nous avons vu que les caractéristiques des pics élémentaires ajustés sur les spectres des mélanges (IS1 + IS2) sont voisines de celles des spectres constitutifs de ces mélanges (il est à noter que ces caractéristiques se situent dans le domaine position-largeur théorique des I/S). Sur la figure 4.5 on remarque que les déplacements de ces caractéristiques après mélange (symbolisés par les traits pleins) sont inférieurs ou égaux à l'écart entre les caractéristiques de deux spectres consécutifs de la série IS2 (par exemple IS2 contenant 82 et

84 %III). On peut donc estimer que pour ce type de mélange, qui est analogue à ceux observés dans les échantillons naturels, l'incertitude sur la teneur en illite des différents composants, engendrée par l'effet du mélange, est de l'ordre de 2 %III.

Ces observations sont valables lorsque les deux interstratifiés sont présents en proportions approximativement équivalentes. Je n'ai pas effectué de tests en faisant varier les proportions relatives des I/S constitutifs du mélange pour en observer l'effet sur les diffractogrammes résultants.

#### 4.2.3.2 Influence de la saturation à l'éthylène glycol sur les particules de mica

Afin de vérifier si les déplacements des différents pics élémentaires observés après saturation à l'éthylène glycol peuvent, ou non, être dus à un effet de gonflement interparticulaire, nous avons saturé une lame de muscovite broyée (le broyage a engendré des particules dont le diamètre équivalent est inférieur à  $2\mu\text{m}$ ). Cette saturation à l'éthylène glycol d'une muscovite broyée était destinée à mettre en évidence un éventuel gonflement d'une phase purement micacée, gonflement qui aurait par conséquent été lié à un phénomène de diffraction interparticulaire. La comparaison des deux diffractogrammes de ce matériau par nature non expansible a été faite à l'aide du programme de décomposition.

Les caractéristiques des trois pics élémentaires obtenus sont données dans le tableau suivant :

DECOMPOSITION DE LA MUSCOVITE DE REFERENCE						
	PIC A		PIC B		PIC C	
	Position	Largeur	Position	Largeur	Position	Largeur
AD	8.846	0.073	8.796	0.119	8.720	0.403
EG	8.853	0.060	8.805	0.115	8.718	0.404

Tableau 4.6 : Décomposition d'un diffractogramme de muscovite broyée. Caractéristiques des pics élémentaires obtenus par décomposition des spectres obtenus à l'état naturel (AD) et après saturation à l'éthylène glycol (EG).

On remarque que les caractéristiques de chacun de ces pics, sans faire d'hypothèses sur leur nature réelle, sont remarquablement constantes avant et après la saturation à l'éthylène glycol. On peut donc supposer que si l'on observe le déplacement d'un des pics élémentaires après saturation à l'éthylène glycol de l'échantillon ce déplacement sera effectivement dû à la présence de feuillets expansibles dans l'empilement et non pas à des effets de diffraction interparticulaire, au moins pour des particules dont le domaine cohérent apparent comprend une dizaine de feuillets.

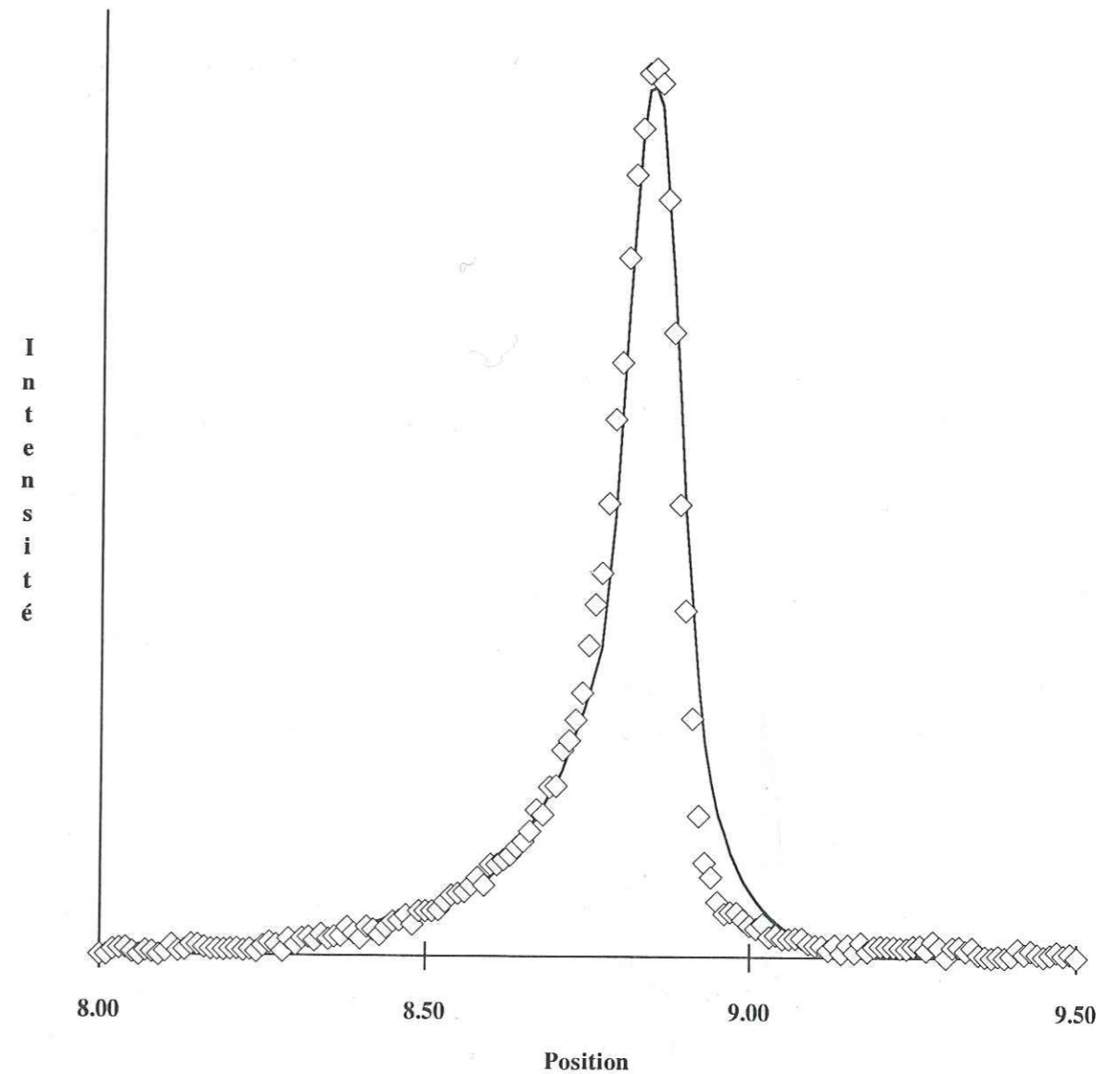


Figure 4.6 : Spectre de la muscovite broyée utilisée comme référence.

Les losanges représentent le profil expérimental, et le trait continu le spectre calculé. Ce spectre calculé a été obtenu en ajustant, par la méthode des moindres carrés, les proportions de cinq spectres de muscovite (voir texte pour la composition) ayant des distributions de taille de domaine cohérent différentes.

Cet ajustement a été fait après soustraction du fond continu sur chacun des spectres, aussi bien expérimentaux que théoriques.

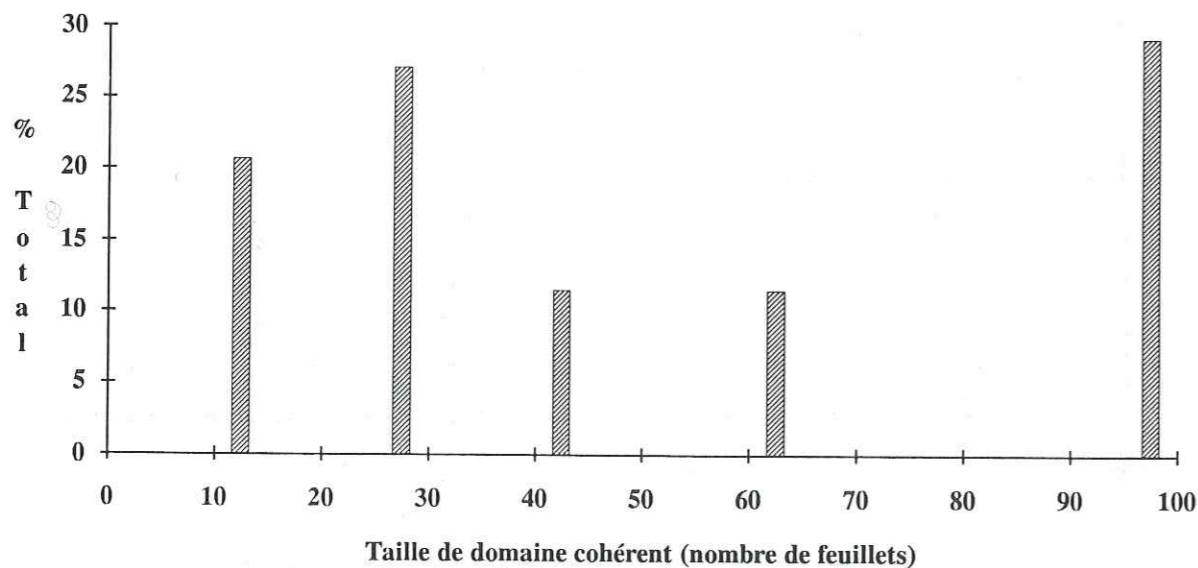
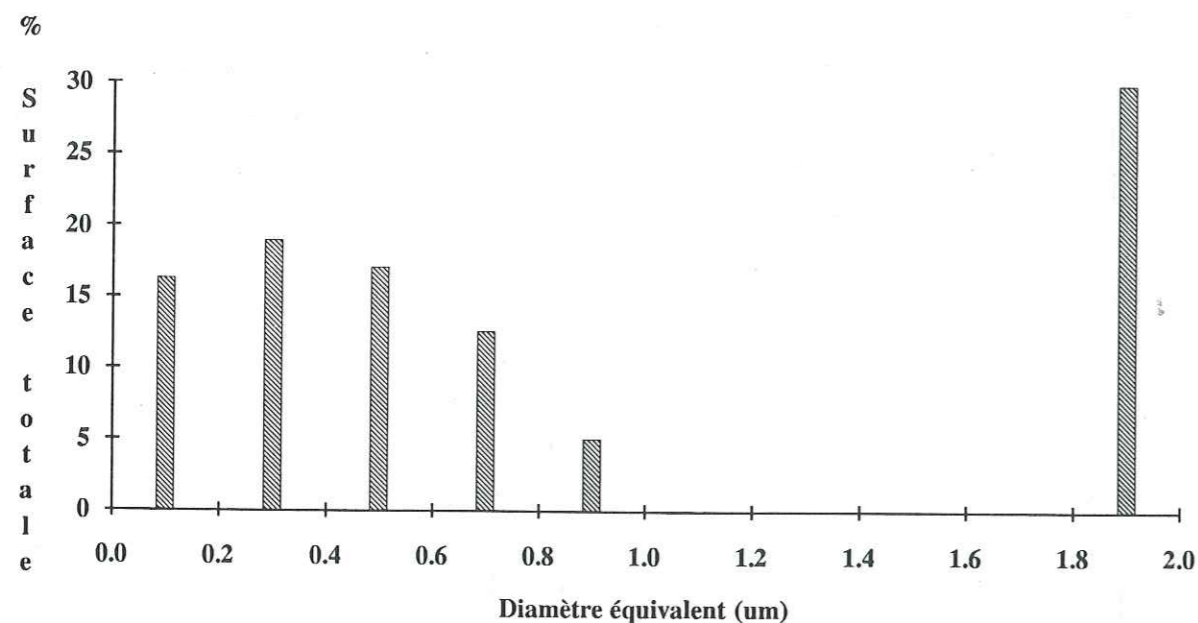


Figure 4.7 : Comparaison entre les distributions de diamètre équivalent (CHAMPION, 1989) et de taille de domaine cohérent.

La première distribution a été obtenue par l'observation de la taille des particules en microscopie électronique. Pour chaque classe de diamètre équivalent la surface correspondant à l'ensemble des particules de cette classe a été calculée et rapportée à la surface totale (somme de la surface de toutes les particules observées).

La distribution de taille de domaine cohérent a été obtenue par ajustement (méthode des moindres carrés) des proportions de cinq spectres théoriques de muscovite pour obtenir le meilleur ajustement possible sur le spectre expérimental.

Après avoir constaté que les caractéristiques des pics élémentaires ajustés dans le spectre de muscovite broyée sont insensibles à la saturation à l'éthylène glycol, il restait à définir la nature des "phases" associées à ces trois pics élémentaires. En effet la dissymétrie observée peut être simplement un effet du broyage, le reflet d'une distribution de tailles de domaines cohérents particulièrement large, ou résulter des pics satellites associés à la fonction d'interférence.

Pour déterminer si cette dissymétrie pouvait résulter d'une simple distribution des tailles de domaines cohérents, nous avons mélangé des spectres de muscovite (formule structurale :  $K_{1.00}^{+} (Fe_{0.15}^{3+}, Mg_{0.05}^{2+}, Al_{1.80}^{3+}) (Si_{3.10}, Al_{0.90}) O_{10} (OH)_2$ ) simulés avec des tailles de domaines cohérents variant entre 5 et 100 feuillets. Les spectres simulés, dix-neuf au total, ont été regroupés en cinq groupes (voir ci-dessous) en fonction de leur distribution de tailles de domaines cohérents ; les mélanges ont été effectués en choisissant un spectre dans chacun des cinq groupes. Les distributions des tailles de domaines cohérents de chacun des spectres sont indiquées ci-dessous :

- Groupe 1 : {6,9}, {11,14}, {16,19}
- Groupe 2 : {21,24}, {26,29}, {31,34}, {36,39}
- Groupe 3 : {41,44}, {46,49}, {51,54}, {56,59}
- Groupe 4 : {61,64}, {66,69}, {71,74}, {76,79}
- Groupe 5 : {81,84}, {86,89}, {91,94}, {96,99}

En mélangeant ces différents spectres, un par groupe, leurs proportions étant ajustées par la méthode des moindres carrés, nous avons obtenu l'ajustement optimum représenté sur la figure 4.6, où le spectre simulé est en trait plein alors que le spectre expérimental (après soustraction du fond continu) est représenté par les losanges vides.

Pour vérifier la cohérence de cette simulation, nous avons observé cet échantillon de muscovite broyée en microscopie électronique. Après numérisation du contour des particules observées, il a été possible d'en déterminer la surface et le diamètre équivalent (diamètre du cercle ayant la surface de la particule observée, CHAMPION 1989). Nous avons donc pu regrouper ces particules en classes de diamètre équivalent ; pour chacune de ces classes il a été possible de déterminer la surface représentant l'ensemble des particules de cette classe, ainsi que la proportion de cette surface sur la surface totale de l'ensemble des particules. Cette proportion définit l'importance de la contribution de cette classe de particules dans le diffractogramme de l'échantillon.

Ainsi, si l'on suppose que la taille du domaine cohérent est proportionnelle à la taille de la particule, ce qui est vraisemblable, la distribution du pourcentage de la surface totale en fonction du diamètre équivalent et celle de la taille de domaine cohérent doivent être similaires ; c'est ce que l'on peut observer sur la figure 4.7.

Cette supposition est confortée par la bonne corrélation obtenue sur la figure 4.8 pour la régression linéaire calculée entre le diamètre équivalent et l'épaisseur des particules.

Les proportions de chacun des spectres de muscovite calculées pour obtenir l'ajustement de la figure 4.6 ont servi de base à l'élaboration de cette figure. Ces proportions représentent les quantités relatives de matière correspondant à des classes de particules d'épaisseur, et donc de taille croissantes. Les épaisseurs sont données par les hypothèses de simulations ; les valeurs diamètres équivalents associés ont été déterminées en supposant que le rapport de la surface de toutes les particules dont le diamètre équivalent est inférieur à cette valeur divisée par la surface totale des particules numérisées doit être égal à la proportion du spectre considéré.

On observe que le rapport diamètre équivalent/épaisseur est de l'ordre de 20, ce qui correspond assez bien à la forme des particules naturelles. La relation diamètre équivalent-épaisseur des particules a été supposée linéaire pour simplifier, mais il est vraisemblable que pour les particules les plus grosses cette linéarité n'est plus vérifiée.

On peut donc penser que la dissymétrie observée est bien liée à la distribution de tailles de domaine cohérent issue du broyage, et qu'il ne s'agit pas d'un artefact lié à l'appareillage ou autre.

#### 4.2.3.3 Influence de l'échange cationique

Lors de la préparation des lames orientées, les échantillons n'ont pas été saturés à l'aide d'un cation interfoliaire unique tel que le strontium. Il en résulte une incertitude quant à l'état d'hydratation exact des feuillet gonflants, c'est à dire au nombre de couches d'eau (une ou deux) interfoliaires. Il nous a également semblé important de pouvoir estimer l'effet produit par ces problèmes d'hydratation.

Pour cela six échantillons provenant du sondage de Chevraumont ont été sélectionnés, mis en suspension dans une solution 0.5 M de SrCl<sub>2</sub> durant 24 heures. Ces suspensions ont ensuite été rincées avec de l'eau permutée par centrifugation, et des lames orientées ont été préparées selon le mode opératoire classique.

Nous avons donc obtenu pour ces six échantillons d'une part une lame où le cation interfoliaire des feuillet smectitiques est le cation naturel et d'autre part une seconde lame où ce cation naturel a été échangé par du strontium. Dans le deuxième cas l'état d'hydratation des feuillet smectitiques est bien déterminé, ceux-ci comprenant deux couches d'eau. En revanche, dans le cas du cation naturel, cet état d'hydratation peut varier entre une et deux couches d'eau, d'autant plus facilement que l'atmosphère de la chambre de diffraction n'est pas contrôlée.

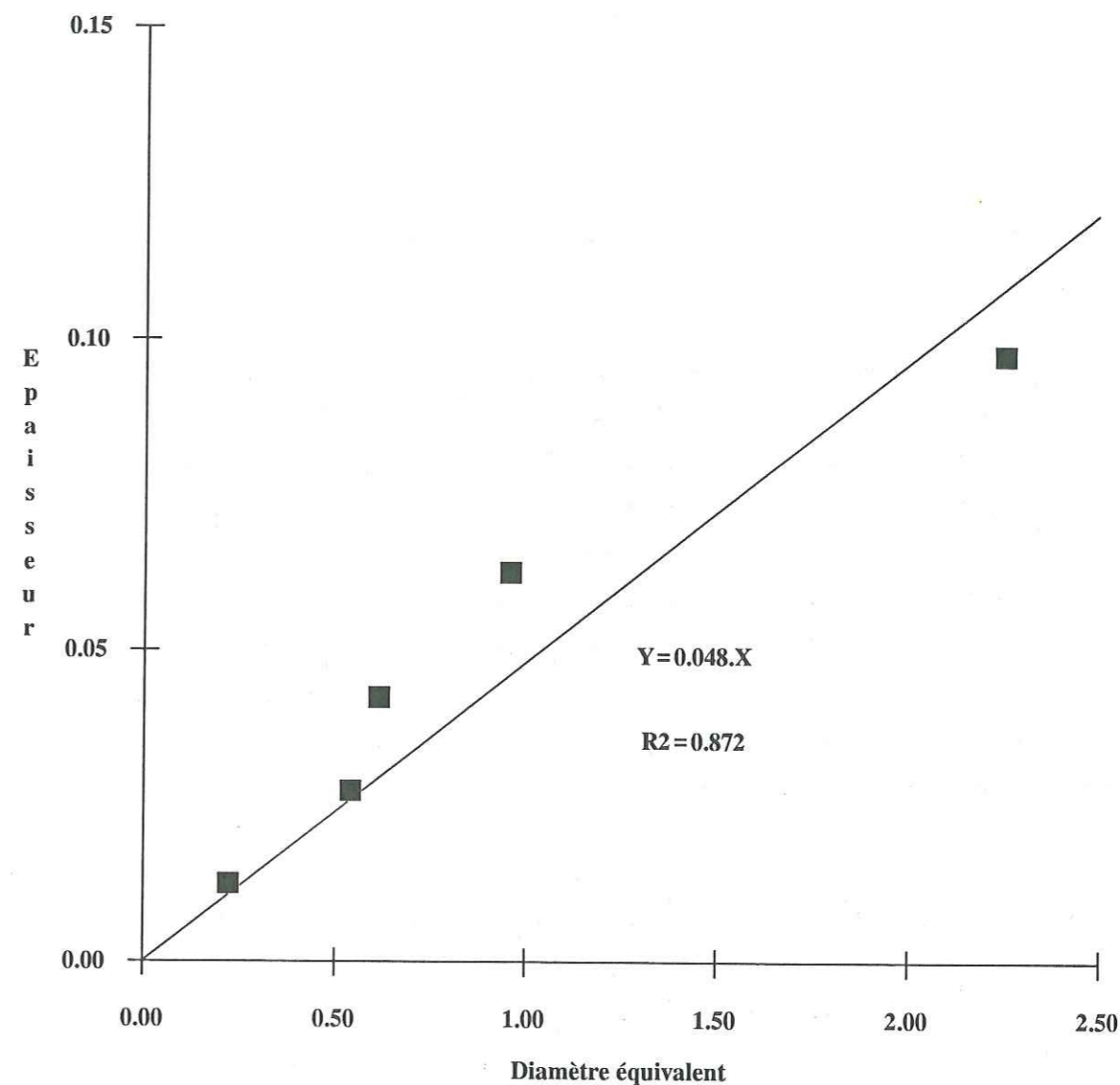


Figure 4.8 : Corrélation entre le diamètre équivalent des particules et leur épaisseur : exemple de la muscovite broyée de référence.

Les valeurs sont données en micromètre. La régression linéaire a été calculée en imposant l'ordonnée à l'origine nulle.

Le principe de détermination des couples (Diamètre équivalent, Epaisseur) est développé dans le texte.



Les diffractogrammes obtenus à partir de ces douze lames ont été traités à l'aide du programme de décomposition pour déterminer avec précision les caractéristiques des pics élémentaires. Toutes les décompositions des spectres AD ont donné lieu à une décomposition en trois pics élémentaires, plus éventuellement un pic de chlorite. Les spectres EG ont été décomposés en trois ou quatre pics selon la position des pics élémentaires du spectre AD (cf 4.4.1.1).

Les résultats de ces décompositions sont donnés dans les tableaux suivants :

	PIC A		PIC B		PIC C	
	Position	Largeur	Position	Largeur	Position	Largeur
CHV 350	7.193	2.273	8.696	1.204	8.797	0.339
CHV 1475	8.091	1.832	8.706	0.560	8.807	0.225
CHV 1550	8.316	1.510	8.661	0.711	8.802	0.239
CHV 1730	8.272	1.476	8.468	0.789	8.729	0.373
CHV 1945	8.350	1.444	8.576	0.690	8.712	0.341
CHV 2130	8.453	1.335	8.685	0.485	8.793	0.192

Tableau 4.7 : Caractéristiques des pics élémentaires obtenus en décomposant les spectres naturels des lames obtenues sans saturation Sr.

	PIC A		PIC B		PIC C	
	Position	Largeur	Position	Largeur	Position	Largeur
CHV 350	7.415	1.949	8.639	0.958	8.808	0.311
CHV 1475	7.956	1.954	8.712	0.683	8.800	0.223
CHV 1550	7.985	1.765	8.593	0.977	8.788	0.278
CHV 1730	8.256	1.524	8.612	0.718	8.797	0.242
CHV 1945	8.257	1.462	8.638	0.896	8.790	0.302
CHV 2130	8.469	1.358	8.748	0.452	8.837	0.173

Tableau 4.8 : Caractéristiques des pics élémentaires obtenus en décomposant les spectres naturels des lames obtenues après saturation Sr.

En comparant les résultats obtenus en décomposant le spectre d'un échantillon dont le cation interfoliaire n'a pas été échangé avec du strontium, avec le spectre du même échantillon après saturation au strontium, on note que l'écart observé entre les caractéristiques des pics élémentaires de chacun des diffractogrammes est voisin de l'écart-type de mesure (cf 4.2.2).

Cette similitude nous permet donc de considérer que les feuillets smectitiques des interstratifiés présents dans les échantillons d'origine diagénétique étudiés en routine (sans échange cationique) sont hydratés de la même manière que s'ils avaient été saturés au strontium, c'est à dire qu'ils comprennent deux couches d'eau interfoliaires. Les phases constitutives des échantillons étudiés pourront donc être identifiées sur la base des abaques établis en considérant deux couches d'eau interfoliaires, bien que l'échange cationique n'ait pas été réalisé.

Dans les deux tableaux suivants on peut constater que les mêmes conclusions peuvent être déduites des diffractogrammes obtenus après saturation à l'éthylène glycol.

	PIC A		PIC B		PIC C		PIC D	
	Position	Largeur	Position	Largeur	Position	Largeur	Position	Largeur
CHV 350	6.967	2.332	8.512	0.835	8.847	0.376	9.125	0.914
CHV 1475	7.363	1.909	8.825	1.013	8.840	0.298	9.173	1.072
CHV 1550	8.383	1.632	8.859	0.722	8.846	0.210		
CHV 1730	8.125	1.703	8.909	0.856	8.826	0.251		
CHV 1945	8.140	1.050	8.843	0.780	8.880	0.327		
CHV 2130	8.569	1.384	8.782	0.533	8.841	0.213		

Tableau 4.9 : Caractéristiques des pics élémentaires obtenus en décomposant les spectres EG des lames obtenues sans échange du cation interfoliaire par Sr.

	PIC A		PIC B		PIC C		PIC D	
	Position	Largeur	Position	Largeur	Position	Largeur	Position	Largeur
CHV 350	6.774	2.345	8.572	0.973	8.815	0.356	9.050	0.872
CHV 1475	7.188	1.879	8.806	1.233	8.821	0.323	9.044	0.875
CHV 1550	8.220	1.975	8.905	0.788	8.830	0.263		
CHV 1730	8.129	1.895	8.941	0.813	8.821	0.210		
CHV 1945	8.339	1.526	8.870	0.699	8.842	0.199		
CHV 2130	8.477	1.481	8.800	0.527	8.841	0.184		

Tableau 4.10 : Caractéristiques des pics élémentaires obtenus en décomposant les spectres EG des lames obtenues après saturation Sr.

#### 4.3 APPLICATION A UNE SERIE HYDROTHERMALE MONOMINERALE

Nous avons également estimé intéressant de tester cette méthode de décomposition sur une série hydrothermale, a priori monominérale. Cette étude nous a permis de mieux

appréhender l'approximation faite en considérant, lors de la décomposition, que la contribution de chacune des phases est symétrique (cf 4.2.1). Son but principal était de permettre une comparaison qualitative entre les séries d'interstratifiées d'origine diagénétique et celles d'origine hydrothermale.

Nous avons choisi pour cela la série d'origine hydrothermale étudiée par INOUE *et al* (1978), INOUE et UTADA (1983), INOUE (1986) et INOUE *et al* (1987 et 1988).

Nous avons préparé les huit échantillons suivants :

Echant.	%Sm
WS-4 392.8	50 ± 5 (2)
WS-2 423.2	40 ± 10 (2)
WS-10 199.9	35 ± 5 (1)
WS-4 440.6	30 ± 5 (2)
WS-2 622.2	23 ± 5 (1)
WS-5 240.1	20 ± 5 (1)
WS-7 123.6	15 ± 5 (1)
WS-7 115.4	15 ± 5 (2)

(1) d'après INOUE *et al* (1987)

(2) d'après INOUE *et al* (1988)

Les diffractogrammes obtenus à partir de ces échantillons sont visibles sur les figures 4.9 (AD), 4.10 (AD), 4.11 (EG) et 4.12 (EG). Nous avons vu (cf 4.2.1), que pour les spectres des I/S les plus évolués, de 15 à 23 %Sm, la contribution de la phase interstratifiée était symétrique.

Les diffractogrammes AD des deux échantillons suivants (WS-4 440.6 m, 30 %Sm et WS-10 199.9 m, 35 %Sm) sont également symétriques (figure 4.9). Cependant, si l'on observe les spectres EG de ces deux échantillons (figure 4.11), on remarque aisément la dissymétrie, coté grands angles, du pic situé vers 6.8 °2θ Cu Kα, ainsi que le plateau entre ce pic et le pic situé vers 9.5 °2θ Cu Kα. Comme nous avons vu sur les échantillons plus évolués que les pics représentatifs des phases interstratifiées sont assez symétriques dans cette zone angulaire, nous sommes donc amenés à supposer la présence de deux pics élémentaires, aux caractéristiques voisines mais cependant distinctes, pour les spectres AD et par conséquent de quatre pics élémentaires pour les spectres EG. Cette hypothèse nous permet d'obtenir des ajustements cohérents et de bonne qualité, aussi bien pour le profil AD que pour le profil EG (figure 4.13). Elle peut recouvrir deux phénomènes distincts :

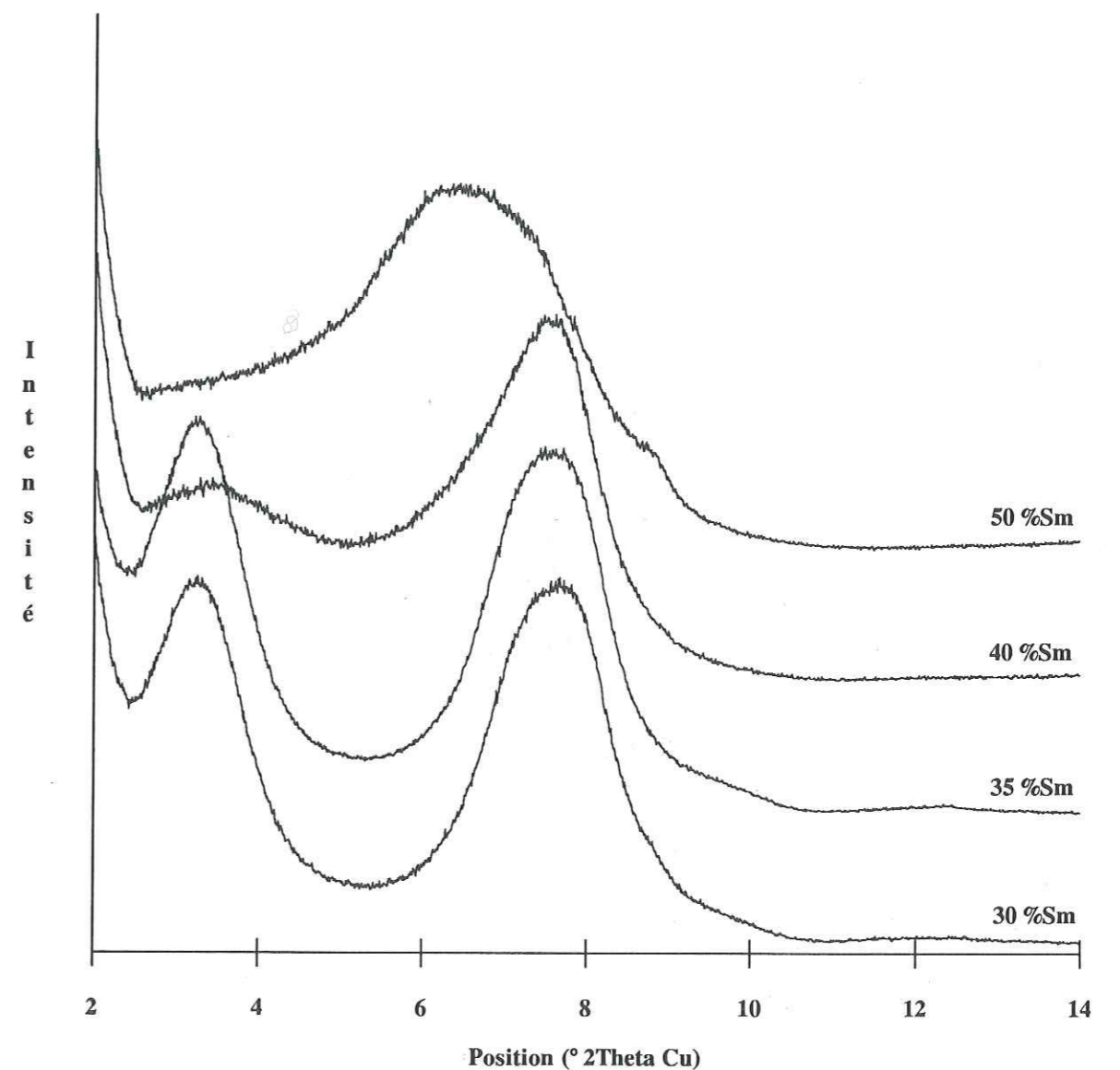


Figure 4.9 : Diffractogrammes AD des échantillons WS4-392.8, WS2-423.2, WS10-199.9, WS4-440.6 (de haut en bas). Les compositions (%Sm) des échantillons sont extraits de INOUE *et al*, 1987.

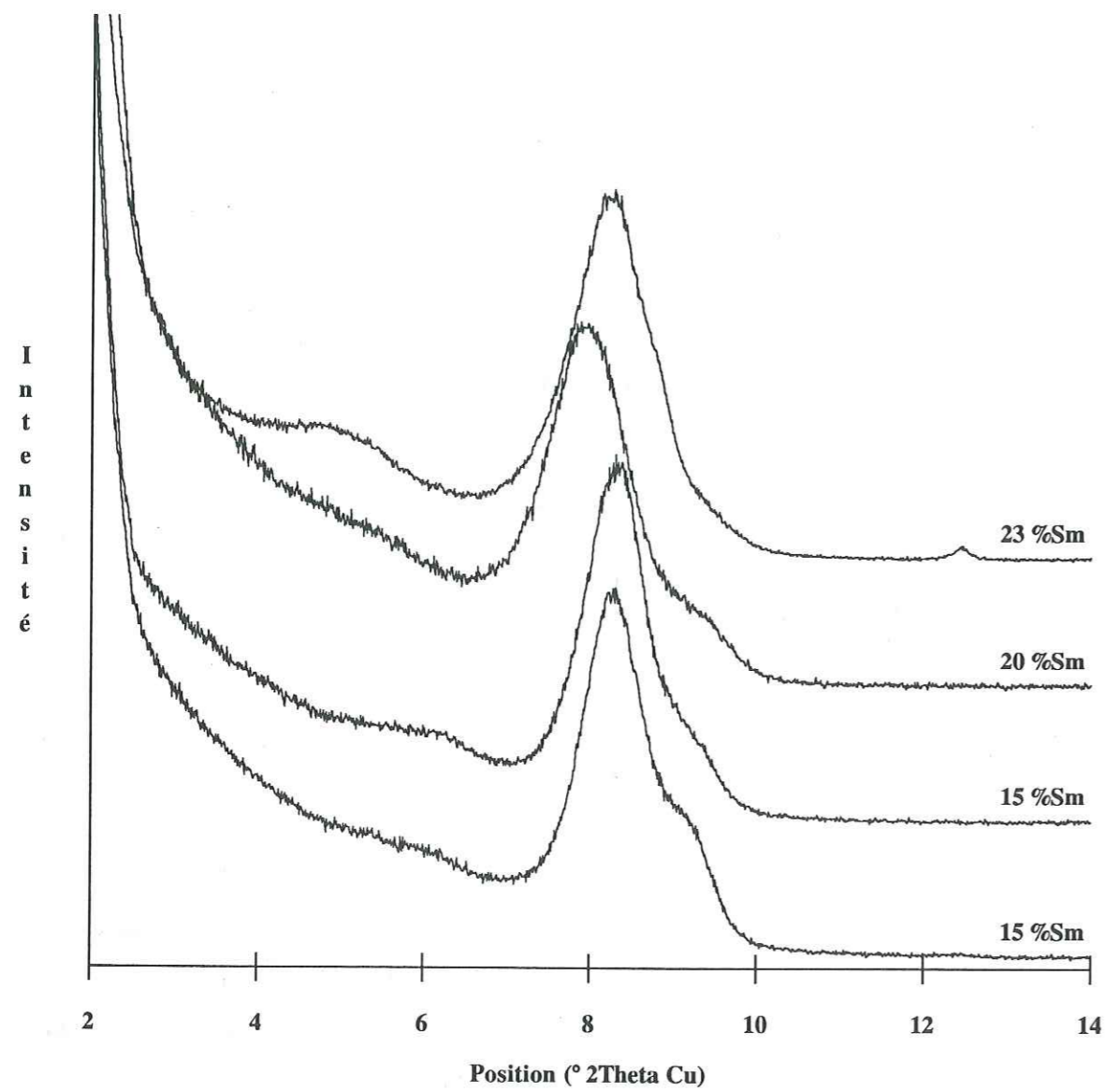


Figure 4.10 : Diffractogrammes AD des échantillons WS2-622.2, WS5-240.1, WS7-123.6, WS7-115.4 (de haut en bas). Les compositions (%Sm) des échantillons sont extraits de INOUE *et al*, 1987.

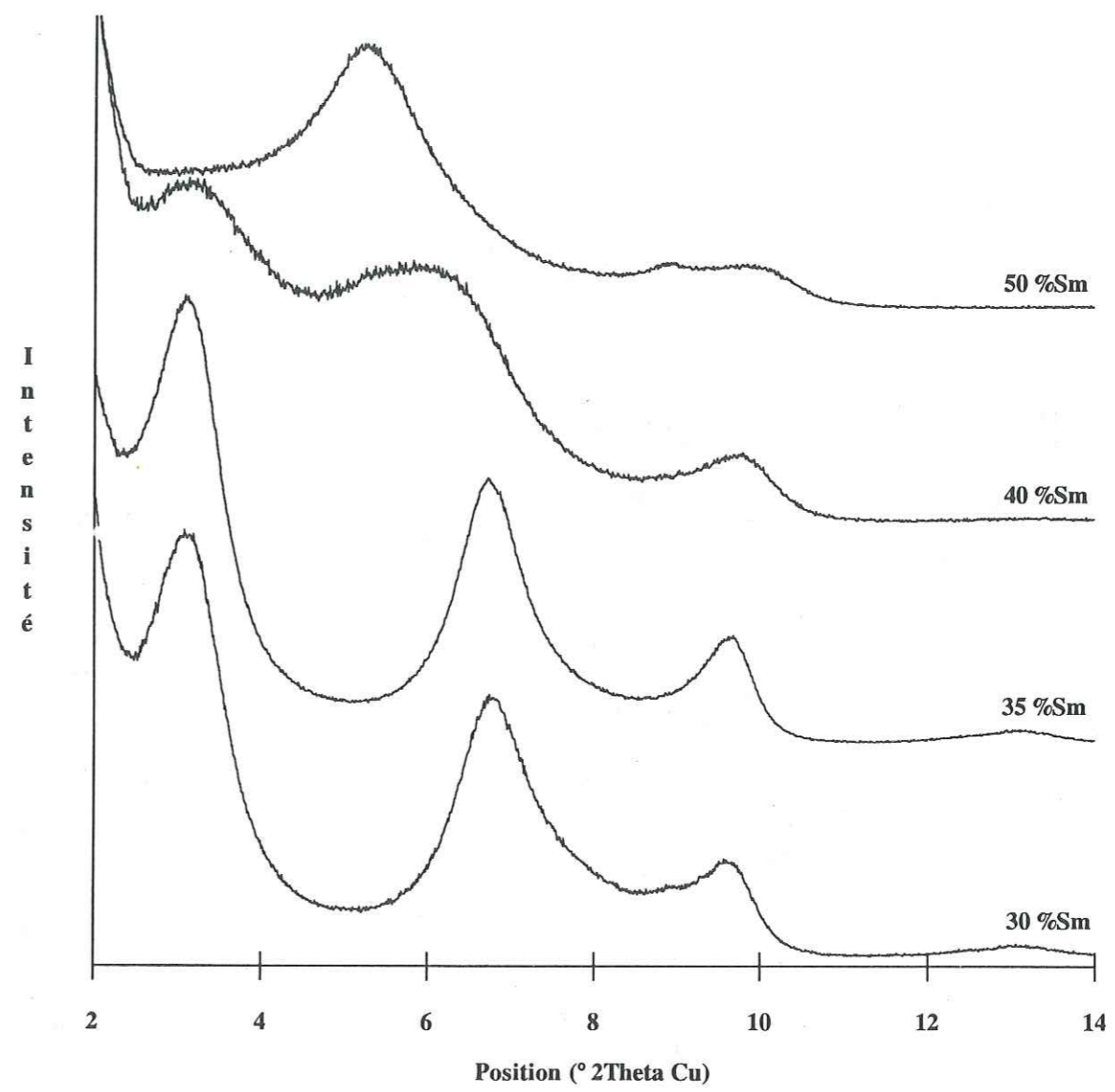


Figure 4.11 : Diffractogrammes EG des échantillons WS4-392.8, WS2-423.2, WS10-199.9, WS4-440.6 (de haut en bas). Les compositions (%Sm) des échantillons sont extraits de INOUE *et al*, 1987.

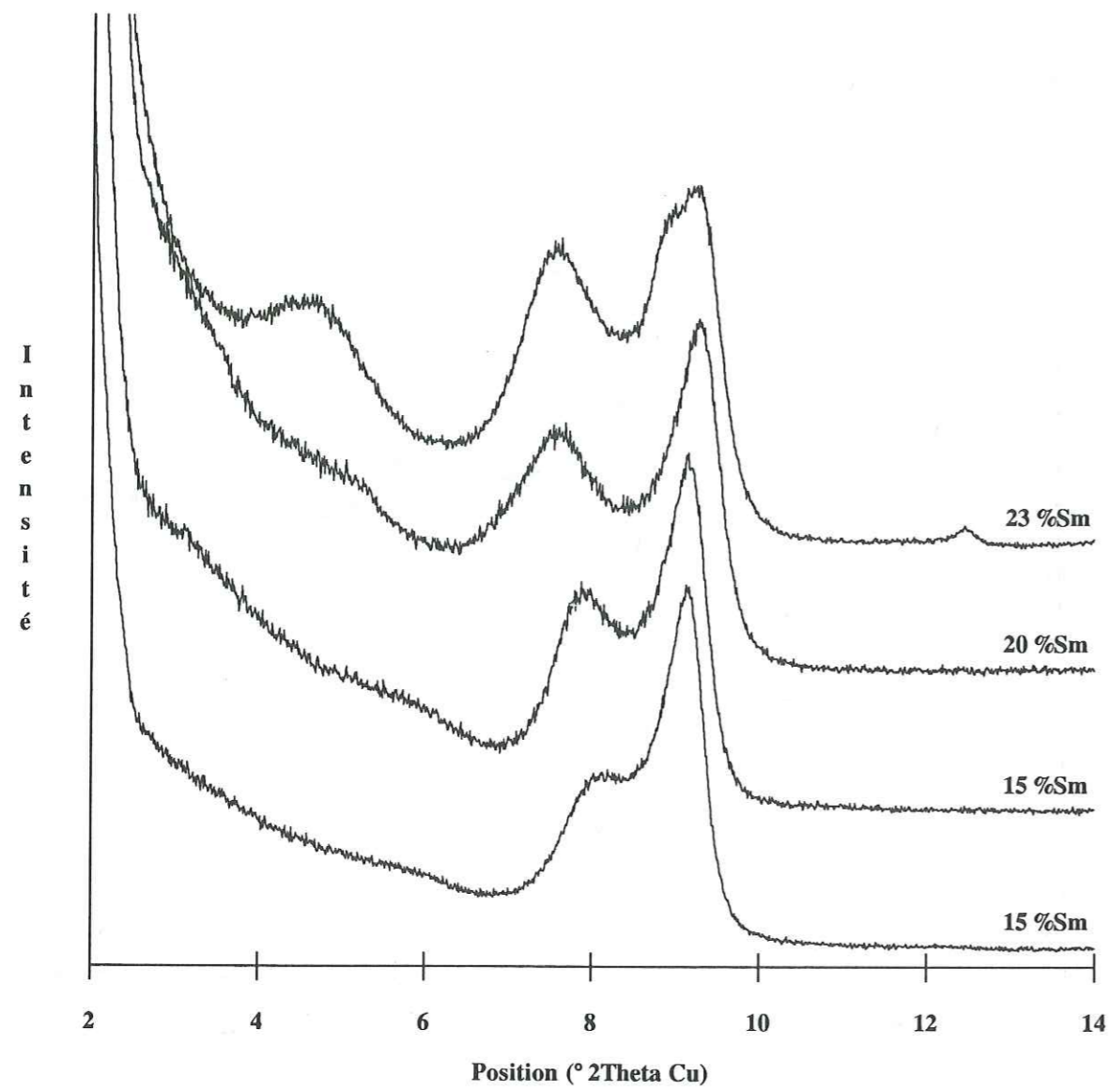


Figure 4.12 : Diffractogrammes EG des échantillons WS2-622.2, WS5-240.1, WS7-123.6, WS7-115.4 (de haut en bas). Les compositions (%Sm) des échantillons sont extraits de INOUE *et al*, 1987.

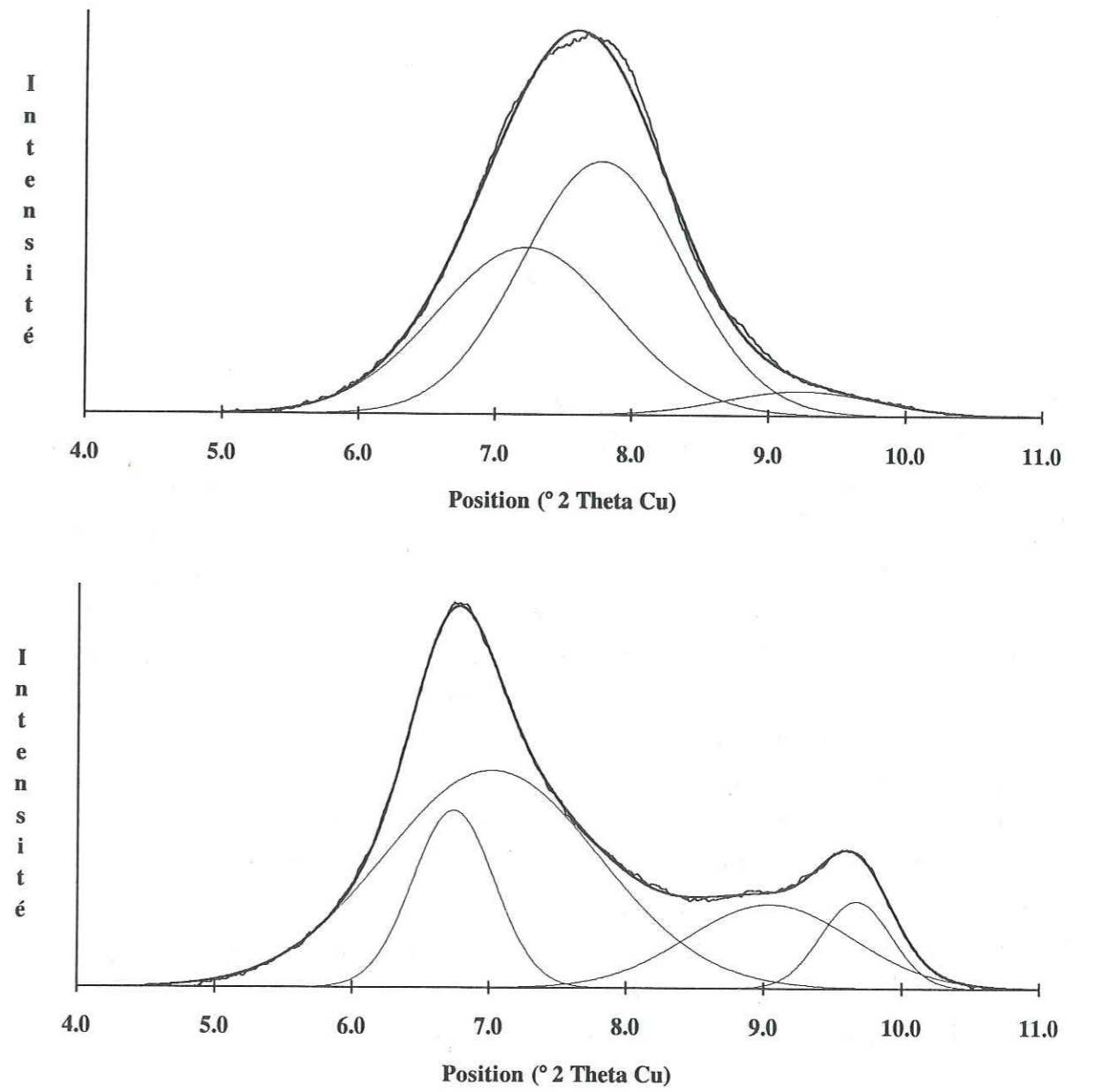


Figure 4.13 : Décomposition des diffractogrammes AD et EG (respectivement en haut et en bas) de l'échantillon WS4-440.6 (30 %Sm d'après INOUE *et al*, 1987).

- soit une variabilité très forte (que ce soit au niveau de la composition chimique ou de la taille de domaine cohérent) à l'intérieur d'une seule et unique population, dont il n'est alors pas possible de modéliser la contribution par un pic unique symétrique.

- soit la présence de deux populations de particules aux caractéristiques voisines mais cependant distinctes.

Les études morphoscopiques et les analyses chimiques effectuées sur ces échantillons (INOUE *et al*, 1987 et 1988) ne permettent pas de trancher entre ces deux hypothèses. En effet, les écarts-types obtenus lors d'analyses chimiques ponctuelles n'indiquent pas une plus grande dispersion pour ces échantillons que pour les échantillons plus évolués (INOUE *et al* 1987). De même, les distributions de longueur, largeur, ou allongement des échantillons contenant 20 et 30 %Sm sont assez similaires (INOUE *et al*, 1988) et ne permettent pas non plus de mettre en évidence un quelconque effet de distribution. Cependant, on peut noter dans la description morphoscopique des échantillons, ainsi que dans les résultats des analyses chimiques, la distinction faite entre les lattes et les flocons qui semblent persister dans ces échantillons. La différenciation de ces deux types de particules dans les distributions de taille, et la définition de leurs proportions relatives dans chacune des classes pourraient être des informations utiles pour la compréhension de ces différences de comportement entre des échantillons aux caractéristiques générales très proches.

Pour les deux échantillons les moins évolués (WS2- 423.2 m et WS-4 440.6 m) on note également une dissymétrie, et ce aussi bien pour les spectres AD (figure 4.9), que EG (figure 4.11). Pour ces deux échantillons, il semble que la présence concomitante de flocons (interstratifiés à empilement aléatoire, R0 ; INOUE *et al*, 1987) et de lattes (interstratifiés à empilement ordonné, R1 ; INOUE *et al*, 1987) soit à l'origine de ces dissymétries. On remarquera d'ailleurs que pour l'échantillon WS4-392.8 (50 %Sm) le spectre EG présente un maximum vers  $5.2^\circ 2\theta$  Cu K $\alpha$  (caractéristique des I/S désordonnés) avec une dissymétrie du côté des grands angles, alors que pour l'échantillon WS2-423.2, le maximum est déplacé vers  $6.2^\circ 2\theta$  Cu K $\alpha$  alors que l'épaulement se situe côté petits angles (position caractéristique des R0). Ainsi, on peut noter que les intensités relatives apparentes des pics représentatifs des deux types de particules concordent avec leurs proportions relatives attendues.

En résumé, il semble donc que les particules en forme de flocons, interstratifiés désordonnés (R=0), persistent lors du développement des lattes d'interstratifiés ordonnés (R $\geq$ 1), comme les particules en forme de lattes persistent lors du développement des particules hexagonales (INOUE *et al*, 1988). Il est vraisemblable que la proportion et la taille de ces particules évoluent également, bien que ces évolutions n'aient pu être mises en évidence.

#### 4.4 APPLICATION A DES SERIES SEDIMENTAIRES

##### 4.4.1 Bassin de Paris

###### 4.4.1.1 Sondage de Chevaumont

Comme nous l'avons indiqué lors de la présentation du matériel étudié, D. CHAMPION (1989) a observé certains des échantillons de cette série sédimentaire en microscopie électronique en transmission (étude morphoscopique et analyses en fluorescence-X). Il me paraît important de reporter ici l'essentiel de ses observations afin de mettre en évidence les contraintes qu'elles ont engendré sur les décompositions réalisées.

En dehors des phases détritiques qui n'ont pas été totalement éliminées lors de la préparation de l'échantillon, mais qui sont aisément discernables de par leur très fort contraste (dû à une épaisseur importante), D. CHAMPION a pu distinguer deux types différents de particules, les unes en forme de lattes allongées et les autres, plus trapues, en forme de plateaux hexagonaux.

En analysant individuellement ces particules, il a pu montrer que chaque catégorie de particules possède une composition chimique propre et distincte de celle de l'autre catégorie. On notera également que la composition de chaque type de particules se trouve dans le domaine des I/S, et que pour chacun des types elle varie en fonction de la profondeur (au moins pour l'une des deux catégories).

D'après ces observations, on peut déduire que les échantillons observés contiennent deux phases interstratifiées distinctes (IS1 et IS2, cette dernière étant très fortement illitique) plus une phase micacée détritique et éventuellement chlorite, kaolinite, ... La bande complexe comprise entre  $4$  et  $10^\circ 2\theta$  Cu K $\alpha$  devra donc comprendre les pics représentatifs de toutes ces phases (IS1, IS2, mica  $\pm$  chlorite).

Si l'on excepte le pic de chlorite, qui nous intéressait moins pour cette étude, il s'est avéré au cours des décompositions effectuées sur les diffractogrammes AD de cette série que trois pics élémentaires étaient effectivement nécessaires pour permettre une bonne description des profils expérimentaux (figure 4.14).

Pour clarifier la suite de ce manuscrit, on appellera "1<sup>er</sup> pic" le pic le plus fin et le plus proche de  $10^\circ$ . Le "3<sup>e</sup> pic" sera situé dans les plus petits angles, et sa lnh est la plus forte, alors que le "2<sup>e</sup> pic" aura une position et une lnh intermédiaires.

Si, comme nous l'avons supposé, voir ci-dessous, le premier pic est associé au mica détritique, le deuxième à "lillite", et le troisième à une phase interstratifiée expansible, les spectres EG

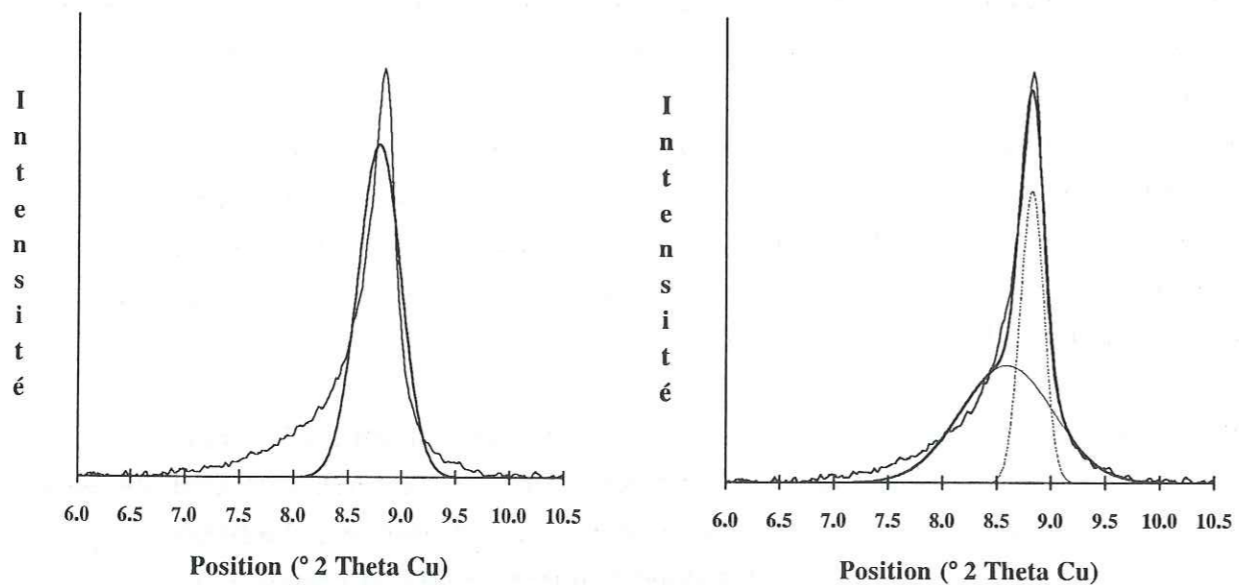
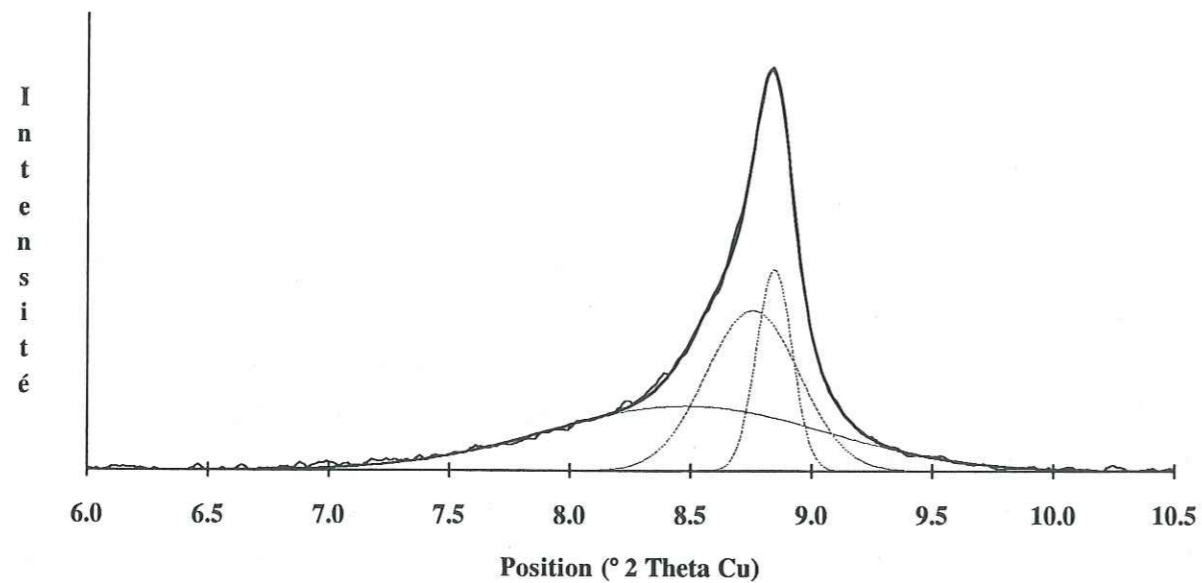


Figure 4.14 : Exemple de décomposition du diffractogramme de CHV2130 après échange du cation interfoliaire par du strontium (spectre AD).

Les spectres élémentaires sont en pointillés, le spectre expérimental en trait moyen et la courbe ajustée en trait fort.

En bas à gauche, ajustement d'une courbe élémentaire unique, en bas à droite ajustement réalisé à l'aide de deux pics élémentaires, en haut ajustement réalisé avec trois courbes élémentaires.

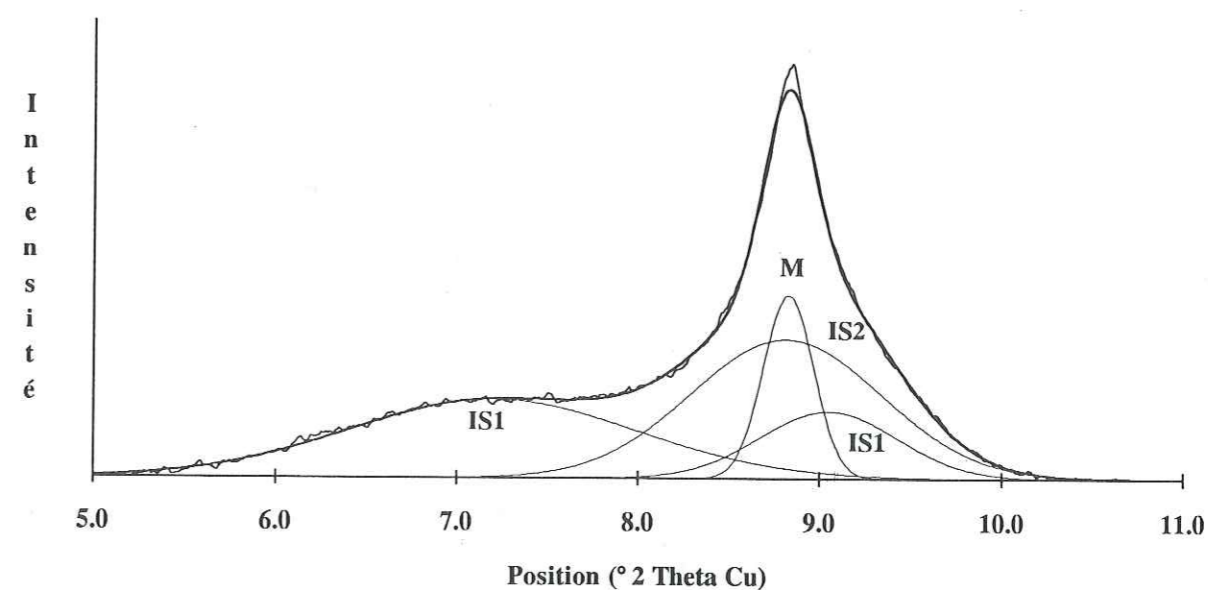
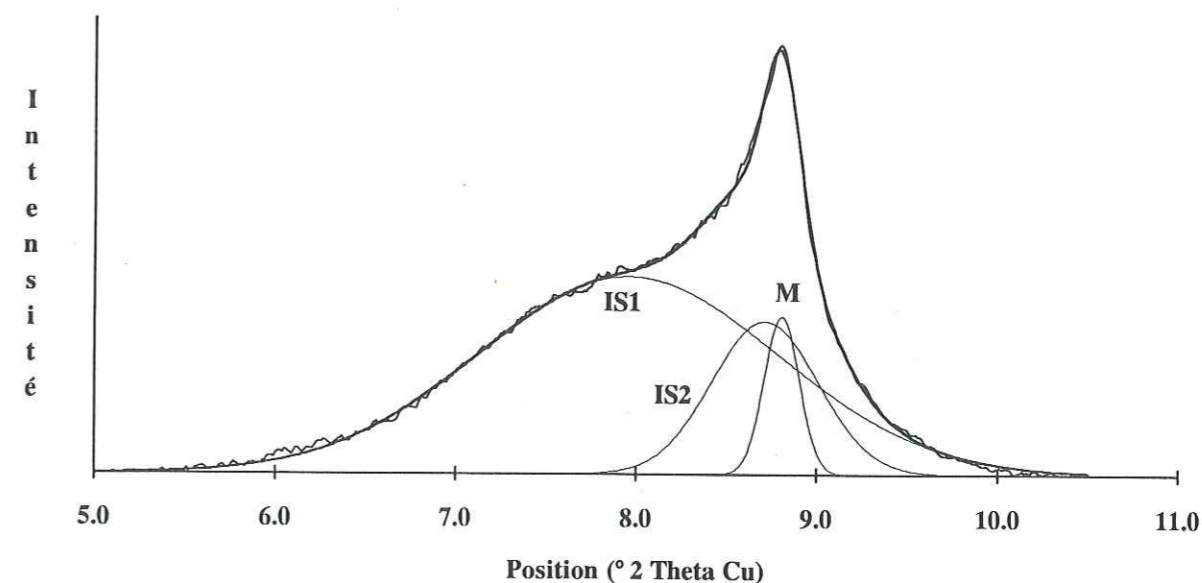


Figure 4.15 : Décomposition des diffractogrammes AD et EG, respectivement en haut et en bas, de l'échantillon CHV1475 (après échange du cation interfoliaire avec du strontium).

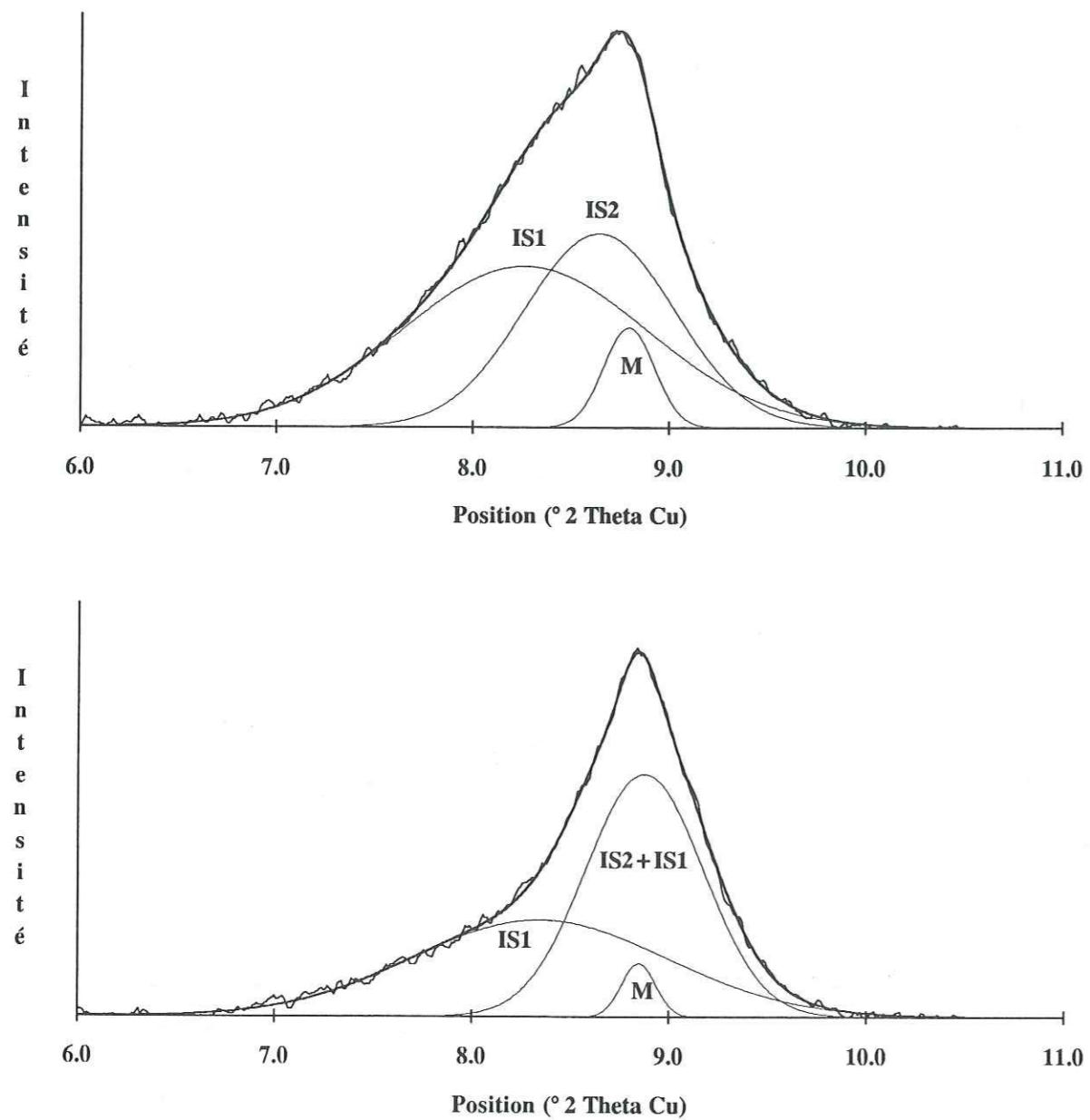


Figure 4.16 : Décomposition des diffractogrammes AD et EG, respectivement en haut et en bas, de l'échantillon CHV1945 (après échange du cation interfoliaire avec du strontium).

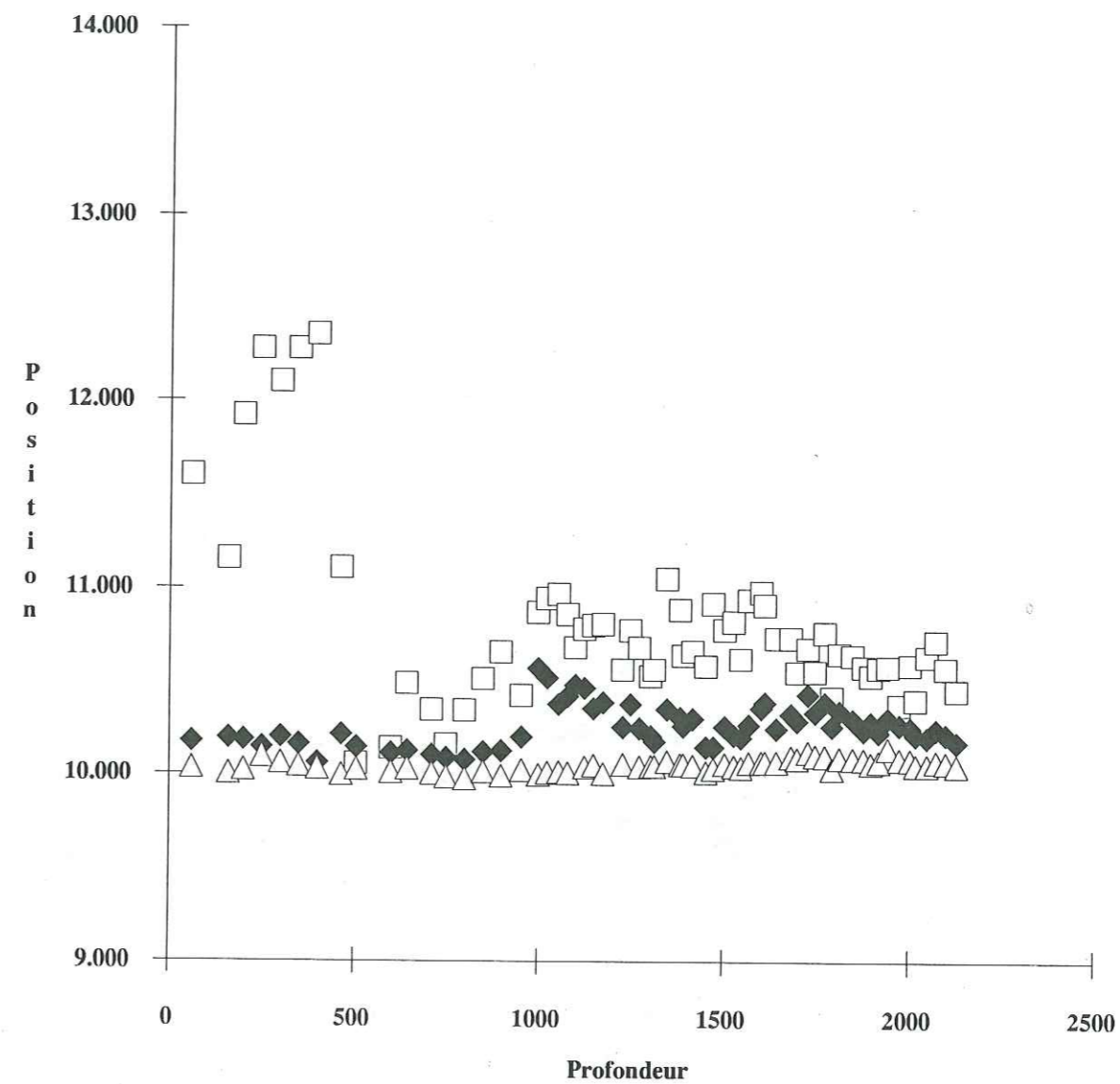


Figure 4.17 : Evolution de la position (en Å) des différents pics élémentaires obtenus lors de la décomposition des spectres AD provenant du sondage de Chevaumont en fonction de la profondeur (en mètres).

Les figurés indiquent la nature supposée des phases associées (voir texte) :

- Triangles vides : mica détritique (1<sup>er</sup> pic).
- Losanges pleins : illite (2<sup>e</sup> pic).
- Carrés vides : interstratifié illite/smectite (empilement ordonné, 3<sup>e</sup> pic).

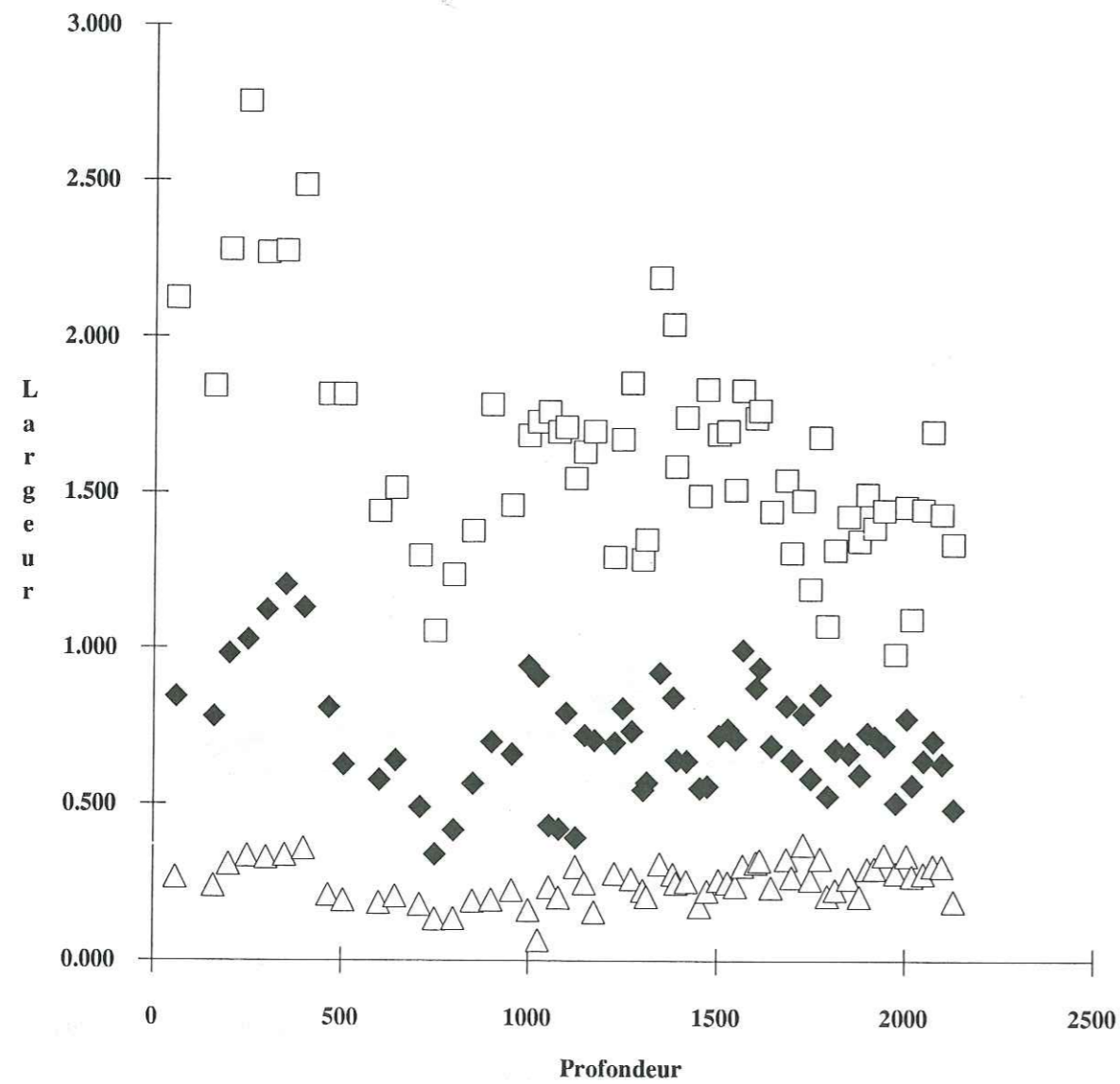


Figure 4.18 : Evolution de la largeur à mi-hauteur (en  $2\theta$  Cu  $K\alpha$ ) des différents pics élémentaires obtenus lors de la décomposition des spectres AD provenant du sondage de Cheвраumont en fonction de la profondeur (en mètres).

Les figurés indiquent la nature supposée des phases associées (voir texte) :

- Triangles vides : mica détritique.
- Losanges pleins : illite.
- Carrés vides : interstratifié illite/smectite (empilement ordonné).

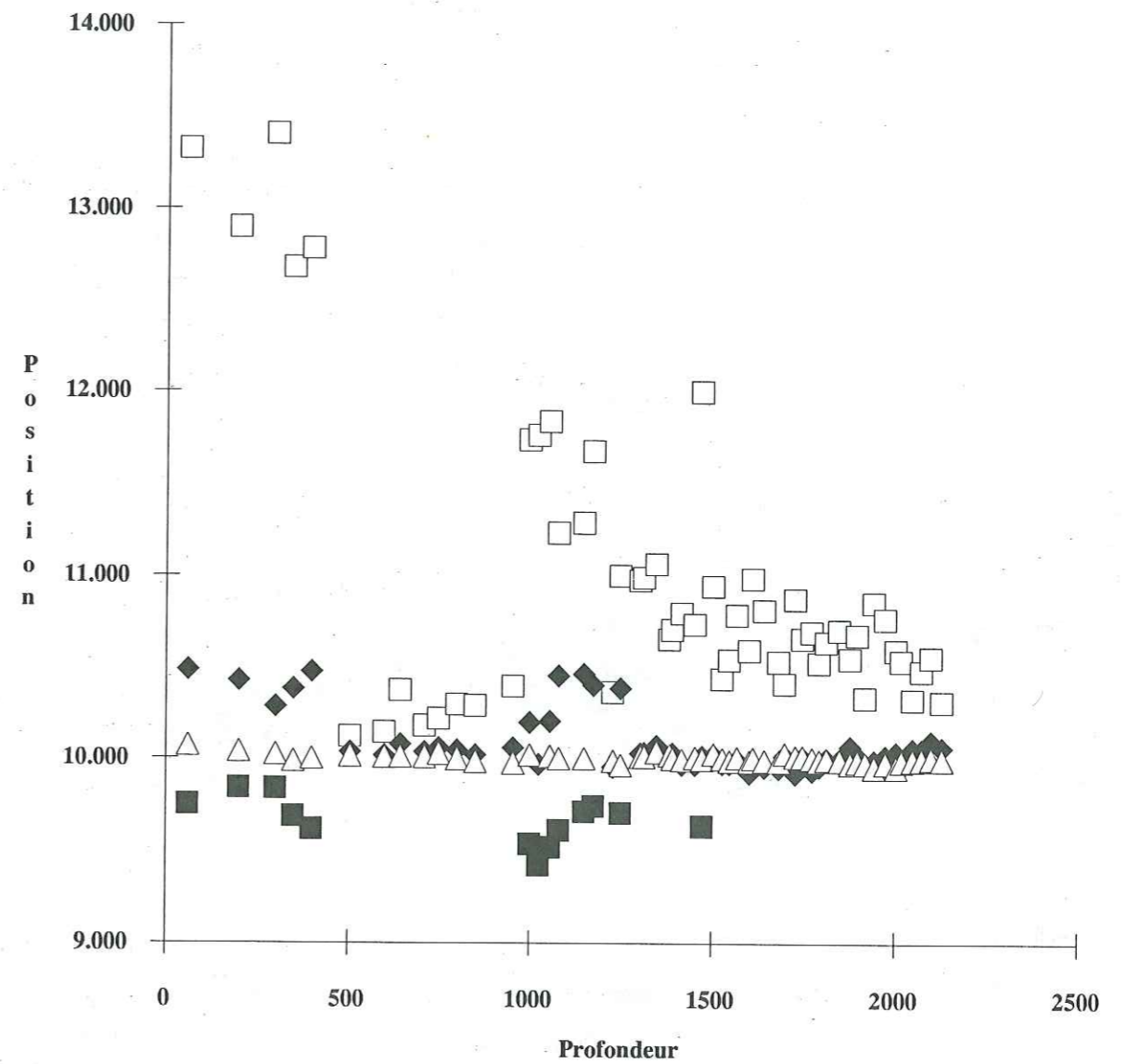


Figure 4.19 : Evolution de la position (en Å) des différents pics élémentaires obtenus lors de la décomposition des spectres EG provenant du sondage de Cheвраumont en fonction de la profondeur (en mètres).

Les figurés indiquent la nature supposée des phases associées (voir texte) :

- Triangles vides : mica détritique.
- Losanges pleins : illite.
- Carrés vides et pleins : interstratifié illite/smectite (empilement ordonné).



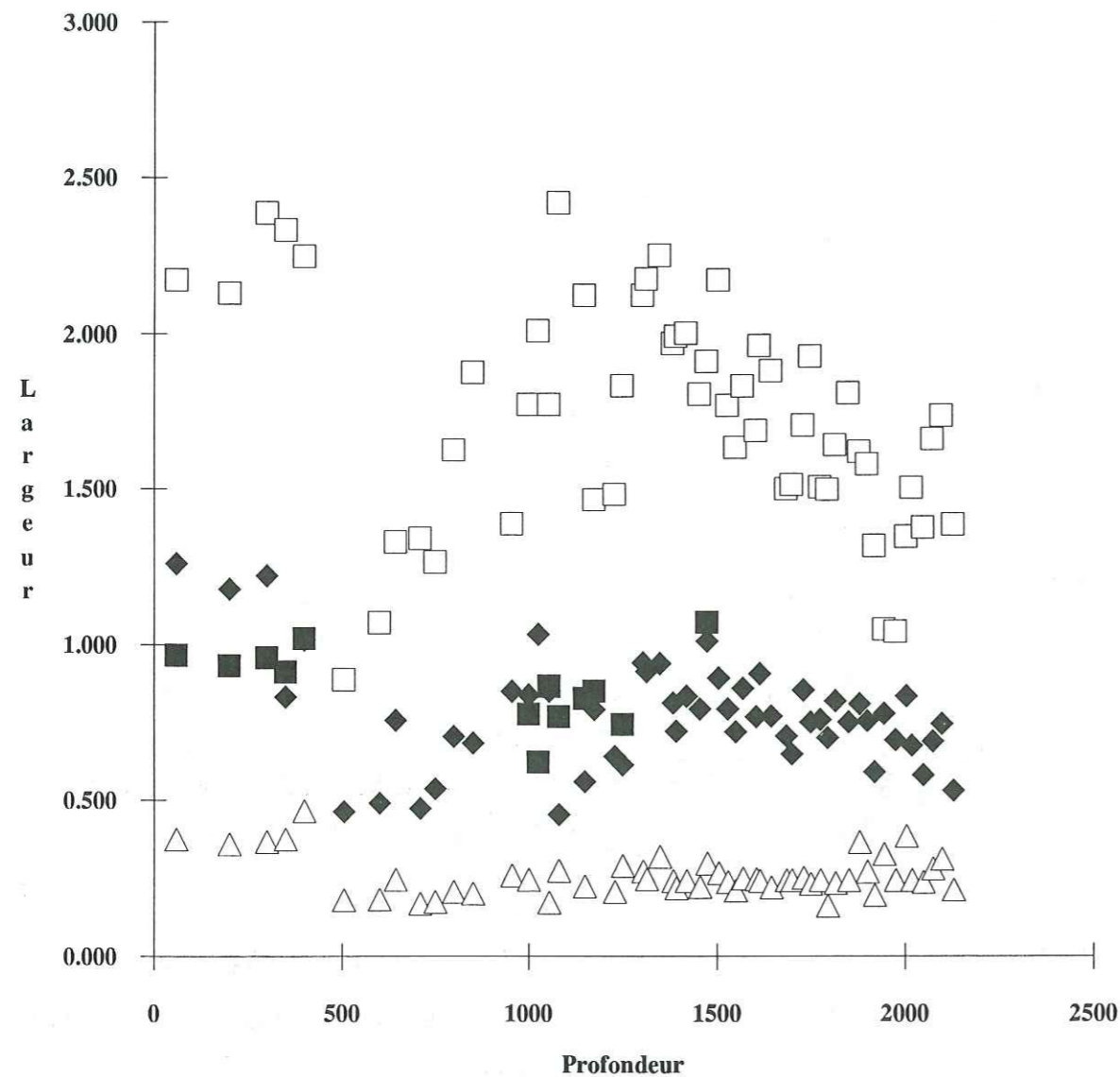


Figure 4.20 : Evolution de la largeur à mi-hauteur (en  $^{\circ}2\theta$  Cu  $K\alpha$ ) des différents pics élémentaires obtenus lors de la décomposition des spectres EG provenant du sondage de Chevraumont en fonction de la profondeur (en mètres).

Les figurés indiquent la nature supposée des phases associées (voir texte) :

- Triangles vides : mica détritique.
- Losanges pleins : illite.
- Carrés vides et pleins : interstratifié illite/smectite (empilement ordonné).

devront se décomposer en quatre pics, le pic associé à la phase interstratifiée se dédoublant après saturation à l'éthylène glycol. Pour les échantillons les moins évolués, les contributions de ces quatre pics sont nettement discernables (figures 4.15, 4.19 et 4.20). Au delà d'un certain stade d'évolution (survenant vers 1400 mètres dans le sondage de Chevraumont), le pouvoir de résolution de la méthode est insuffisant pour distinguer la contribution de la phase "illite" associée au deuxième pic et la composante du 3<sup>e</sup> pic située au delà de 10 Å. En conséquence, pour ces échantillons plus évolués la décomposition des spectres EG a été effectuée en trois pics élémentaires au lieu de quatre (figures 4.16, 4.19, 4.20), un des pics étant représentatif de deux phases distinctes (illite + I/S). On remarque d'ailleurs sur la figure 4.16 que l'intensité relative de ce pic (situé à 10 Å, et relativement large) est surestimée par rapport à la seule intensité du deuxième pic du spectre AD, ce qui semble confirmer que seule la résolution de la méthode empêche de distinguer les contributions de ces deux phases.

Les spectres bruts (AD et EG) obtenus à partir des échantillons prélevés dans ce sondage sont visibles en annexe 4.1 alors que l'ensemble des résultats des décompositions (position, lnh, intensité des différents pics élémentaires) est reporté en annexe 4.2. L'essentiel de ces résultats (à l'exception de la chlorite) est représenté dans les figures 4.17 à 4.20.

Sur ces figures on peut noter la cohérence des résultats, sauf pour la zone comprise entre 450 et 950 m. Dans cette zone, les évolutions de la position et de la lnh des différents pics élémentaires en fonction de la profondeur, continues par ailleurs, présentent en effet une brutale rupture. La présence de corrensite dans les sédiments de cet horizon stratigraphique (allant du Keuper au Muschelkalk) est caractéristique des dépôts en milieu confiné (VELDE, 1985a). La présence de ce minéral traduit également des conditions chimiques (en particulier Fe et Mg) assez différentes de celles observées dans les autres horizons. Il semble que ces conditions de dépôt assez particulières soient à l'origine des différences minéralogiques observées.

A l'exception de cette zone, on peut noter sur les spectres AD la grande constance des caractéristiques du premier pic tout au long de la série (triangles vides sur les figures 4.17 à 4.20). La position oscille en effet entre 10.00 et 10.10 Å, alors que la lnh varie entre 0.15 et 0.35  $^{\circ}2\theta$  Cu  $K\alpha$ . Ces caractéristiques ne sont pas affectées par la saturation à l'éthylène glycol et sont également remarquablement constantes après ce traitement. On peut donc conclure (cf 4.2.3.2) que la phase associée à ce pic ne comprend pas de feuillets gonflants. De plus, comme cette phase est présente dès la surface et qu'elle ne subit aucune évolution diagénétique on peut l'identifier comme étant une phase micacée détritique.

Les caractéristiques du deuxième pic (losanges pleins sur les figures 4.17 à 4.20) sont également constantes avec la profondeur : la position varie entre 10.15 et 10.50 Å, et la lnh

entre 0.50 et 1.20 °2θ. Cette largeur à mi-hauteur reste constante après la saturation à l'éthylène glycol, alors que la position change pour venir se situer le plus souvent très légèrement en dessous de 10.00 Å. Ce changement de position caractérise la présence de feuillets expansibles dans la phase associée à ce pic.

Selon CHAMPION (1989), les particules en forme de plateaux hexagonaux qu'il observe constituent le pôle illite des I/S, avec une charge interfoliaire de 0.9. Si l'association faite entre les observations réalisées en microscopie électronique et en diffraction de rayons-X est justifiée (elle semble au moins cohérente, et est théoriquement possible), nous aurions donc persistance dans les particules purement "illitiques" de quelques feuillets expansibles. Ceci nous amène donc à reconsidérer légèrement la définition de SRODON et EBERL (1984) pour lesquels l'illite devait être non-expansible. On remarquera cependant que les variations observées, si elles sont systématiques, n'en sont pas moins très faibles et ne sont accessibles que grâce au traitement numérique des diffractogrammes. De plus, pour les échantillons où il a été possible de distinguer sur les spectres EG la contribution du deuxième pic et celle engendrée par le dédoublement du 3<sup>e</sup> pic, cette variation de position est beaucoup moins évidente, et doit donc être considérée avec prudence.

Il est enfin possible de remarquer sur les figures 4.18 et 4.20 une légère décroissance de la largeur de ce 2<sup>e</sup> pic avec la profondeur. Ce phénomène peut être attribué, au vu des abaques du paragraphe 3.5, soit à une augmentation de la teneur en illite (bien que celle-ci soit déjà très voisine de 100%), soit à une augmentation de la taille de domaine cohérent, ou bien sur à une action conjuguée de ces deux facteurs.

L'évolution des caractéristiques de ce 2<sup>e</sup> pic en fonction de la profondeur présente quelques oscillations vers 1000-1100 m et 1500 m. Ces variations ne se produisent pas exactement pour les mêmes échantillons entre les spectres AD et EG (voire pour la lnh et la position sur un même spectre) mêmes si les tendances paraissent semblables. Il me semble donc déraisonnable d'interpréter un phénomène dont j'ignore l'origine (erreurs statistiques lors de l'acquisition, méthode de calcul, nature de l'échantillon, ???), celui-ci ne semblant lié ni à la stratigraphie, ni à la présence de MO, ou à son état d'évolution.

Enfin, pour le troisième pic, on observe une évolution nette de la position et de la lnh dans les spectres AD. La première passe en effet de 12.25 Å à la surface à 10.50 Å à 2130 mètres, alors que la seconde décroît dans le même temps de 2.50 à 1.25 °2θ environ. Bien que les caractéristiques des pics élémentaires déterminées lors des décompositions et celles mesurées sur les simulations soient incompatibles (en particulier la largeur à mi-hauteur), on peut supposer, par analogie, que l'évolution simultanée de ces deux caractéristiques est associée à une diminution de la teneur en smectite de la phase associée et à une augmentation de sa taille de domaine cohérent.

Ces suppositions sont étayées par les observations de D. CHAMPION (1989) sur les particules en forme de lattes, qui sont a priori associées à ce 3<sup>e</sup> pic. Il note en effet une évolution simultanée de la composition chimique (donc de la teneur en smectite) et de la

taille de ces particules (donc vraisemblablement de leur taille de domaine cohérent). Leur contraste augmente d'ailleurs avec la profondeur.

L'évolution de la position et de la lnh des pics élémentaires obtenus en décomposant les spectres EG de ces mêmes échantillons (carrés vides et pleins sur les figures 4.19 et 4.20) semble confirmer cette tendance.

#### 4.4.1.2 Sondage de Donnemarie

Les diffractogrammes obtenus à partir de ces échantillons sont présentés en annexe 5.1, les résultats des décompositions se trouvent quant à eux en annexe 5.2.

Les observations qui peuvent être faites sur ce sondage (figures 4.21 à 4.24) sont tout à fait identiques à celles réalisées sur le sondage précédent. La bande comprise entre 4 et 10 °2θ Cu Kα des spectres AD a en effet été décomposée en trois pics élémentaires ± chlorite. De plus, les caractéristiques des différents pics élémentaires (même symbolisme que pour Chevaumont sur les figures) présentent, en fonction de la profondeur, des tendances identiques à celles décrites pour Chevaumont. Etant donné les similitudes existant entre les observations faites sur les deux sondages, l'identification des différentes phases présentes a été faite par analogie, la réalisation d'études en microscopie électronique n'ayant pas été possible sur ces échantillons. On notera cependant la présence, dans les échantillons les moins profonds, d'interstratifiés à empilement aléatoire (R0). Ces I/S n'ont pas été représentés dans les figures 4.21 à 4.24, à cause du faible nombre d'observations réalisées. Il est cependant important de noter que la présence, après saturation à l'éthylène glycol, d'un pic intense vers 17 Å tend à masquer la présence des autres phases ; la soustraction du fond continu effectuée est fortement affectée par l'existence de ce pic. Pour les spectres EG les plus superficiels, aucun traitement numérique n'a donc pu être réalisé à cause de ces problèmes de soustraction de fond continu. Il semble nécessaire pour étudier des échantillons présentant de telles associations minérales (I/S à empilements aléatoires et ordonnés ± ...) de repenser la méthode de soustraction du fond continu.

La position et la largeur du 1<sup>er</sup> pic sont, comme à Chevaumont, remarquablement constantes avec la profondeur, et ne sont pas affectées par la saturation à l'éthylène glycol. On supposera, par analogie avec le sondage précédent, que ce pic est associé à une phase micacée détritique. Cette phase n'a pas été détectée en dessous de 1000 m, la présence de R0 en quantités importantes gênant la soustraction du fond continu, et nuisant donc à la qualité (réalisme) de la décomposition effectuée.

Comme à Chevaumont, les caractéristiques du 2<sup>e</sup> pic sont constantes avec la profondeur, seule une légère diminution de la lnh pouvant être observée. Ce pic a été associé à la

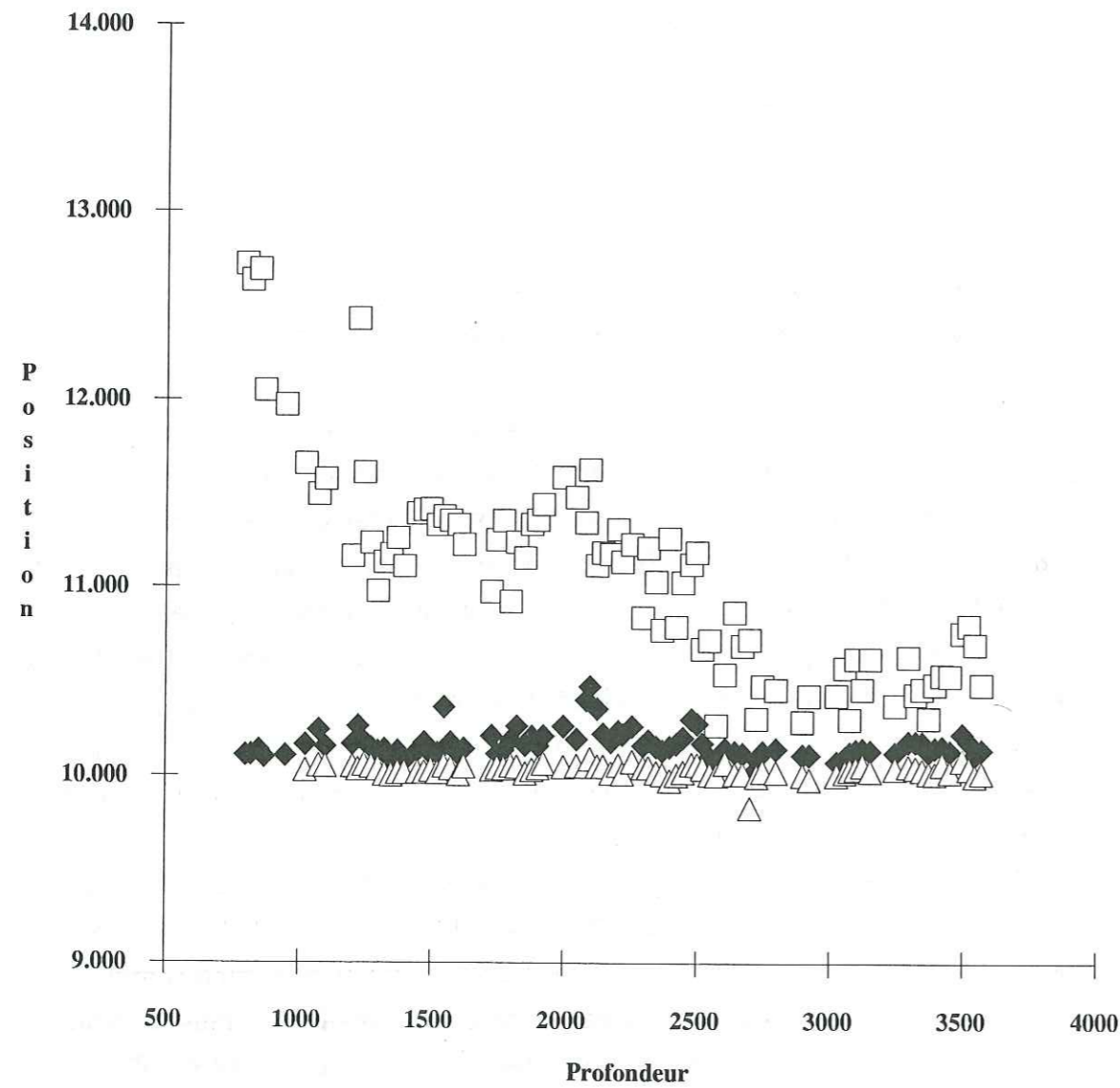


Figure 4.21 : Evolution de la position (en Å) des différents pics élémentaires obtenus lors de la décomposition des spectres AD provenant du sondage de Donnemarie en fonction de la profondeur (en mètres).

Les figurés indiquent la nature supposée des phases associées (voir texte) :

- Triangles vides : mica détritique (1<sup>er</sup> pic).
- Losanges pleins : illite (2<sup>e</sup> pic).
- Carrés vides : interstratifié illite/smectite (empilement ordonné, 3<sup>e</sup> pic).

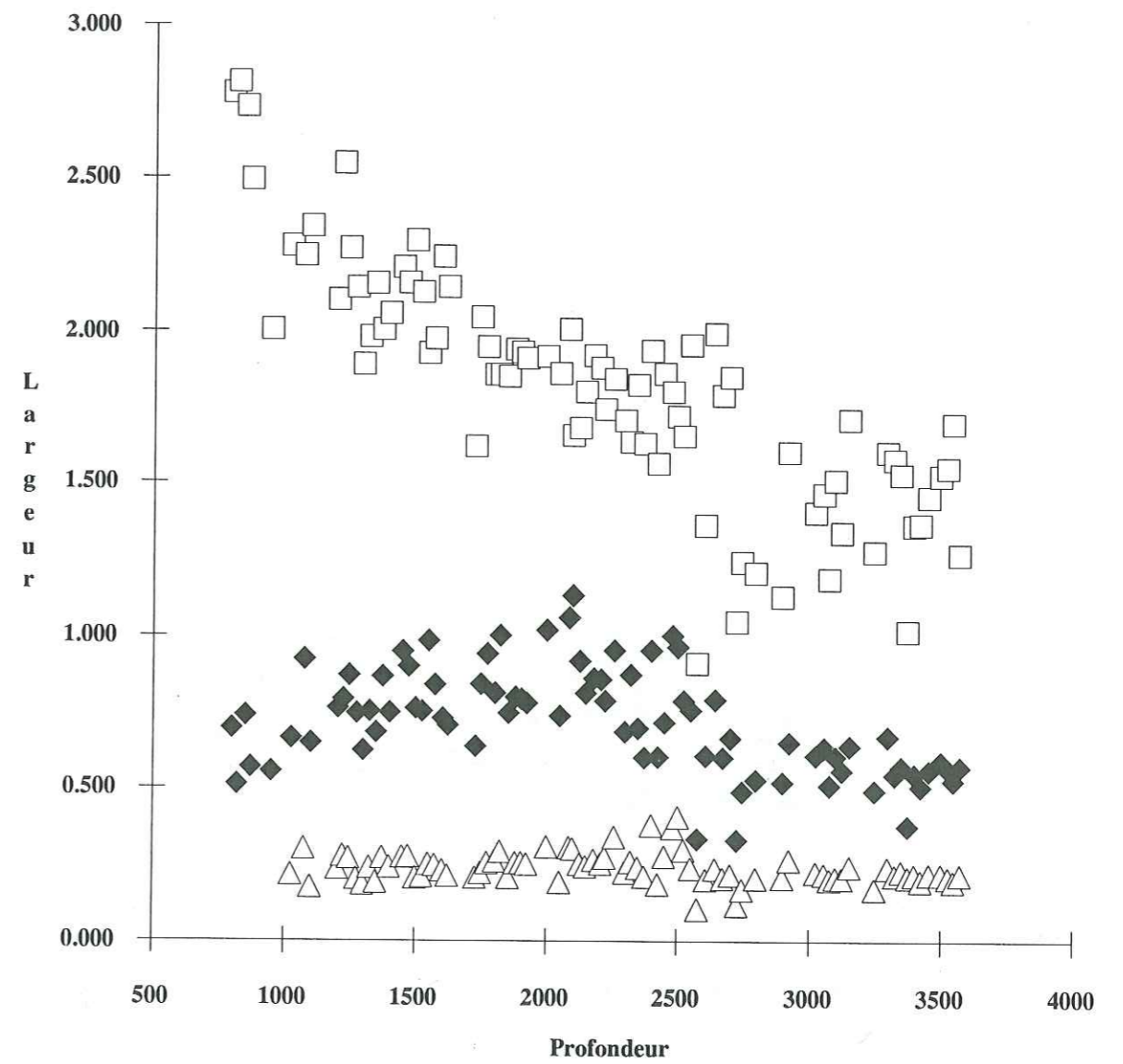


Figure 4.22 : Evolution de la largeur à mi-hauteur (en °2θ Cu Kα) des différents pics élémentaires obtenus lors de la décomposition des spectres AD provenant du sondage de Donnemarie en fonction de la profondeur (en mètres).

Les figurés indiquent la nature supposée des phases associées (voir texte) :

- Triangles vides : mica détritique.
- Losanges pleins : illite.
- Carrés vides : interstratifié illite/smectite (empilement ordonné).

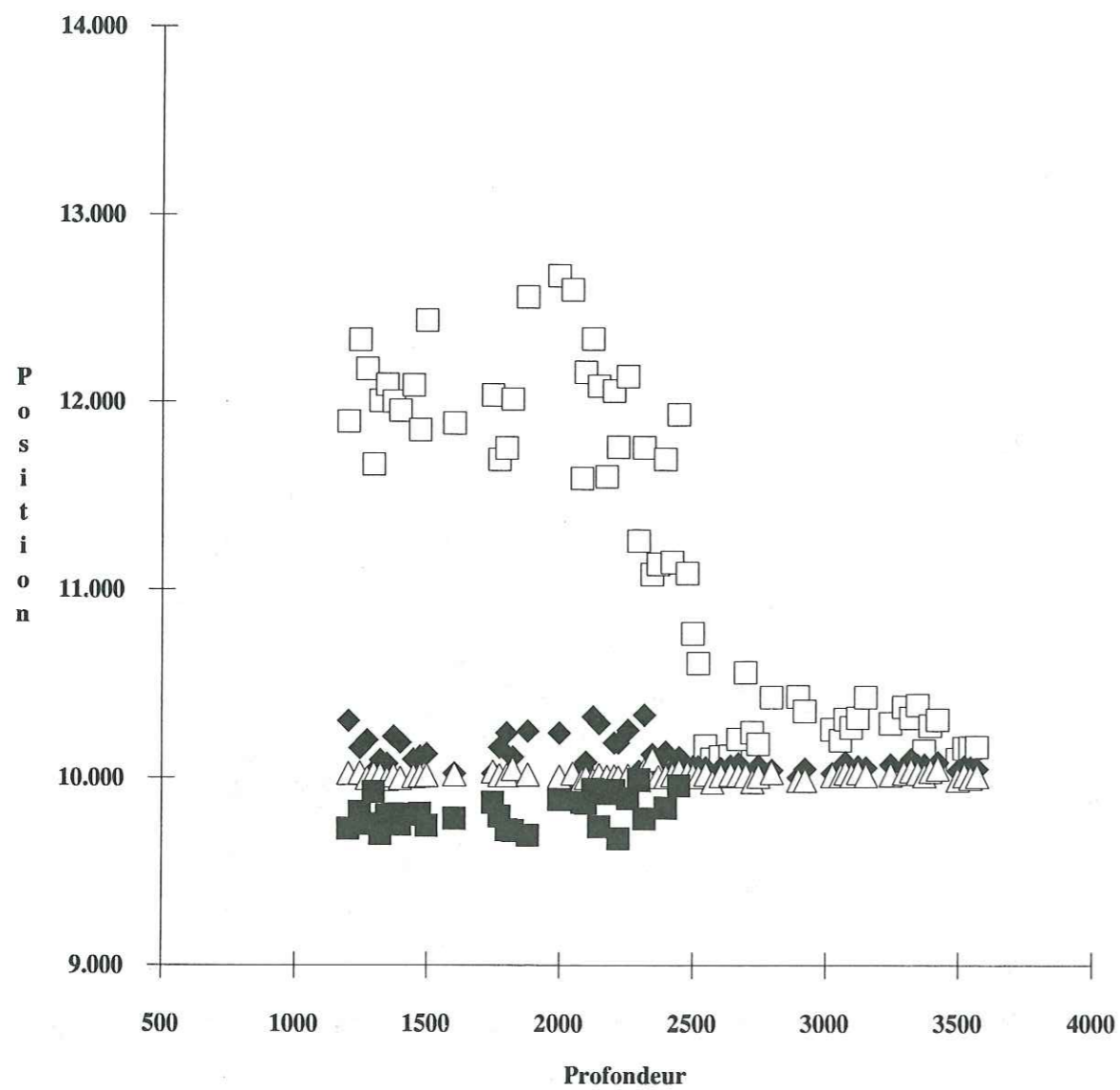


Figure 4.23 : Evolution de la position (en Å) des différents pics élémentaires obtenus lors de la décomposition des spectres EG provenant du sondage de Donnemarie en fonction de la profondeur (en mètres).

Les figurés indiquent la nature supposée des phases associées (voir texte) :

- Triangles vides : mica détritique.
- Losanges pleins : illite.
- Carrés vides et pleins : interstratifié illite/smectite (empilement ordonné).

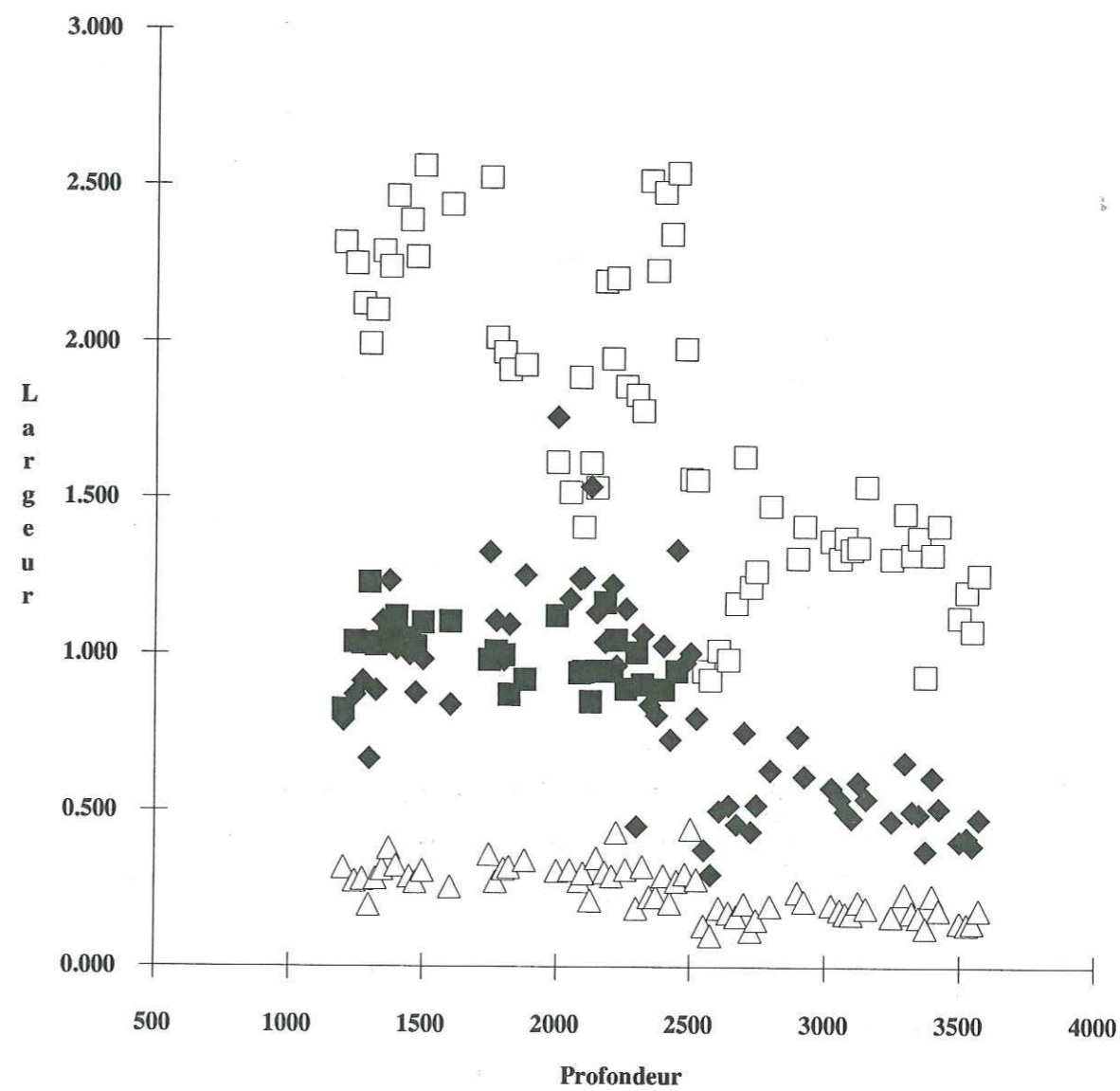


Figure 4.24 : Evolution de la largeur à mi-hauteur (en °2θ Cu Kα) des différents pics élémentaires obtenus lors de la décomposition des spectres EG provenant du sondage de Donnemarie en fonction de la profondeur (en mètres).

Les figurés indiquent la nature supposée des phases associées (voir texte) :

- Triangles vides : mica détritique.
- Losanges pleins : illite.
- Carrés vides et pleins : interstratifié illite/smectite (empilement ordonné).

présence d'une phase illitique, toujours par analogie avec le sondage précédent. Si cette association est correcte, on pourra noter que dans ce bassin ancien qu'est le bassin de Paris, l'illite, d'origine diagénétique comme le laisse supposer l'évolution de la taille des plateaux hexagonaux mise en évidence par CHAMPION (1989) dans le sondage de Chevaumont, est présente à de très faibles profondeurs. Cette phase illitique est en effet présente même dans les échantillons les plus superficiels observés (profondeur : 800 m, âge : Crétacé inférieur).

La présence de corrensite dans quelques échantillons, répartis entre 2550 et 2800 mètres de profondeur, correspond, comme dans le sondage précédent, à une évolution extrêmement poussée des I/S (visible en particulier sur les figures 4.23 et 4.24). La différence avec l'évolution "normale" des I/S est cependant moins marquée qu'à Chevaumont, celle-ci étant plus avancée dans ce sondage. Sur les spectres AD, on peut donc observer une décroissance sensible de la position du troisième pic en fonction de la profondeur (de 12.75 Å à 10.50 Å environ). Cette tendance se retrouve sur les spectres EG (évolution de 12.50 Å à 10.20 Å), ainsi que pour la lnh de ces pics. La largeur de ce troisième pic varie en effet de 2.75 à 1.25 °2θ Cu Kα pour les spectres AD, et de 2.50 à 1.00 °2θ pour les spectres EG. Ce 3<sup>e</sup> pic semble, comme pour le sondage précédent, devoir être attribué à une phase interstratifiée illite/smectite dont la proportion de feuilletts smectitiques décroît lorsque la profondeur augmente.

On peut également noter que cette évolution (diminution du %Sm) semble présenter quelques "paliers" (visibles essentiellement sur les figures 4.21 et 4.23), avec des zones intermédiaires où l'évolution est très rapide. Cependant ce phénomène n'est pas observable sur les figures 4.22 et 4.24, les lnh des divers pics évoluant de façon assez continue avec la profondeur. Aucune correspondance avec la stratigraphie n'a pu être mise en évidence, et l'origine de ces variations apparentes demeure incertaine (cf 4.4.1.1).

#### 4.4.2 Texas - Golfe du Mexique

##### 4.4.2.1 Sondage de Mustang Island

Les spectres de cette série sont visibles en annexe 6.1, alors que les résultats complets des décompositions effectuées sont présentés dans l'annexe 6.2. Les figures 4.25 à 4.28 reprennent l'essentiel de ces résultats.

Il n'y a pas eu d'étude en microscopie électronique sur cette série, l'identification des phases sera donc effectuée par analogie avec les déterminations réalisées sur le sondage de Chevaumont.

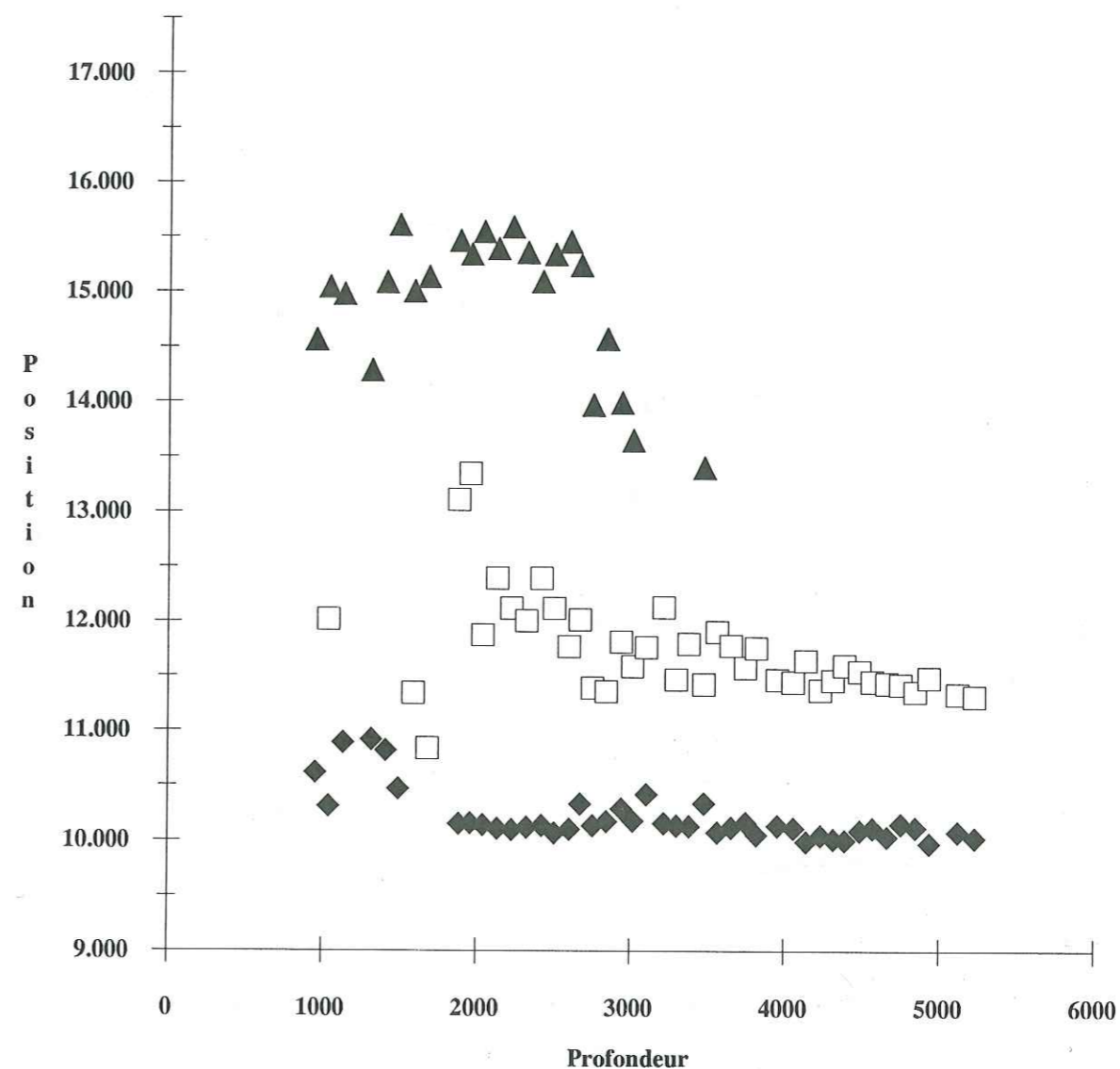


Figure 4.25 : Evolution de la position (en Å) des différents pics élémentaires obtenus lors de la décomposition des spectres AD provenant du sondage de Mustang Island en fonction de la profondeur (en mètres).

Les figurés indiquent la nature supposée des phases associées (voir texte) :

- Losanges pleins : illite.
- Carrés vides : interstratifié illite/smectite (empilement ordonné).
- Triangles pleins : interstratifié illite/smectite (empilement aléatoire).

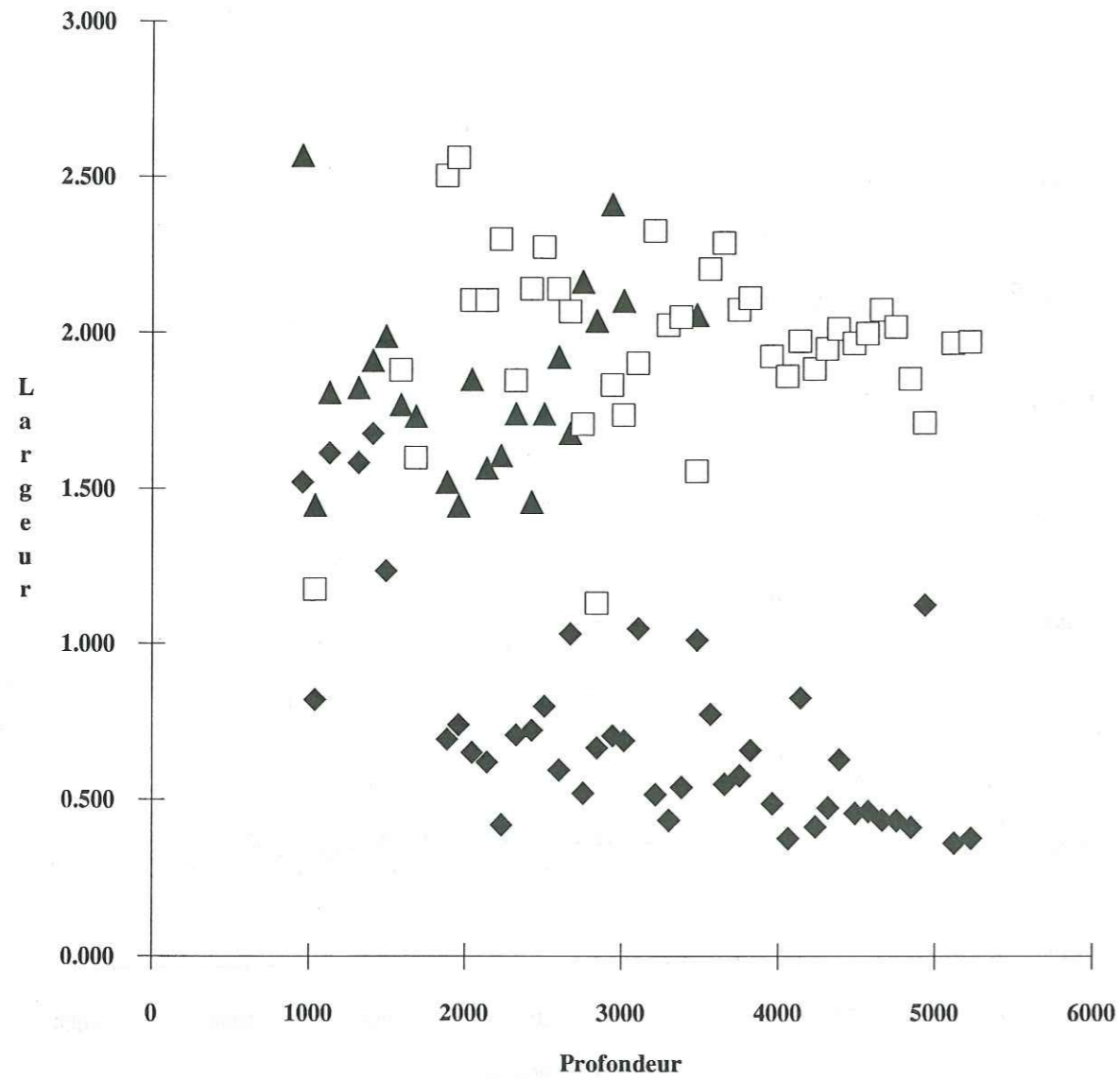


Figure 4.26 : Evolution de la largeur à mi-hauteur (en  $^{\circ}2\theta$  Cu  $K\alpha$ ) des différents pics élémentaires obtenus lors de la décomposition des spectres AD provenant du sondage de Mustang Island en fonction de la profondeur (en mètres).

Les figurés indiquent la nature supposée des phases associées (voir texte) :

- Losanges pleins : illite.
- Carrés vides : interstratifié illite/smectite (empilement ordonné).
- Triangles pleins : interstratifié illite/smectite (empilement aléatoire).

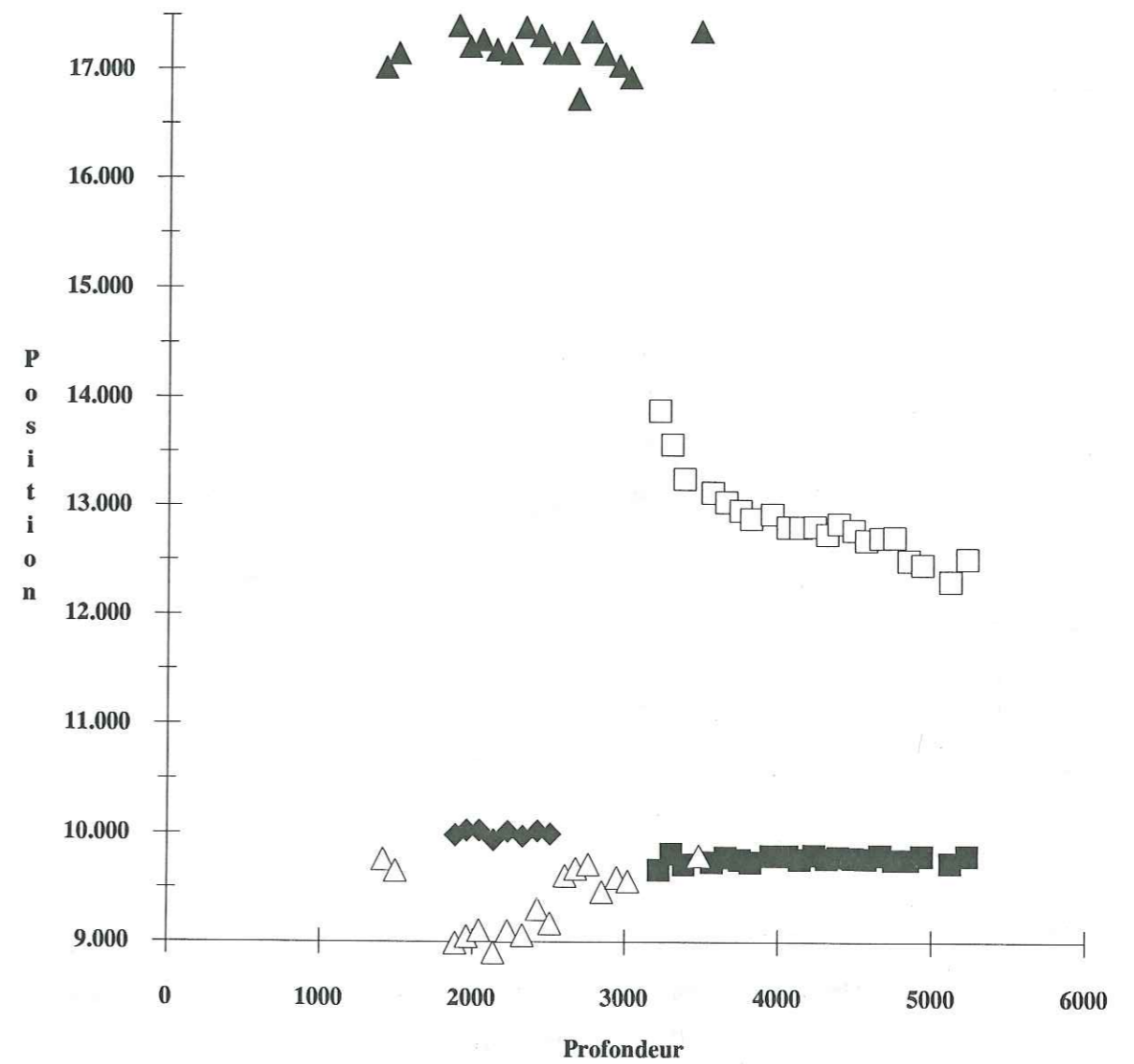


Figure 4.27 : Evolution de la position (en Å) des différents pics élémentaires obtenus lors de la décomposition des spectres EG provenant du sondage de Mustang Island en fonction de la profondeur (en mètres).

Les figurés indiquent la nature supposée des phases associées (voir texte) :

- Losanges pleins : illite.
- Carrés vides et pleins : interstratifié illite/smectite (empilement ordonné).
- Triangles pleins et vides : interstratifié illite/smectite (empilement aléatoire).

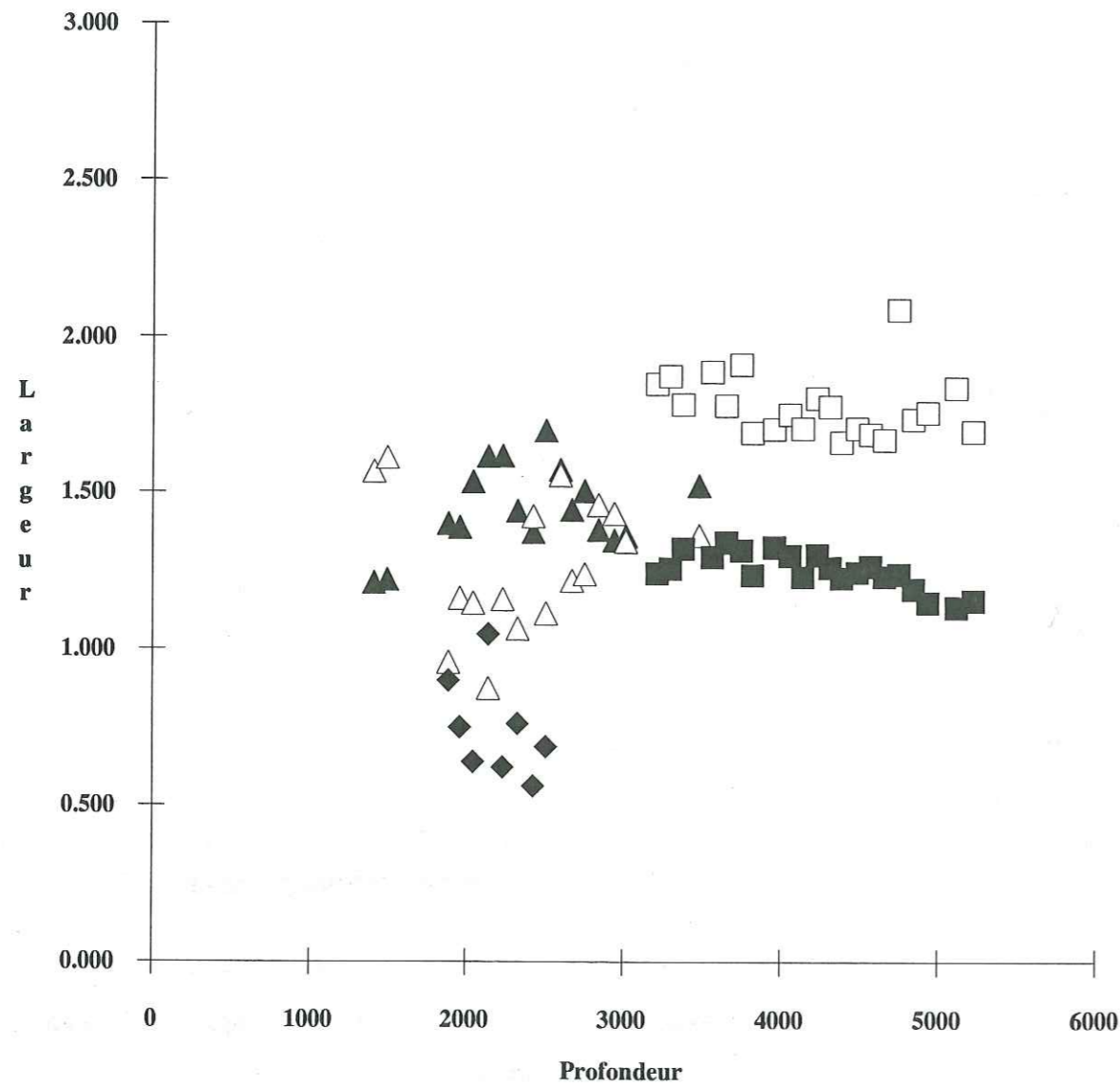


Figure 4.28 : Evolution de la largeur à mi-hauteur (en  $^{\circ}2\theta$  Cu  $K\alpha$ ) des différents pics élémentaires obtenus lors de la décomposition des spectres EG provenant du sondage de Mustang Island en fonction de la profondeur (en mètres).

Les figurés indiquent la nature supposée des phases associées (voir texte) :

- Losanges pleins : illite.
- Carrés vides et pleins : interstratifié illite/smectite (empilement ordonné).
- Triangles pleins et vides : interstratifié illite/smectite (empilement aléatoire).

On notera tout d'abord que pour les échantillons les plus superficiels (profondeur inférieure à 1800 mètres) les caractéristiques des différents pics élémentaires (au moins pour ceux attribuables aux I/S ordonnés) ne rentrent pas dans le cadre de l'évolution "normale" observée pour les profondeurs supérieures. Ces anomalies semblent dues à la faible intensité relative de ces pics, et donc à la difficulté de les caractériser correctement. En effet, pour ces échantillons les plus superficiels, l'abondance relative des R0 rend peu fiable la soustraction de fond continu (cf 4.4.1.2) et donc la caractérisation des autres phases interstratifiées présentes. Cette difficulté est illustrée par l'obligation, pour avoir un fit correct, d'introduire un pic "parasite" vers  $20 \text{ \AA}$  ; ce pic, sans phase logique associée, est uniquement destiné à équilibrer les imperfections résultant de la soustraction du fond continu.

Sur les figures 4.25 à 4.28, on peut remarquer des différences importantes avec les deux séries précédentes. On note ainsi la persistance d'I/S à empilement aléatoire (R0, représentés par des triangles pleins) jusqu'à une profondeur de 3000 mètres environ. A partir de 2000 m (profondeur à partir de laquelle les caractéristiques des I/S ordonnés semblent représentatives), on peut également remarquer (figures 4.25 et 4.26) la présence de deux autres phases.

La position de la première (losanges pleins), est constante avec la profondeur, alors que sa  $l_{mh}$  décroît légèrement, de  $0.80$  à  $0.40 \text{ }^{\circ}2\theta$  Cu  $K\alpha$ . Ces caractéristiques sont à rapprocher de celles du 2<sup>e</sup> pic des séries précédentes ; ce pic semble donc pouvoir être attribué à une phase illitique. Cette phase n'est identifiable que sur les spectres AD ; en effet sur les spectres EG, la présence de R0 tout d'abord, puis la résolution insuffisante de la méthode (qui ne permet pas de séparer les contributions des deux phases interstratifiées, voir figure 4.16 ainsi que les deux séries précédentes) interdisent son individualisation et sa caractérisation.

Position et largeur du pic représentatif de l'autre phase (symbolisée par des carrés) évoluent simultanément avec la profondeur ; sa position passant de  $12.50 \text{ \AA}$  à  $11.25 \text{ \AA}$  environ, alors que dans le même temps sa largeur décroît de  $2.5$  à  $1.8 \text{ }^{\circ}2\theta$  sur les spectres AD. Sur les spectres EG, la position de ce pic évoluent de  $14.00$  à  $12.50 \text{ \AA}$  avec la profondeur ; la position du pic associé reste globalement constante vers  $9.75 \text{ \AA}$ . L'évolution de la  $l_{mh}$  de ces deux pics est relativement peu sensible au cours de l'enfouissement ; on peut cependant observer une légère décroissance de ce paramètre. Ces caractéristiques, ainsi que leurs évolutions sont assez similaires à celles observées pour le 3<sup>e</sup> pic des séries du bassin de Paris, ce pic semble donc être caractéristique d'une phase interstratifiée (empilement ordonné).

Sur les spectres obtenus après saturation à l'éthylène glycol, on peut tout d'abord noter la perte de la contribution liée aux interstratifiés ordonnés en présence de R0. Sur les figures 4.27 et 4.28, la présence de triangles (R0) semble en effet inhiber la détection des carrés (interstratifiés ordonnés), et ce malgré l'étalement très important coté grands angles du pic à  $17 \text{ \AA}$ , qui indique la présence de cet I/S ordonné. Il semble que cet effet doive être attribué à

la méthode retenue pour la soustraction du fond continu. La différence entre les pentes de celui-ci de part et d'autre du pic caractéristique de ces R0 est en effet difficilement compatible avec la forme polynomiale retenue, de même qu'avec la reconnaissance initiale des points du fond continu par rotation d'une droite (cf 2.2.3). Celle-ci devra être revue et améliorée pour traiter les diffractogrammes où les R0 sont présents, en particulier lorsqu'ils coexistent avec des interstratifiés ordonnés. On peut cependant considérer qu'elle reste tout à fait satisfaisante pour tous les autres diffractogrammes traités ; la bande complexe considérée lors des décompositions est en effet située entre 5 et 10 °2θ Cu Kα, soit 2 à 3 °2θ "plus loin" (coté grands angles) que la bande des R0, la différence entre les pentes du fond continu avant et après cette bande est beaucoup moins forte, et semble bien déterminée par la méthode retenue.

Sur ces spectres EG, il est malgré tout possible de remarquer, à partir de 3000 m (limite de présence des R0) l'évolution de la position et de la largeur du pic représentatif des interstratifiés ordonnés, ainsi que son dédoublement caractéristique, ce qui confirme son attribution à un I/S (empilement ordonné). Comme pour les deux séries précédentes, le pic attribué à l'illite n'est plus perceptible, malgré des caractéristiques AD mieux différenciées que pour ces deux séries (résolution, intensités relatives, ... ?).

#### 4.5 INTERPRETATION

##### 4.5.1 Nature des phases interstratifiées ordonnées

La décomposition des diffractogrammes obtenus à partir des échantillons de Cheвраumont nous a permis de mettre en évidence la présence et l'évolution concomitantes de deux phases interstratifiées dont l'une est d'ailleurs (presque?) totalement illitique. La fraction micacée ne sera pas prise en compte lors de cette interprétation de par sa nature essentiellement détritique.

Les variations de la position et de la lnh du pic associé à la phase la plus expansible (3<sup>e</sup> pic) suggèrent un enrichissement progressif de celle-ci en illite, ainsi qu'une augmentation de la taille de son domaine cohérent moyen. Cette évolution n'a volontairement pas été quantifiée au cours de cette étude étant donné les différences existant entre les caractéristiques des pics élémentaires déterminées à partir des diffractogrammes expérimentaux, et celles issues des spectres simulés (cf 4.5.2).

On a noté que la position du 2<sup>e</sup> pic élémentaire reste quant à elle constante avec la profondeur et n'est que peu ou pas affectée par la saturation à l'éthylène glycol, seule sa lnh diminuant légèrement, au cours de l'enfouissement, pour indiquer soit un accroissement de la

taille du domaine cohérent moyen, soit une très faible augmentation de la teneur en illite, déjà très proche de 100 %III.

Ces données doivent être mises en parallèle avec les observations de CHAMPION (1989) sur l'évolution morphoscopique de quatre échantillons de cette série, et les variations de la composition chimique des particules argileuses dans deux de ces échantillons. Il a ainsi pu montrer la présence de deux types de particules :

- Les particules en forme de lattes.
- Les particules en forme de plateaux hexagonaux.

La composition chimique des lattes évolue avec la profondeur (tableau 4.11). On observe en effet une augmentation de la charge interfoliaire des particules, consécutive à une augmentation des substitutions tétraédriques, alors que les substitutions octaédriques ont, elles, tendance à diminuer. En revanche la composition chimique des plateaux hexagonaux reste constante tout au long de la série.

	Si IV	Al IV	Al VI	Fe VI	Mg VI	C.O.	K Int.	Mg Int.	Charge
Lattes 1000 m	3.59	0.41	1.55	0.15	0.30	2.00	0.68	0.01	- 0.71
Ecart-type	0.07	0.07	0.08	0.08	0.07	0.02	0.08	0.02	0.05
Pl. Hex. 1000 m	3.25	0.75	1.73	0.09	0.19	2.01	0.87	0.01	- 0.90
Ecart-Type	0.16	0.16	0.14	0.07	0.08	0.01	0.05	0.01	0.07
Lattes 2130 m	3.40	0.60	1.67	0.15	0.17	1.99	0.79	0.01	- 0.81
Ecart-type	0.17	0.17	0.12	0.10	0.09	0.03	0.06	0.02	0.06
Pl. Hex. 2130 m	3.25	0.75	1.72	0.12	0.16	2.00	0.91	0.00	- 0.92
Ecart-Type	0.08	0.08	0.06	0.02	0.05	0.02	0.04	0.01	0.03

Tableau 4.11 : Formules structurales moyennes (par O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>) et écarts-types calculés à partir des concentrations atomiques mesurées sur des particules en forme de latte ou de plateau hexagonal (Pl. Hex.) dans les échantillons CHV1000 et CHV2130. Tableau extrait de la thèse de CHAMPION (1989).

- IV : Occupation en site tétraédrique.
- VI : Occupation en site octaédrique.
- Int. : Occupation interfoliaire.
- C.O. : nombre de cations octaédriques.
- Charge : charge du feuillet.

Lattes à 1000 m : 13 mesures. Plateaux à 1000 m : 5 mesures.  
Lattes à 2130 m : 14 mesures. Plateaux à 2130 m : 18 mesures.



Comme l'a noté CHAMPION (1989), ces compositions chimiques moyennes s'alignent entre un pôle montmorillonite  $Si_{4.0} ((Al,Fe)_{1.6}, Mg_{0.4}) O_{10}(OH)_2 (K, \frac{1}{2}Mg)_{0.4}$  (avec de très faibles quantités de Fe octaédrique et Mg interfoliaire) et un pôle illite dont la composition serait celle des plateaux hexagonaux.

Cet alignement, ainsi que le changement de localisation des substitutions indiquent que **l'expansibilité observée en DRX traduit la présence effective de feuillets smectitiques.**

Ces deux effets sont en effet incompatibles avec la notion de particules élémentaires (NADEAU *et al*, 1984 a et b) où les deux feuillets TOT doivent avoir la même composition chimique illitique et où les deux plans tétraédriques doivent être identiques, bien que cela ne soit pas clairement exprimé par ces auteurs. Cependant le mécanisme d'épaississement des particules illitiques fondamentales considéré comme responsable de l'illitisation observée en diffraction de rayons-X (NADEAU *et al*, 1984 b et 1985) rend indispensable cette identité de composition. Dans le cas contraire, l'augmentation de l'épaisseur de ces particules devrait en effet être précédée d'une dissolution initiale des plans tétraédriques externes pour permettre la cristallisation du nouveau feuillet, ce qui semble improbable.

Les données d'INOUE *et al* (1987), montrent également (CHAMPION, 1989) une évolution chimique continue entre un pôle smectitique légèrement beidellitique  $((\frac{1}{2}Mg,K)_{0.38} (Si_{3.88} Al_{0.12}) ((Al,Fe)_{1.74} Mg_{0.26}) O_{10}(OH)_2$  d'après CHAMPION, 1989)) et un pôle illite (de composition voisine de celle des plateaux hexagonaux  $(K_{1.00} (Si_{3.19} Al_{0.81}) ((Al,Fe)_{1.81} Mg_{0.19}) O_{10}(OH)_2$  d'après CHAMPION, 1989).

De plus, les observations de AHN et PEACOR (1986 et 1989), sur les sédiments du Gulf Coast, et celles de ANDREOLI (1989), sur des bentonites de Haute Silésie, démontrent clairement que, dans les échantillons non perturbés, les particules illitiques sont plus épaisses que les "particules fondamentales" évoquées par NADEAU *et al* (1984a, 1984b).

MEUNIER et VELDE (1989) montrent eux aussi une évolution continue des compositions chimiques entre un pôle montmorillonitique (essentiellement de basse charge dans les séries diagénétiques), et un pôle illite dont ils déterminent la charge à 0.87 per  $O_{10}(OH)_2$ . Ces auteurs ont mis en évidence cette évolution continue aussi bien dans les séries diagénétiques, que dans les bentonites (avec un pôle montmorillonite de charge variable).

La présence effective de feuillets smectitiques dans les empilements identifiés en diffraction-X comme étant des I/S ordonnés semble donc indiscutable et tout à fait générale. AHN et PEACOR (1986 et 1989) ont d'ailleurs montré, dans des échantillons profonds de Gulf Coast, la présence (en faible proportion) de séquences d'empilements ordonnés illite/smectite, en même temps que celle de particules illitiques et smectitiques individualisées et relativement épaisses.

#### 4.5.2 Mécanismes réactionnels de l'illitisation des interstratifiés ordonnés

L'évolution morphologique caractérisée par la succession flocons-lattes-hexagones au cours de l'évolution diagénétique des I/S semble également un phénomène général (les flocons n'ont pu être observés dans les échantillons de Chevaumont qui étaient trop évolués). Elle a été décrite aussi bien *in situ* en microscopie électronique à balayage (GÜVEN *et al*, 1980 ; POLLASTRO, 1985 ; KELLER *et al*, 1986 ; INOUE, 1986), qu'après dispersion des particules en microscopie électronique en transmission (INOUE, 1986 ; INOUE *et al*, 1987 et 1988 ; GLASSMAN *et al*, 1989).

CHAMPION a mis en évidence une évolution de la taille pour les deux dernières catégories de particules argileuses, ainsi qu'une variation de leurs proportions relatives. Avec l'accroissement de la profondeur on observe en effet (figure 4.29) une augmentation de la proportion des hexagones au détriment des lattes. De plus, on remarque pour chacun des deux types de particules un déplacement du mode vers des tailles plus importantes, ainsi qu'un étalement des histogrammes de fréquence vers ces fortes tailles. Il a de plus noté lors de ces observations en microscopie électronique une augmentation du contraste des particules en fonction de la profondeur, et donc un épaississement vraisemblable de celles-ci.

Ces observations permettent d'attribuer la diminution de la teneur en smectite de la phase interstratifiée, ainsi que l'augmentation vraisemblable de la taille moyenne de domaine cohérent à **une croissance de feuillets illitiques autour des particules préexistantes.**

Cette croissance semble s'effectuer selon un processus analogue au mûrissement d'Ostwald (OSTWALD, 1900), phénomène mis en évidence par BARONNET (1974 et 1982) pour la croissance de micas synthétiques, et INOUE *et al* (1988) pour la conversion smectite-illite dans une série hydrothermale. EBERL et SRODON (1988) ont également observé un phénomène analogue pour la recristallisation de la séricite dans la Silverton caldera. Ce mûrissement se traduit, dans une solution sursaturée, par l'apparition initiale de nombreux germes de petite taille, les plus petits de ces germes se dissolvant ensuite pour nourrir la croissance des plus gros ; le rayon critique en dessous duquel se produit la dissolution augmentant en fonction du temps, pour donner idéalement un cristal unique.

On notera cependant que si les effets observés sont ceux prévus pour le mûrissement d'Ostwald (élargissement, aplatissement et déplacement des histogrammes de distribution de taille vers les fortes valeurs, selon NIELSEN, 1964) certaines des conditions fondamentales pour l'application de ce principe ne sont pas respectées ; le système n'est pas fermé, de nombreuses autres phases (quartz, feldspaths, kaolinite, chlorite, mica détritique, ...) sont présentes et peuvent réagir simultanément en libérant ou en fixant les éléments en solution.

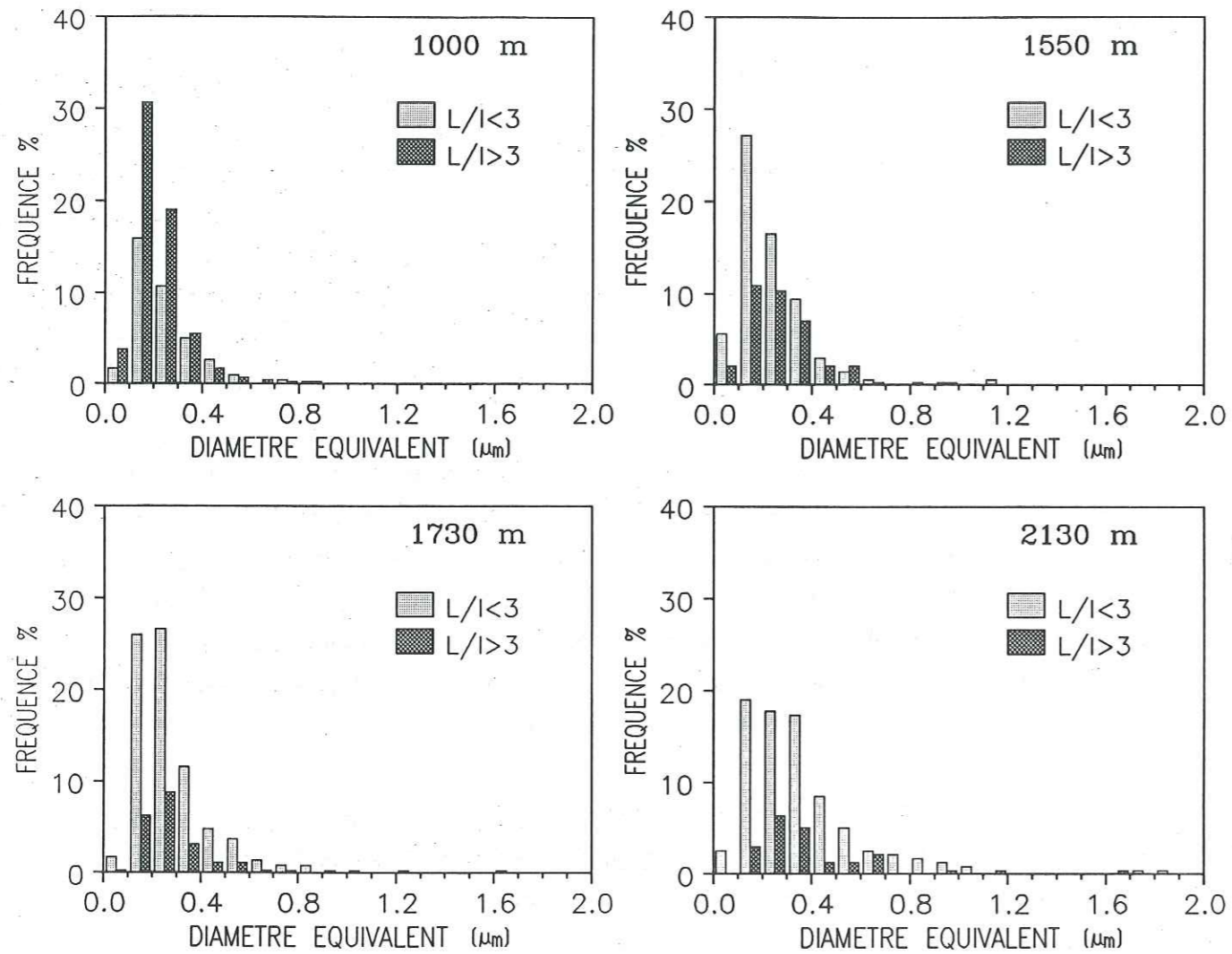


Figure 4.29 : Histogrammes doubles du diamètre équivalent des particules dont le rapport d'allongement (L/l) est inférieur à 3 (plateaux hexagonaux en gris clair) et des particules dont le rapport d'allongement (L/l) est supérieur à 3 (lattes en gris foncé).

On peut cependant supposer que la minimisation de l'énergie libre de surface, qui régit le mûrissement d'Ostwald, contrôle également les transformations observées, au vu des similitudes de comportement observées. En effet, dans les systèmes où la croissance cristalline est contrôlée par le mûrissement d'Ostwald, les histogrammes de taille de particules s'élargissent, s'aplatissent et se déplacent vers les fortes valeurs avec le temps.

Si l'on porte la largeur des pics élémentaires obtenus en fonction de leur position, et ce pour chacun des échantillons des trois séries sédimentaires observées (figures 4.30 et 4.31), on peut noter la grande homogénéité des résultats, quelle que soit l'origine de l'échantillon, mais également quel que soit le pic élémentaire considéré (ceux-ci ne sont pas différenciés sur les deux figures, seuls les I/S à empilement aléatoire ne sont pas représentés).

Le mécanisme réactionnel envisagé pour la phase interstratifiée (3<sup>e</sup> pic élémentaire) observée à Chevaumont peut donc être étendu à l'autre phase illitique, l'évolution se faisant en direction du pôle muscovite, au moins selon des critères diffractométriques. La composition chimique des particules observées montre quant à elle que la phase stable se développant est une illite de charge 0.9 avec une légère substitution phengitique (voir 4.5.1, la composition des plateaux hexagonaux).

On peut donc penser qu'il existe un mécanisme unique, de croissance cristalline, régissant la conversion des I/S ordonnés (teneur en smectite inférieure à 50 %Sm) en illite et l'amélioration de la "cristallinité" de celle-ci.

L'existence des deux types de particules (lattes et hexagones) semble également découler de ce processus de croissance cristalline. En effet, la direction de croissance préférentielle des phyllosilicates dioctaédriques semble être la direction 110. Si ces feuilletts sont empilés selon une direction cristalline unique (polytype 1M), la particule résultante aura une forme de latte. En revanche, si ces feuilletts forment entre eux un angle de 120° (polytype 2M<sub>1</sub>) la particule aura une forme beaucoup plus isotrope (GÜVEN, 1974). Ces résultats sont en accord avec la détermination des polytypes faite par INOUE *et al* (1987). Celui-ci a en effet montré que les polytypes des particules en forme de lattes et des plateaux hexagonaux étaient respectivement 1M et 2M<sub>1</sub>. Ces résultats sont également conformes aux expérimentations faites pour déterminer le domaine de stabilité des différents polytypes de la muscovite (YODER et EUGSTER, 1955 ; SMITH et YODER, 1956 ; VELDE, 1965). Celles-ci montrent en effet que la succession attendue avec l'augmentation des conditions de pression et de température est bien 1M<sub>d</sub> => 1M => 2M<sub>1</sub>. Cette évolution a également été observée dans des échantillons naturels par HUNZIKER *et al* (1986).

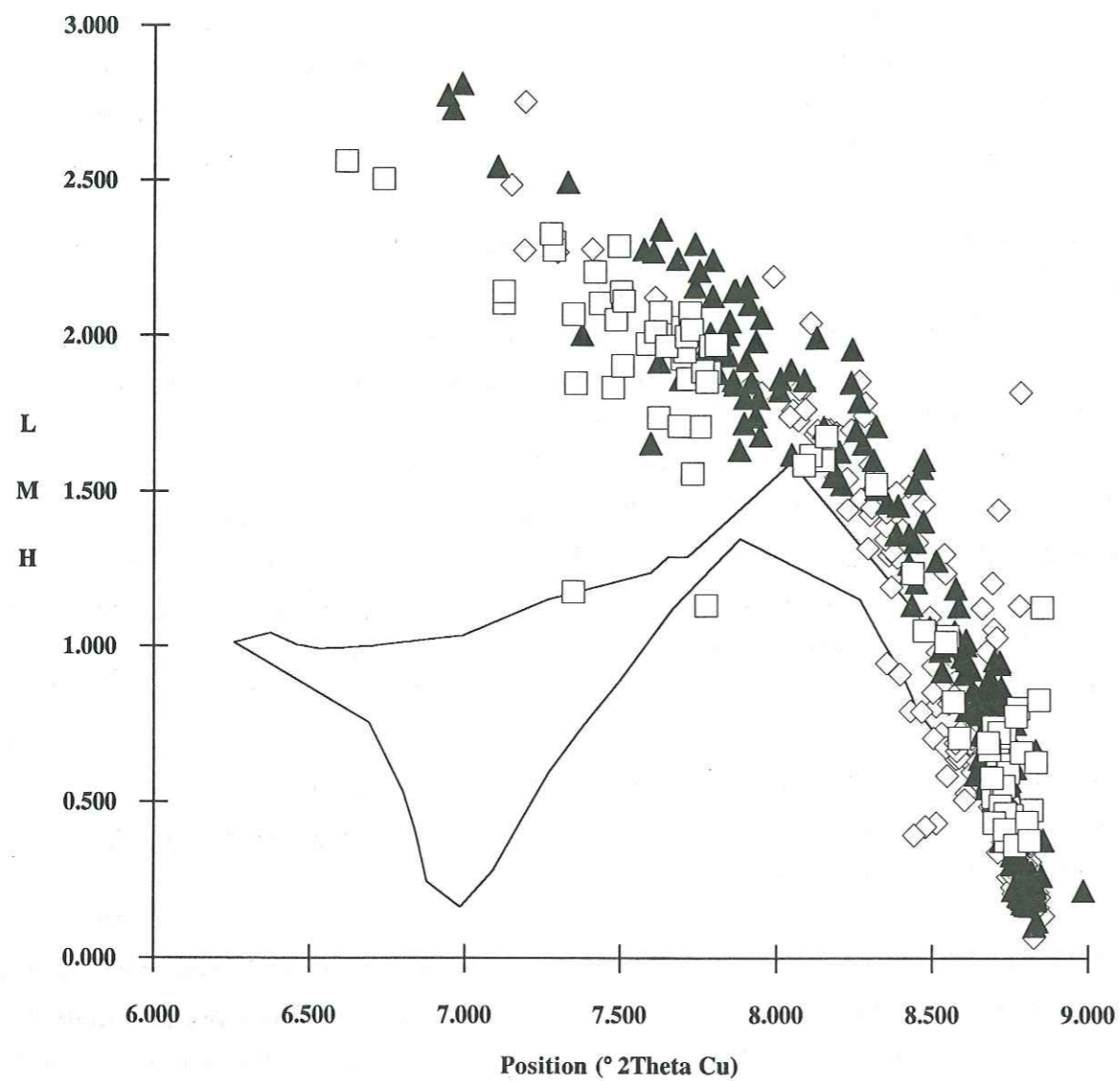


Figure 4.30 : Evolution de la largeur à mi-hauteur en fonction de la position des différents pics élémentaires obtenus lors de la décomposition des spectres AD provenant des diverses séries étudiées.

Les figurés font référence au sondage d'origine des diffractogrammes :

- Losanges vides : Chevraumont.
- Triangles pleins : Donnemarie.
- Carrés vides : Mustang Island.
- Trait plein : domaine des interstratifiés simulés.

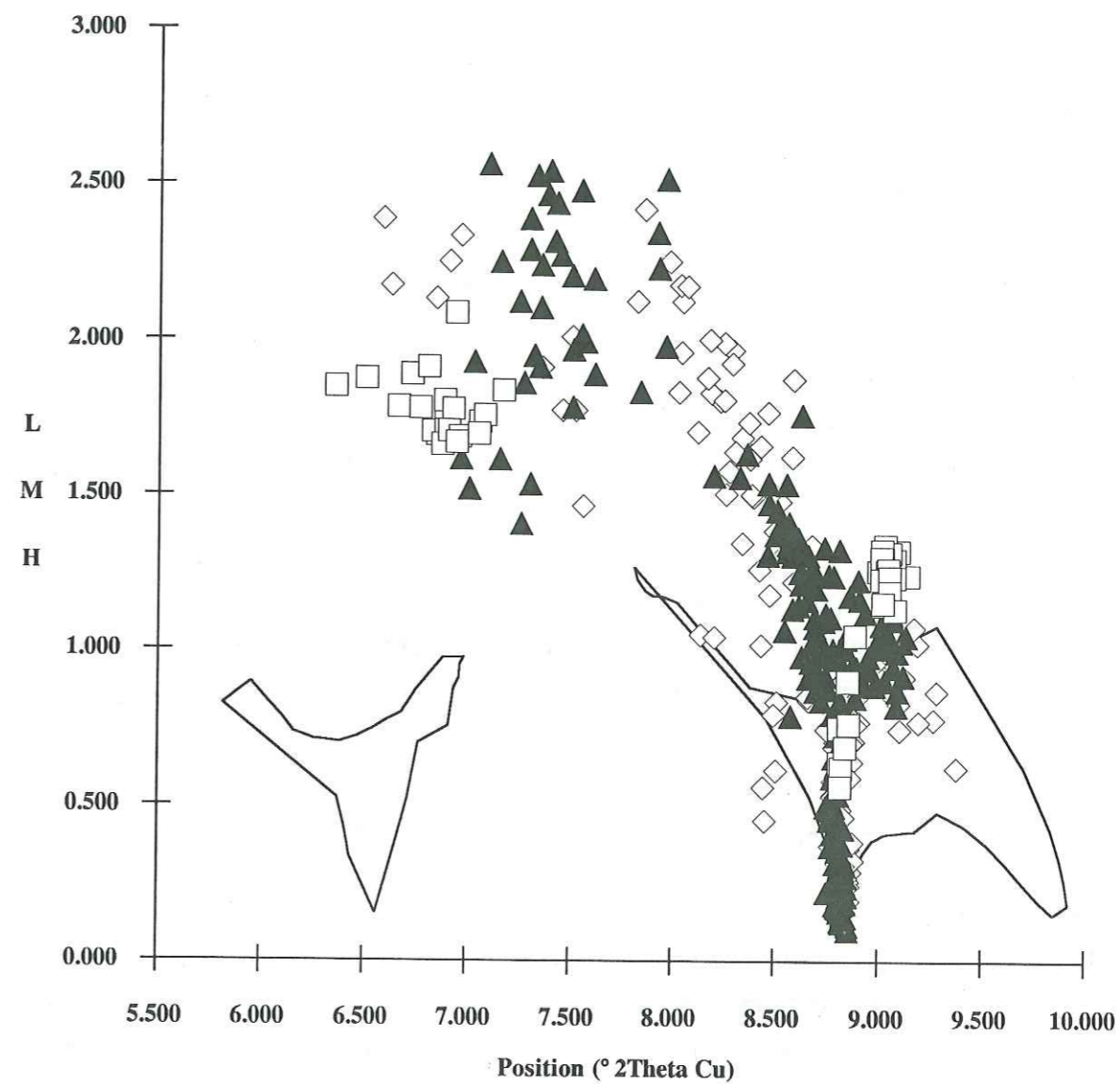


Figure 4.31 : Evolution de la largeur à mi-hauteur en fonction de la position des différents pics élémentaires obtenus lors de la décomposition des spectres EG provenant des diverses séries étudiées.

Les figurés font référence au sondage d'origine des diffractogrammes :

- Losanges vides : Chevraumont.
- Triangles pleins : Donnemarie.
- Carrés vides : Mustang Island.
- Trait plein : domaine des interstratifiés simulés.

Ces auteurs ont également mis en évidence la corrélation existant entre la composition chimique des illites (des I/S illitiques à la muscovite 2M<sub>1</sub>) et leur cristallinité (index de Kubler ou de Flehmig). L'évolution de cette cristallinité est liée tout d'abord à la disparition des feuillet expansibles, puis à l'augmentation de la taille du domaine cohérent moyen (EBERL et VELDE, 1989). Le caractère continu de cette évolution depuis les I/S faiblement expansibles jusqu'à la muscovite semble indiquer qu'elle s'effectue selon des mécanismes semblables à ceux mis en évidence dans la diagenèse. Bien que cette hypothèse reste à vérifier, on rappellera que EBERL et SRODON (1988) ont mis en évidence un tel processus de mûrissement d'Ostwald pour la séricite de Silverton Caldera.

Nous sommes donc en droit de nous interroger sur la nature des mécanismes réactionnels régissant la transformation des échantillons les moins évolués, interstratifiés désordonnés (R=0) ; sont ils, ou non, analogues au processus de transformation des interstratifiés réguliers en illite ?

Si l'on observe des séries complètes d'illitisation des smectites, on remarque la grande cohérence de cette transformation avec l'augmentation des conditions Temps.Température. Cette cohérence est mise en évidence aussi bien par les transformations minéralogiques (PERRY et HOWER, 1972 ; HOWER *et al*, 1976 ; JENNINGS et THOMPSON, 1986 ; PEARSON et SMALL, 1988 ; FRANCU *et al*, 1989 ; FREED et PEACOR, 1989 ; HILLIER et CLAYTON, 1989 ; ...), que par les évolutions chimiques (PERRY et HOWER, 1972). La corrélation entre la composition minéralogique (teneur en smectite) et la composition chimique existant sur l'ensemble du domaine de composition des interstratifiés (HOWER et MOWATT, 1966 ; INOUE *et al*, 1978 ; INOUE et UTADA, 1983 ; SRODON et EBERL, 1984 ; INOUE *et al*, 1987 ; PEARSON et SMALL, 1989 ; ...) laisse également à penser qu'il existe un processus réactionnel unique sur toute la gamme de composition des interstratifiés illite/smectite.

Les photos prise au MET haute résolution par AHN et PEACOR (1986 et 1989) montrent également, pour une série de Gulf Coast, une transition continue avec la profondeur. Les particules illitiques sont en effet plus nombreuses et plus épaisses au fur et à mesure de l'enfouissement, alors que les particules smectitiques tendent à disparaître. Ces auteurs n'ont observé que très peu de séquences d'empilement ordonné illite/smectite.

L'évolution progressive de la morphologie des particules des flocons aux hexagones en passant par les lattes (ou hairy illites) montrée au MEB par POLLASTRO (1985), INOUE (1986) et KELLER *et al* (1986) ou au MET par INOUE *et al* (1987) et GLASSMAN *et al* (1989) va également dans le sens d'un processus unique. De même l'analogie existant entre les transitions flocons-lattes et lattes-hexagones (INOUE *et al*, 1987 et 1988, voir 4.3), et la

persistance de flocons alors que les lattes sont majoritaires semblent également indiquer l'identité des mécanismes.

Il paraît en effet difficile de concevoir deux mécanismes réactionnels différents séparés par une brutale dissolution des interstratifiés désordonnés et la recristallisation de lattes (I/S ordonnés) donnant une telle homogénéité dans les transformations observées. Même s'il y a effectivement une dissolution relativement rapide des flocons parce qu'ils sont moins stables que les lattes, comme le seront plus tard les lattes par rapport aux hexagones, il semble donc que la transformation smectite-illite soit régie par un processus de croissance cristalline analogue au mûrissement d'Ostwald, les changements de formes observés étant liés à la déstabilisation progressive de ces phases associée à la minimisation de l'énergie de surface (mûrissement d'Ostwald) et aux différences de stabilité des différents empilements (empilements aléatoires ou ordonnés) ou polytypes (pour les I/S ordonnés et l'illite).

Il serait bien entendu nécessaire d'essayer de quantifier l'évolution des formes des flocons, bien que celles-ci soient difficiles à définir avec précision, et surtout de leurs tailles pour vérifier cette hypothèse.

Remarque : Pour pouvoir accéder à la cinétique de cette transformation smectite-illite, il sera nécessaire de pouvoir quantifier la composition (%Sm) des I/S. Si la décomposition semble à même, pour les I/S à empilement ordonné, de permettre le traitement et la caractérisation rapide d'un grand nombre d'échantillons, l'identification et la comparaison avec les spectres théoriques reste encore problématique (voir figures 4.30 et 4.31). Il sera donc nécessaire d'envisager la réalisation d'autres simulations prenant en compte des déplacements entre les différents feuillet, et ce dans les trois directions, afin d'essayer de modéliser au mieux les spectres naturels, et en particulier leur largeur (voir 3.5).

CONCLUSION



### 5 CONCLUSION

Il semble tout d'abord important de rappeler que la méthode de décomposition des diffractogrammes de rayons-X utilisée tout au long de cette thèse ne possède pas de justification théorique. Il s'ensuit un certain nombre de restrictions et de limitations à son utilisation que j'ai évoquées dans l'introduction. Cependant, si l'utilisation de cette méthode requiert un certain nombre de précautions, il semble qu'elle soit particulièrement bien adaptée à l'étude des séries diagénétiques. Les résultats obtenus nous ont ainsi permis de mettre en évidence et de suivre l'évolution des minéraux argileux au cours de la diagénèse.

Pour conclure, il me semble important de synthétiser les mécanismes réactionnels régissant la transformation smectite-illite qui ont été décrits dans le chapitre 4.5.

Au vu du travail réalisé, et des analogies effectuées, il semble que la transformation diagénétique smectite-illite puisse être schématisée de la manière suivante :

forme des particules	Flocons	Lattes	Pl. hexagonaux
phase associée	I/S empilement aléatoire (R0)	I/S empilement ordonné (R≥1)	Illite 2M1
100 %	croissance <sup>1</sup>	germination <sup>2</sup>	
50 %			germination <sup>2</sup>
20 %	dissolution <sup>3</sup>	croissance <sup>1</sup>	croissance <sup>1</sup>
0 %			croissance <sup>1</sup>

1 : la croissance de toutes ces phases s'effectue selon un processus analogue au mûrissement d'Ostwald (voir ci-dessous).

2 : la germination correspond à l'apparition des premières particules possédant la morphologie indiquée.

3 : la dissolution des flocons coïncide avec leur disparition relativement rapide lors de l'apparition d'interstratifiés ordonnés.

Il existe donc un processus unique de croissance cristalline contrôlant tant la transformation diagénétique smectite-illite (par l'intermédiaire des interstratifiés) que l'amélioration de la cristallinité de l'illite, et le polytypisme des micas. Cette transformation s'effectue par croissance de feuillets illitiques (composition  $K_{0.90} (Si_{3.25} Al_{0.75}) (Al_{1.75} Fe_{0.10} Mg_{0.15}) O_{10} (OH)_2$ ) sur des particules préexistantes. Ces particules sont formées de feuillets montmorillonitiques et/ou illitiques.

Ce processus de croissance cristalline est analogue au mûrissement d'Ostwald ; la minimisation de l'énergie libre de surface semble régir les transformations observées. En effet, comme pour ce mûrissement, ce sont les plus grosses particules qui se développent au détriment des plus petites ; le rayon critique au dessous duquel les particules se dissolvent augmentant avec la profondeur. Cependant, le mûrissement d'Ostwald n'est pas directement applicable, étant donné la nature "ouverte" du système considéré, où plusieurs phases cohabitent et se transforment simultanément en échangeant des éléments. De plus, si l'ensemble de la transformation smectite-illite s'effectue par croissance de feuillets d'illite, la morphologie des particules sur lesquelles se déroule cette croissance évolue avec l'enfouissement.

La composition des feuillets illitiques qui se développent correspond à celle donnée par VELDE (1985a, page 80) pour les illites de la diagenèse terminale (fin du faciès à minéraux argileux). Elle semble constante au cours de la diagenèse. Par contre le développement des phengites et des muscovites accompagnant le métamorphisme nécessite une modification de la composition des feuillets surajoutés ; mais le même processus de croissance cristalline semble également contrôler ces transformations.

## ANNEXES



ANNEXE 1

ABAQUES D'IDENTIFICATION DES INTERSTRATIFIES

ILLITE/SMECTITE





Annexe 1 : Abaques d'identification des interstratifiés illite/smectite. Ces abaques ont été établis d'après les simulations effectuées à l'aide du programme CALC (G. BESSON, université d'Orléans), sauf l'abaque 1.11 qui a été établi à partir de simulations effectuées avec NEWMOD (REYNOLDS, 1985). La structure des différents feuillets utilisés est décrite dans le paragraphe 3.2. Les probabilités de succession des feuillets sont décrites dans le paragraphe 3.3.

Pour tous les abaques présentés les compositions des interstratifiés simulés varient de 45 à 90 %Ill avec un incrément de 5%Ill, puis de 92 à 100 %Ill avec un incrément de 2%Ill. On notera cependant que pour les spectres EG, le pic situé entre 5.5 et 7.0 °2θ Cu Kα (annexes 1.13 et 1.15) n'est plus visible au delà de 80 %Ill, et n'a donc pas été représenté. Dans tous les cas, six distributions de tailles de domaines cohérents ont été simulées.

Les symboles des annexes 1.1 à 1.15 correspondent à une de ces distributions de valeurs de N :

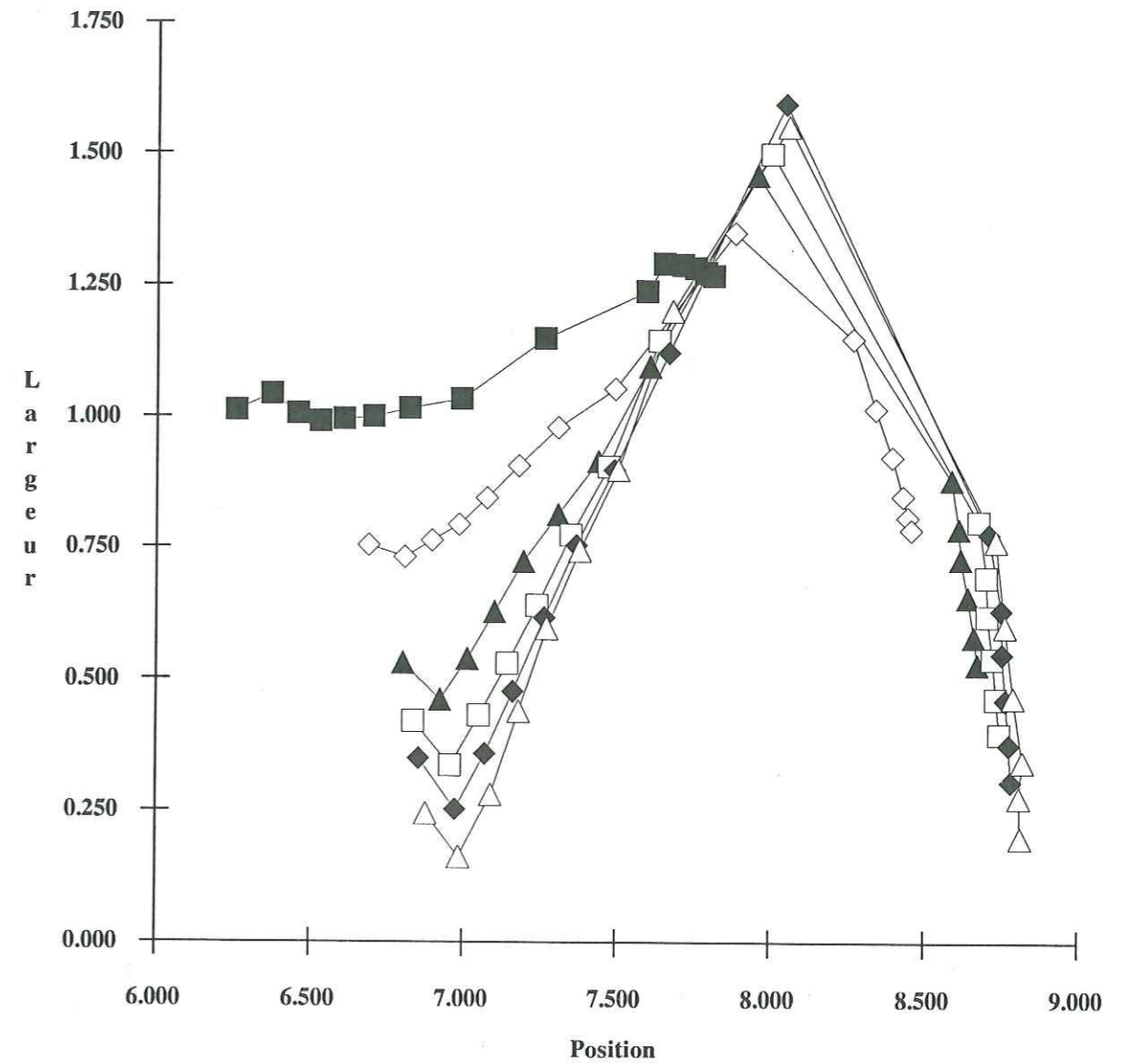
- carrés pleins :  $N \in [ 2 , 5 ]$ .
- losanges vides :  $N \in [ 6 , 9 ]$ .
- triangles pleins :  $N \in [ 11 , 14 ]$ .
- carrés vides :  $N \in [ 16 , 19 ]$ .
- losanges pleins :  $N \in [ 22 , 25 ]$ .
- triangles vides :  $N \in [ 36 , 39 ]$ .

Les symboles des annexes 1.16 à 1.27 les figurés traduisent l'état d'hydratation des feuillets smectitiques :

- triangles vides : deux couches d'eau interfoliaires.
- losanges pleins : 25% des feuillets smectite sont hydratés avec une unique couche d'eau interfoliaire, 75% avec deux.
- carrés vides : 50% des feuillets smectite sont hydratés avec une unique couche d'eau interfoliaire, 50% avec deux.
- triangles pleins : 75% des feuillets smectite sont hydratés avec une unique couche d'eau interfoliaire, 25% avec deux.
- losanges vides : une couche d'eau interfoliaire unique.

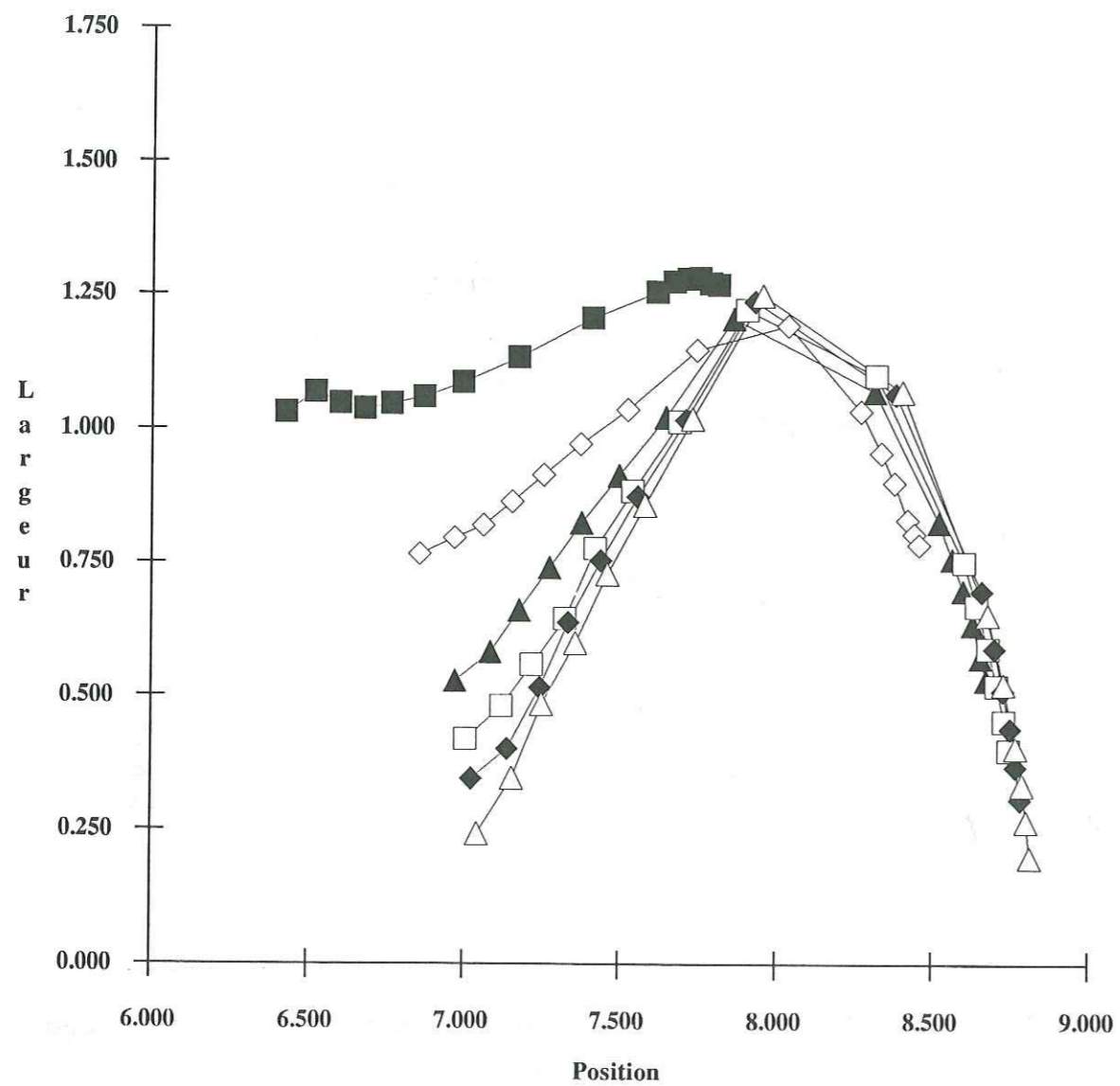
Pour les annexes 1.28 et 1.29, les figurés traduisent les probabilités de succession des feuillets dans l'empilement. Ainsi l'on a :

- Ordre maximum : carrés pleins.
- Ordre partiel ( $\alpha = 0.2$ , voir 3.3.2.4 et 3.3.3.4) : triangles vides.
- Ordre partiel ( $\alpha = 0.4$ , voir 3.3.2.4 et 3.3.3.4) : losanges pleins.
- Ordre partiel ( $\alpha = 0.6$ , voir 3.3.2.4 et 3.3.3.4) : carrés vides.
- Empilement aléatoire ( $R=0$ ) : triangles pleins.
- Ségrégation ( $\alpha = 0.2$ , voir 3.3.2.5 et 3.3.3.5) : triangles vides.



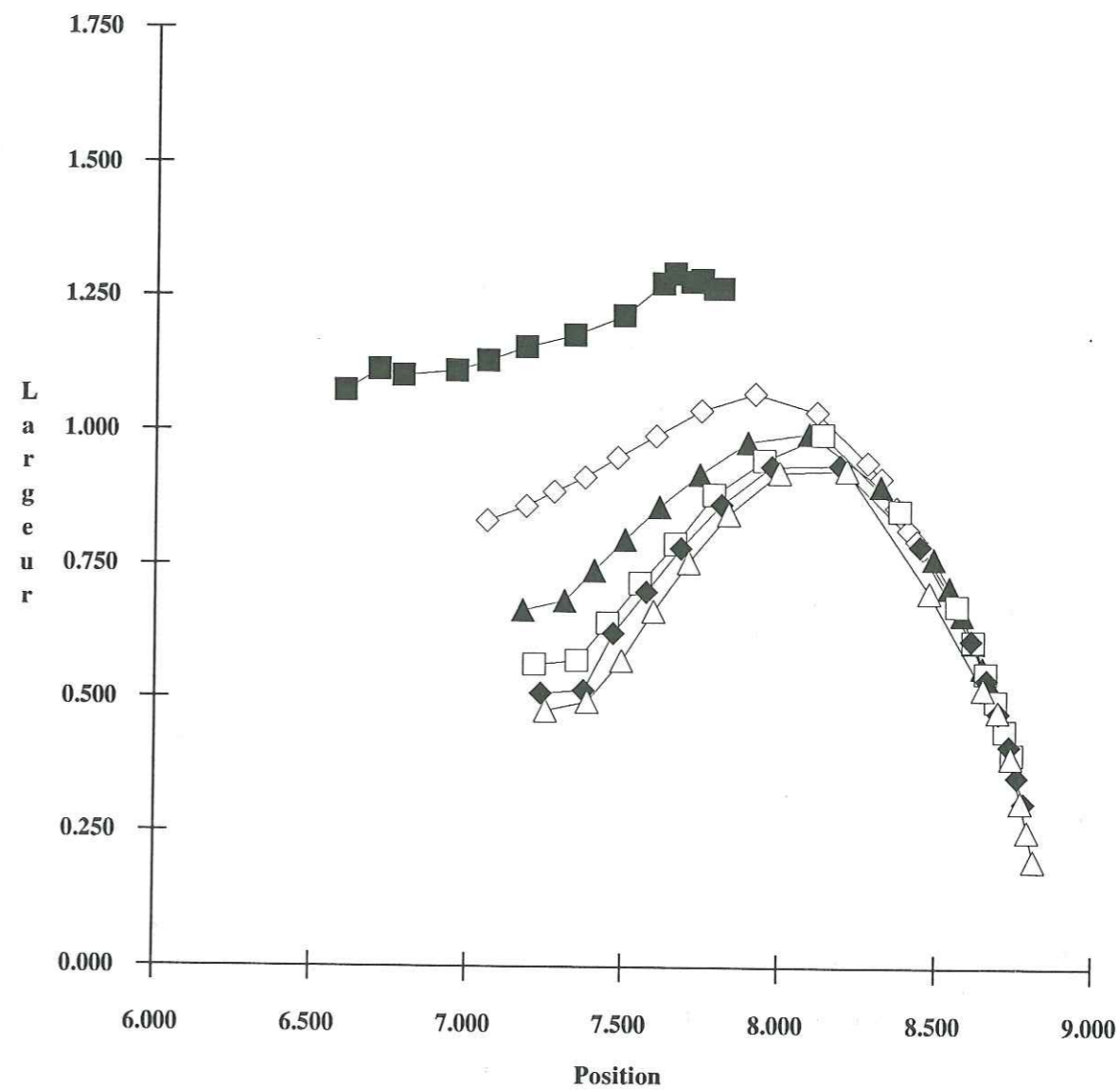
Annexe 1.1 : Abaque d'identification des interstratifiés illite/smectite ordonnés ( $R=1$ ). Position et largeur (à mi-hauteur) sont données en  $^{\circ}2\theta$  Cu  $K\alpha$ .

- Interstratifiés illite/smectite (hydratée avec deux couches d'eau interfoliaires).
- Ordre maximum dans l'empilement.
- Distributions de valeurs de N : voir présentation annexe 1.
- Compositions (%Ill et incréments utilisés) : voir présentation annexe 1.



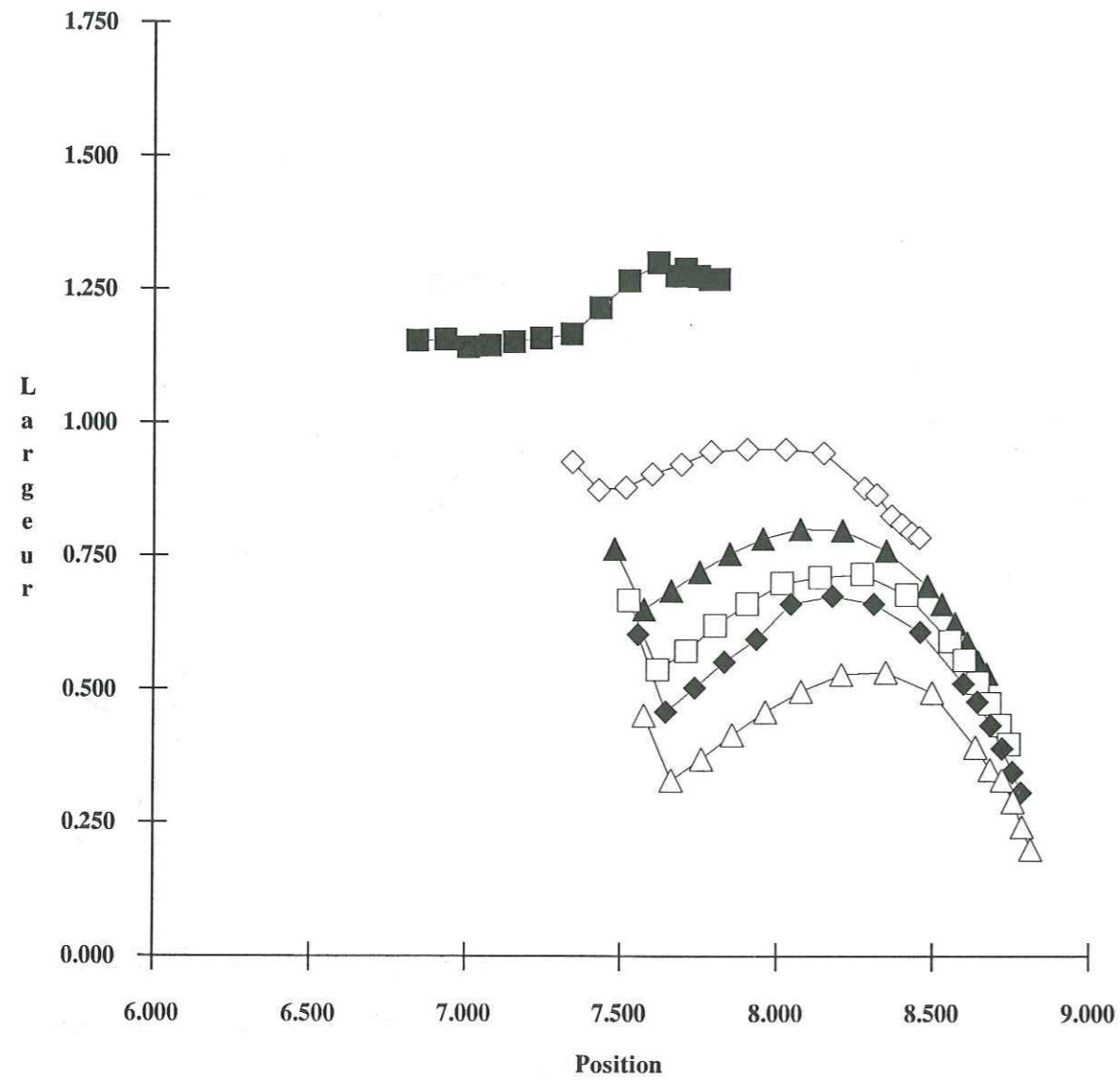
Annexe 1.2 : Abaque d'identification des interstratifiés illite/smectite ordonnés (R=1).  
Position et largeur (à mi-hauteur) sont données en  $^{\circ}2\theta$  Cu  $K\alpha$ .

- Interstratifiés illite/smectite (25% des feuillets smectite sont hydratés avec une seule couche d'eau interfoliaire, 75% avec deux).
- Ordre maximum dans l'empilement.
- Distributions de valeurs de N : voir présentation annexe 1.
- Compositions (%Ill et incréments utilisés) : voir présentation annexe 1.



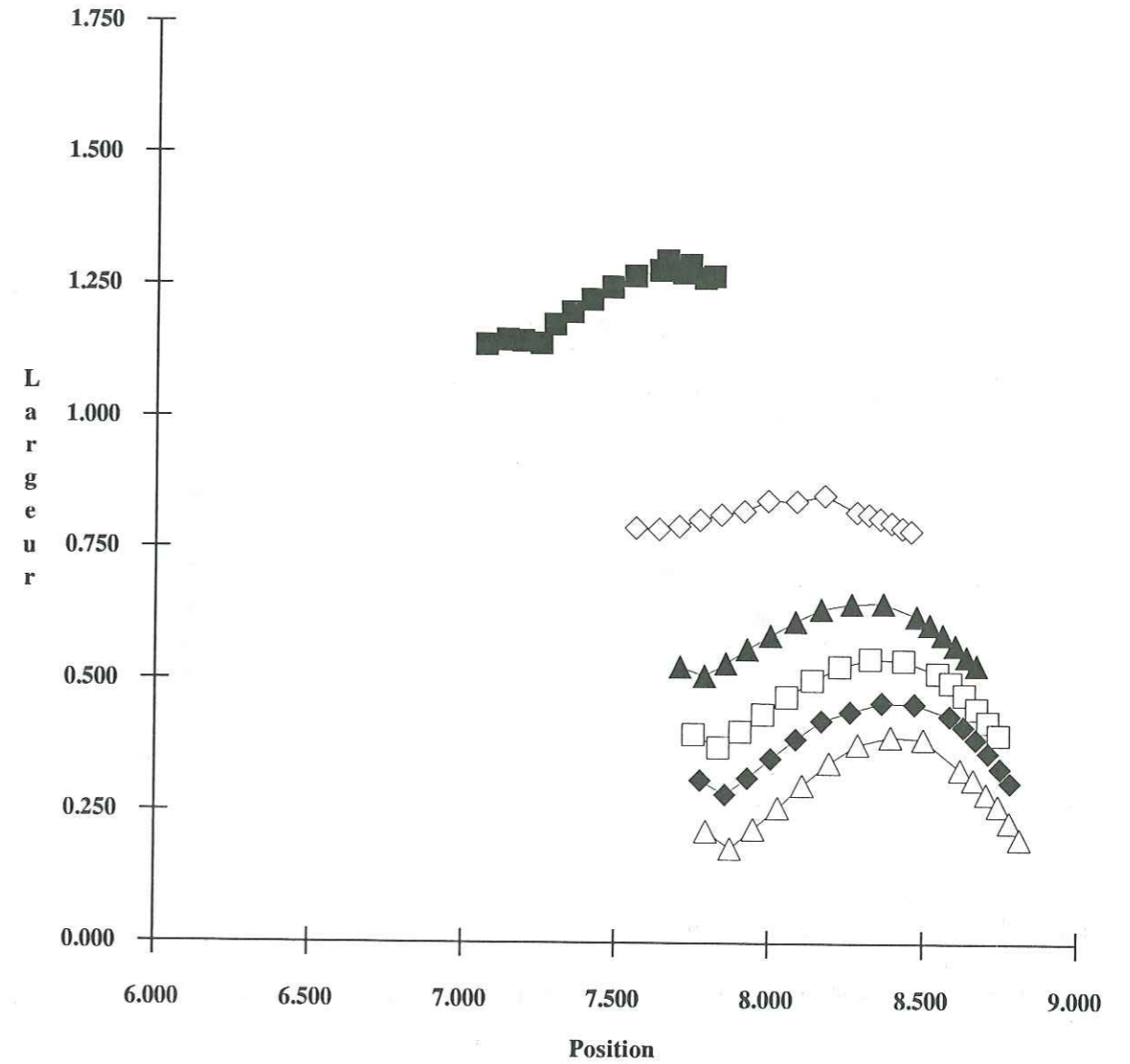
Annexe 1.3 : Abaque d'identification des interstratifiés illite/smectite ordonnés (R=1).  
Position et largeur (à mi-hauteur) sont données en  $^{\circ}2\theta$  Cu  $K\alpha$ .

- Interstratifiés illite/smectite (50% des feuillets smectite sont hydratés avec une seule couche d'eau interfoliaire, 50% avec deux).
- Ordre maximum dans l'empilement.
- Distributions de valeurs de N : voir présentation annexe 1.
- Compositions (%Ill et incréments utilisés) : voir présentation annexe 1.



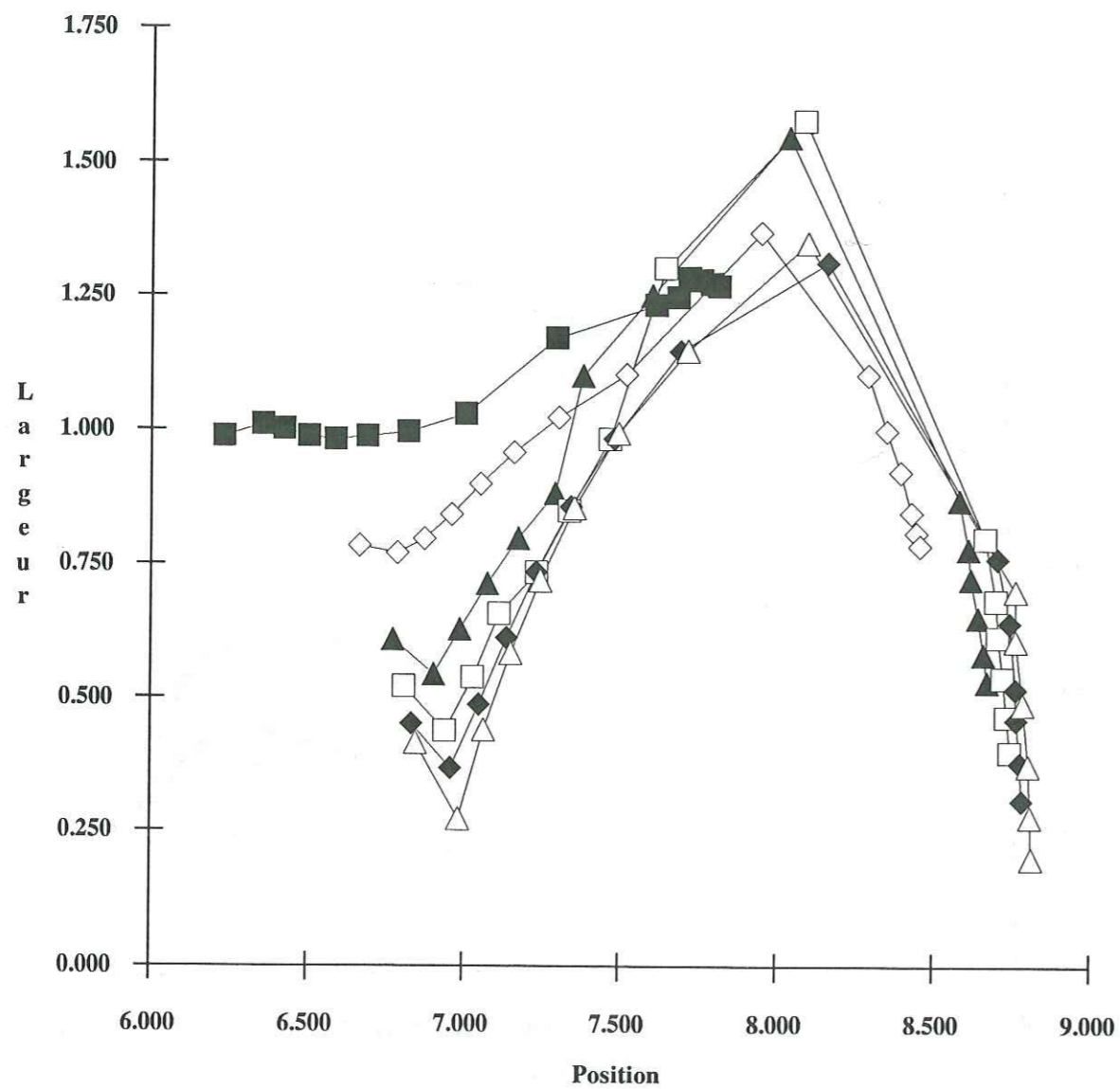
Annexe 1.4 : Abaque d'identification des interstratifiés illite/smectite ordonnés (R=1).  
Position et largeur (à mi-hauteur) sont données en  $^{\circ}2\theta$  Cu  $K\alpha$ .

- Interstratifiés illite/smectite (75% des feuillets smectite sont hydratés avec une seule couche d'eau interfoliaire, 25% avec deux).
- Ordre maximum dans l'empilement.
- Distributions de valeurs de N : voir présentation annexe 1.
- Compositions (%Ill et incréments utilisés) : voir présentation annexe 1.



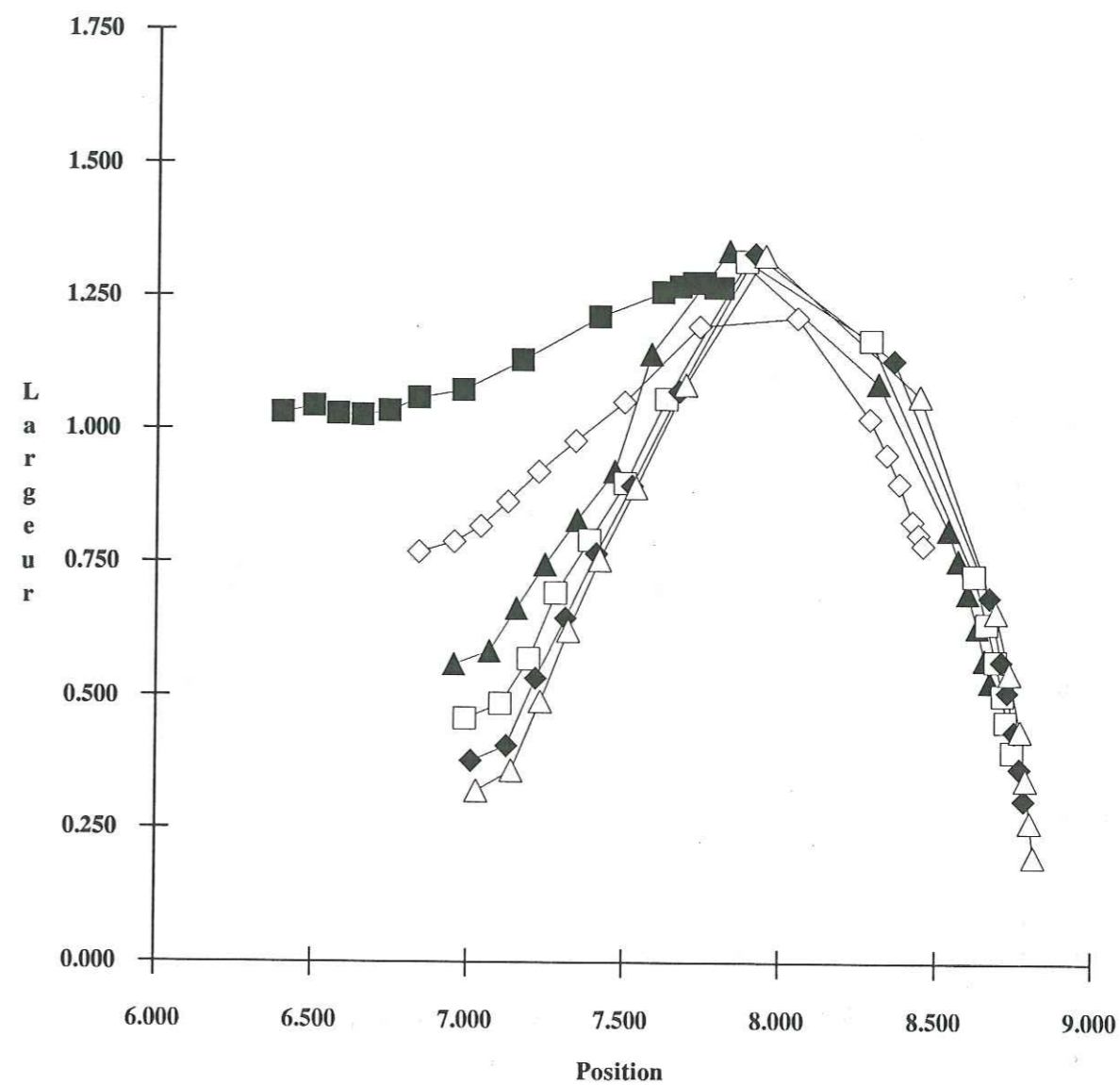
Annexe 1.5 : Abaque d'identification des interstratifiés illite/smectite ordonnés (R=1).  
Position et largeur (à mi-hauteur) sont données en  $^{\circ}2\theta$  Cu  $K\alpha$ .

- Interstratifiés illite/smectite (hydratée avec une seule couche d'eau interfoliaire).
- Ordre maximum dans l'empilement.
- Distributions de valeurs de N : voir présentation annexe 1.
- Compositions (%Ill et incréments utilisés) : voir présentation annexe 1.



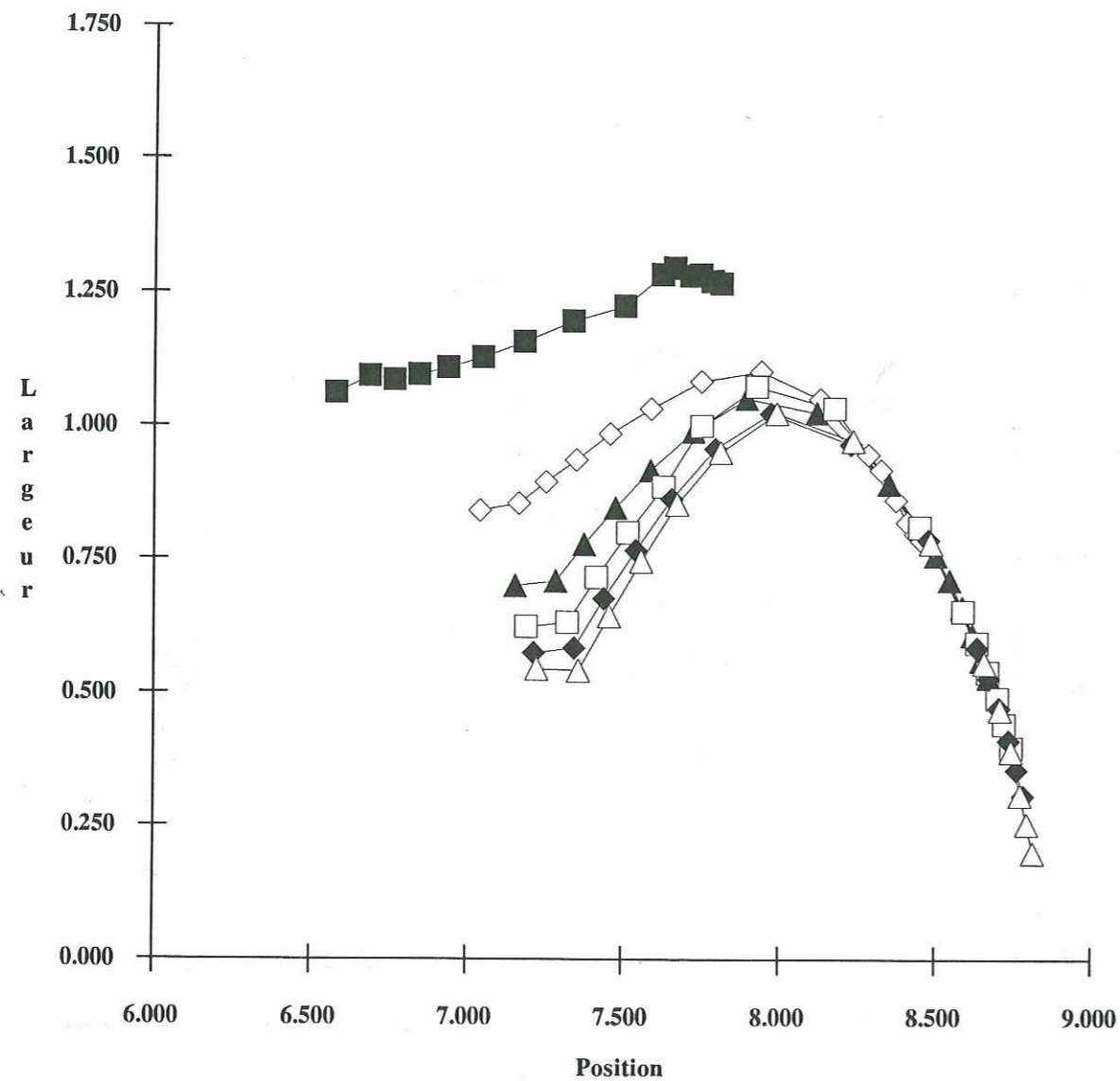
Annexe 1.6 : Abaque d'identification des interstratifiés illite/smectite ordonnés (R=1).  
Position et largeur (à mi-hauteur) sont données en  $^{\circ}2\theta$  Cu  $K\alpha$ .

- Interstratifiés illite/smectite (hydratée avec deux couches d'eau interfoliaires).
- Ordre partiel ( $\alpha = 0.2$ , voir 3.3.2.4) dans l'empilement.
- Distributions de valeurs de N : voir présentation annexe 1.
- Compositions (%Ill et incréments utilisés) : voir présentation annexe 1.



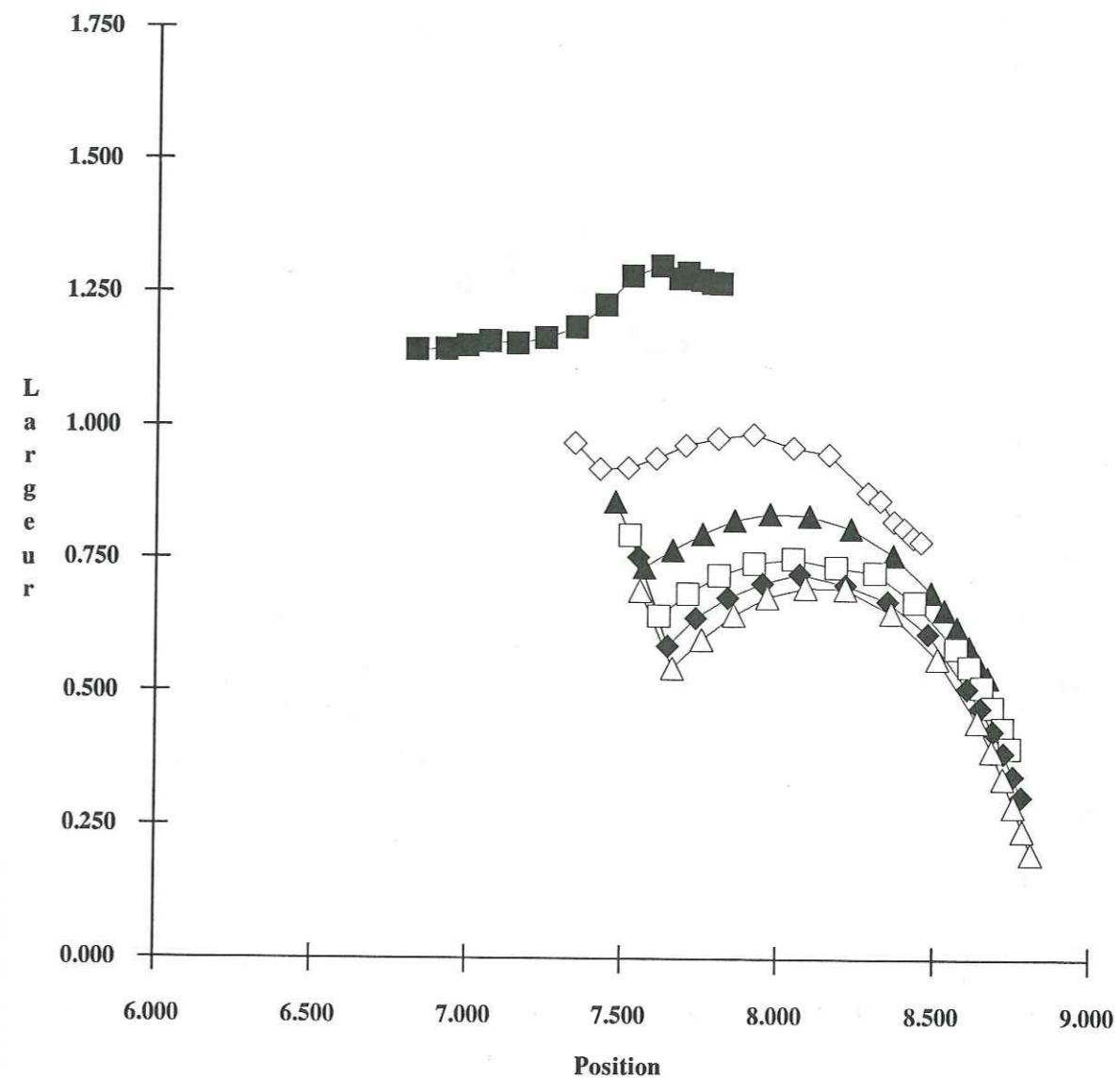
Annexe 1.7 : Abaque d'identification des interstratifiés illite/smectite ordonnés (R=1).  
Position et largeur (à mi-hauteur) sont données en  $^{\circ}2\theta$  Cu  $K\alpha$ .

- Interstratifiés illite/smectite (25% des feuillets smectite sont hydratés avec une seule couche d'eau interfoliaire, 75% avec deux).
- Ordre partiel ( $\alpha = 0.2$ , voir 3.3.2.4) dans l'empilement.
- Distributions de valeurs de N : voir présentation annexe 1.
- Compositions (%Ill et incréments utilisés) : voir présentation annexe 1.



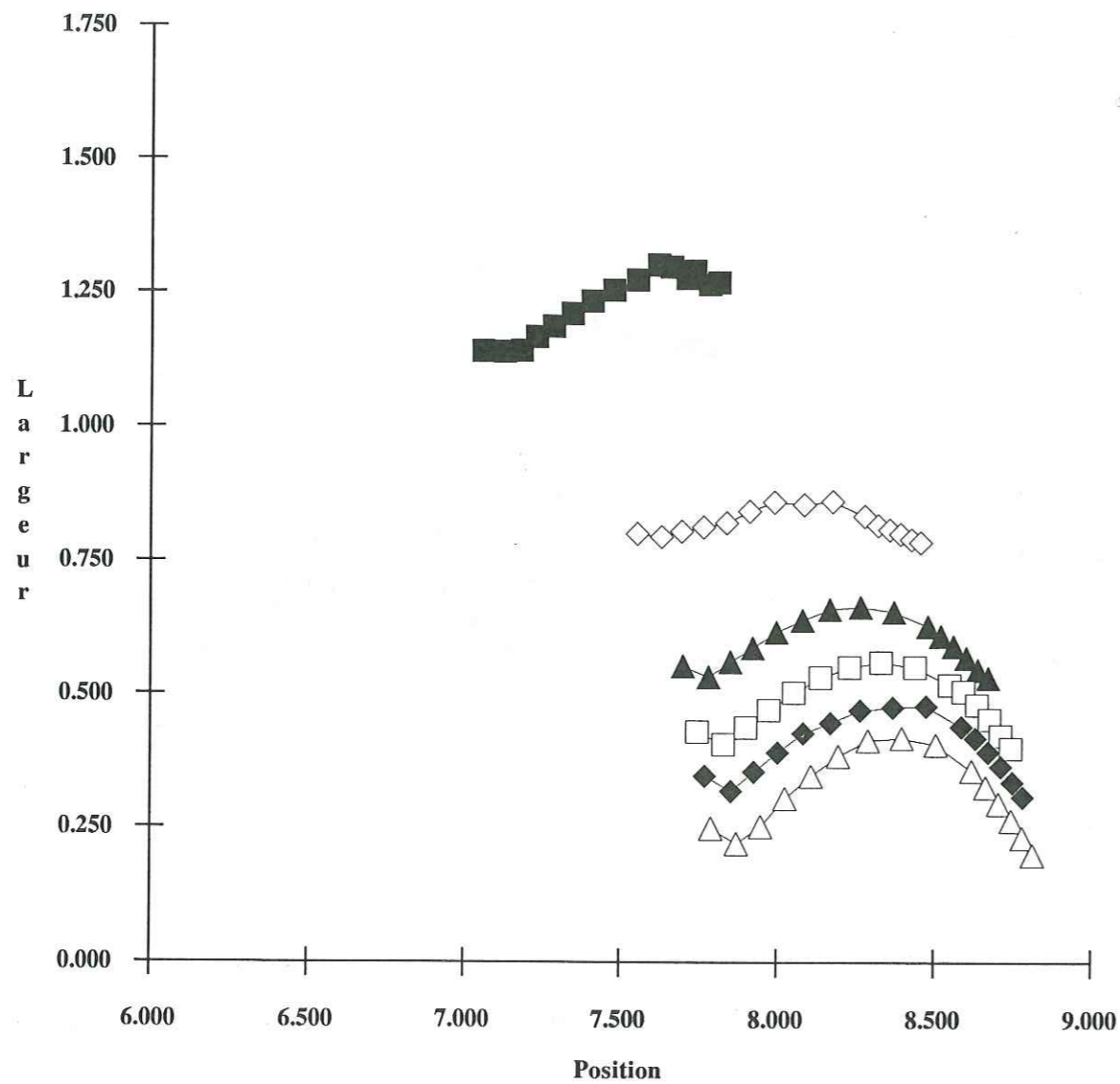
Annexe 1.8 : Abaque d'identification des interstratifiés illite/smectite ordonnés (R=1).  
Position et largeur (à mi-hauteur) sont données en °2θ Cu Kα.

- Interstratifiés illite/smectite (50% des feuillets smectite sont hydratés avec une seule couche d'eau interfoliaire, 50% avec deux).
- Ordre partiel ( $\alpha = 0.2$ , voir 3.3.2.4) dans l'empilement.
- Distributions de valeurs de N : voir présentation annexe 1.
- Compositions (%Ill et incréments utilisés) : voir présentation annexe 1.



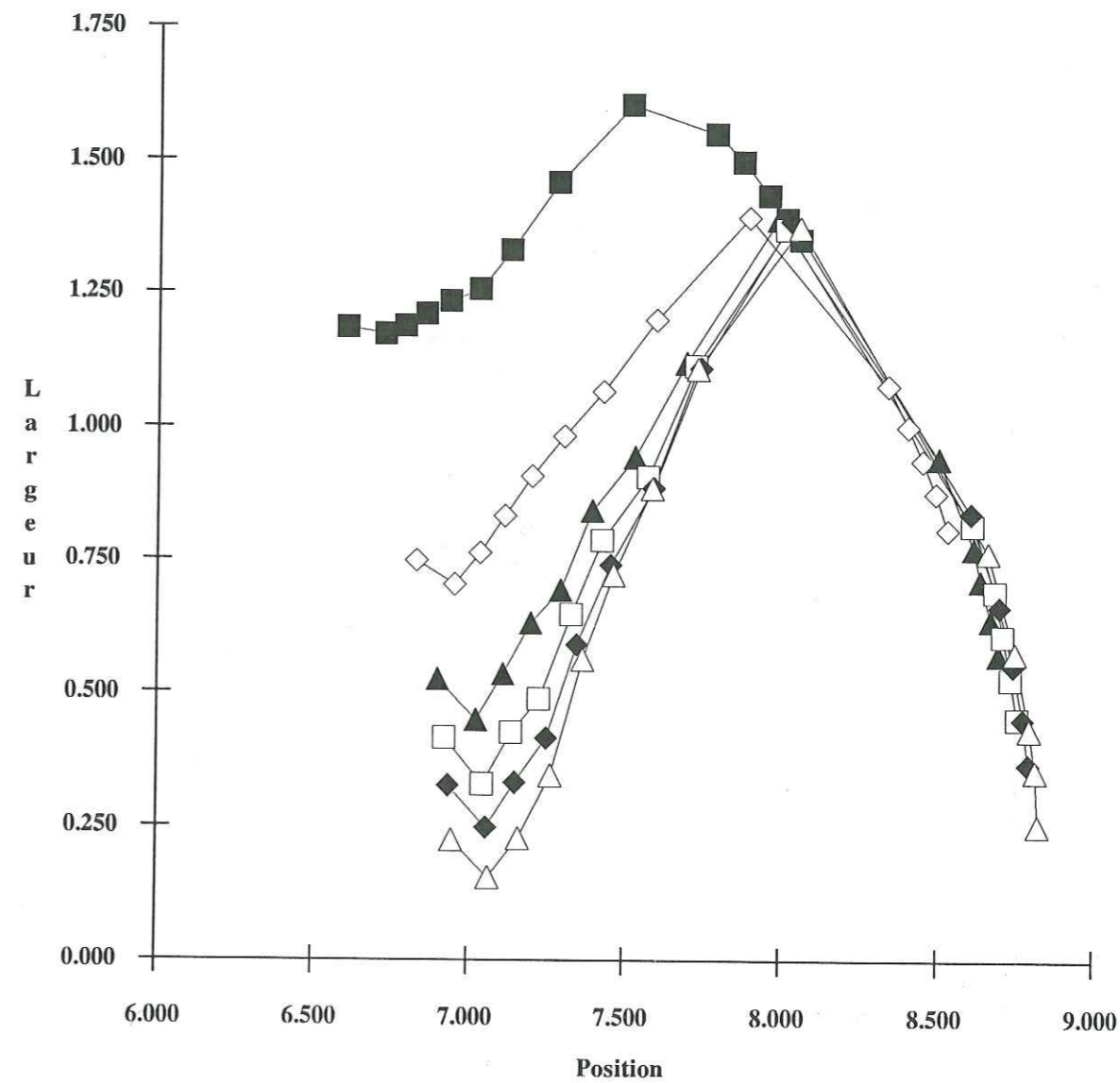
Annexe 1.9 : Abaque d'identification des interstratifiés illite/smectite ordonnés (R=1).  
Position et largeur (à mi-hauteur) sont données en °2θ Cu Kα.

- Interstratifiés illite/smectite (75% des feuillets smectite sont hydratés avec une seule couche d'eau interfoliaire, 25% avec deux).
- Ordre partiel ( $\alpha = 0.2$ , voir 3.3.2.4) dans l'empilement.
- Distributions de valeurs de N : voir présentation annexe 1.
- Compositions (%Ill et incréments utilisés) : voir présentation annexe 1.



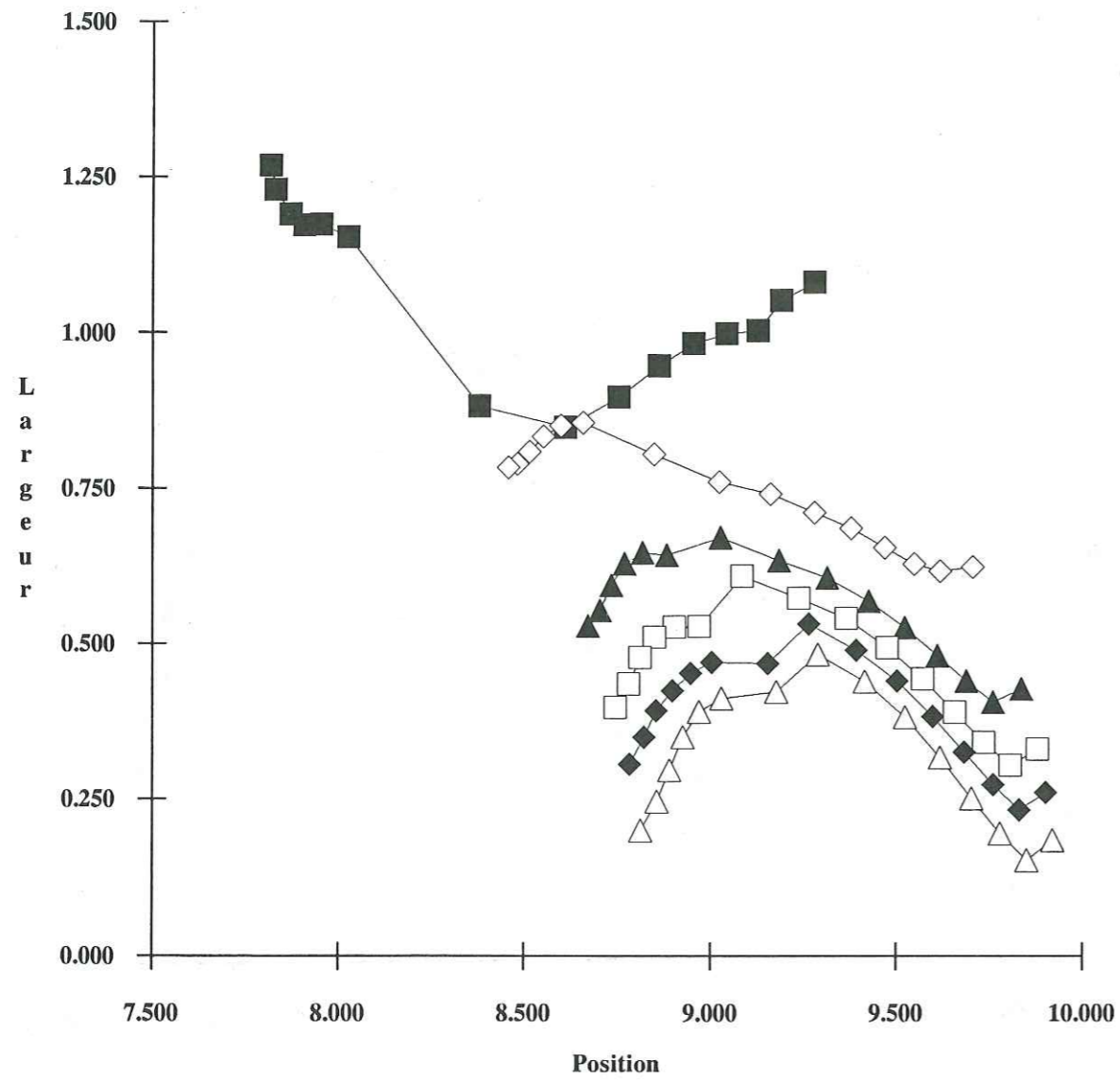
Annexe 1.10 : Abaque d'identification des interstratifiés illite/smectite ordonnés (R=1). Position et largeur (à mi-hauteur) sont données en  $^{\circ}2\theta$  Cu  $K\alpha$ .

- Interstratifiés illite/smectite (hydratée avec une seule couche d'eau interfoliaire).
- Ordre partiel ( $\alpha = 0.2$ , voir 3.3.2.4) dans l'empilement.
- Distributions de valeurs de N : voir présentation annexe 1.
- Compositions (%Ill et incréments utilisés) : voir présentation annexe 1.



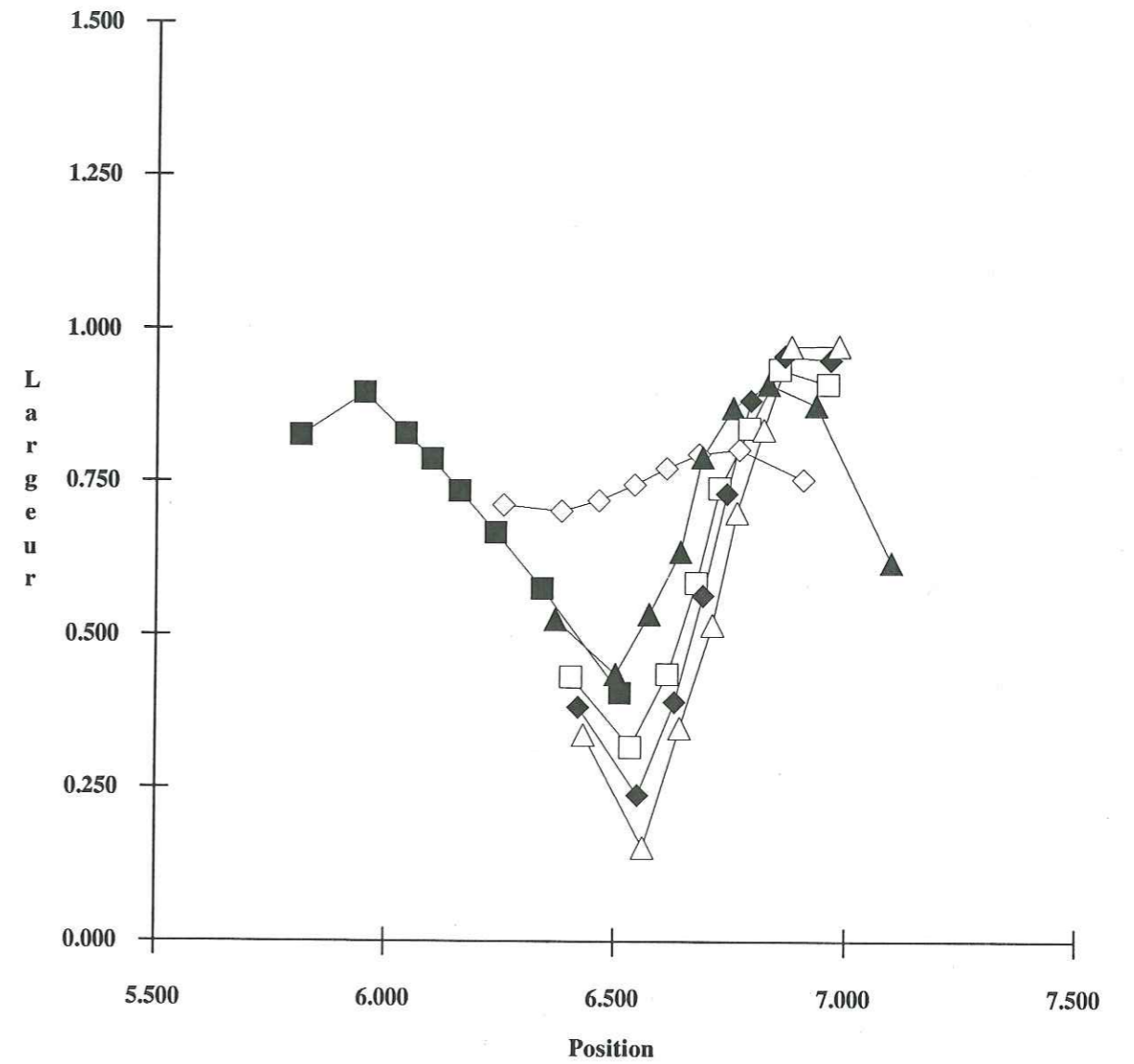
Annexe 1.11 : Abaque d'identification des interstratifiés illite/smectite ordonnés (R=1). Position et largeur (à mi-hauteur) sont données en  $^{\circ}2\theta$  Cu  $K\alpha$ . Les simulations ont été effectuées à l'aide du programme NEWMOD (REYNOLDS, 1985).

- Interstratifiés illite/smectite (hydratée avec deux couches d'eau interfoliaires).
- Ordre maximum dans l'empilement.
- Distributions de valeurs de N : voir présentation annexe 1.
- Compositions (%Ill et incréments utilisés) : voir présentation annexe 1.



Annexe 1.12 : Abaque d'identification des interstratifiés illite/smectite ordonnés (R=1). Position et largeur (à mi-hauteur) sont données en  $^{\circ}2\theta$  Cu  $K\alpha$ .

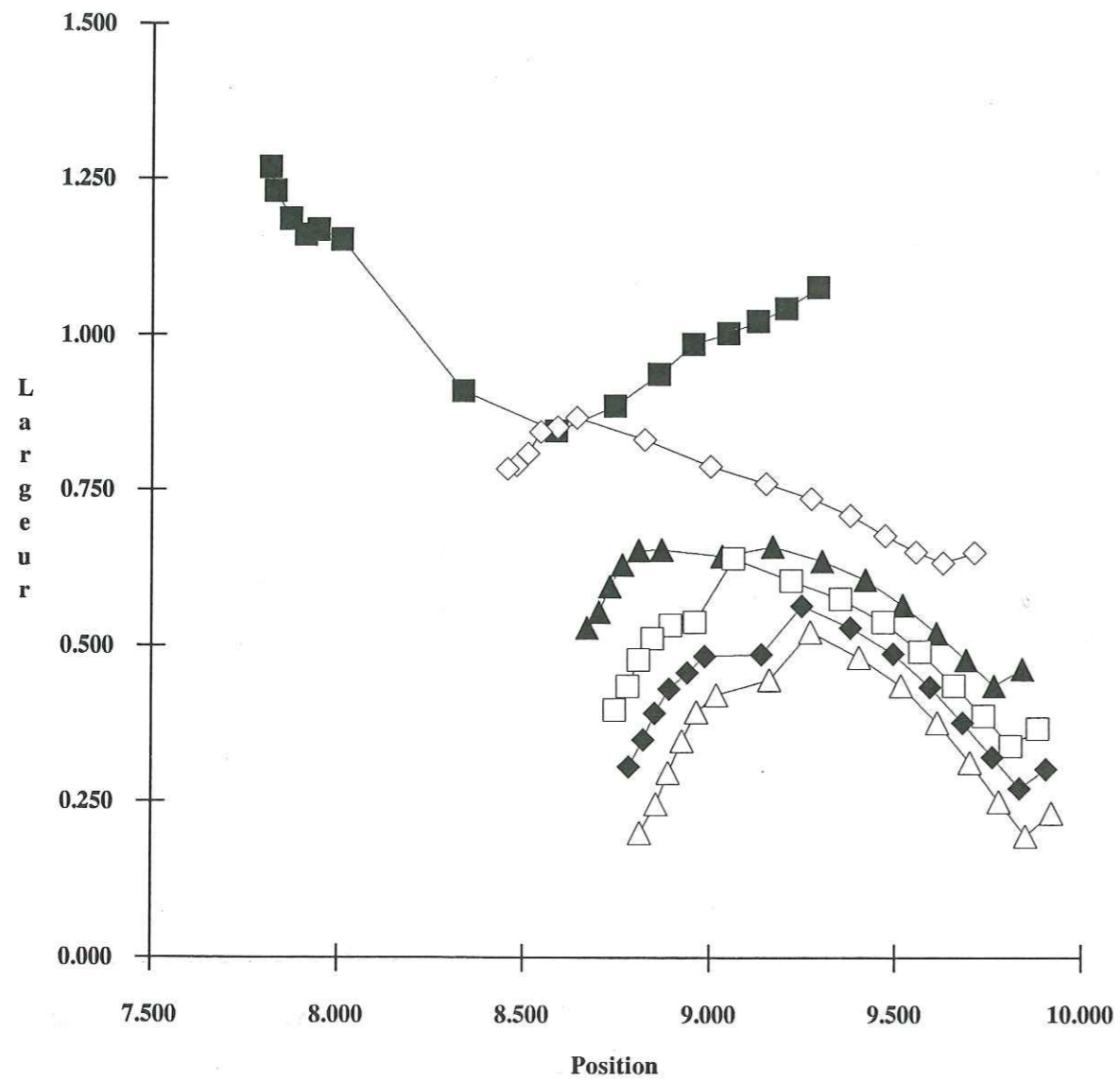
- Interstratifiés illite/smectite (saturée avec deux couches d'éthylène glycol interfoliaires).
- Ordre maximum dans l'empilement.
- Distributions de valeurs de N : voir présentation annexe 1.
- Compositions (%Ill et incréments utilisés) : voir présentation annexe 1.



Annexe 1.13 : Abaque d'identification des interstratifiés illite/smectite ordonnés (R=1). Position et largeur (à mi-hauteur) sont données en  $^{\circ}2\theta$  Cu  $K\alpha$ .

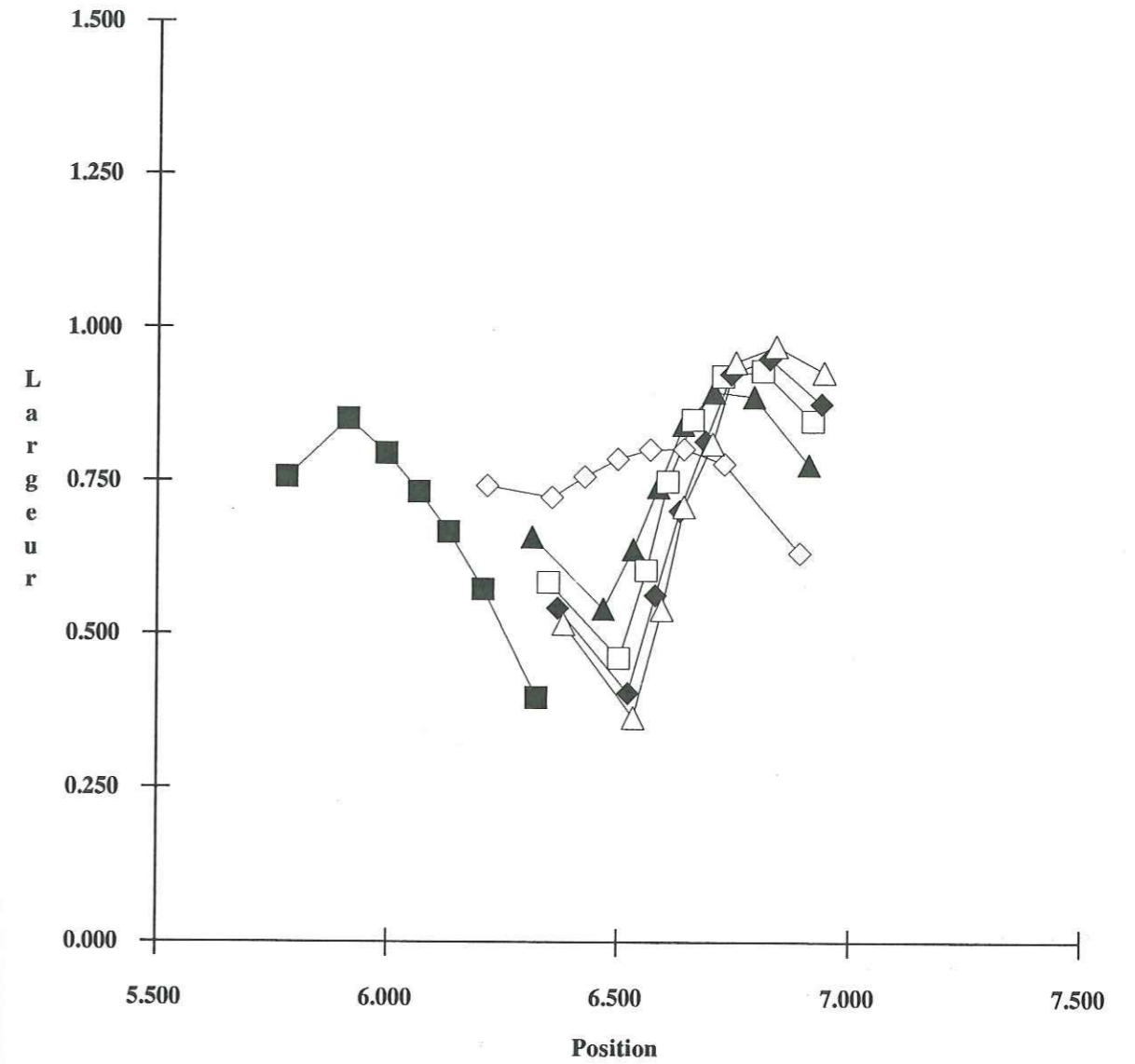
- Interstratifiés illite/smectite (saturée avec deux couches d'éthylène glycol interfoliaires).
- Ordre maximum dans l'empilement.
- Distributions de valeurs de N : voir présentation annexe 1.
- Compositions (%Ill et incréments utilisés) : voir présentation annexe 1.





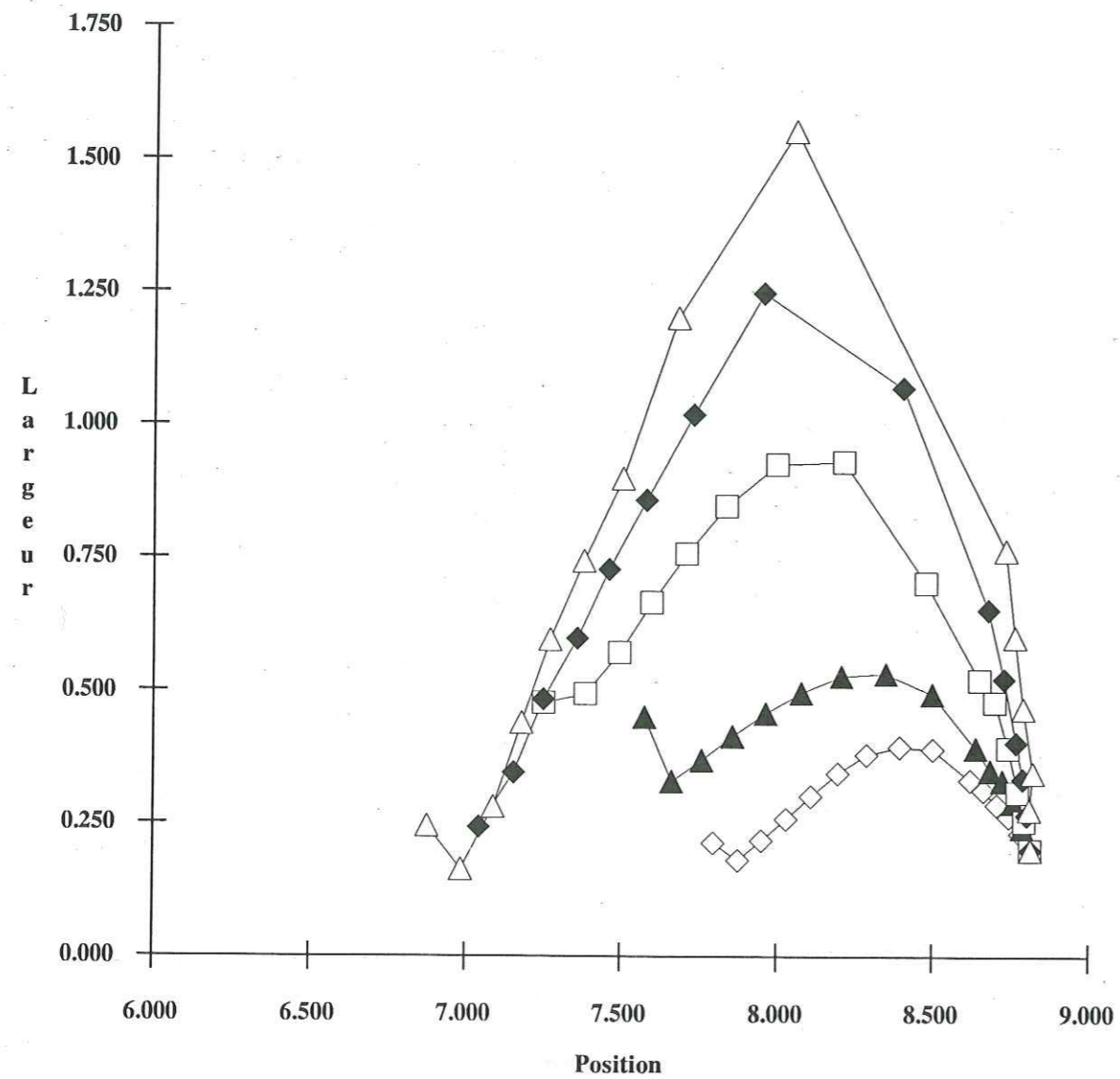
Annexe 1.14 : Abaque d'identification des interstratifiés illite/smectite ordonnés (R = 1). Position et largeur (à mi-hauteur) sont données en  $^{\circ}2\theta$  Cu  $K\alpha$ .

- Interstratifiés illite/smectite (saturée avec deux couches d'éthylène glycol interfoliaires).
- Ordre partiel ( $\alpha = 0.2$ , voir 3.3.2.4) dans l'empilement.
- Distributions de valeurs de N : voir présentation annexe 1.
- Compositions (%Ill et incréments utilisés) : voir présentation annexe 1.



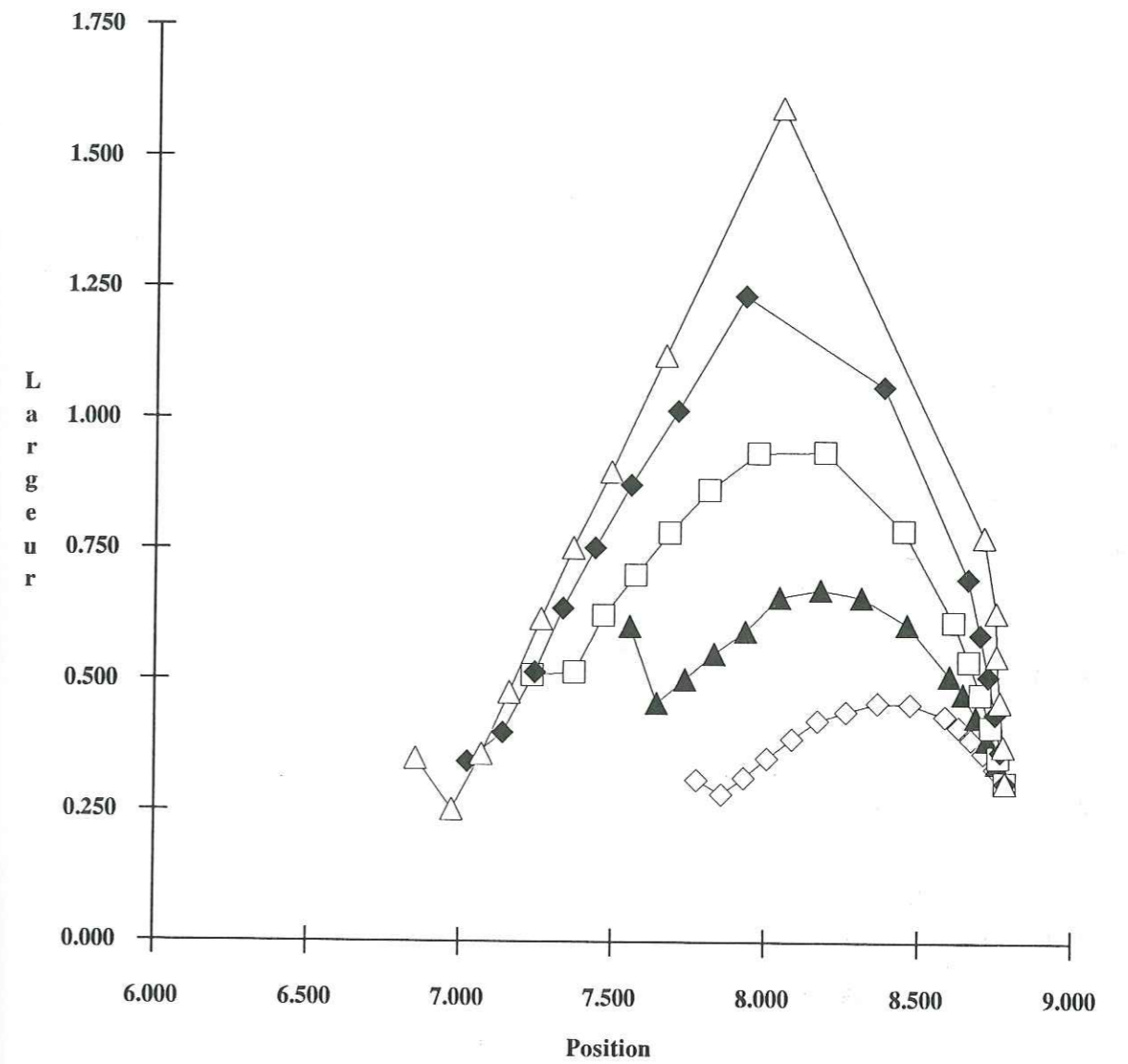
Annexe 1.15 : Abaque d'identification des interstratifiés illite/smectite ordonnés (R = 1). Position et largeur (à mi-hauteur) sont données en  $^{\circ}2\theta$  Cu  $K\alpha$ .

- Interstratifiés illite/smectite (saturée avec deux couches d'éthylène glycol interfoliaires).
- Ordre partiel ( $\alpha = 0.2$ , voir 3.3.2.4) dans l'empilement.
- Distributions de valeurs de N : voir présentation annexe 1.
- Compositions (%Ill et incréments utilisés) : voir présentation annexe 1.



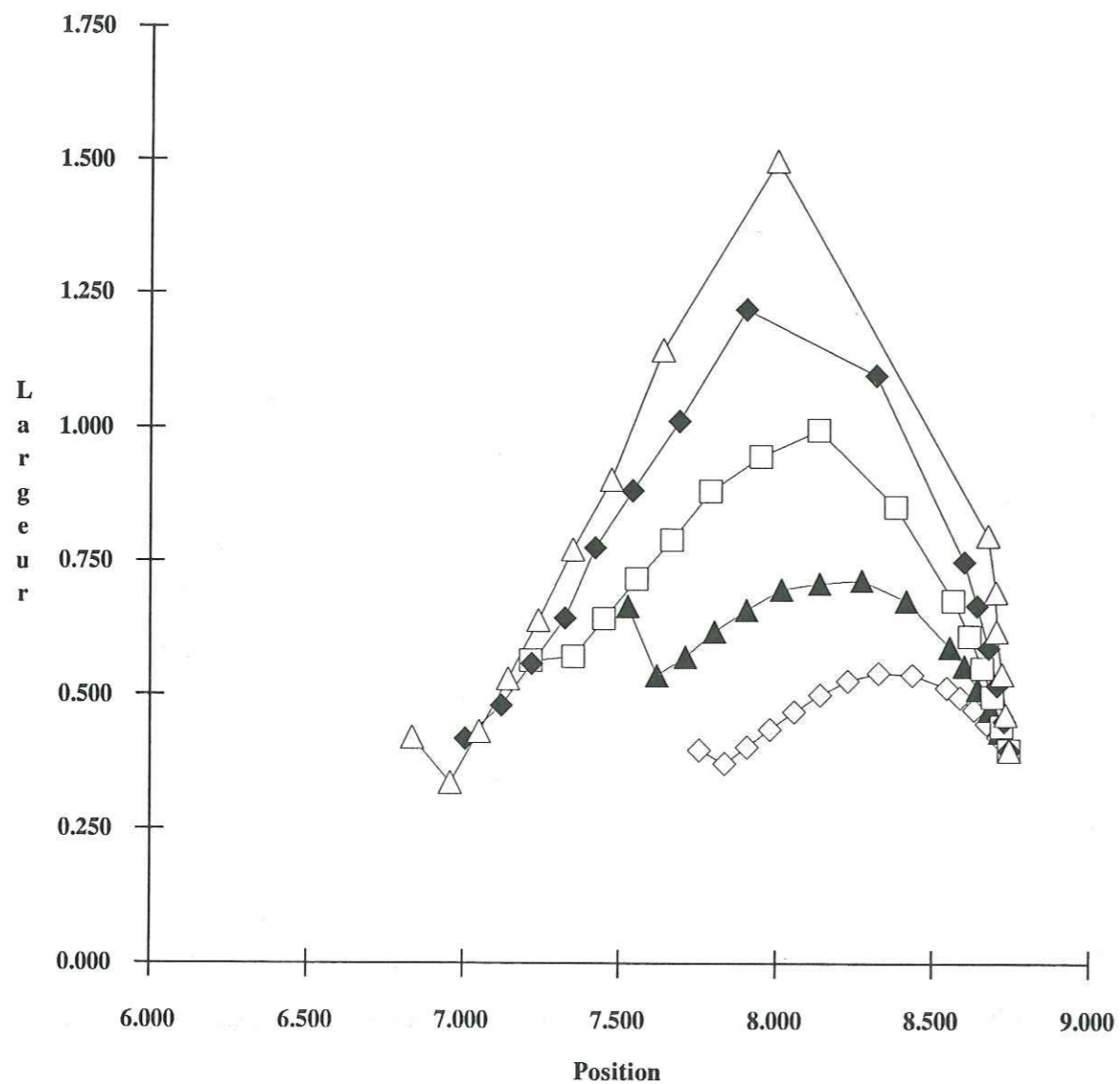
Annexe 1.16 : Abaque d'identification des interstratifiés illite/smectite ordonnés (R = 1). Position et largeur (à mi-hauteur) sont données en  $^{\circ}2\theta$  Cu  $K\alpha$ .

- Interstratifiés illite/smectite (état d'hydratation voir présentation annexe 1).
- Ordre maximum dans l'empilement.
- Distributions de valeurs de N :  $N \in [ 36 , 39 ]$ .
- Compositions (%Ill et incréments utilisés) : voir présentation annexe 1.



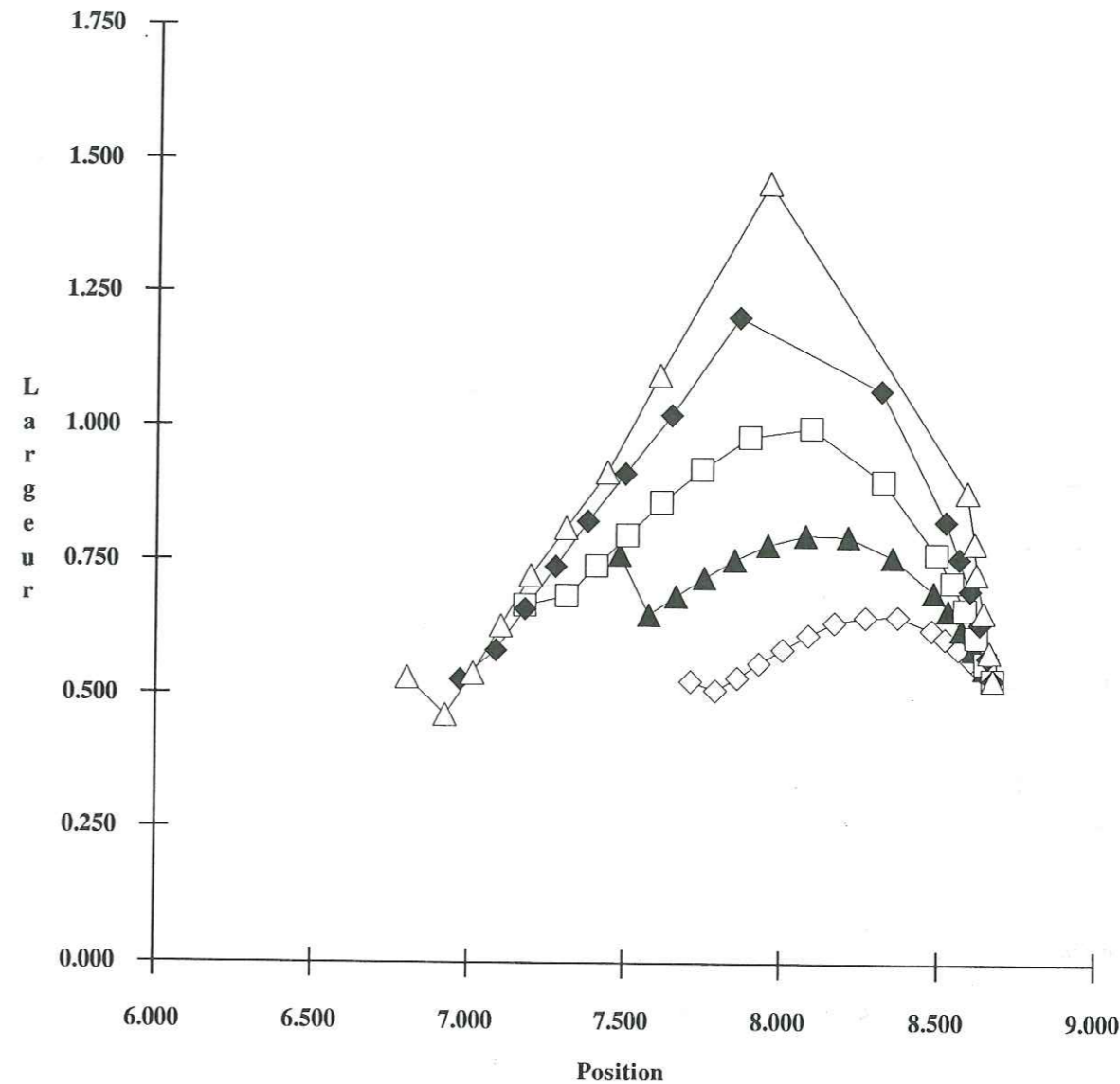
Annexe 1.17 : Abaque d'identification des interstratifiés illite/smectite ordonnés (R = 1). Position et largeur (à mi-hauteur) sont données en  $^{\circ}2\theta$  Cu  $K\alpha$ .

- Interstratifiés illite/smectite (état d'hydratation voir présentation annexe 1).
- Ordre maximum dans l'empilement.
- Distributions de valeurs de N :  $N \in [ 22 , 25 ]$ .
- Compositions (%Ill et incréments utilisés) : voir présentation annexe 1.



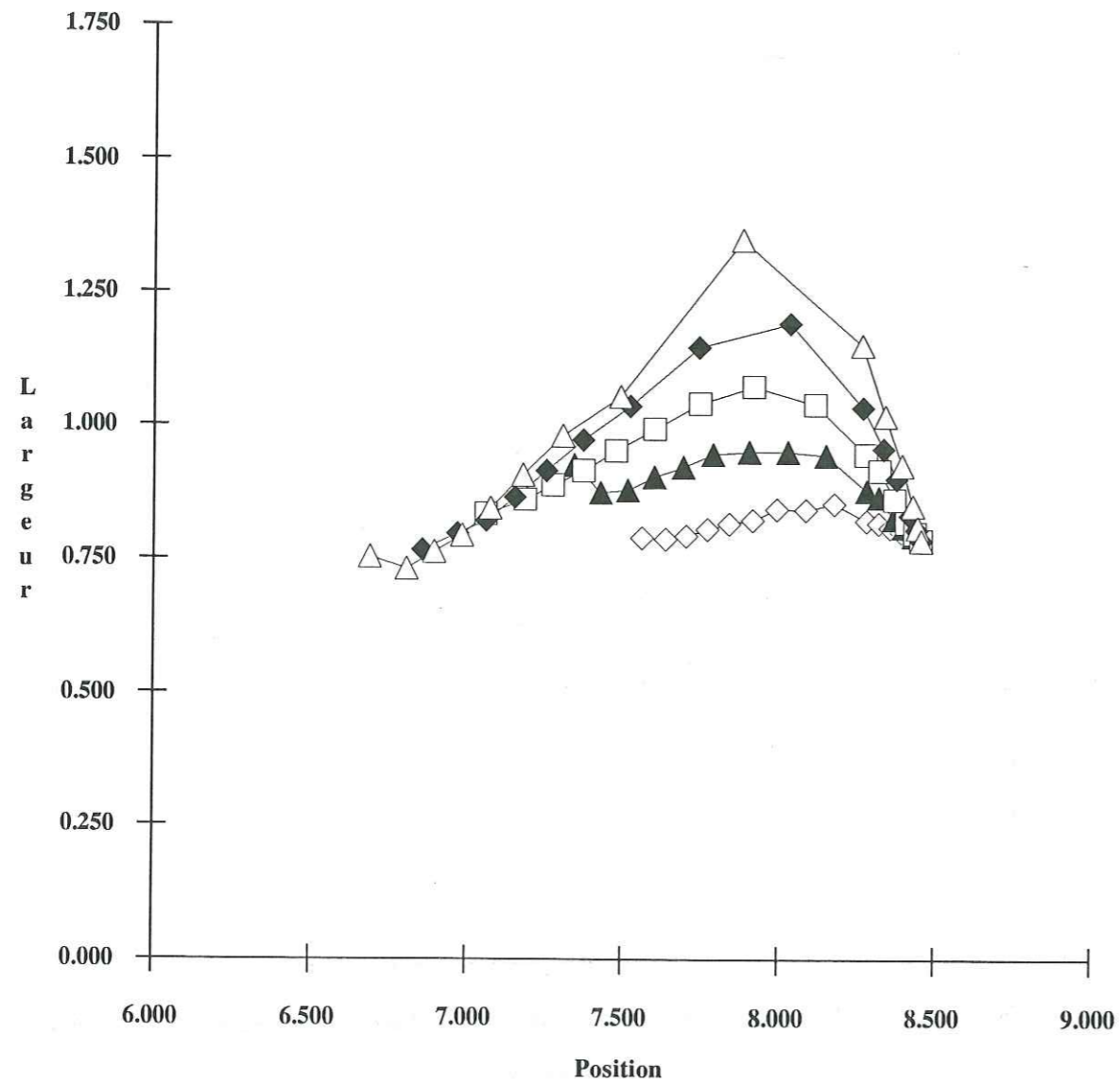
Annexe 1.18 : Abaque d'identification des interstratifiés illite/smectite ordonnés (R = 1).  
Position et largeur (à mi-hauteur) sont données en  $^{\circ}2\theta$  Cu  $K\alpha$ .

- Interstratifiés illite/smectite (état d'hydratation voir présentation annexe 1).
- Ordre maximum dans l'empilement.
- Distributions de valeurs de N :  $N \in [ 16 , 19 ]$ .
- Compositions (%Ill et incréments utilisés) : voir présentation annexe 1.



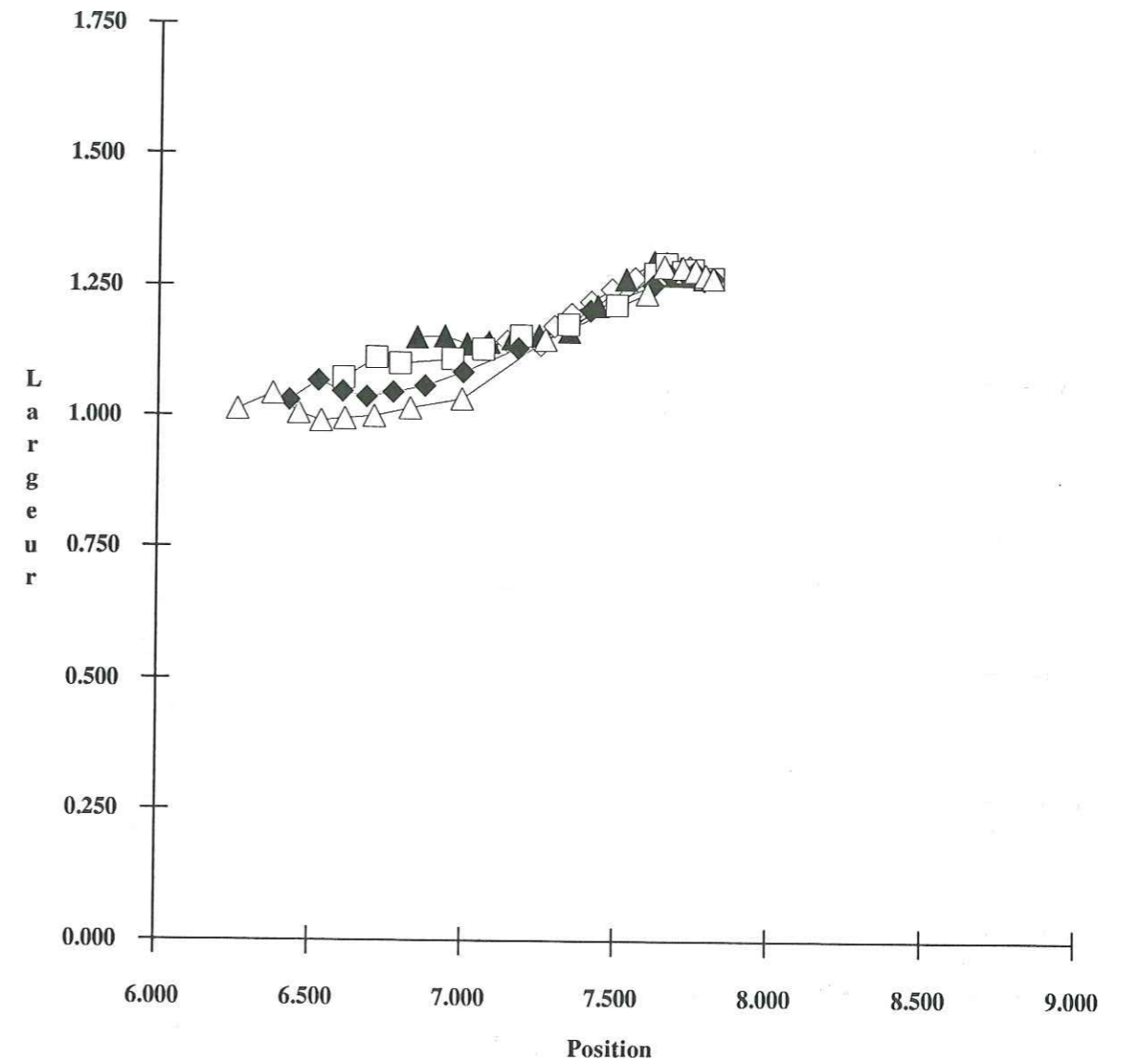
Annexe 1.19 : Abaque d'identification des interstratifiés illite/smectite ordonnés (R = 1).  
Position et largeur (à mi-hauteur) sont données en  $^{\circ}2\theta$  Cu  $K\alpha$ .

- Interstratifiés illite/smectite (état d'hydratation voir présentation annexe 1).
- Ordre maximum dans l'empilement.
- Distributions de valeurs de N :  $N \in [ 11 , 14 ]$ .
- Compositions (%Ill et incréments utilisés) : voir présentation annexe 1.



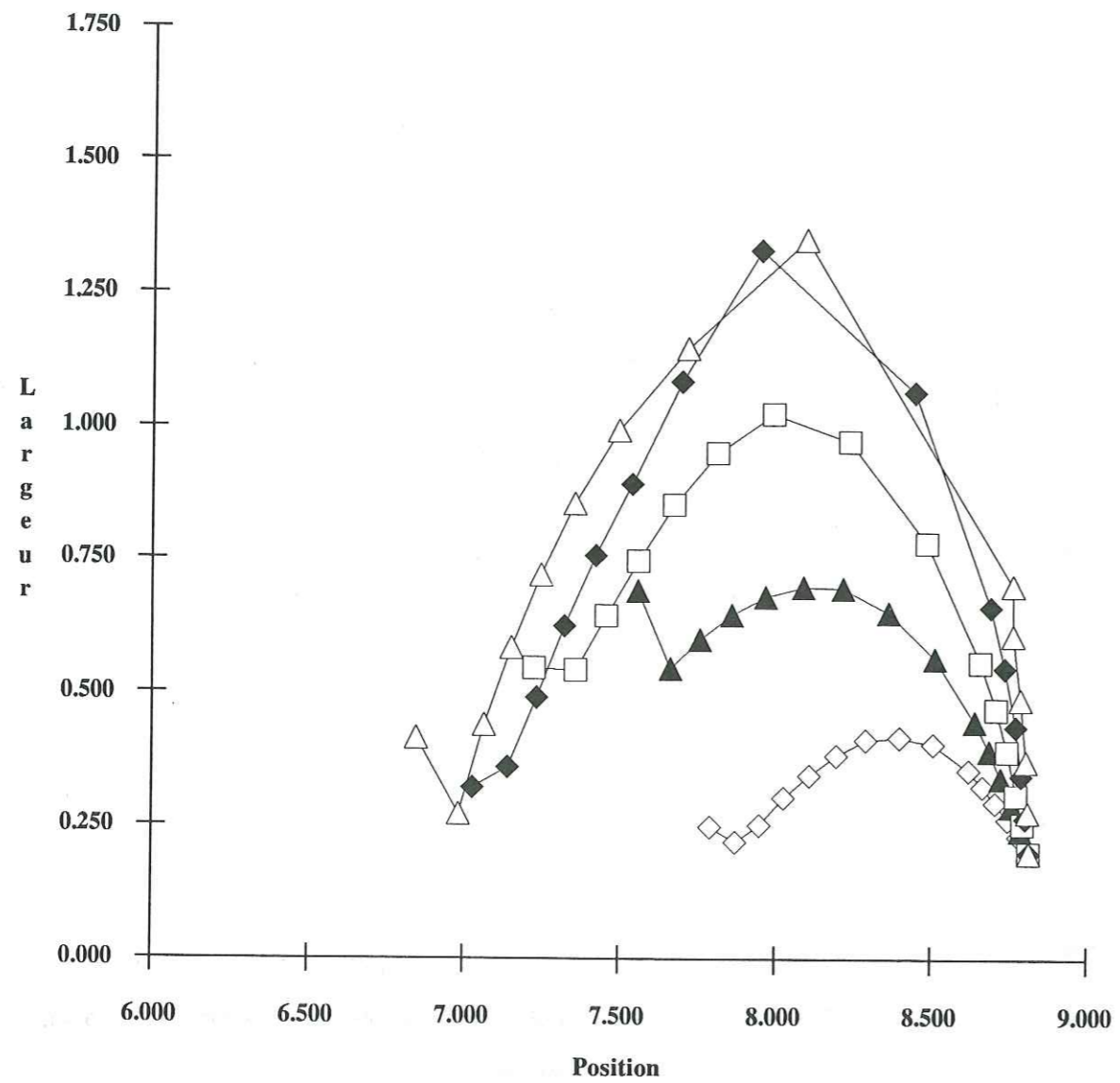
Annexe 1.20 : Abaque d'identification des interstratifiés illite/smectite ordonnés (R = 1).  
Position et largeur (à mi-hauteur) sont données en  $^{\circ}2\theta$  Cu  $K\alpha$ .

- Interstratifiés illite/smectite (état d'hydratation voir présentation annexe 1).
- Ordre maximum dans l'empilement.
- Distributions de valeurs de N :  $N \in [ 6 , 9 ]$ .
- Compositions (%Ill et incréments utilisés) : voir présentation annexe 1.



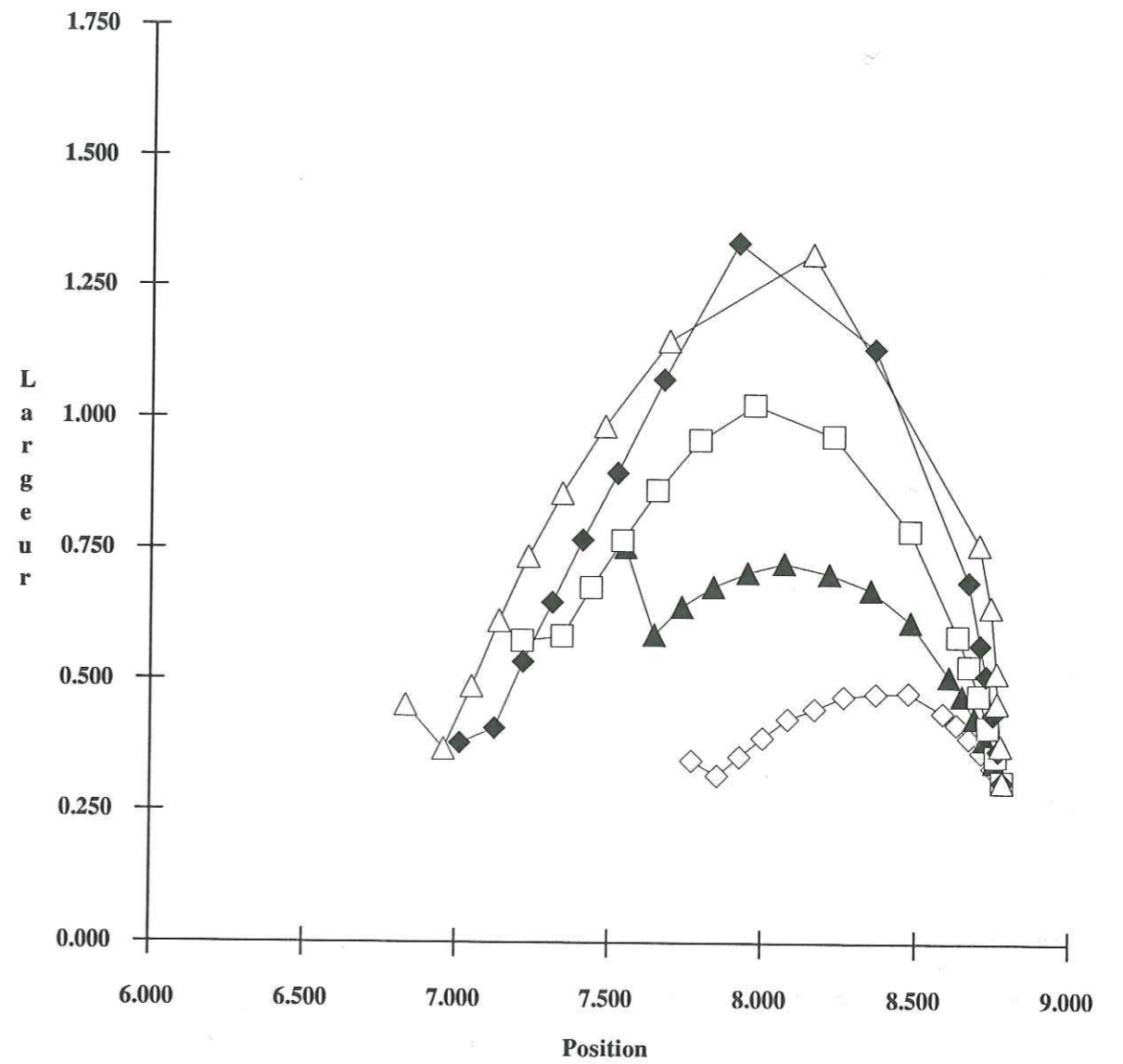
Annexe 1.21 : Abaque d'identification des interstratifiés illite/smectite ordonnés (R = 1).  
Position et largeur (à mi-hauteur) sont données en  $^{\circ}2\theta$  Cu  $K\alpha$ .

- Interstratifiés illite/smectite (état d'hydratation voir présentation annexe 1).
- Ordre maximum dans l'empilement.
- Distributions de valeurs de N :  $N \in [ 2 , 5 ]$ .
- Compositions (%Ill et incréments utilisés) : voir présentation annexe 1.



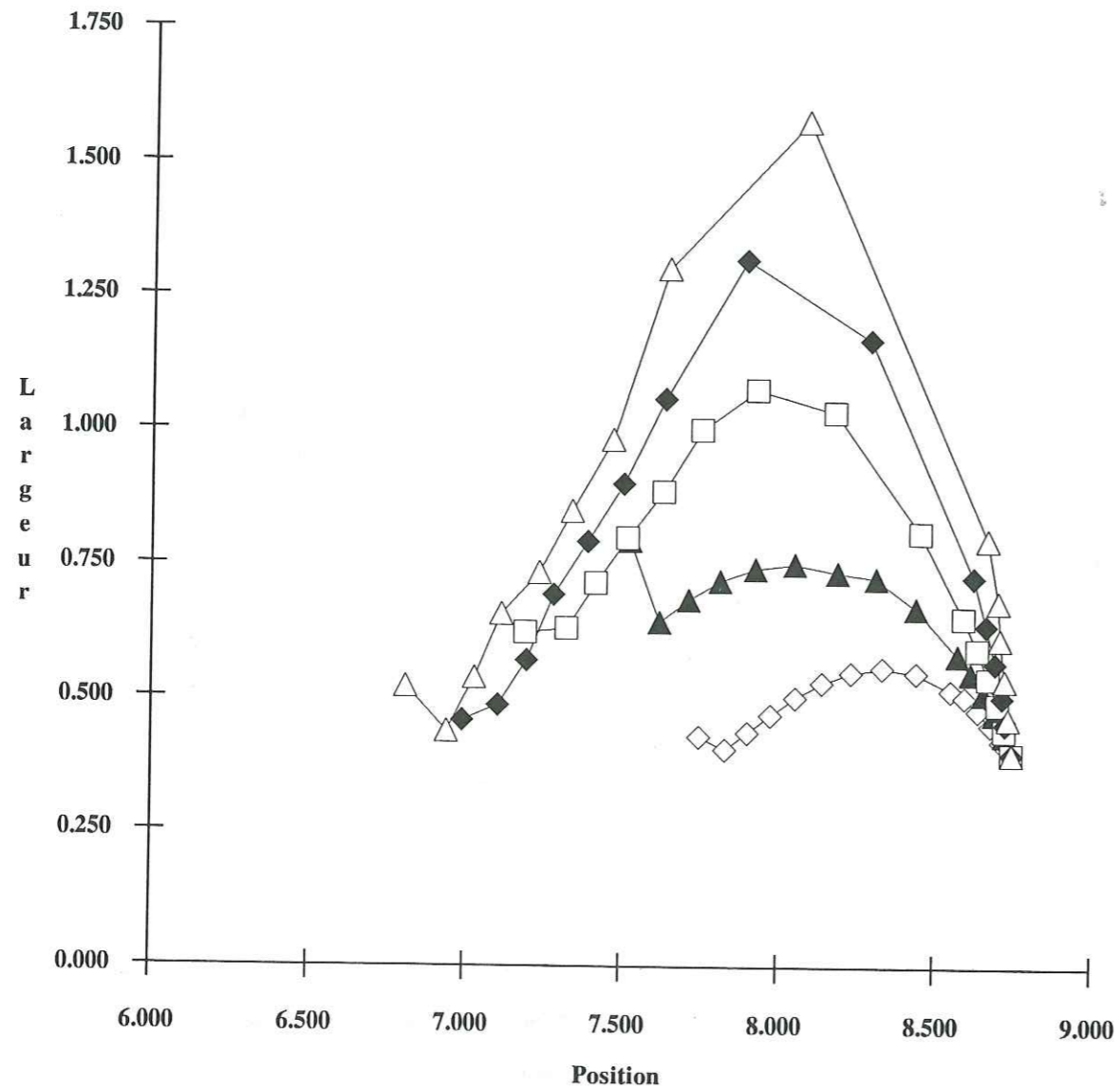
Annexe 1.22 : Abaque d'identification des interstratifiés illite/smectite ordonnés (R=1). Position et largeur (à mi-hauteur) sont données en °2θ Cu Kα.

- Interstratifiés illite/smectite (état d'hydratation voir présentation annexe 1).
- Ordre partiel ( $\alpha = 0.2$ , voir 3.3.2.4) dans l'empilement.
- Distributions de valeurs de N :  $N \in [ 36 , 39 ]$ .
- Compositions (%Ill et incréments utilisés) : voir présentation annexe 1.



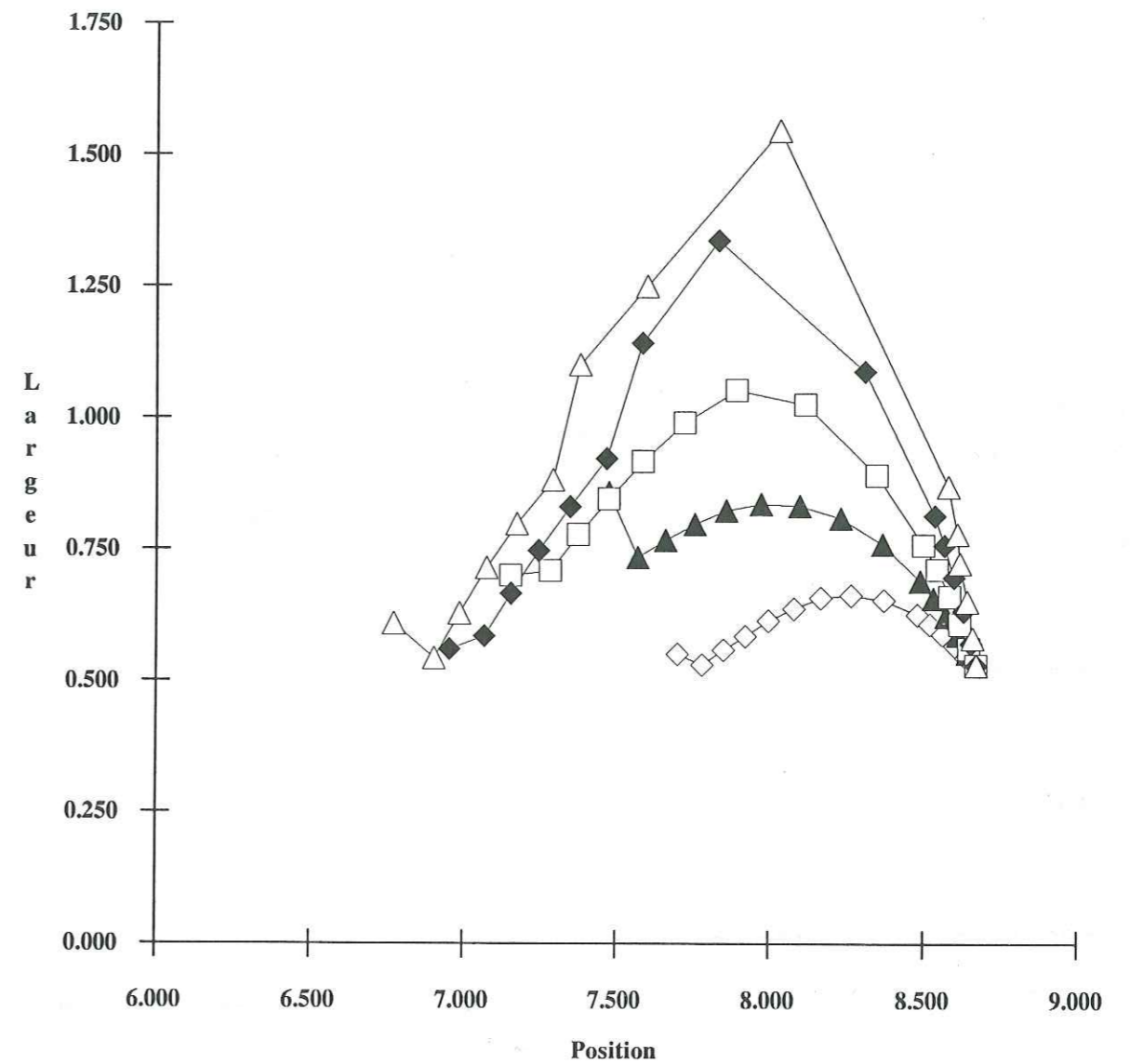
Annexe 1.23 : Abaque d'identification des interstratifiés illite/smectite ordonnés (R=1). Position et largeur (à mi-hauteur) sont données en °2θ Cu Kα.

- Interstratifiés illite/smectite (état d'hydratation voir présentation annexe 1).
- Ordre partiel ( $\alpha = 0.2$ , voir 3.3.2.4) dans l'empilement.
- Distributions de valeurs de N :  $N \in [ 22 , 25 ]$ .
- Compositions (%Ill et incréments utilisés) : voir présentation annexe 1.



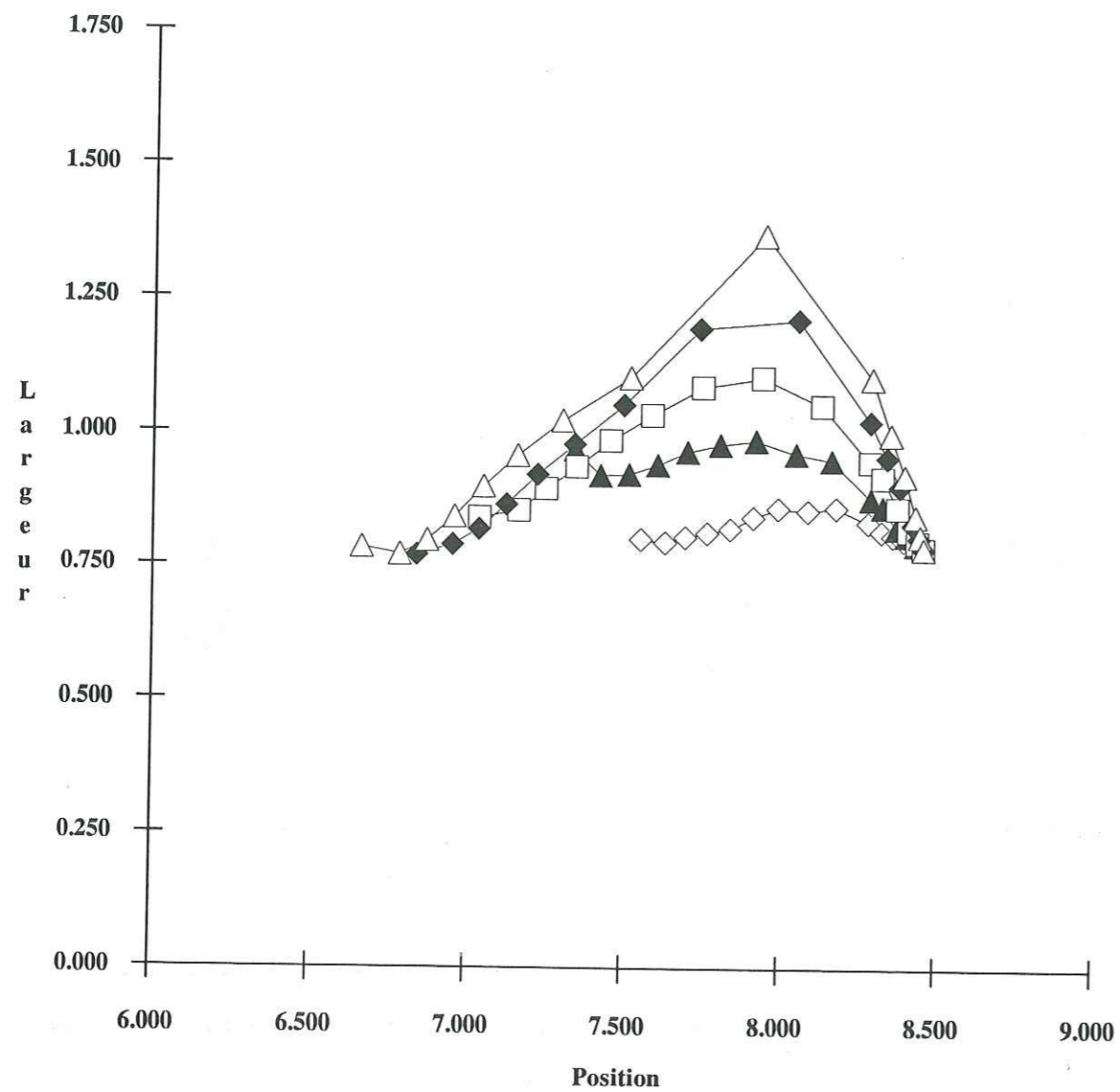
Annexe 1.24 : Abaque d'identification des interstratifiés illite/smectite ordonnés (R = 1).  
Position et largeur (à mi-hauteur) sont données en °2θ Cu Kα.

- Interstratifiés illite/smectite (état d'hydratation voir présentation annexe 1).
- Ordre partiel ( $\alpha = 0.2$ , voir 3.3.2.4) dans l'empilement.
- Distributions de valeurs de N :  $N \in [ 16 , 19 ]$ .
- Compositions (%Ill et incréments utilisés) : voir présentation annexe 1.



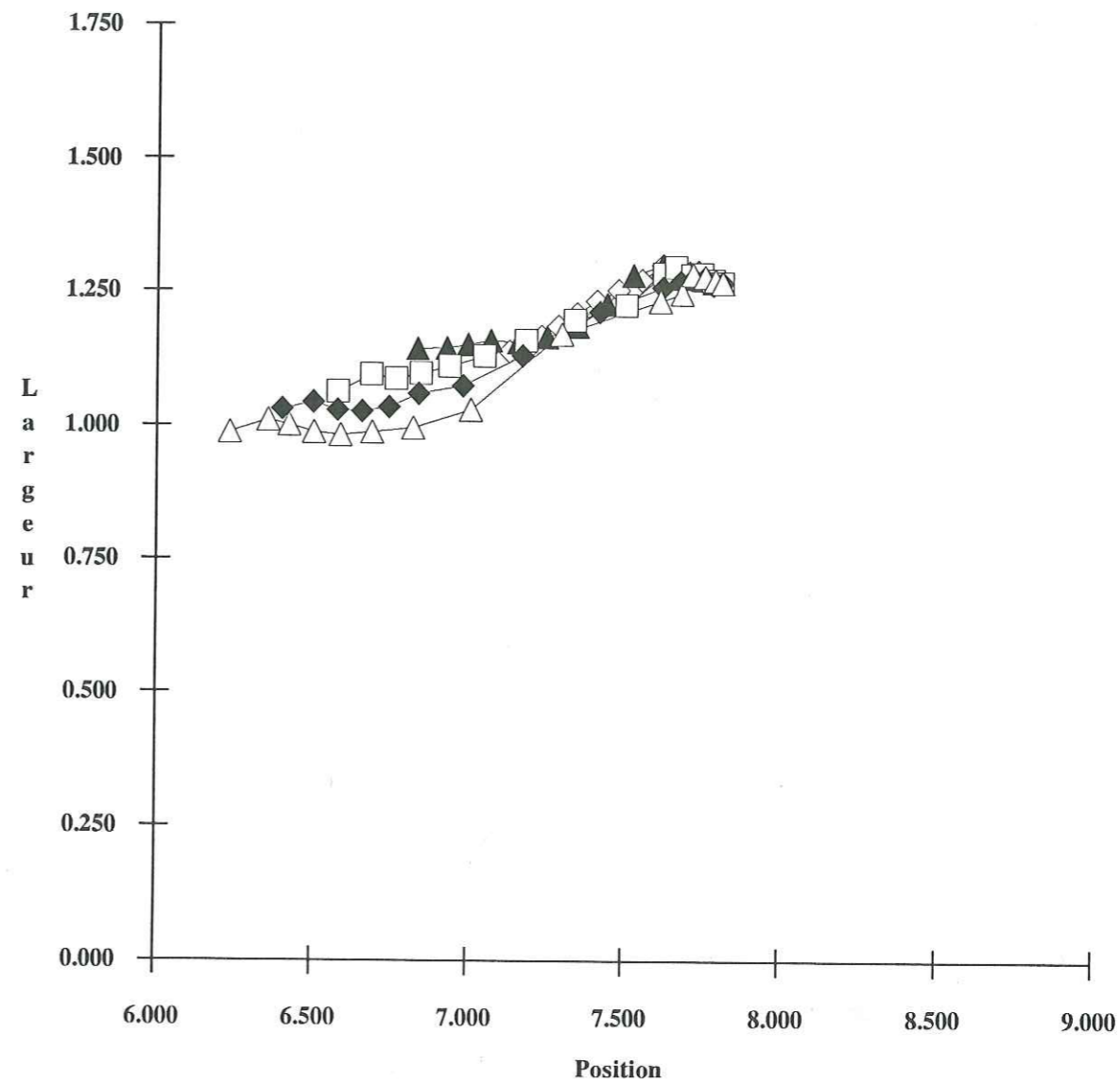
Annexe 1.25 : Abaque d'identification des interstratifiés illite/smectite ordonnés (R = 1).  
Position et largeur (à mi-hauteur) sont données en °2θ Cu Kα.

- Interstratifiés illite/smectite (état d'hydratation voir présentation annexe 1).
- Ordre partiel ( $\alpha = 0.2$ , voir 3.3.2.4) dans l'empilement.
- Distributions de valeurs de N :  $N \in [ 11 , 14 ]$ .
- Compositions (%Ill et incréments utilisés) : voir présentation annexe 1.



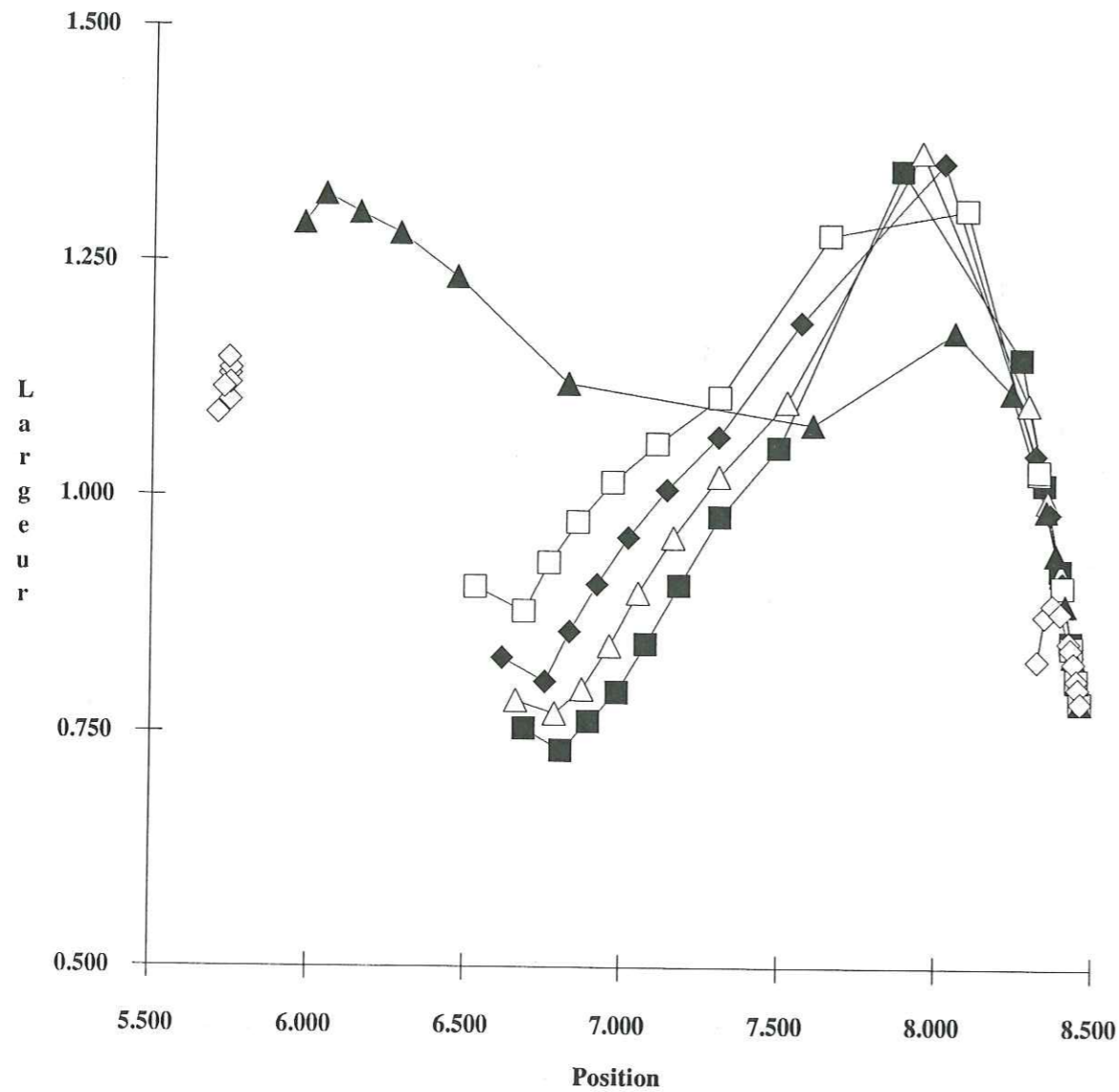
Annexe 1.26 : Abaque d'identification des interstratifiés illite/smectite ordonnés (R = 1).  
Position et largeur (à mi-hauteur) sont données en  $^{\circ}2\theta$  Cu  $K\alpha$ .

- Interstratifiés illite/smectite (état d'hydratation voir présentation annexe 1).
- Ordre partiel ( $\alpha = 0.2$ , voir 3.3.2.4) dans l'empilement.
- Distributions de valeurs de N :  $N \in [ 6 , 9 ]$ .
- Compositions (%Ill et incréments utilisés) : voir présentation annexe 1.



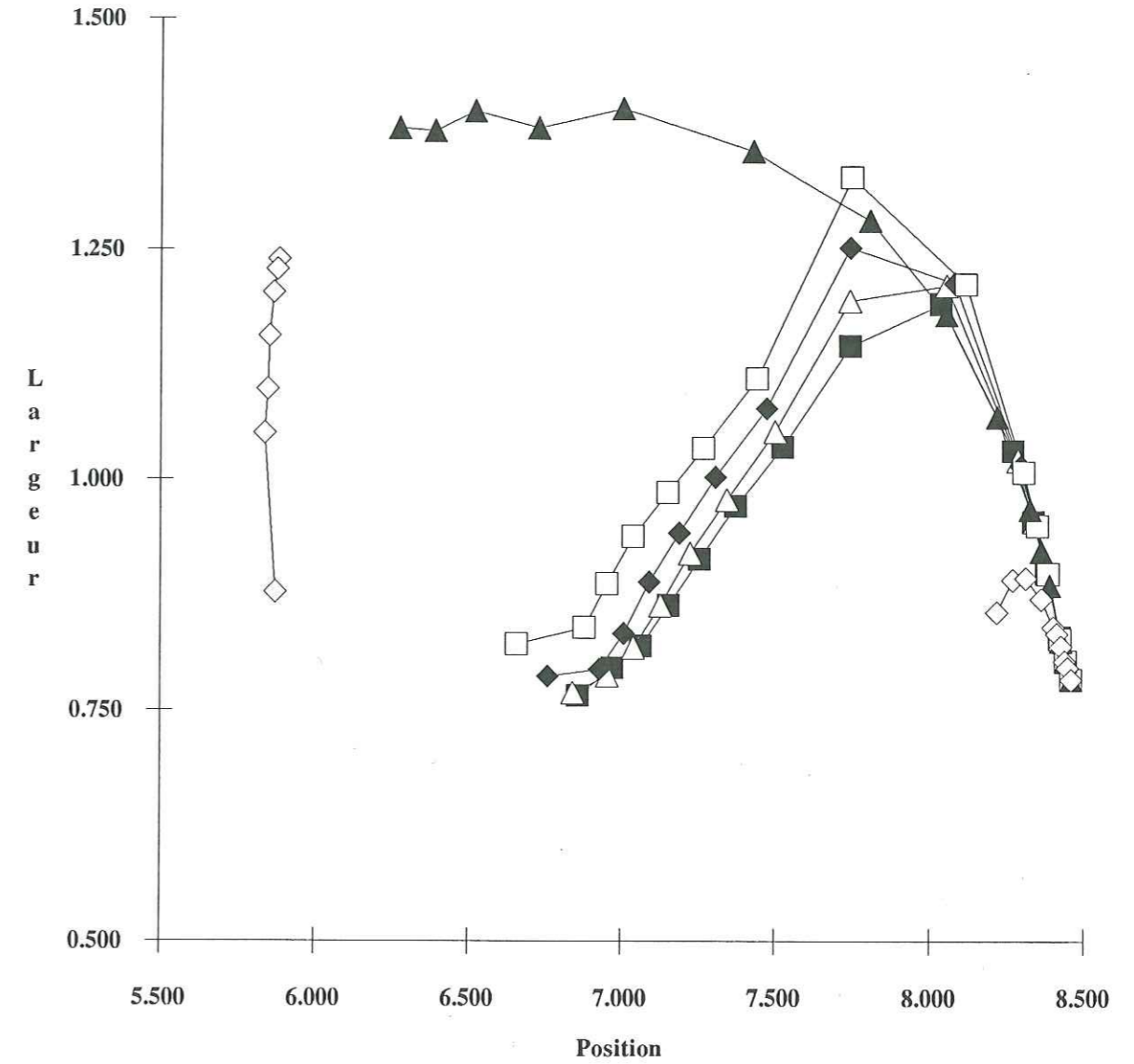
Annexe 1.27 : Abaque d'identification des interstratifiés illite/smectite ordonnés (R = 1).  
Position et largeur (à mi-hauteur) sont données en  $^{\circ}2\theta$  Cu  $K\alpha$ .

- Interstratifiés illite/smectite (état d'hydratation voir présentation annexe 1).
- Ordre partiel ( $\alpha = 0.2$ , voir 3.3.2.4) dans l'empilement.
- Distributions de valeurs de N :  $N \in [ 2 , 5 ]$ .
- Compositions (%Ill et incréments utilisés) : voir présentation annexe 1.



Annexe 1.28 : Abaque d'identification des interstratifiés illite/smectite. Position et largeur (à mi-hauteur) sont données en  $^{\circ}2\theta$  Cu  $K\alpha$ .

- Interstratifiés illite/smectite (hydratée avec deux couches d'eau interfoliaires).
- Ordre dans l'empilement : voir présentation annexe 1.
- Distributions de valeurs de N :  $N \in [6, 9]$ .
- Compositions (%Ill et incréments utilisés) : voir présentation annexe 1.



Annexe 1.29 : Abaque d'identification des interstratifiés illite/smectite. Position et largeur (à mi-hauteur) sont données en  $^{\circ}2\theta$  Cu  $K\alpha$ .

- Interstratifiés illite/smectite (25% des feuillets smectite sont hydratés avec une seule couche d'eau interfoliaire, 75% avec deux).
- Ordre dans l'empilement : voir présentation annexe 1.
- Distributions de valeurs de N :  $N \in [6, 9]$ .
- Compositions (%Ill et incréments utilisés) : voir présentation annexe 1.



ANNEXE 2

REPRODUCTIBILITE DE LA METHODE  
DECOMPOSITIONS DES SPECTRES EXPERIMENTAUX  
REALISES



C 1505 (AD)															
	Position	Largeur		Position	Largeur		Position	Largeur		Position	Largeur				
	6.400	78	1.258	8.226	376	1.549	8.629	362	0.646	8.788	288	0.235			
	6.532	68	1.134	8.274	397	1.502	8.629	352	0.602	8.801	273	0.223			
	6.600	63	1.191	8.294	293	1.495	8.621	247	0.587	8.805	292	0.230			
	6.591	47	1.284	8.286	373	1.494	8.650	360	0.621	8.792	234	0.215			
	6.409	49	1.004	8.263	355	1.579	8.615	341	0.631	8.804	296	0.254			
Moyenne :	6.506		1.174	8.269		1.524	8.629		0.617	8.798		0.231			
Ecart Type :	0.086		0.100	0.024		0.034	0.012		0.021	0.007		0.013			
C 1550 (AD)															
	6.225	93	1.530	8.160	364	1.754	8.650	459	0.723	8.761	321	0.241			
	6.236	60	1.167	8.154	354	1.740	8.644	440	0.741	8.759	650	0.249			
	6.084	74	1.103	8.063	328	1.825	8.624	454	0.818	8.756	370	0.263			
	6.231	43	1.030	8.252	385	1.682	8.641	417	0.659	8.763	353	0.234			
	6.039	68	1.237	8.061	337	1.824	8.610	457	0.795	8.754	391	0.258			
Moyenne :	6.163		1.213	8.138		1.765	8.634		0.747	8.759		0.249			
Ecart Type :	0.084		0.172	0.071		0.054	0.015		0.056	0.003		0.011			
C 1505 (EG)															
	5.983	46	1.483	7.835	122	1.918	8.763	231	0.933	8.807	297	0.310	8.899	124	1.126
	6.099	26	0.657	7.938	113	1.633	8.714	233	0.770	8.822	257	0.272	8.995	179	0.983
	5.987	36	0.960	7.879	117	1.995	8.739	205	0.818	8.822	269	0.279	8.914	165	1.128
	6.069	18	1.087	7.794	86	1.602	8.760	257	0.840	8.827	257	0.294	8.889	156	1.157
	6.155	39	1.239	7.423	81	1.108	8.800	212	0.722	8.821	252	0.242	8.706	241	1.341
Moyenne :	6.059		1.085	7.774		1.651	8.755		0.817	8.820		0.279	8.881		1.147
Ecart Type :	0.066		0.276	0.182		0.312	0.028		0.071	0.007		0.023	0.095		0.114

Annexe 2.1 : Résultats des décompositions des spectres enregistrés en vue des tests de reproductibilité.

Spectres obtenus lors des passages successifs de la même lame orientée, dans les mêmes conditions d'accumulation (même temps d'accumulation par pas, 3s).

C 1475 (AD)												
	Position			Largeur			Position			Largeur		
1s				7.910	131	2.296	8.757	155	0.702	8.803	147	0.215
2s	5.831	11	0.640	7.915	265	2.231	8.753	267	0.742	8.793	291	0.243
3s	5.809	22	0.971	7.894	426	2.194	8.750	462	0.651	8.794	348	0.206
5s				7.964	715	2.095	8.746	718	0.638	8.793	618	0.204
10s	6.034	78	0.746	7.997	1549	2.053	8.731	1363	0.648	8.788	1286	0.222
50s	6.036	380	0.561	7.955	7349	2.095	8.722	6961	0.675	8.791	6598	0.221
Moyenne :	5.928		0.730	7.939		2.161	8.743		0.676	8.794		0.219
Ecart Type :	0.108		0.154	0.036		0.086	0.013		0.036	0.005		0.013
C 1730 (AD)												
1s				7.905	105	1.346	8.725	232	1.123	8.784	93	0.318
2s				8.265	347	1.612	8.736	310	0.876	8.791	145	0.243
3s				8.282	526	1.630	8.726	410	0.928	8.785	257	0.321
5s				8.230	774	1.630	8.696	859	0.965	8.785	398	0.290
10s				8.244	1697	1.597	8.676	1586	0.961	8.774	841	0.288
50s				8.302	11271	1.554	8.653	7200	0.798	8.785	3640	0.258
Moyenne :				8.205		1.562	8.702		0.942	8.784		0.286
Ecart Type :				0.136		0.100	0.030		0.099	0.005		0.029
C 2100 (AD)												
1s				8.295	40	1.932	8.605	156	0.734	8.756	119	0.317
2s				8.307	87	1.669	8.612	310	0.701	8.754	214	0.335
3s				8.390	168	1.543	8.618	407	0.632	8.762	331	0.341
5s				8.295	216	1.604	8.631	795	0.688	8.756	508	0.301
10s				8.341	416	1.604	8.636	1321	0.695	8.769	996	0.326
50s				8.459	3200	1.321	8.690	7169	0.607	8.802	3512	0.273
Moyenne :				8.348		1.612	8.632		0.676	8.767		0.316
Ecart Type :				0.060		0.180	0.028		0.043	0.017		0.023

Annexe 2.2 : Résultats des décompositions des spectres enregistrés en vue des tests de reproductibilité.

Spectres obtenus lors des passages successifs de la même lame orientée, avec des temps d'accumulation différents (de 1 à 50 s par pas).

C350 (AD)												
	Position			Largeur			Position			Largeur		
	6.178	176	0.516	7.711	249	1.964	8.624	242	0.930	8.832	241	0.284
	6.151	132	0.493	7.301	181	2.140	8.449	192	1.097	8.808	194	0.381
	6.179	165	0.497	7.793	217	1.897	8.672	229	0.766	8.840	144	0.259
	6.166	210	0.632	7.698	259	1.923	8.640	240	0.814	8.833	190	0.250
Moyenne :	6.169		0.535	7.626		1.981	8.596		0.902	8.828		0.294
Ecart Type :	0.011		0.057	0.191		0.095	0.087		0.128	0.012		0.052
C 1805 (AD)												
				8.538	218	1.125	8.731	265	0.503	8.845	291	0.198
				8.567	288	0.988	8.741	273	0.437	8.843	280	0.187
				8.452	154	1.222	8.695	328	0.583	8.840	337	0.206
				8.521	220	1.189	8.711	296	0.471	8.847	388	0.182
				8.502	273	1.148	8.719	359	0.496	8.833	393	0.186
Moyenne :				8.516		1.134	8.719		0.498	8.842		0.192
Ecart Type :				0.038		0.080	0.016		0.048	0.005		0.009
C 1805 (EG)												
	8.502	85	1.671	8.847	127	0.382	8.846	221	0.185	8.813	173	0.755
	8.455	94	1.447	8.782	117	0.512	8.851	229	0.186	8.887	137	0.658
	8.450	63	1.851	8.841	192	0.298	8.871	142	0.133	8.825	178	0.727
	8.470	57	1.520	8.833	153	0.273	8.860	73	0.087	8.832	141	0.735
Moyenne :	8.469		1.622	8.826		0.366	8.857		0.148	8.839		0.719
Ecart Type :	0.020		0.155	0.026		0.093	0.010		0.041	0.028		0.037

Annexe 2.3 : Résultats des décompositions des spectres enregistrés en vue des tests de reproductibilité.

Spectres obtenus lors des passages successifs de plusieurs lames orientées obtenues à partir de la même suspension. Les conditions d'accumulation sont les mêmes pour toutes les lames (3s par pas).

TOARCEN DU JURA (AD)												
	Position	Largeur		Position	Largeur		Position	Largeur		Position	Largeur	
	6.143	82	0.563	8.082	194	2.272	8.736	199	0.898	8.962	170	0.310
	6.152	76	0.445	7.993	172	2.512	8.849	183	0.785	9.030	151	0.254
	6.130	70	0.545	7.808	181	2.353	8.786	172	0.804	9.030	125	0.247
	6.165	65	0.508	7.920	160	2.196	8.849	188	0.877	9.040	155	0.247
	6.149	89	0.533	7.749	252	2.470	8.847	230	1.010	8.967	216	0.341
	6.153	70	0.398	7.774	161	2.409	8.829	180	0.939	9.017	179	0.257
	6.167	112	0.986	7.912	239	2.354	8.849	179	0.797	9.024	174	0.278
	6.091	81	0.718	7.622	257	2.538	8.810	218	1.029	9.008	199	0.300
	6.169	88	0.513	8.006	217	2.451	8.891	200	0.786	9.048	200	0.210
	6.142	72	0.471	7.953	175	2.381	8.816	179	0.853	9.023	161	0.280
	6.140	61	0.418	7.819	141	2.246	8.835	186	0.981	9.015	188	0.250
Moyenne :	6.146	0.554		7.876	2.380		8.827	0.887		9.015	0.270	
Ecart Type :	0.021	0.159		0.128	0.105		0.039	0.087		0.026	0.035	
TOARCEN DU JURA (EG)												
	Position	Largeur		Position	Largeur		Position	Largeur		Position	Largeur	
	6.144	47	0.540	7.486	78	2.327	8.851	107	0.301	8.859	170	1.088
	6.096	55	0.755	7.430	77	1.923	8.624	79	1.033	8.819	101	0.334
	6.154	49	0.656	7.454	71	2.006	8.654	77	0.906	8.854	61	0.256
	6.135	50	0.735	7.376	72	1.859	8.635	76	0.974	8.859	95	0.305
	6.120	62	0.581	7.423	101	1.964	8.650	134	0.932	8.847	143	0.320
	5.990	52	0.992	7.239	105	2.288	8.582	97	1.021	8.818	127	0.312
	6.095	60	0.658	7.509	91	1.849	8.651	87	1.014	8.824	120	0.389
	6.121	42	0.557	7.552	67	2.071	8.791	67	0.800	8.831	74	0.349
	6.124	59	0.730	7.469	106	2.273	8.665	94	0.882	8.837	113	0.305
	6.102	52	0.514	7.262	118	2.706	8.717	68	1.093	8.836	103	0.324
	6.134	58	0.779	7.400	73	1.838	8.717	81	1.037	8.830	104	0.255
Moyenne :	6.110	0.682		7.418	2.100		8.669	0.969		8.837	0.314	
Ecart Type :	0.042	0.132		0.092	0.258		0.056	0.084		0.014	0.036	

Annexe 2.4 : Résultats des décompositions des spectres enregistrés en vue des tests de reproductibilité.

Spectres obtenus lors des passages successifs de plusieurs lames orientées obtenues à partir d'échantillons provenant du même affleurement. Les conditions d'accumulation sont les mêmes pour toutes les lames (3s par pas).

NIVEAU 1 - BARREMIEN (AD)												
	Position	Largeur		Position	Largeur		Position	Largeur		Position	Largeur	
	6.173	185	0.759	7.666	193	2.208	8.683	225	0.643	8.830	330	0.150
	6.166	194	0.581	7.299	240	2.304	8.519	283	0.990	8.794	308	0.306
	6.074	125	0.674	7.156	206	2.912	8.525	208	1.063	8.784	209	0.350
	6.128	54	0.784	7.837	279	2.117	8.670	339	0.893	8.792	329	0.289
	6.059	158	0.578	7.041	255	2.569	8.497	233	1.151	8.765	246	0.401
	6.095	187	0.527	7.219	234	2.361	8.535	283	1.160	8.797	383	0.383
Moyenne :	6.116	0.651		7.370	2.412		8.572	0.983		8.794	0.313	
Ecart Type :	0.043	0.096		0.285	0.264		0.075	0.178		0.019	0.083	
NIVEAU 2 - BARREMIEN (AD)												
	Position	Largeur		Position	Largeur		Position	Largeur		Position	Largeur	
	6.097	315	0.636	7.480	418	2.184	8.641	444	0.952	8.810	460	0.280
	6.227	79	0.528	7.653	193	2.088	8.517	172	0.898	8.777	147	0.322
	6.102	248	0.699	7.445	374	2.354	8.624	337	0.984	8.822	390	0.309
	6.094	163	0.786	7.663	197	2.008	8.694	249	0.761	8.815	206	0.224
	6.150	88	0.743	7.860	144	2.051	8.639	187	0.824	8.811	184	0.262
	6.110	145	0.588	7.532	174	2.225	8.643	222	0.863	8.811	241	0.267
	6.072	241	0.538	7.465	362	2.380	8.600	428	1.114	8.795	544	0.327
	6.136	99	0.712	7.774	130	1.975	8.701	199	0.743	8.827	206	0.227
Moyenne :	6.124	0.654		7.609	2.158		8.632	0.892		8.809	0.277	
Ecart Type :	0.045	0.090		0.144	0.144		0.054	0.115		0.015	0.037	
NIVEAU 3 - WEALDIEN (AD)												
	Position	Largeur		Position	Largeur		Position	Largeur		Position	Largeur	
	6.058	174	0.590	7.700	194	2.576	8.711	269	0.808	8.809	233	0.248
	6.099	162	0.583	7.173	153	2.378	8.518	182	1.081	8.801	202	0.379
	5.993	184	0.671	6.837	179	2.438	8.494	185	1.245	8.785	286	0.406
	6.092	87	0.667	7.637	178	2.116	8.646	255	1.176	8.775	331	0.362
	6.123	152	0.549	7.332	157	2.170	8.592	198	0.981	8.807	199	0.281
	6.142	176	0.681	7.741	231	2.223	8.687	263	0.889	8.806	207	0.255
Moyenne :	6.085	0.624		7.403	2.317		8.608	1.030		8.797	0.322	
Ecart Type :	0.049	0.051		0.325	0.161		0.081	0.154		0.013	0.063	
NIVEAU 5 - KIMMERIDIEN (AD)												
	Position	Largeur		Position	Largeur		Position	Largeur		Position	Largeur	
	6.181	107	0.976	7.767	343	2.180	8.714	313	0.921	8.820	222	0.300
	6.228	93	0.503	7.455	322	1.726	8.663	389	1.155	8.807	266	0.353
	6.185	97	0.604	7.695	496	2.257	8.732	469	0.966	8.828	289	0.339
	6.167	123	0.640	7.666	552	2.171	8.656	559	1.114	8.791	459	0.398
	6.166	96	0.480	7.752	406	2.031	8.738	480	0.937	8.821	240	0.273
	6.170	79	0.530	7.744	433	2.190	8.732	434	0.956	8.817	272	0.290
Moyenne :	6.183	0.622		7.680	2.093		8.706	1.008		8.814	0.326	
Ecart Type :	0.021	0.168		0.106	0.177		0.034	0.091		0.012	0.043	

Annexe 2.5 : Résultats des décompositions des spectres enregistrés en vue des tests de reproductibilité.

Spectres obtenus lors des passages successifs de plusieurs lames orientées obtenues à partir d'échantillons provenant du même niveau stratigraphique dans plusieurs puits voisins. Les conditions d'accumulation sont les mêmes pour toutes les lames (3s par pas).

NIVEAU 6 - SEQUANIEN (AD)															
	Position	Largeur	Position	Largeur	Position	Largeur	Position	Largeur	Position	Largeur	Position	Largeur			
	6.194	48	0.487	7.377	227	1.552	8.642	332	1.220	8.808	233	0.335			
	6.165	35	0.275	7.756	229	2.112	8.662	199	0.940	8.807	161	0.302			
				7.677	300	2.377	8.736	289	0.877	8.831	218	0.243			
	6.296	44	0.703	7.819	289	2.101	8.749	208	0.816	8.844	208	0.231			
				7.630	339	2.288	8.737	251	0.828	8.814	174	0.266			
Moyenne :	6.218		0.488	7.652		2.086	8.705		0.936	8.821		0.275			
Ecart Type :	0.056		0.175	0.152		0.287	0.044		0.148	0.014		0.038			
NIVEAU 5 - KIMMERIDGIEN (EG)															
	6.180	79	0.626	7.309	184	1.844	8.794	412	1.171	8.836	282	0.310	9.010	91	0.899
	6.153	105	0.556	7.362	296	1.835	8.743	544	1.172	8.833	431	0.416	9.162	204	1.121
	6.192	115	0.585	7.289	313	1.988	8.715	500	1.159	8.844	450	0.399	9.181	238	0.993
	6.131	72	0.630	7.278	323	2.170	8.716	476	1.126	8.837	387	0.406	9.207	233	0.946
	6.161	88	0.461	7.170	222	1.864	8.830	451	1.199	8.834	355	0.344	9.120	98	0.908
	6.154	123	0.583	7.309	471	2.029	8.710	774	1.114	8.845	589	0.442	9.220	382	0.952
Moyenne :	6.162		0.574	7.286		1.955	8.751		1.157	8.838		0.386	9.150		0.970
Ecart Type :	0.020		0.056	0.058		0.121	0.045		0.029	0.005		0.045	0.070		0.074

**ANNEXE 3**

**POUVOIR DE RESOLUTION DE LA METHODE**  
**DECOMPOSITIONS DES SPECTRES UTILISES**



Annexe 2.6 : Résultats des décompositions des spectres enregistrés en vue des tests de reproductibilité.

Spectres obtenus lors des passages successifs de plusieurs lames orientées obtenues à partir d'échantillons provenant du même niveau stratigraphique dans plusieurs puits voisins. Les conditions d'accumulation sont les mêmes pour toutes les lames (3s par pas, pour les spectres AD, 4s pour les spectres EG).

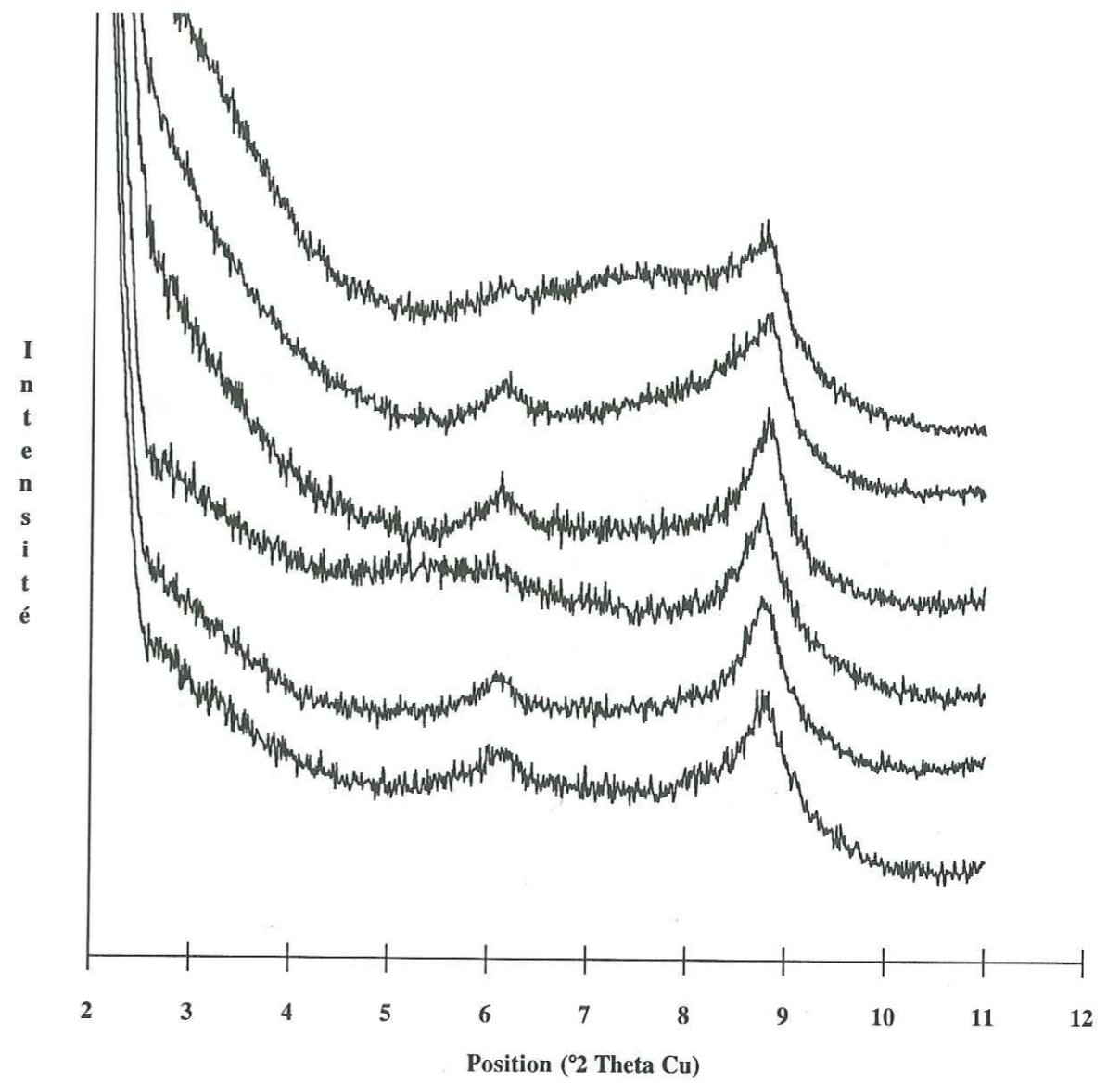
%III de IS2	Avant mélange						Après mélange					
	IS1			IS2			IS1			IS2		
	Position	Largeur		Position	Largeur		Position	Largeur		Position	Largeur	
70%	8.682	453	0.799	7.180	865	0.889	8.576	284	0.871	7.208	828	0.885
72%	"	"	"	7.226	734	0.915	8.565	304	0.892	7.266	717	0.915
74%	"	"	"	7.279	619	0.940	8.563	334	0.896	7.333	632	0.956
76%	"	"	"	7.338	519	0.966	8.574	364	0.888	7.410	564	1.001
78%	"	"	"	7.407	432	0.991	8.594	392	0.870	7.501	513	1.052
80%	"	"	"	7.491	356	1.015	8.623	412	0.844	7.611	484	1.115
82%	"	"	"	7.602	298	1.067	8.657	412	0.812	7.743	477	1.191
84%	"	"	"	7.772	269	1.214	8.687	376	0.771	7.897	501	1.286
86%	"	"	"	7.970	273	1.304	8.708	362	0.851	8.014	522	1.290
88%	"	"	"	8.140	311	1.248	8.671	375	0.786	8.099	545	1.262
90%	"	"	"	8.284	380	1.066	8.660	444	0.800	8.139	566	1.158
92%	"	"	"	8.348	469	0.982	8.668	494	0.785	8.192	622	1.051
94%	"	"	"	8.397	573	0.899				8.434	1035	1.029
96%	"	"	"	8.433	688	0.824				8.449	1166	0.975
98%	"	"	"	8.448	846	0.793				8.464	1297	0.921
100%	"	"	"	8.459	1023	0.769				8.485	1417	0.850

Annexe 3 : Résultats des décompositions de spectres simulés pour déterminer le pouvoir de résolution de la méthode.

ANNEXE 4

SONDAGE DE CHEVRAUMONT  
SPECTRES EXPERIMENTAUX ET DECOMPOSITIONS

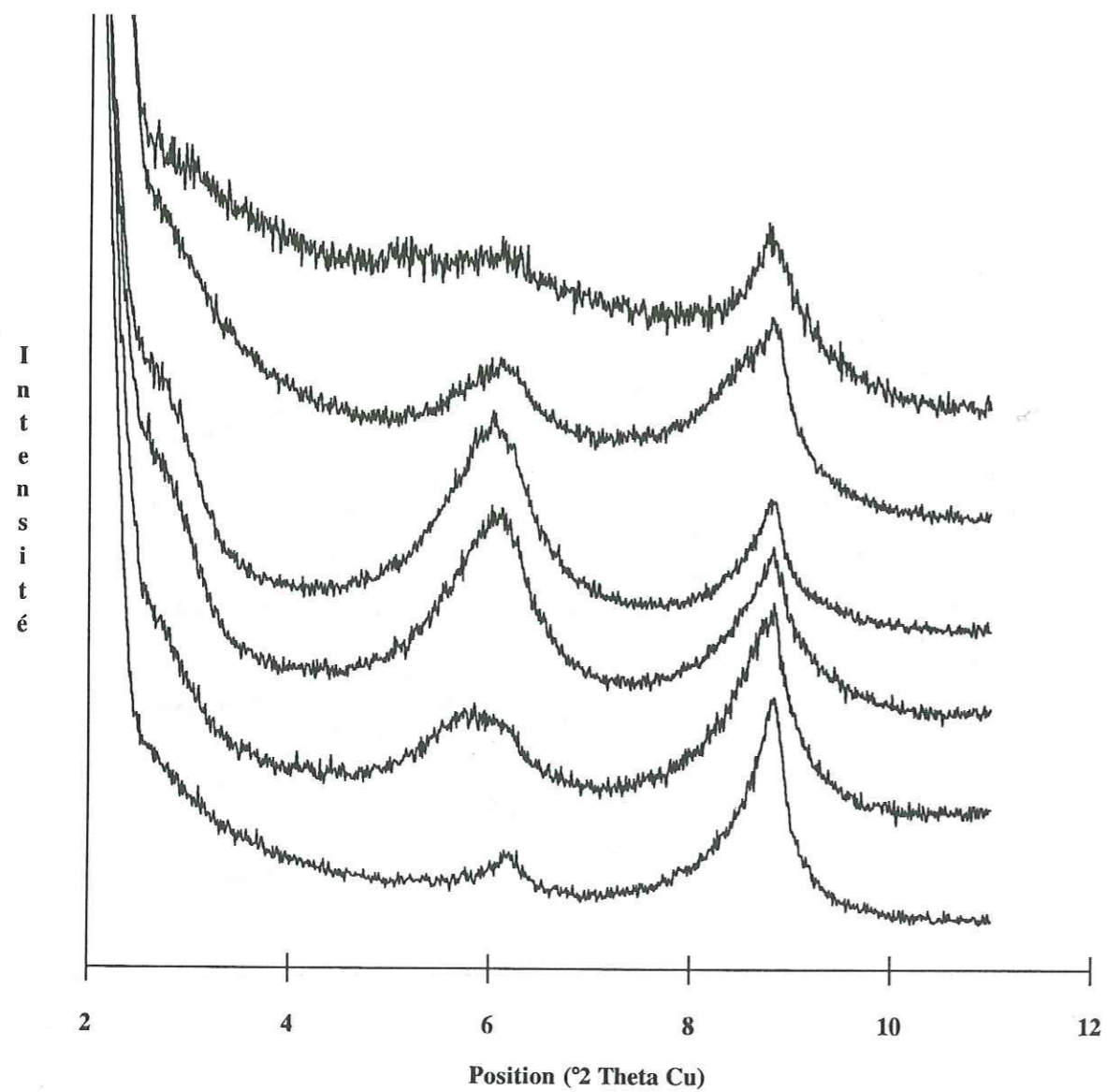




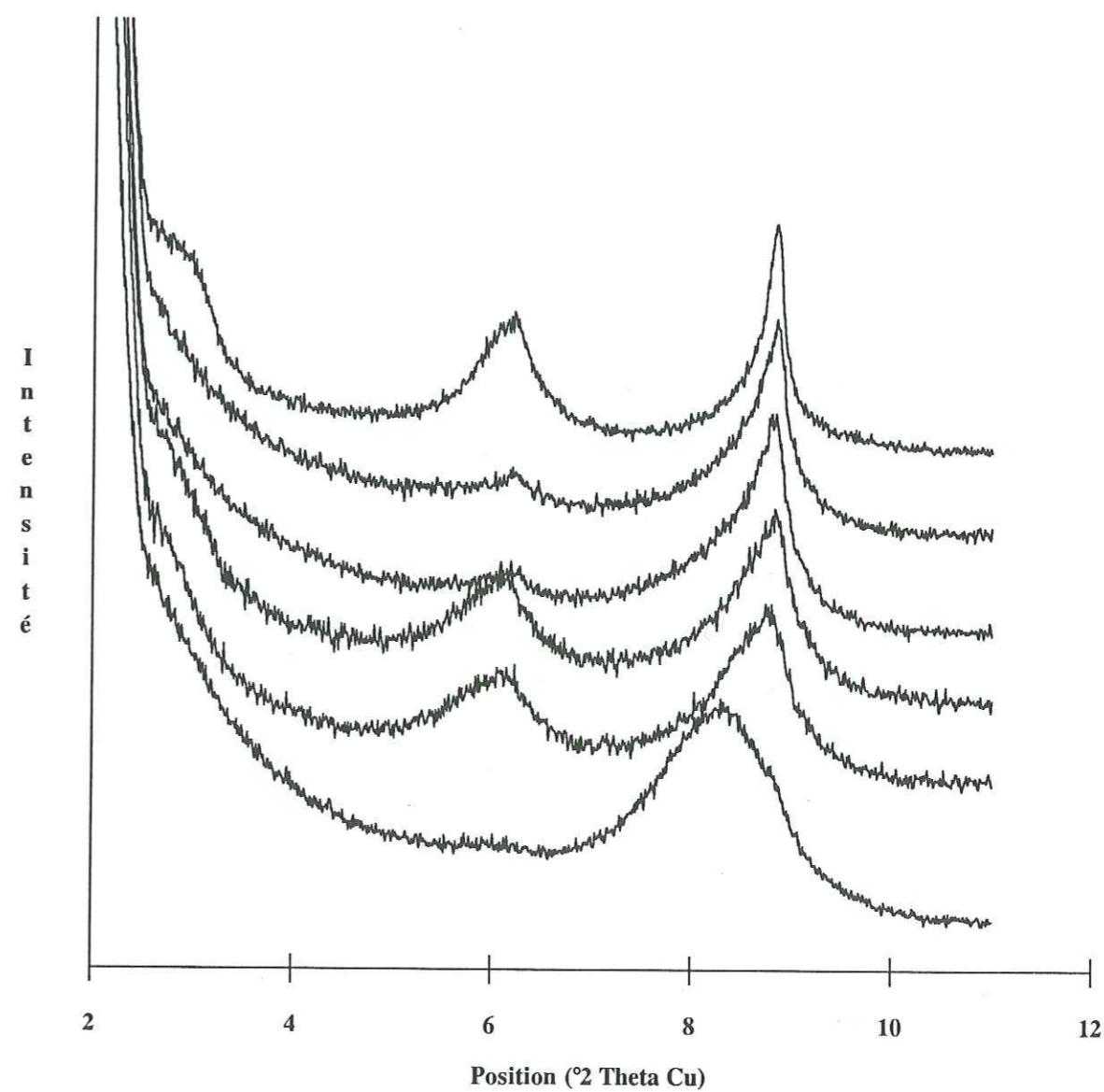
Annexe 4.1.1.1 : Sondage de Chebraumont : spectres expérimentaux (AD).

De haut en bas on peut observer les spectres des échantillons prélevés à 60, 160, 200, 250, 300 et 350 mètres de profondeur.

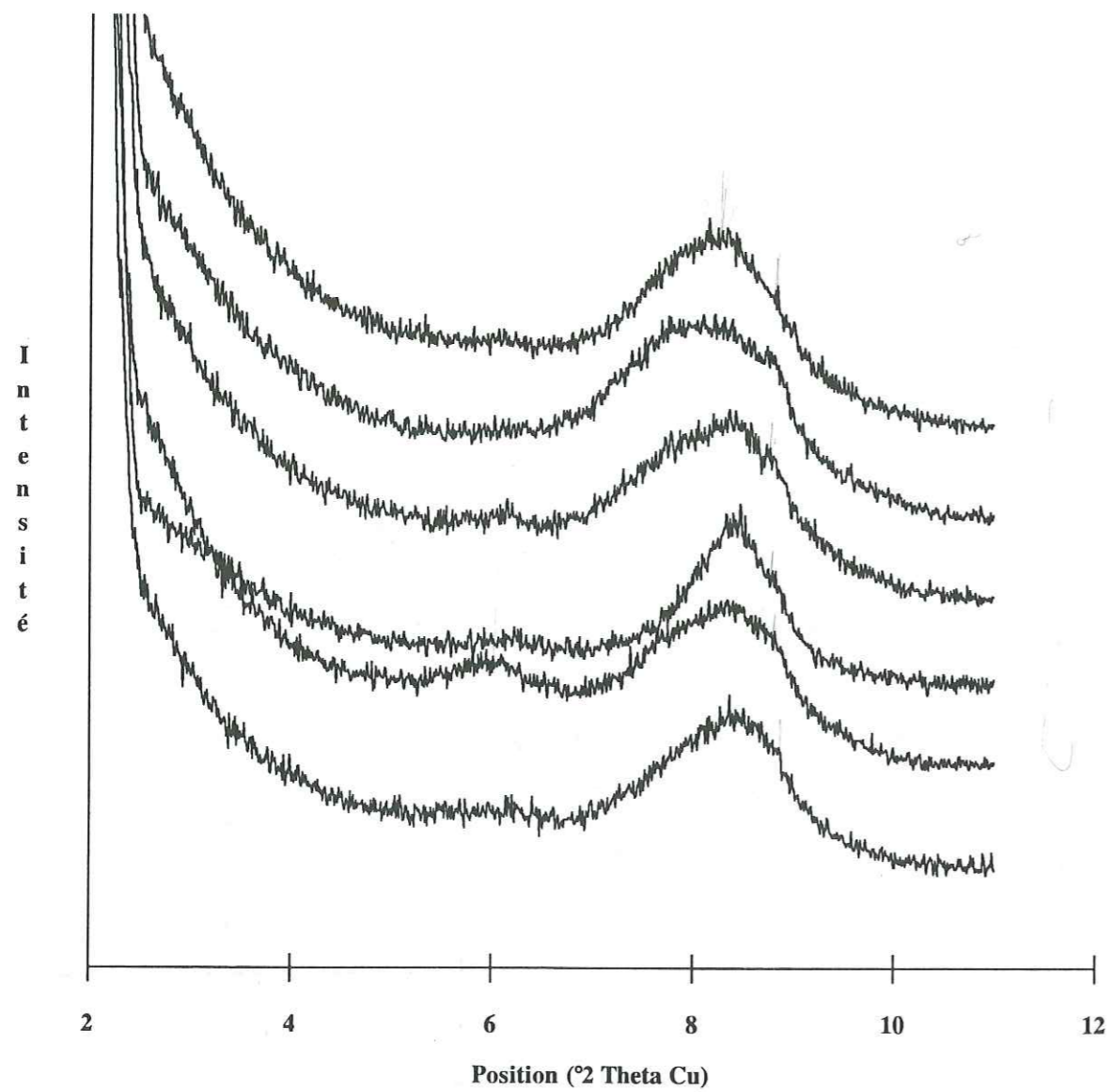




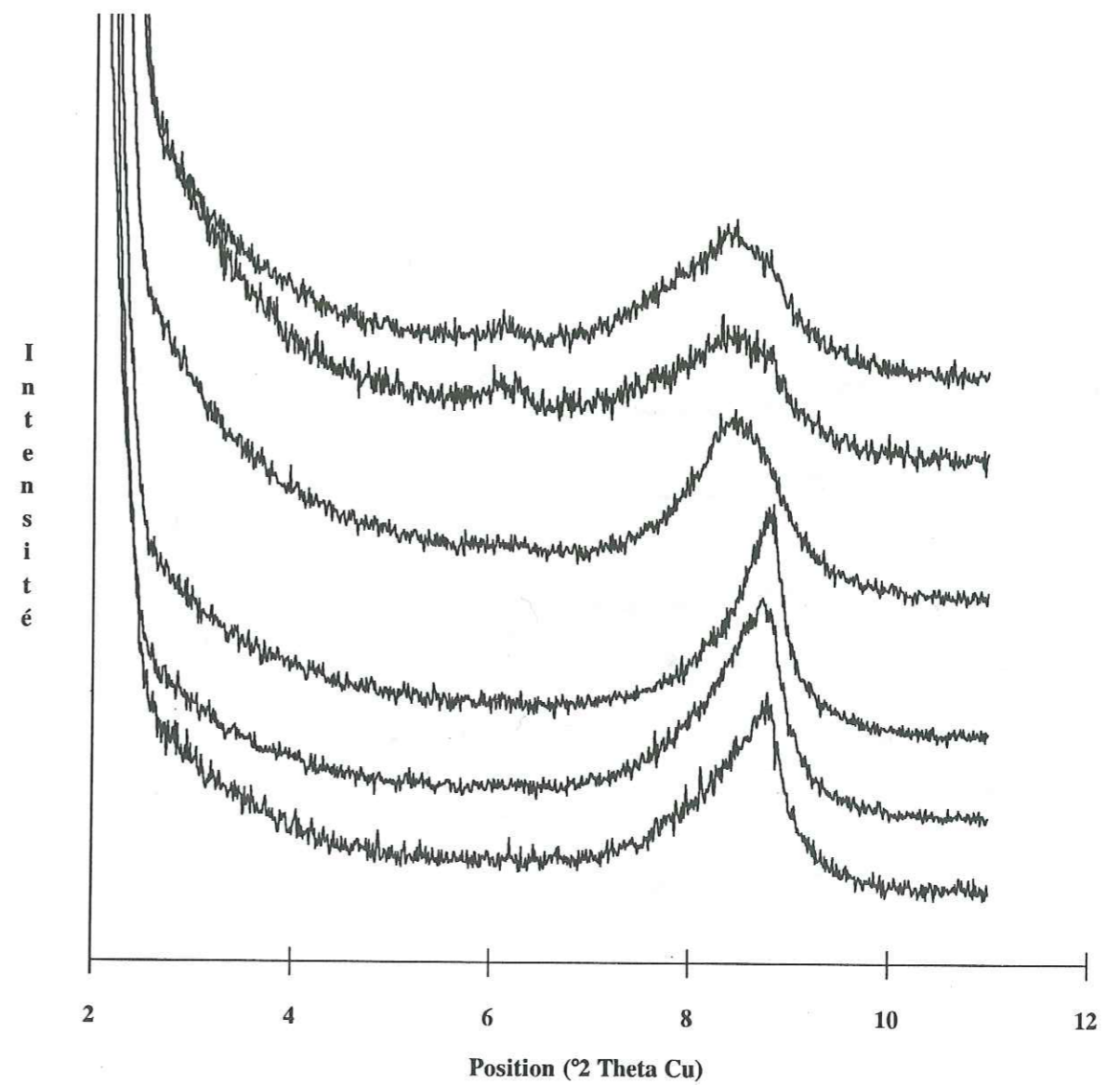
Annexe 4.1.1.2 : Sondage de Chebraumont : spectres expérimentaux (AD).  
De haut en bas on peut observer les spectres des échantillons prélevés à 400, 465, 506, 600, 644 et 710 mètres de profondeur.



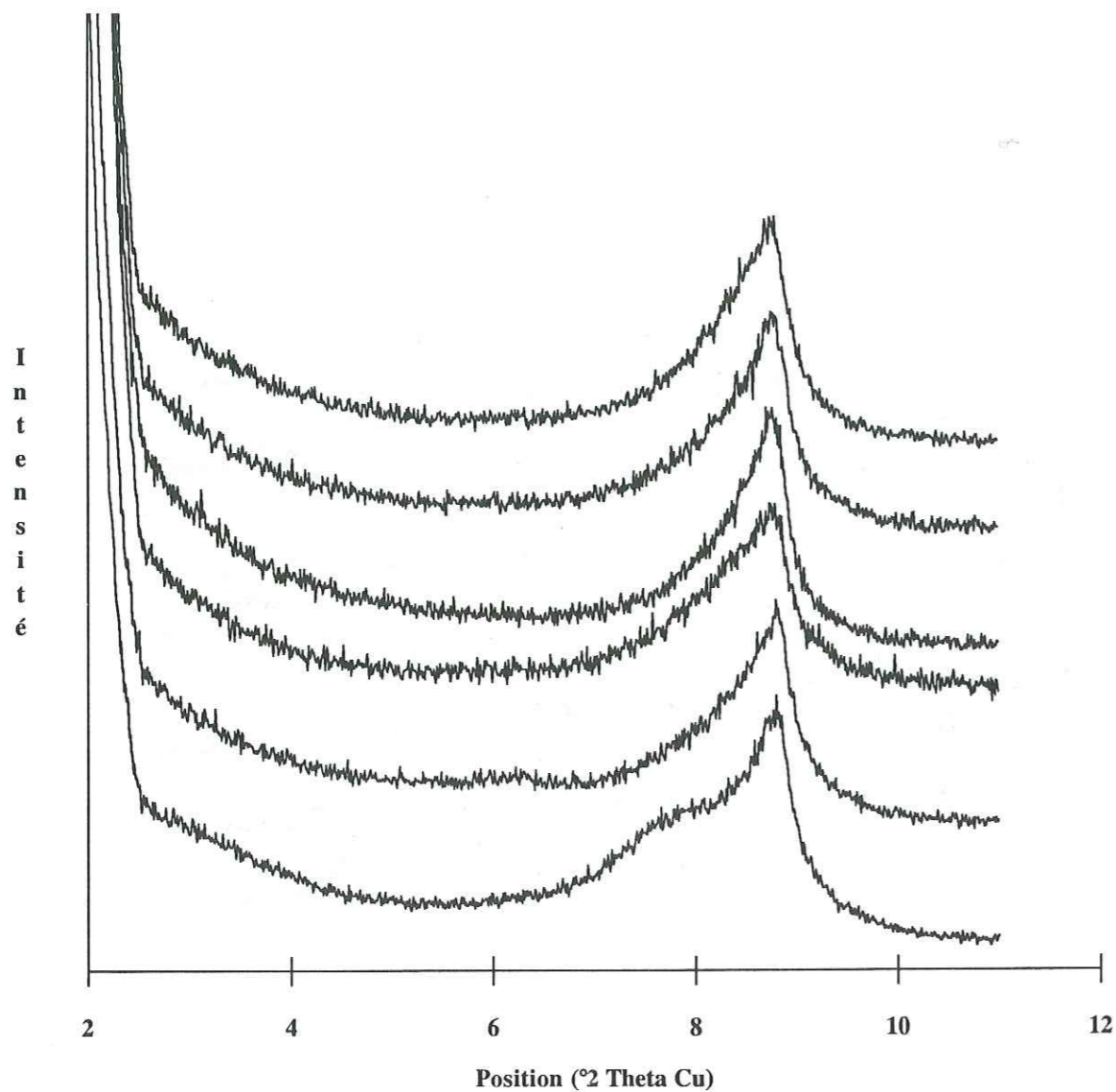
Annexe 4.1.1.3 : Sondage de Chebraumont : spectres expérimentaux (AD).  
De haut en bas on peut observer les spectres des échantillons prélevés à 750, 800, 850, 900, 955 et 1000 mètres de profondeur.



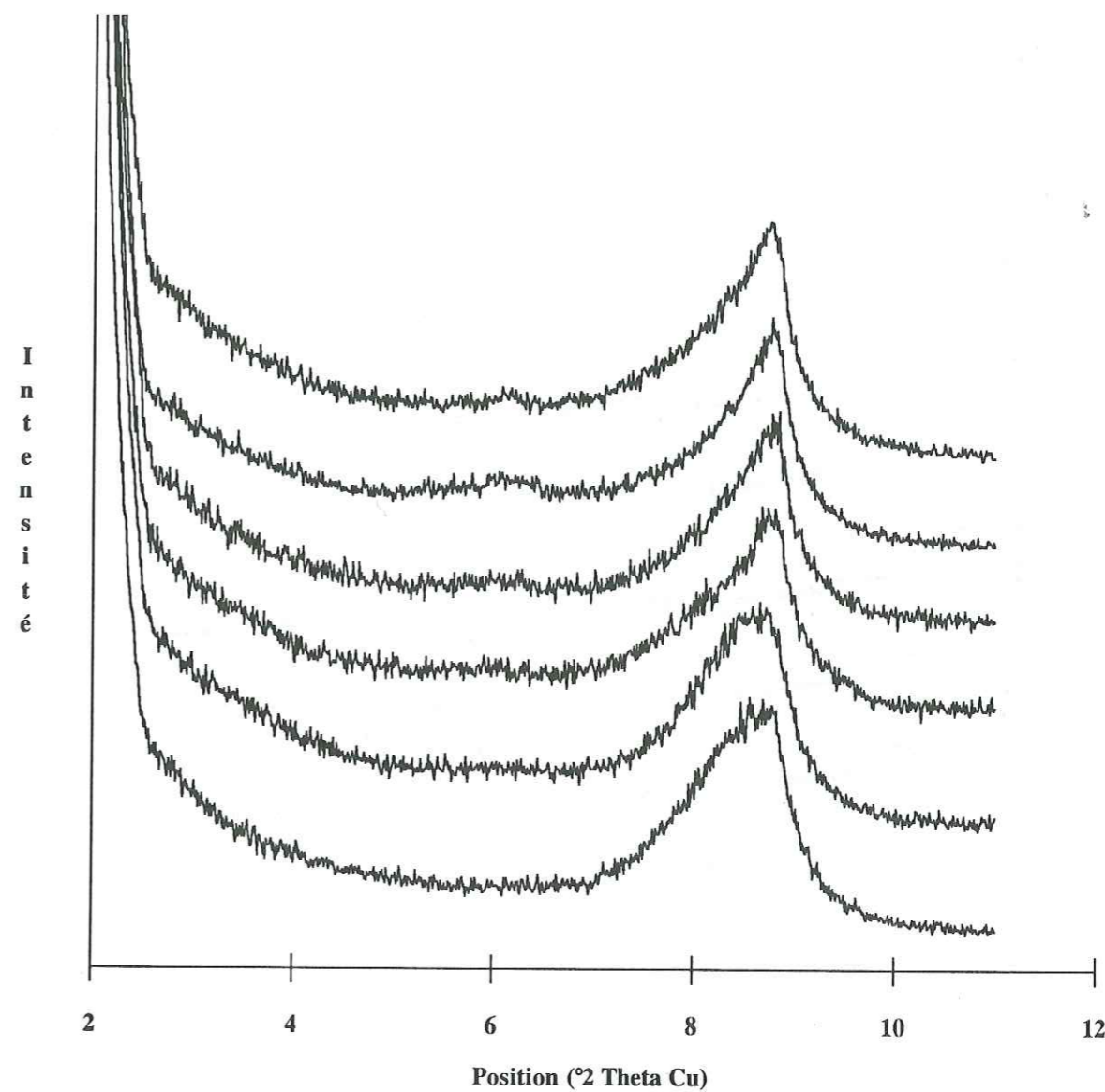
Annexe 4.1.1.4 : Sondage de Chebraumont : spectres expérimentaux (AD).  
De haut en bas on peut observer les spectres des échantillons prélevés à 1025, 1055, 1080, 1100, 1125 et 1150 mètres de profondeur.



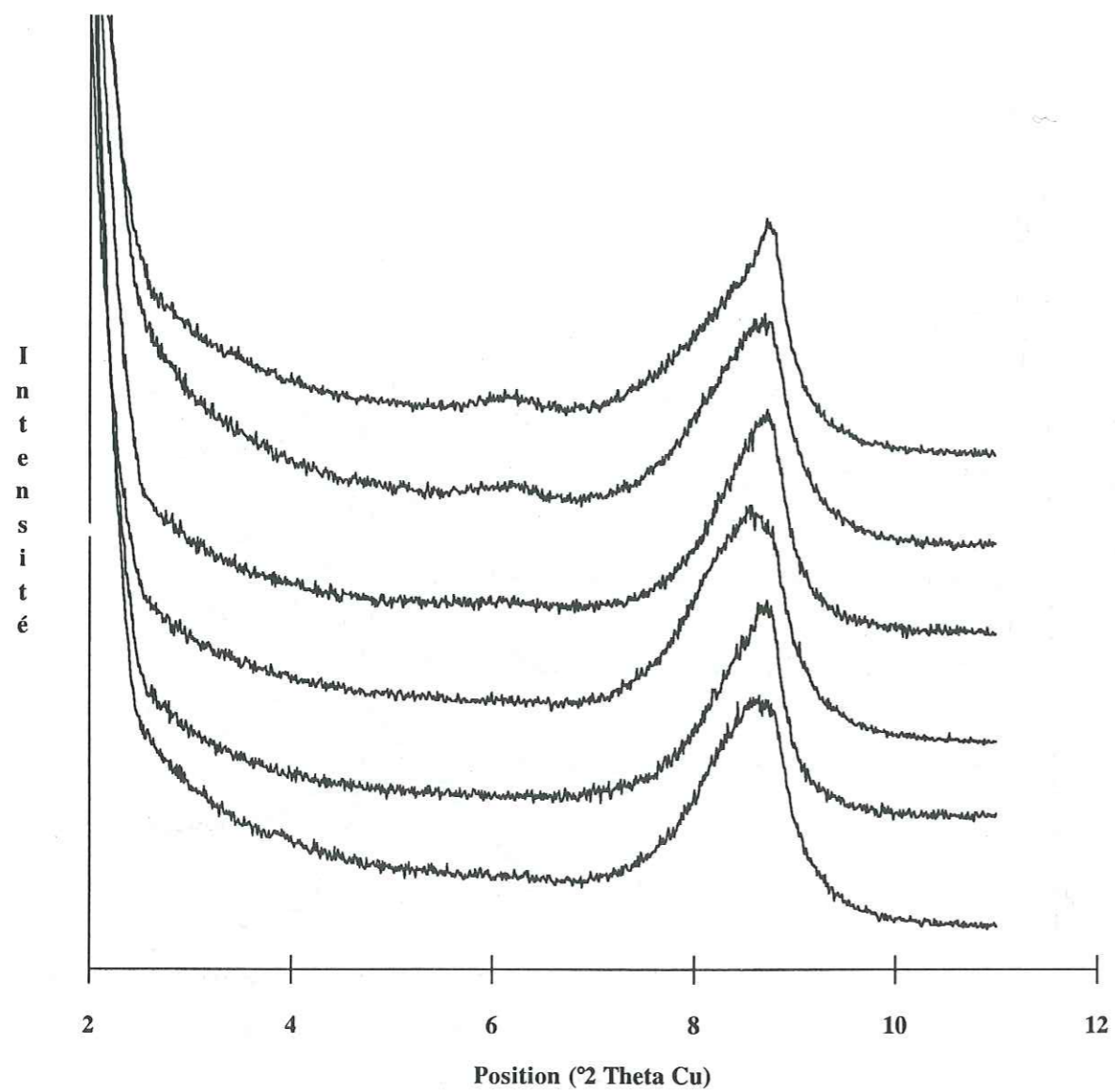
Annexe 4.1.1.5 : Sondage de Chebraumont : spectres expérimentaux (AD).  
De haut en bas on peut observer les spectres des échantillons prélevés à 1175, 1230, 1250, 1275, 1305 et 1315 mètres de profondeur.



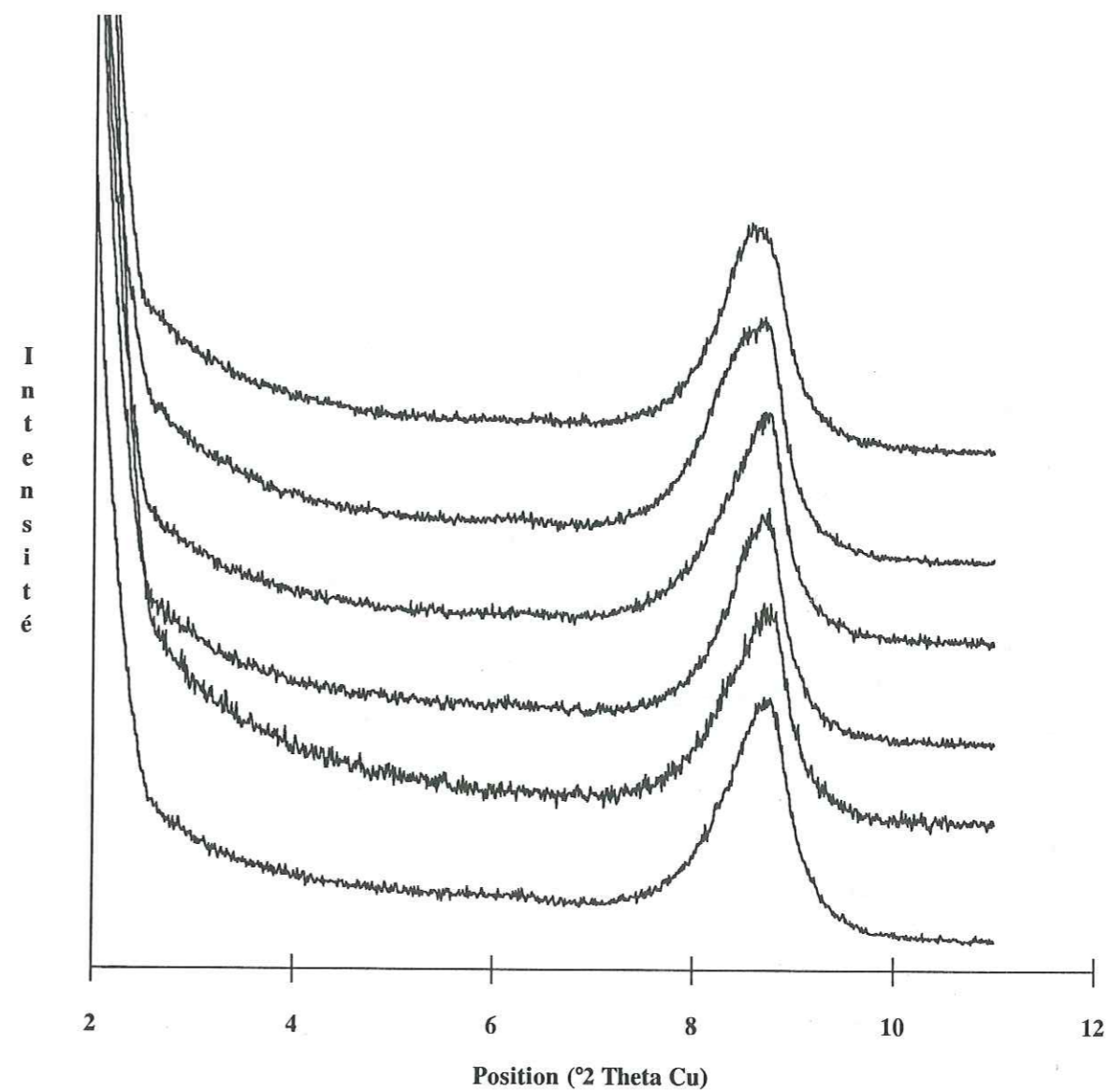
Annexe 4.1.1.6 : Sondage de Chebraumont : spectres expérimentaux (AD).  
De haut en bas on peut observer les spectres des échantillons prélevés à 1350, 1385, 1393, 1420, 1455 et 1475 mètres de profondeur.



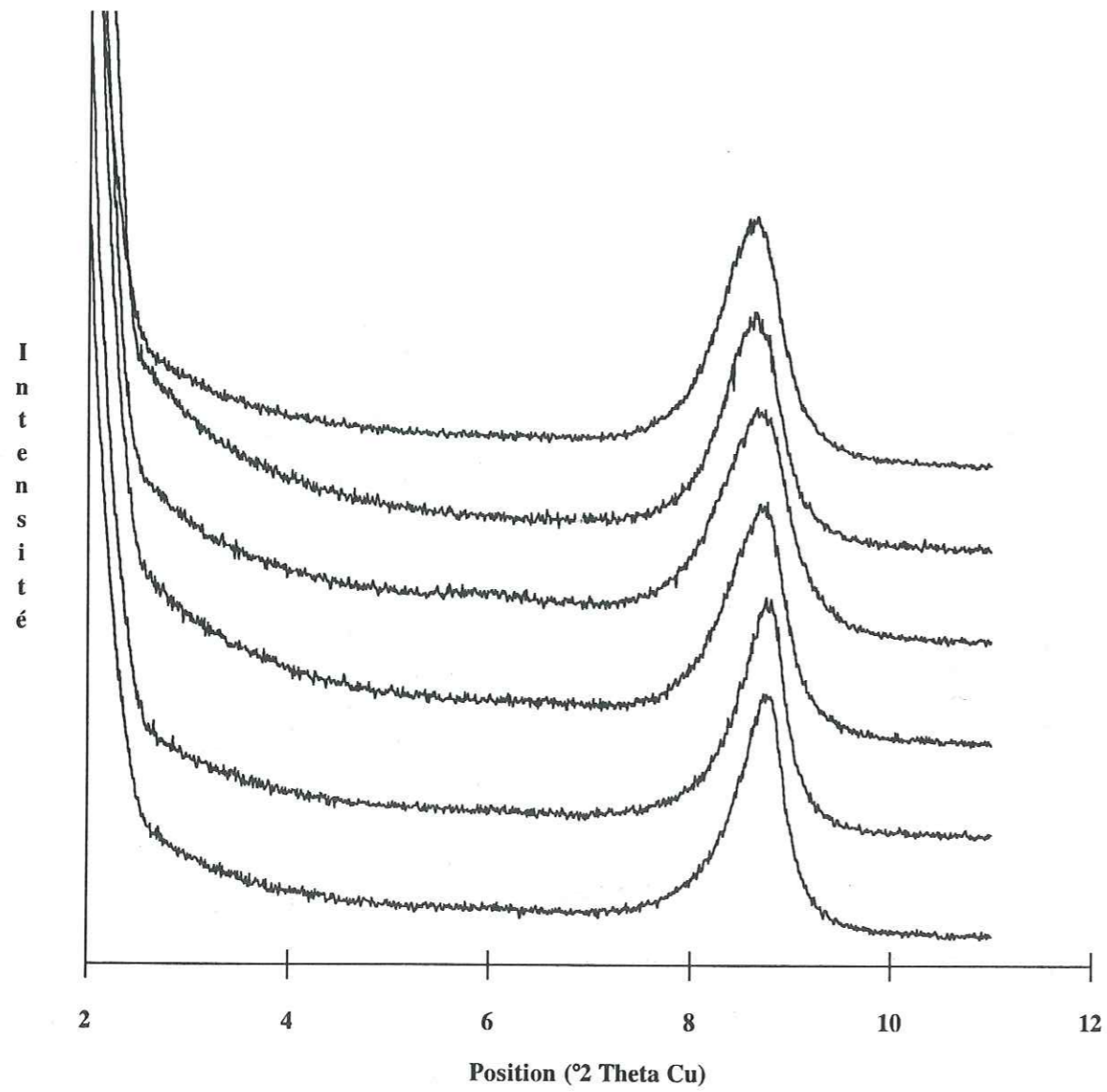
Annexe 4.1.1.7 : Sondage de Chebraumont : spectres expérimentaux (AD).  
De haut en bas on peut observer les spectres des échantillons prélevés à 1505, 1530, 1550, 1570, 1605 et 1615 mètres de profondeur.



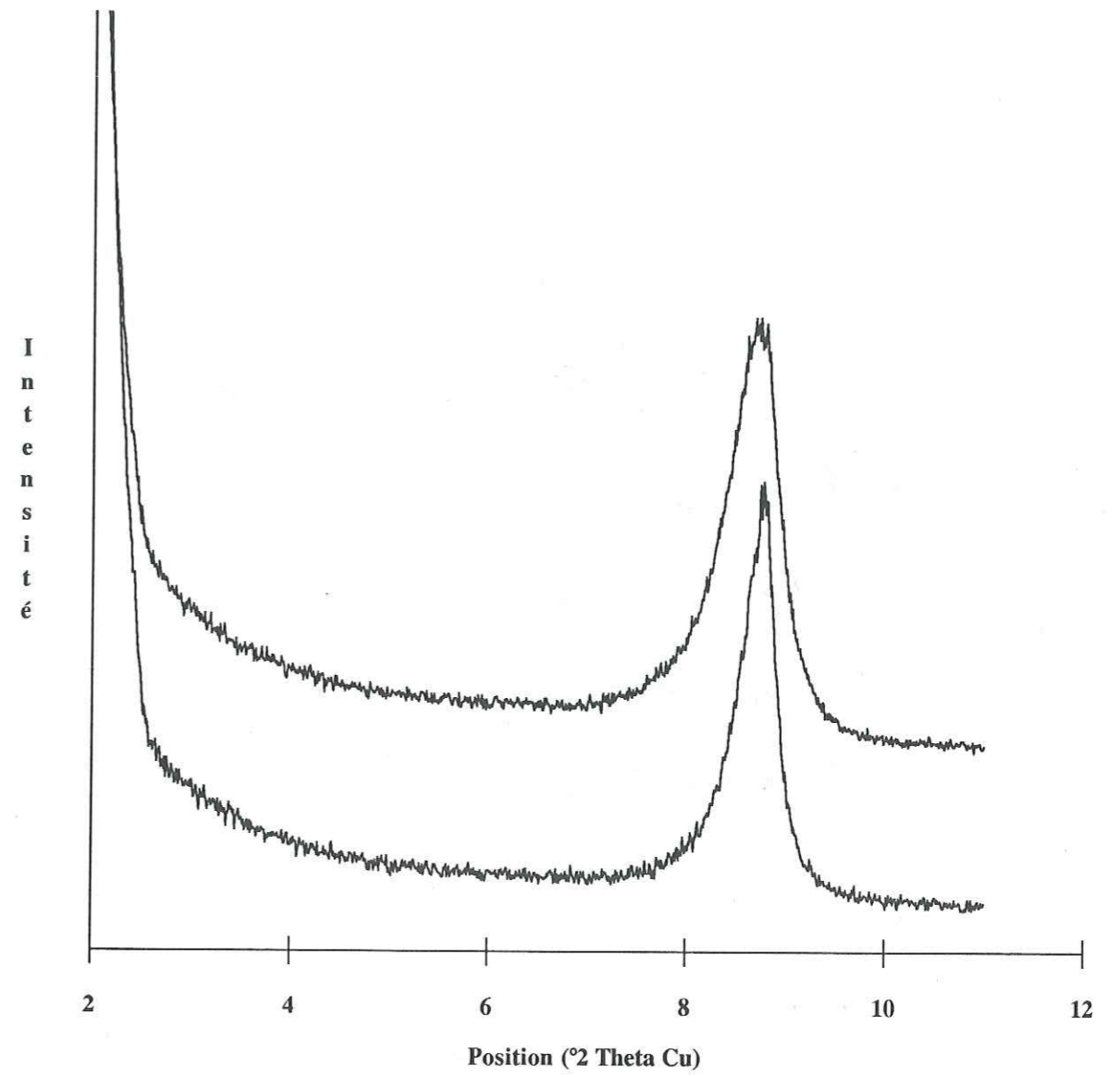
Annexe 4.1.1.8 : Sondage de Chebraumont : spectres expérimentaux (AD).  
De haut en bas on peut observer les spectres des échantillons prélevés à 1645, 1685, 1700, 1730, 1750 et 1775 mètres de profondeur.



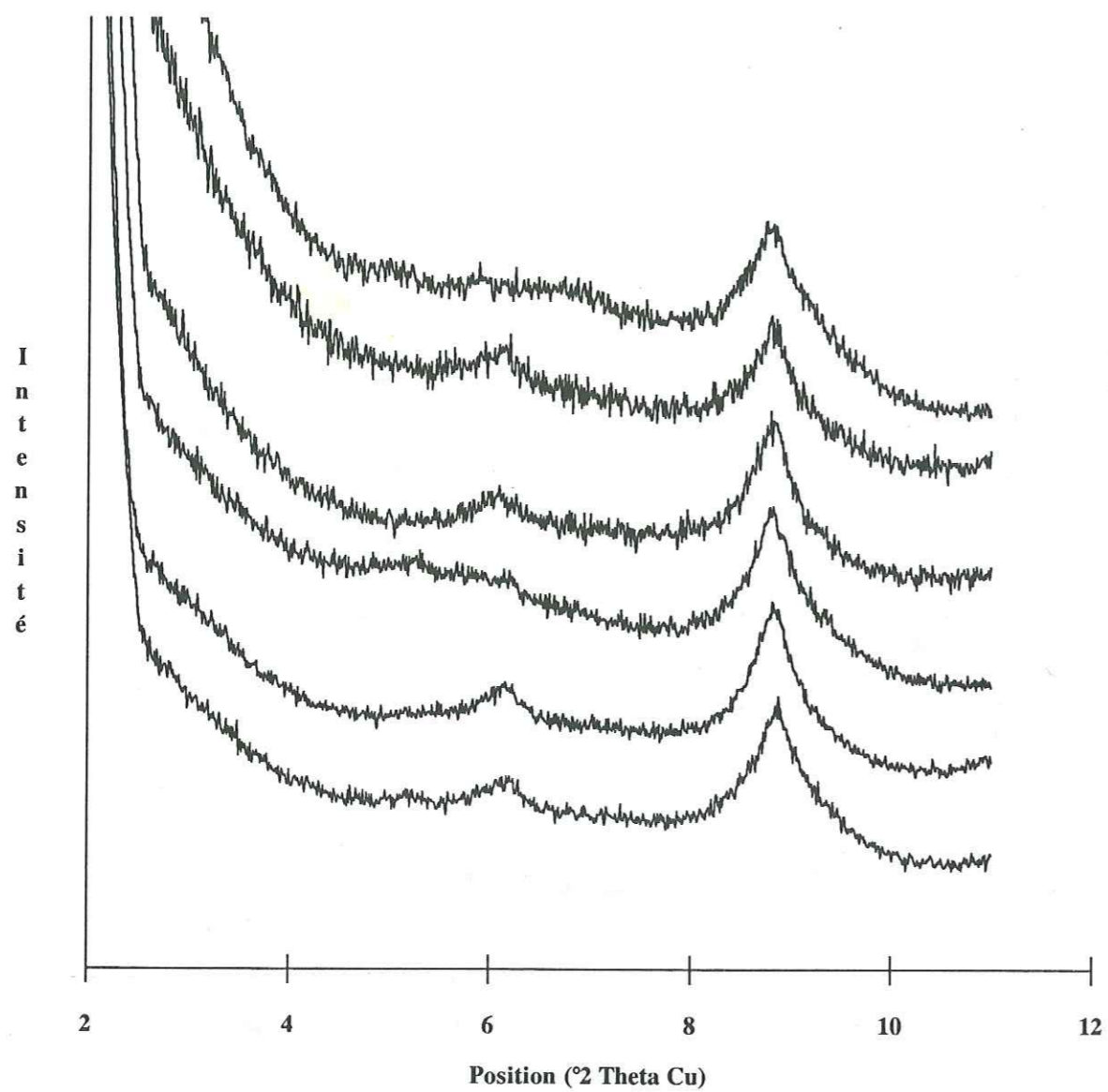
Annexe 4.1.1.9 : Sondage de Chebraumont : spectres expérimentaux (AD).  
De haut en bas on peut observer les spectres des échantillons prélevés à 1795, 1815, 1850, 1880, 1900 et 1920 mètres de profondeur.



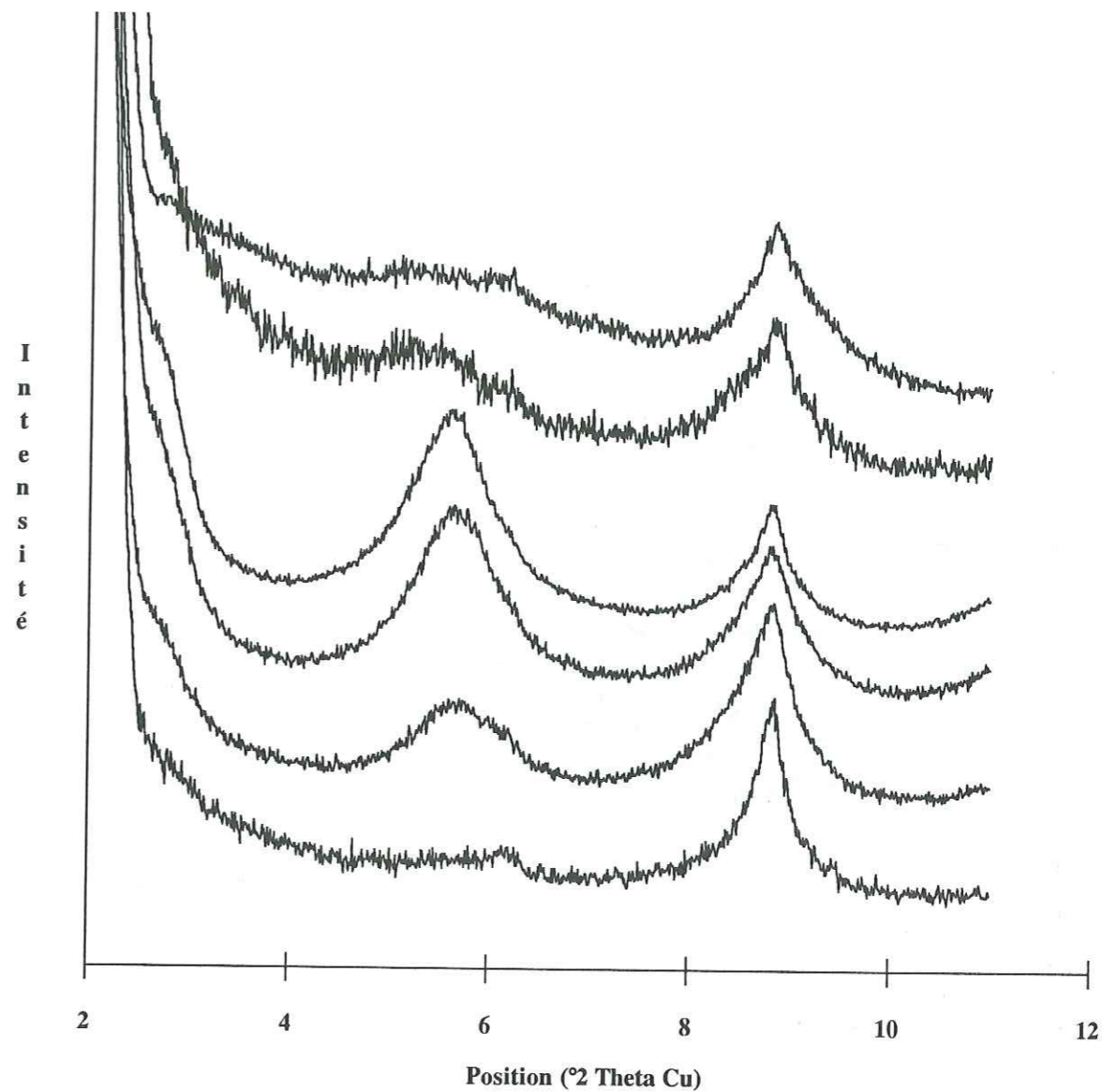
Annexe 4.1.1.10 : Sondage de Chebraumont : spectres expérimentaux (AD).  
De haut en bas on peut observer les spectres des échantillons prélevés à 1945, 1975, 2005, 2020, 2050 et 2075 mètres de profondeur.



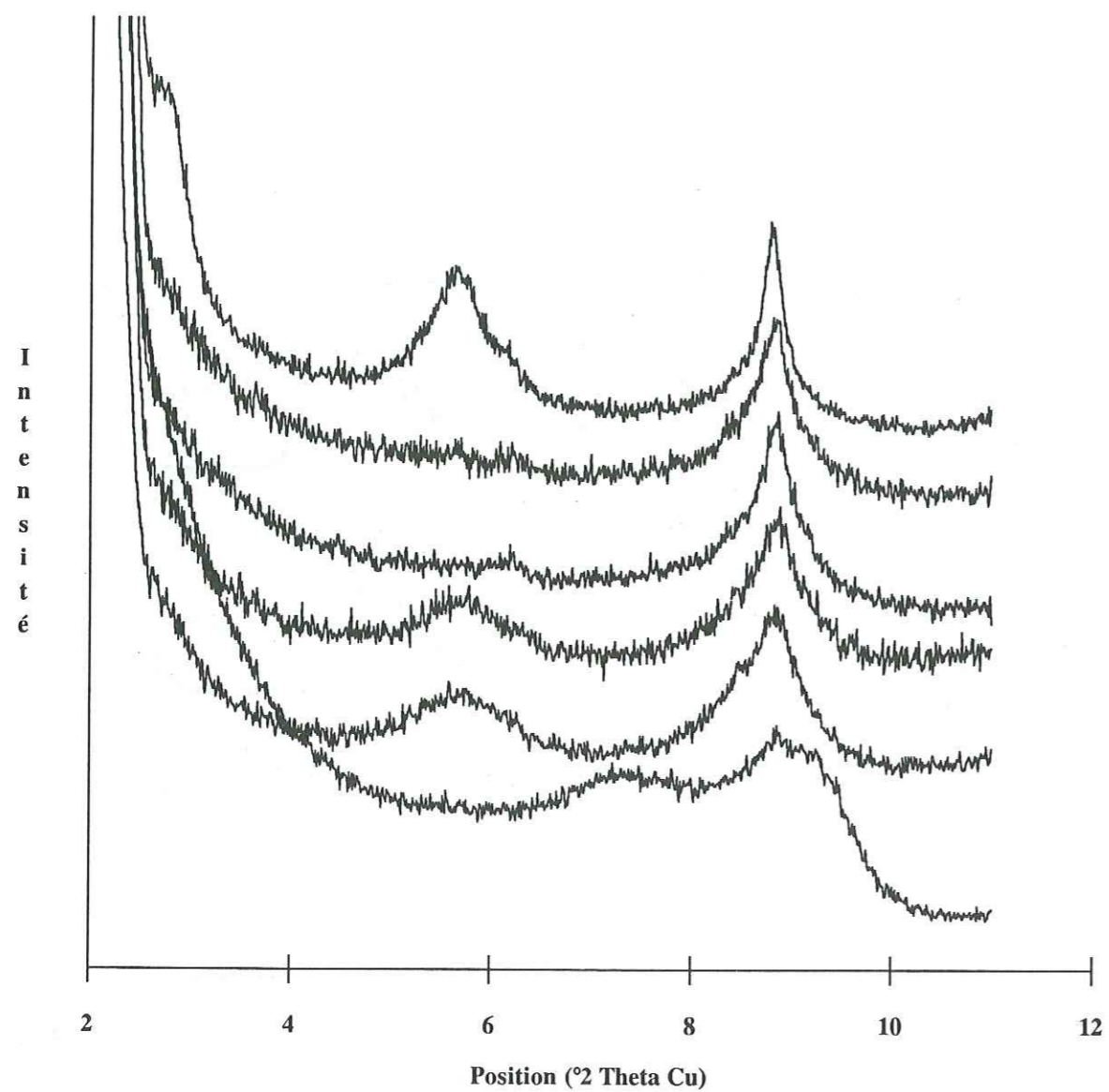
Annexe 4.1.1.11 : Sondage de Chebraumont : spectres expérimentaux (AD).  
De haut en bas on peut observer les spectres des échantillons prélevés à 2100 et 2130 mètres de profondeur.



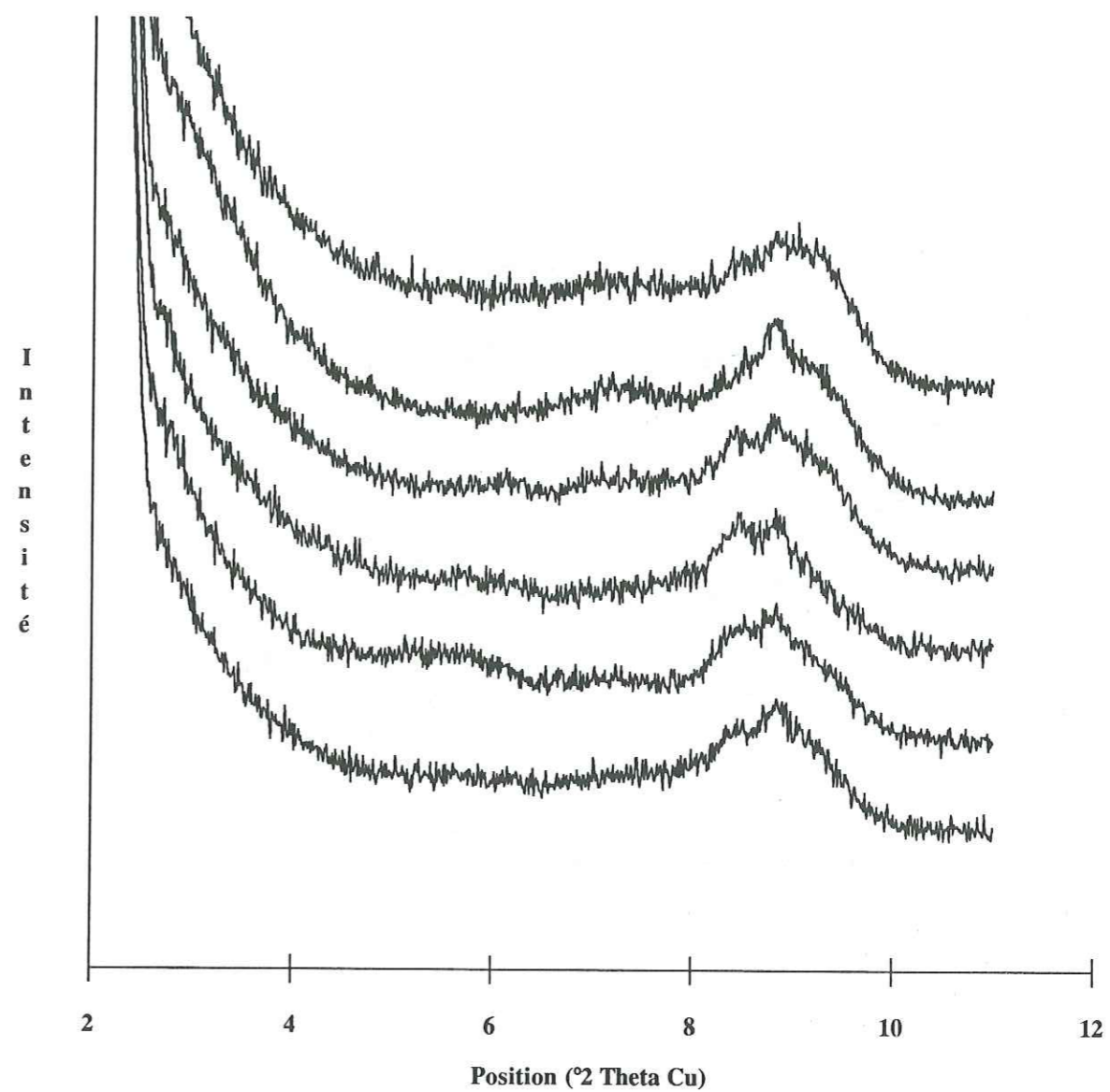
Annexe 4.1.2.1 : Sondage de Chevraumont : spectres expérimentaux (EG).  
De haut en bas on peut observer les spectres des échantillons prélevés à 60, 160, 200, 250, 300 et 350 mètres de profondeur.



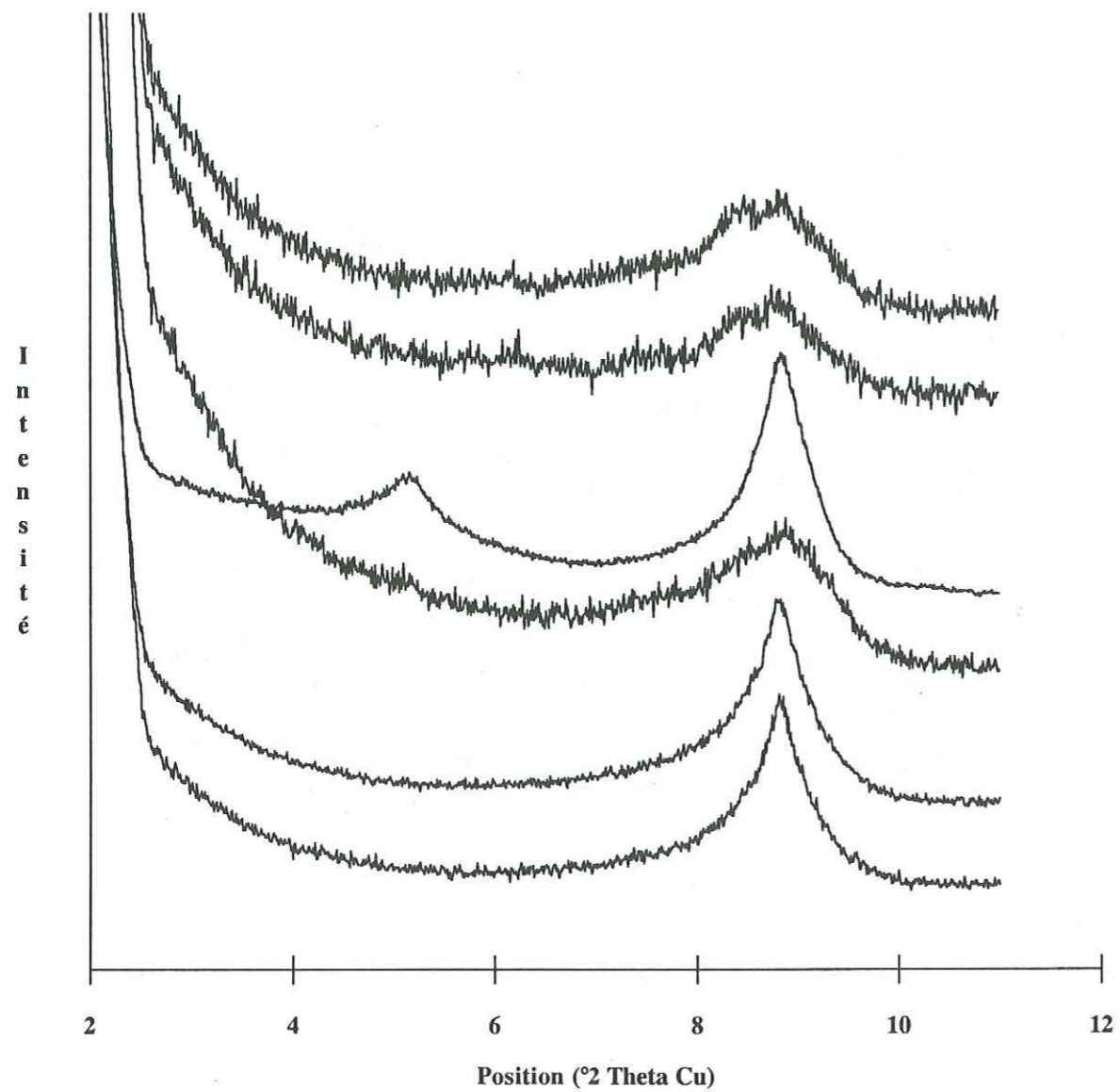
Annexe 4.1.2.2 : Sondage de Chevraumont : spectres expérimentaux (EG).  
De haut en bas on peut observer les spectres des échantillons prélevés à 400, 465, 506, 600, 644 et 710 mètres de profondeur.



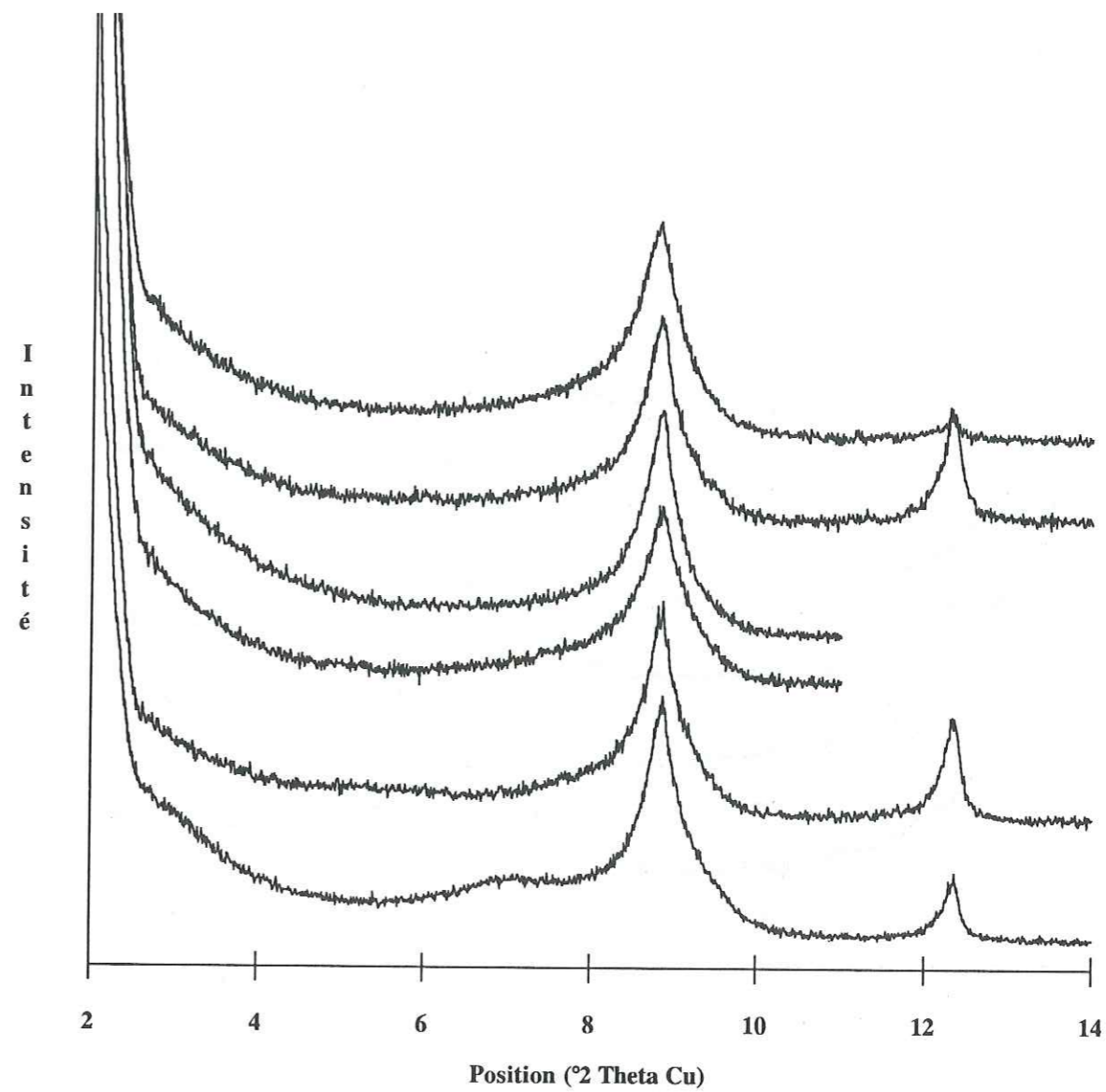
Annexe 4.1.2.3 : Sondage de Chebraumont : spectres expérimentaux (EG).  
De haut en bas on peut observer les spectres des échantillons prélevés à 750, 800, 850, 900, 955 et 1000 mètres de profondeur.



Annexe 4.1.2.4 : Sondage de Chebraumont : spectres expérimentaux (EG).  
De haut en bas on peut observer les spectres des échantillons prélevés à 1025, 1055, 1080, 1100, 1125 et 1150 mètres de profondeur.

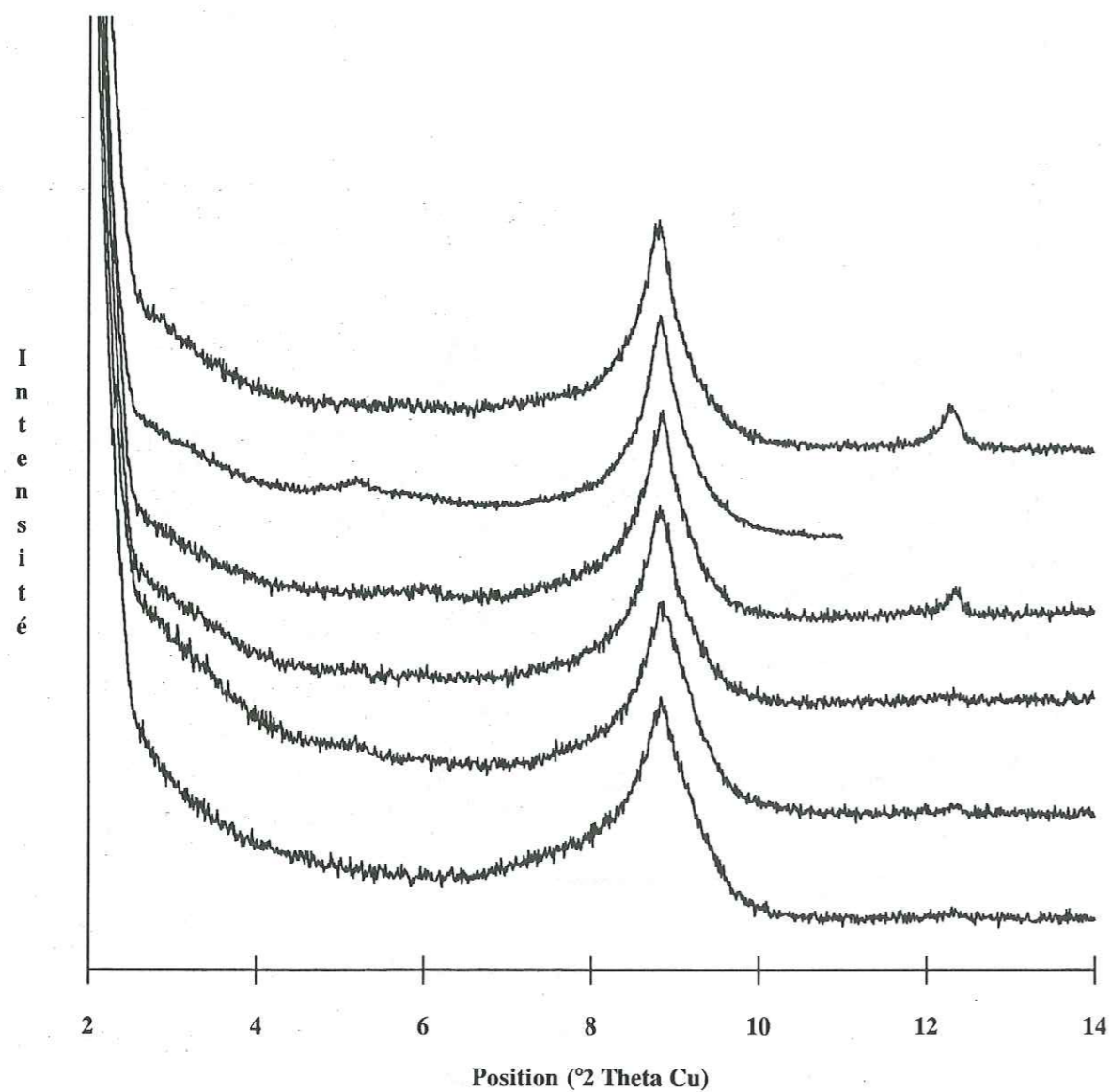


Annexe 4.1.2.5 : Sondage de Chevraumont : spectres expérimentaux (EG).  
De haut en bas on peut observer les spectres des échantillons prélevés à 1175, 1230, 1250, 1275, 1305 et 1315 mètres de profondeur.

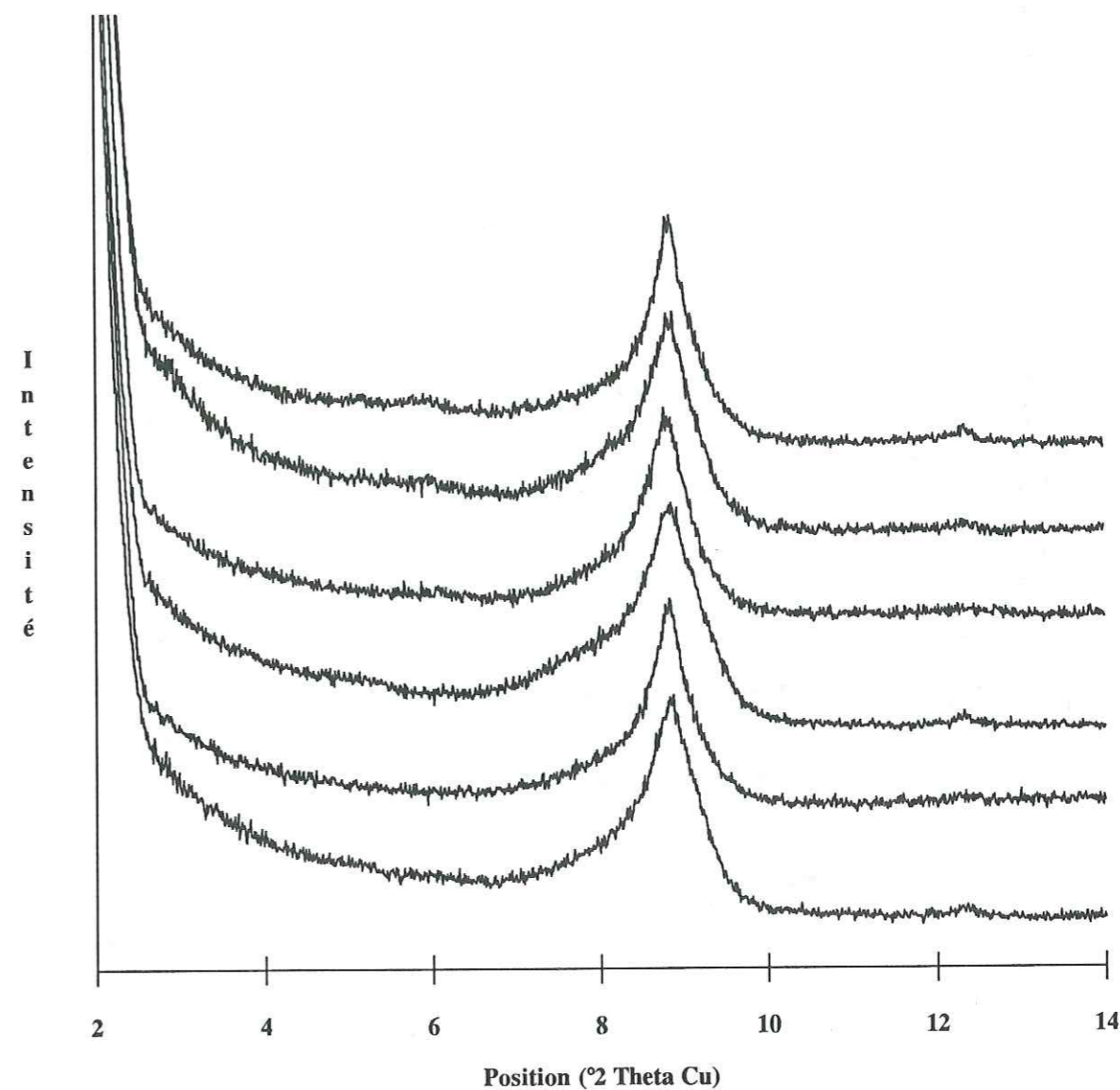


Annexe 4.1.2.6 : Sondage de Chevraumont : spectres expérimentaux (EG).  
De haut en bas on peut observer les spectres des échantillons prélevés à 1350, 1385, 1393, 1420, 1455 et 1475 mètres de profondeur.

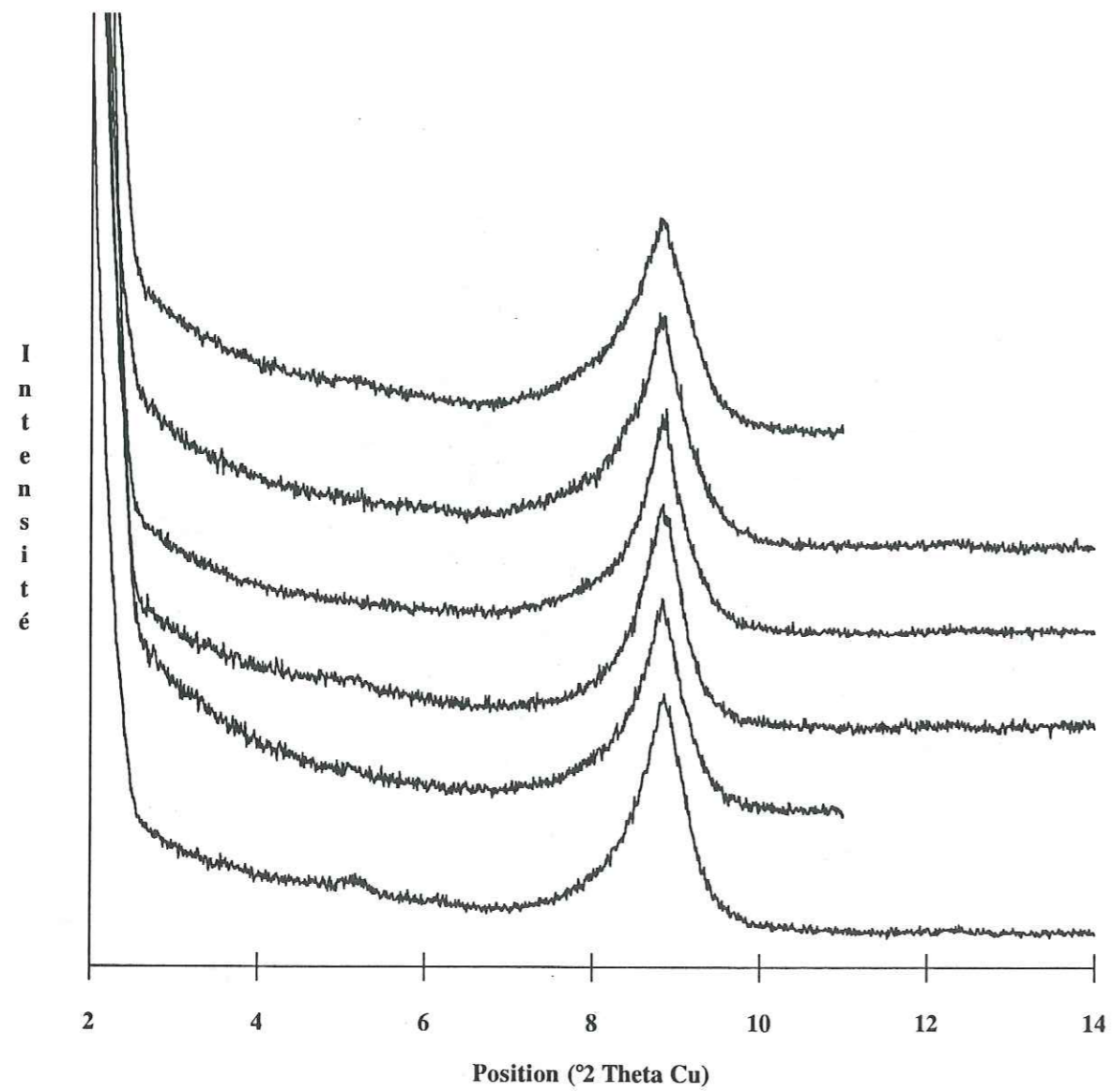




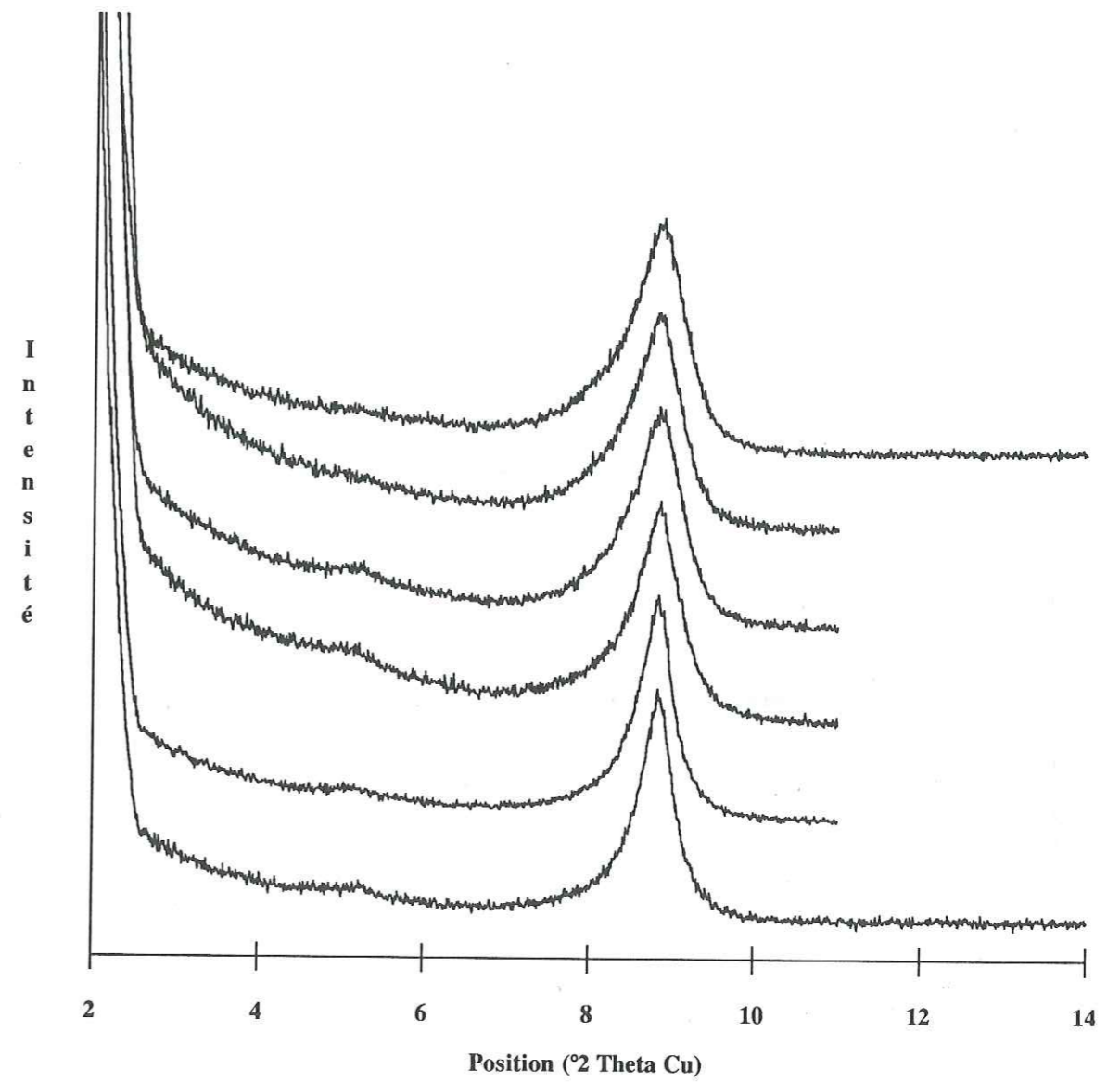
Annexe 4.1.2.7 : Sondage de Chebraumont : spectres expérimentaux (EG).  
De haut en bas on peut observer les spectres des échantillons prélevés à 1505, 1530, 1550, 1570, 1605 et 1615 mètres de profondeur.



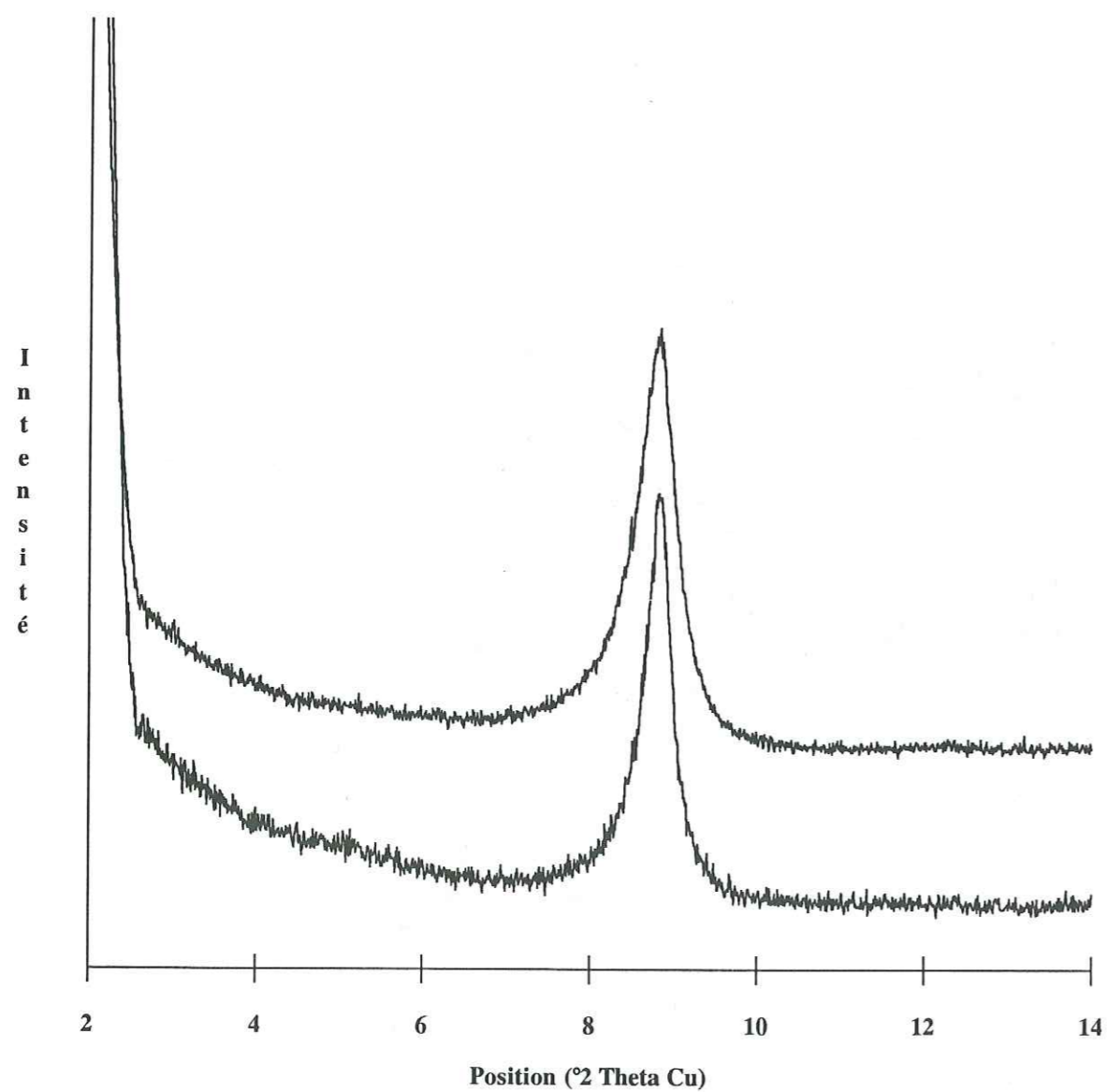
Annexe 4.1.2.8 : Sondage de Chebraumont : spectres expérimentaux (EG).  
De haut en bas on peut observer les spectres des échantillons prélevés à 1645, 1685, 1700, 1730, 1750 et 1775 mètres de profondeur.



Annexe 4.1.2.9 : Sondage de Chevraumont : spectres expérimentaux (EG).  
De haut en bas on peut observer les spectres des échantillons prélevés à 1795, 1815, 1850, 1880, 1900 et 1920 mètres de profondeur.



Annexe 4.1.2.10 : Sondage de Chevraumont : spectres expérimentaux (EG).  
De haut en bas on peut observer les spectres des échantillons prélevés à 1945, 1975, 2005, 2020, 2050 et 2075 mètres de profondeur.



Annexe 4.1.2.11 : Sondage de Chevraumont : spectres expérimentaux (EG).  
De haut en bas on peut observer les spectres des échantillons prélevés à 2100 et 2130 mètres de profondeur.

Annexe 4.2 : Sondage de Chevraumont : résultats des décompositions des spectres expérimentaux.

Les associations pic-phase sont les suivantes :

Pour les spectres AD :

- PIC A : chlorite et/ou corrensite.
- PIC B : interstratifié illite/smectite ordonné (3<sup>e</sup> pic).
- PIC C : illite (2<sup>e</sup> pic).
- PIC D : mica détritique (1<sup>er</sup> pic).

Pour les spectres EG :

- PIC A : interstratifié illite/smectite à empilement aléatoire (R0).
- PIC B : chlorite et/ou corrensite.
- PIC C : interstratifié illite/smectite ordonné (3<sup>e</sup> pic).
- PIC D : illite (2<sup>e</sup> pic).
- PIC E : mica détritique (1<sup>er</sup> pic).
- PIC F : interstratifié illite/smectite ordonné (3<sup>e</sup> pic).

PROF. (m)	PIC A				PIC B			
	POSITION (°2θ Cu)	INTEN.	LARGEUR (°2θ Cu)	POSITION (Å)	POSITION (°2θ Cu)	INTEN.	LARGEUR (°2θ Cu)	POSITION (Å)
60	6.079	83	0.798	14.527	7.614	309	2.123	11.602
160	6.160	129	0.552	14.336	7.919	203	1.841	11.155
200	6.088	74	0.636	14.506	7.410	91	2.277	11.921
250	6.019	55	0.760	14.672	7.194	91	2.754	12.278
300	6.070	100	0.540	14.549	7.299	100	2.267	12.102
350	6.134	55	0.341	14.397	7.193	119	2.273	12.280
400	6.051	97	0.847	14.594	7.149	101	2.484	12.355
465	6.061	329	1.005	14.570	7.953	181	1.816	11.108
506	5.990	675	1.008	14.743	8.787	92	1.817	10.055
600	6.007	613	0.964	14.701	8.714	220	1.440	10.139
644	5.854	206	1.143	15.085	8.424	141	1.516	10.488
710					8.541	262	1.298	10.344
750					8.699	223	1.056	10.157
800					8.544	243	1.235	10.341
850					8.405	251	1.377	10.511
900	6.013	269	1.042	14.687	8.288	150	1.783	10.660
955	6.012	240	0.921	14.689	8.476	212	1.460	10.424
1000	6.121	55	0.734	14.428	8.125	547	1.684	10.873
1025	6.162	75	1.172	14.332	8.071	369	1.729	10.946
1055	6.205	35	0.873	14.233	8.054	475	1.760	10.969
1080	6.081	48	0.684	14.522	8.133	372	1.696	10.862
1100	6.205	39	0.757	14.233	8.269	159	1.711	10.684
1125	6.034	136	0.914	14.636	8.191	431	1.547	10.786
1150	6.117	53	0.990	14.437	8.177	307	1.632	10.804
1175	6.129	41	0.463	14.409	8.173	243	1.699	10.809
1230	6.138	200	1.515	14.388	8.363	461	1.293	10.564
1250	6.250	39	0.965	14.130	8.196	221	1.672	10.779
1275					8.268	94	1.854	10.685
1305					8.390	267	1.286	10.530
1315	6.827	29	1.962	12.937	8.363	173	1.350	10.564
1350					7.992	107	2.188	11.054
1385					8.113	103	2.039	10.889
1393					8.302	112	1.586	10.642
1420	6.337	35	1.408	13.936	8.284	201	1.743	10.665
1455	6.332	27	0.951	13.947	8.346	234	1.490	10.586
1475	6.209	27	0.849	14.223	8.091	391	1.832	10.919
1505	6.173	29	0.826	14.306	8.193	208	1.688	10.783
1530	6.134	81	1.141	14.397	8.163	202	1.699	10.823
1550	6.127	20	1.026	14.414	8.316	131	1.510	10.624
1570	5.998	36	1.246	14.723	8.076	128	1.828	10.939
1605	6.189	64	1.408	14.269	8.044	166	1.741	10.982
1615					8.094	204	1.765	10.915
1645	6.226	102	0.788	14.185	8.230	570	1.440	10.735
1685	6.211	111	0.912	14.219	8.228	463	1.541	10.737
1700	6.396	65	1.815	13.808	8.372	402	1.307	10.553
1730	6.345	84	1.587	13.919	8.272	675	1.476	10.680

PROF. (m)	PIC A				PIC B			
	POSITION (°2θ Cu)	INTEN.	LARGEUR (°2θ Cu)	POSITION (Å)	POSITION (°2θ Cu)	INTEN.	LARGEUR (°2θ Cu)	POSITION (Å)
1750	7.068	65	2.358	12.497	8.371	406	1.191	10.554
1775					8.206	381	1.678	10.766
1795					8.483	752	1.072	10.415
1815	6.381	45	0.976	13.840	8.295	498	1.317	10.651
1850					8.302	331	1.426	10.642
1880					8.351	285	1.345	10.579
1900					8.387	126	1.496	10.534
1920	6.256	46	1.181	14.117	8.354	371	1.388	10.576
1945					8.350	378	1.444	10.581
1975					8.517	476	0.981	10.374
2005	6.162	52	1.169	14.332	8.342	300	1.457	10.591
2020					8.495	517	1.094	10.400
2050					8.307	189	1.448	10.635
2075					8.241	208	1.698	10.720
2100					8.356	358	1.432	10.573
2130					8.453	181	1.335	10.452

PROF.	PIC C				PIC D			
	POSITION (m)	INTEN. (°2θ Cu)	LARGEUR (°2θ Cu)	POSITION (Å)	POSITION (°2θ Cu)	INTEN.	LARGEUR (°2θ Cu)	POSITION (Å)
60	8.685	216	0.844	10.173	8.808	142	0.267	10.031
160	8.668	261	0.780	10.193	8.833	180	0.240	10.003
200	8.676	111	0.984	10.184	8.816	147	0.310	10.022
250	8.709	136	1.028	10.145	8.755	131	0.336	10.092
300	8.662	192	1.123	10.200	8.782	229	0.330	10.061
350	8.696	171	1.204	10.160	8.797	140	0.339	10.044
400	8.783	132	1.131	10.060	8.809	141	0.359	10.030
465	8.650	396	0.809	10.214	8.838	241	0.210	9.997
506	8.708	203	0.627	10.146	8.813	193	0.193	10.026
600	8.736	208	0.578	10.114	8.827	149	0.186	10.010
644	8.725	254	0.641	10.127	8.810	125	0.206	10.029
710	8.744	351	0.491	10.105	8.832	347	0.179	10.004
750	8.760	292	0.340	10.086	8.850	520	0.133	9.984
800	8.768	298	0.417	10.077	8.858	265	0.134	9.975
850	8.730	298	0.567	10.121	8.826	292	0.191	10.011
900	8.726	275	0.698	10.126	8.844	156	0.196	9.991
955	8.662	278	0.661	10.200	8.815	140	0.227	10.023
1000	8.356	438	0.944	10.573	8.840	79	0.162	9.995
1025	8.398	117	0.909	10.520	8.828	31	0.065	10.009
1055	8.514	52	0.434	10.377	8.825	105	0.236	10.012
1080	8.479	95	0.422	10.420	8.829	76	0.202	10.008
1100	8.431	307	0.792	10.479				
1125	8.442	91	0.395	10.466	8.801	107	0.301	10.039
1150	8.531	118	0.720	10.357	8.794	34	0.249	10.047
1175	8.507	149	0.705	10.386	8.832	29	0.156	10.004
1230	8.615	575	0.697	10.256	8.786	356	0.281	10.057
1250	8.513	367	0.807	10.378				
1275	8.620	188	0.733	10.250	8.800	214	0.262	10.041
1305	8.658	246	0.547	10.205	8.795	144	0.226	10.046
1315	8.681	133	0.570	10.178	8.796	104	0.207	10.045
1350	8.536	279	0.921	10.350	8.772	227	0.312	10.073
1385	8.572	186	0.843	10.307	8.787	200	0.279	10.055
1393	8.609	158	0.643	10.263	8.788	167	0.249	10.054
1420	8.578	141	0.639	10.300	8.792	146	0.256	10.050
1455	8.707	228	0.553	10.148	8.826	166	0.175	10.011
1475	8.706	269	0.560	10.149	8.807	230	0.225	10.033
1505	8.612	216	0.720	10.259	8.785	202	0.259	10.058
1530	8.650	286	0.739	10.214	8.797	231	0.252	10.044
1550	8.661	151	0.711	10.201	8.802	116	0.239	10.038
1570	8.604	155	0.994	10.269	8.780	154	0.306	10.063
1605	8.530	283	0.873	10.358	8.775	107	0.315	10.069
1615	8.505	337	0.937	10.388	8.776	180	0.324	10.068
1645	8.622	522	0.687	10.247	8.777	519	0.236	10.067
1685	8.555	590	0.814	10.328	8.752	349	0.327	10.095
1700	8.587	488	0.643	10.289	8.760	341	0.269	10.086
1730	8.468	686	0.789	10.433	8.729	400	0.373	10.122

PROF.	PIC C				PIC D			
	POSITION (m)	INTEN. (°2θ Cu)	LARGEUR (°2θ Cu)	POSITION (Å)	POSITION (°2θ Cu)	INTEN.	LARGEUR (°2θ Cu)	POSITION (Å)
1750	8.549	367	0.585	10.335	8.744	390	0.261	10.105
1775	8.505	853	0.852	10.388	8.748	388	0.329	10.100
1795	8.611	825	0.528	10.260	8.806	212	0.209	10.034
1815	8.544	875	0.676	10.341	8.757	403	0.228	10.090
1850	8.580	574	0.664	10.297	8.759	417	0.264	10.087
1880	8.629	700	0.596	10.239	8.762	243	0.207	10.084
1900	8.593	287	0.727	10.282	8.782	187	0.296	10.061
1920	8.637	833	0.716	10.230	8.773	396	0.297	10.071
1945	8.576	1171	0.690	10.302	8.712	412	0.341	10.142
1975	8.605	611	0.508	10.268	8.761	193	0.282	10.085
2005	8.619	895	0.774	10.251	8.766	330	0.338	10.079
2020	8.652	663	0.564	10.212	8.790	325	0.272	10.052
2050	8.663	679	0.640	10.199	8.790	527	0.280	10.052
2075	8.628	763	0.702	10.240	8.772	696	0.306	10.073
2100	8.647	1052	0.630	10.218	8.778	597	0.303	10.066
2130	8.685	603	0.485	10.173	8.793	472	0.192	10.049

PROF. (m)	PIC A				PIC B			
	POSITION (°2θ Cu)	INTEN.	LARGEUR (°2θ Cu)	POSITION (Å)	POSITION (°2θ Cu)	INTEN.	LARGEUR (°2θ Cu)	POSITION (Å)
60	5.223	59	0.834	16.906				
200					6.024	69	0.605	14.660
300					6.103	151	0.460	14.470
350					6.077	125	0.535	14.532
400	5.313	130	0.954	16.620	6.105	109	0.547	14.465
506								
600								
644								
710								
750								
800								
850								
955								
1000					6.038	38	0.738	14.626
1025								
1055					6.061	15	0.679	14.570
1080					6.069	37	0.499	14.551
1150					5.793	31	1.062	15.244
1175					6.051	30	1.082	14.594
1230								
1250								
1305								
1315								
1350								
1385								
1393								
1420					6.428	20	0.702	13.739
1455					5.802	34	1.589	15.220
1475								
1505					5.844	28	1.274	15.111
1530								
1550								
1570								
1605								
1615								
1645					5.879	98	1.732	15.021
1685								
1700								
1730								
1750								
1775								
1795								
1815								
1850								
1880								
1900								

PROF. (m)	PIC A				PIC B			
	POSITION (°2θ Cu)	INTEN.	LARGEUR (°2θ Cu)	POSITION (Å)	POSITION (°2θ Cu)	INTEN.	LARGEUR (°2θ Cu)	POSITION (Å)
1920								
1945								
1975								
2005								
2020								
2050								
2075								
2100								
2130								

PROF.	PIC C				PIC D			
	POSITION ( $^{\circ}2\theta$ Cu)	INTEN.	LARGEUR ( $^{\circ}2\theta$ Cu)	POSITION ( $\text{\AA}$ )	POSITION ( $^{\circ}2\theta$ Cu)	INTEN.	LARGEUR ( $^{\circ}2\theta$ Cu)	POSITION ( $\text{\AA}$ )
60	6.628	292	2.172	13.325	8.426	170	1.261	10.485
200	6.848	90	2.131	12.898	8.475	91	1.179	10.425
300	6.588	155	2.387	13.406	8.591	184	1.221	10.284
350	6.967	89	2.332	12.678	8.512	176	0.835	10.380
400	6.911	128	2.248	12.780	8.435	170	1.017	10.474
506	8.730	412	0.888	10.121	8.803	227	0.464	10.037
600	8.712	385	1.071	10.142	8.821	288	0.491	10.017
644	8.520	197	1.328	10.370	8.768	367	0.758	10.077
710	8.681	113	1.339	10.178	8.804	184	0.473	10.036
750	8.648	73	1.264	10.217	8.785	143	0.538	10.058
800	8.583	52	1.625	10.294	8.795	133	0.707	10.046
850	8.589	88	1.874	10.287	8.819	178	0.685	10.019
955	8.501	84	1.387	10.393	8.784	225	0.852	10.059
1000	7.526	391	1.772	11.737	8.665	310	0.840	10.197
1025	7.509	136	2.009	11.764	8.866	218	1.033	9.966
1055	7.463	194	1.772	11.836	8.660	227	0.851	10.203
1080	7.864	174	2.417	11.233	8.454	171	0.454	10.451
1150	7.827	119	2.123	11.286	8.446	123	0.561	10.461
1175	7.567	99	1.464	11.674	8.496	175	0.793	10.399
1230	8.526	681	1.482	10.363	8.875	1604	0.642	9.956
1250	8.031	154	1.832	11.000	8.508	130	0.615	10.384
1305	8.050	288	2.123	10.974	8.809	782	0.942	10.030
1315	8.038	184	2.175	10.991	8.807	509	0.916	10.033
1350	7.984	200	2.251	11.065	8.772	517	0.941	10.073
1385	8.294	127	1.967	10.652	8.821	358	0.815	10.017
1393	8.253	165	1.991	10.705	8.809	557	0.724	10.030
1420	8.185	237	2.001	10.794	8.865	573	0.836	9.967
1455	8.232	168	1.804	10.732	8.864	451	0.795	9.968
1475	7.363	229	1.909	11.997	8.825	500	1.013	10.012
1505	8.074	153	2.171	10.942	8.818	440	0.894	10.020
1530	8.467	393	1.768	10.435	8.858	1099	0.795	9.975
1550	8.383	189	1.632	10.539	8.859	466	0.722	9.974
1570	8.191	172	1.829	10.786	8.841	473	0.861	9.994
1605	8.341	249	1.686	10.592	8.906	554	0.770	9.921
1615	8.043	217	1.960	10.984	8.886	467	0.908	9.944
1645	8.172	204	1.878	10.811	8.876	489	0.772	9.955
1685	8.392	226	1.498	10.528	8.883	386	0.709	9.947
1700	8.487	256	1.513	10.410	8.821	457	0.651	10.017
1730	8.125	366	1.703	10.873	8.909	746	0.856	9.918
1750	8.291	207	1.924	10.656	8.829	440	0.752	10.008
1775	8.264	261	1.504	10.691	8.892	599	0.761	9.937
1795	8.397	487	1.497	10.521	8.872	918	0.702	9.959
1815	8.307	229	1.640	10.635	8.836	508	0.821	10.000
1850	8.255	235	1.807	10.702	8.839	637	0.752	9.996
1880	8.379	132	1.618	10.544	8.775	379	0.810	10.069
1900	8.276	194	1.579	10.675	8.820	420	0.757	10.018

PROF.	PIC C				PIC D			
	POSITION ( $^{\circ}2\theta$ Cu)	INTEN.	LARGEUR ( $^{\circ}2\theta$ Cu)	POSITION ( $\text{\AA}$ )	POSITION ( $^{\circ}2\theta$ Cu)	INTEN.	LARGEUR ( $^{\circ}2\theta$ Cu)	POSITION ( $\text{\AA}$ )
1920	8.550	350	1.316	10.334	8.867	654	0.593	9.965
1945	8.140	262	1.050	10.853	8.843	766	0.780	9.992
1975	8.208	270	1.042	10.763	8.822	734	0.695	10.016
2005	8.341	283	1.346	10.592	8.804	692	0.836	10.036
2020	8.387	273	1.503	10.534	8.839	708	0.677	9.996
2050	8.559	326	1.375	10.323	8.786	931	0.583	10.057
2075	8.432	140	1.659	10.478	8.791	449	0.691	10.051
2100	8.373	191	1.736	10.552	8.752	644	0.747	10.095
2130	8.569	105	1.384	10.311	8.782	322	0.533	10.061

PROF. (m)	PIC E				PIC F			
	POSITION (°2θ Cu)	INTEN.	LARGEUR (°2θ Cu)	POSITION (Å)	POSITION (°2θ Cu)	INTEN.	LARGEUR (°2θ Cu)	POSITION (Å)
60	8.773	191	0.376	10.071	9.065	196	0.965	9.748
200	8.802	191	0.359	10.038	8.982	102	0.933	9.837
300	8.817	459	0.367	10.021	8.984	224	0.959	9.835
350	8.847	312	0.376	9.987	9.125	262	0.914	9.684
400	8.835	339	0.467	10.001	9.190	286	1.020	9.615
506	8.826	363	0.179	10.011				
600	8.830	148	0.181	10.006				
644	8.828	274	0.246	10.009				
710	8.829	163	0.169	10.008				
750	8.813	254	0.173	10.026				
800	8.840	124	0.207	9.995				
850	8.852	152	0.200	9.982				
955	8.858	115	0.259	9.975				
1000	8.820	92	0.245	10.018	9.269	483	0.779	9.534
1025					9.379	114	0.623	9.422
1055	8.825	99	0.172	10.012	9.283	255	0.868	9.519
1080	8.835	127	0.274	10.001	9.196	237	0.771	9.609
1150	8.836	86	0.224	10.000	9.100	204	0.829	9.710
1175					9.075	168	0.851	9.737
1230	8.847	578	0.206	9.987				
1250	8.868	62	0.289	9.964	9.107	221	0.745	9.703
1305	8.828	553	0.273	10.009				
1315	8.828	373	0.248	10.009				
1350	8.805	430	0.318	10.035				
1385	8.820	342	0.242	10.018				
1393	8.837	422	0.218	9.999				
1420	8.841	353	0.241	9.994				
1455	8.831	366	0.222	10.005				
1475	8.840	580	0.298	9.995	9.173	160	1.072	9.633
1505	8.813	368	0.267	10.026				
1530	8.835	942	0.237	10.001				
1550	8.846	280	0.210	9.988				
1570	8.831	330	0.249	10.005				
1605	8.848	188	0.248	9.986				
1615	8.833	188	0.242	10.003				
1645	8.844	322	0.220	9.991				
1685	8.846	150	0.244	9.988				
1700	8.811	204	0.244	10.028				
1730	8.826	230	0.251	10.011				
1750	8.825	315	0.231	10.012				
1775	8.832	192	0.243	10.004				
1795	8.843	201	0.161	9.992				
1815	8.840	274	0.233	9.995				
1850	8.845	383	0.244	9.990				
1880	8.860	413	0.365	9.973				
1900	8.849	284	0.270	9.985				

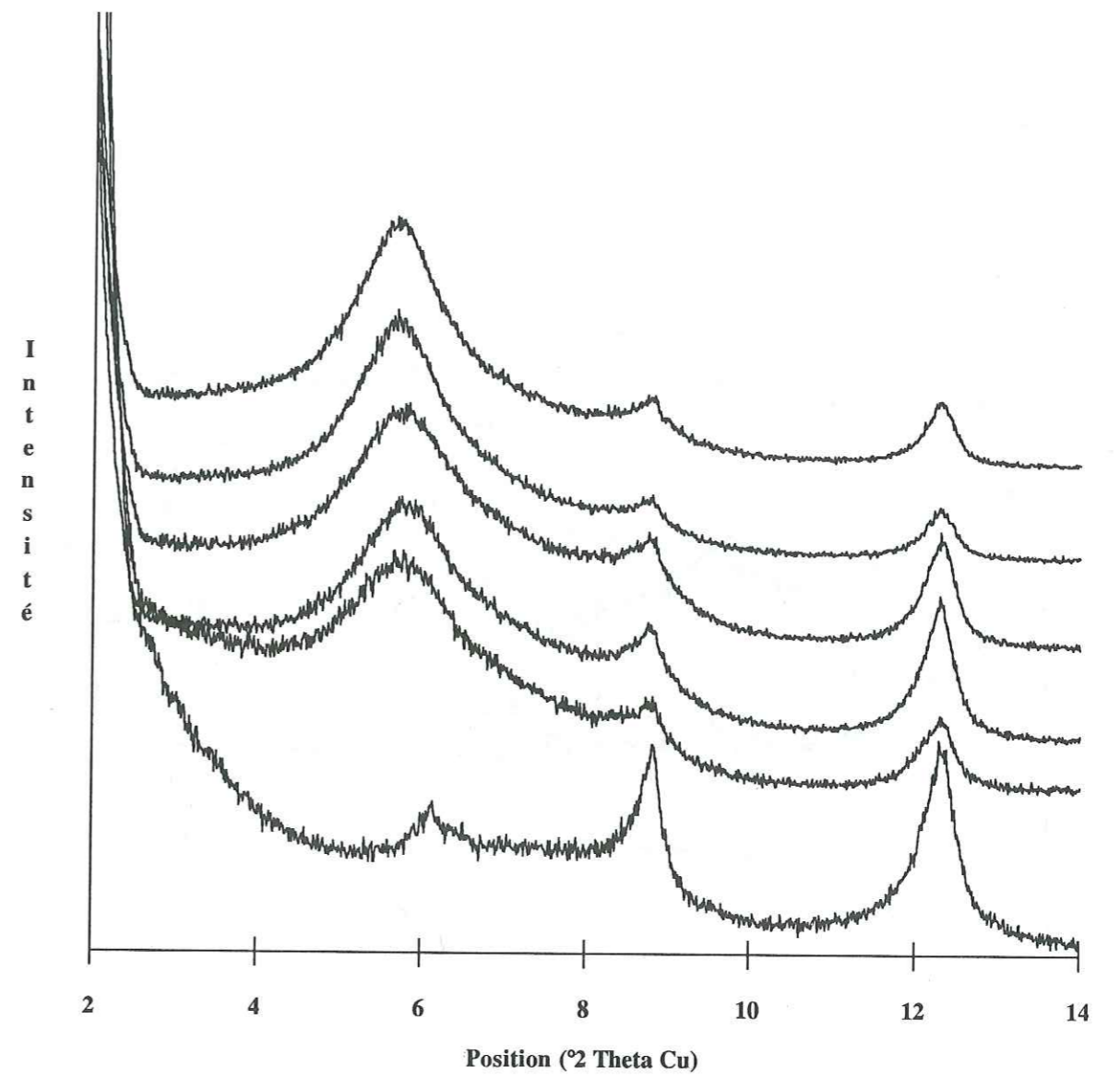
PROF. (m)	PIC E				PIC F			
	POSITION (°2θ Cu)	INTEN.	LARGEUR (°2θ Cu)	POSITION (Å)	POSITION (°2θ Cu)	INTEN.	LARGEUR (°2θ Cu)	POSITION (Å)
1920	8.860	179	0.195	9.973				
1945	8.880	218	0.327	9.950				
1975	8.860	176	0.243	9.973				
2005	8.878	477	0.385	9.952				
2020	8.850	264	0.244	9.984				
2050	8.845	611	0.237	9.990				
2075	8.841	414	0.281	9.994				
2100	8.837	561	0.312	9.999				
2130	8.841	339	0.213	9.994				



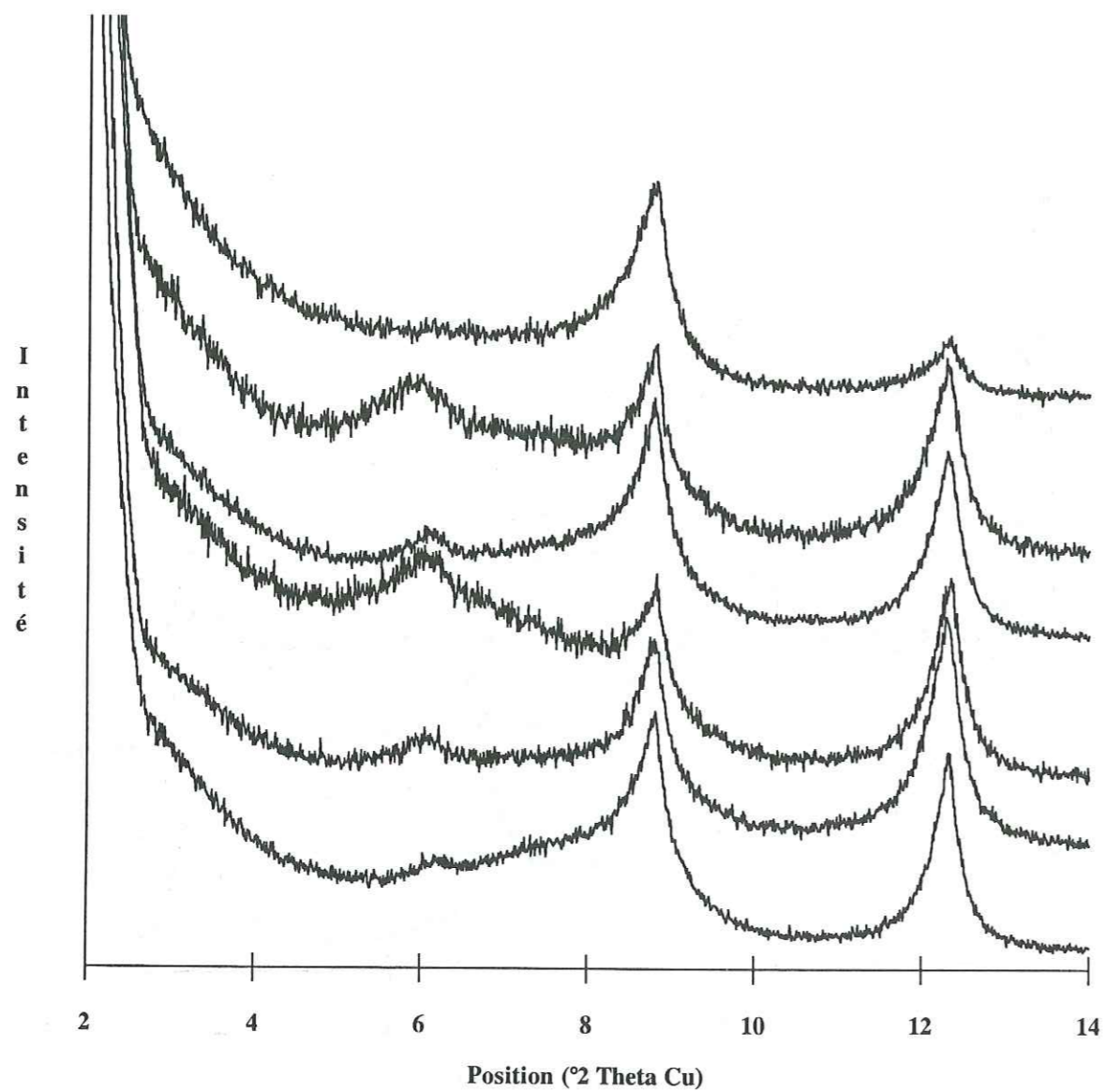
ANNEXE 5

SONDAGE DE DONNEMARIE  
SPECTRES EXPERIMENTAUX ET DECOMPOSITIONS

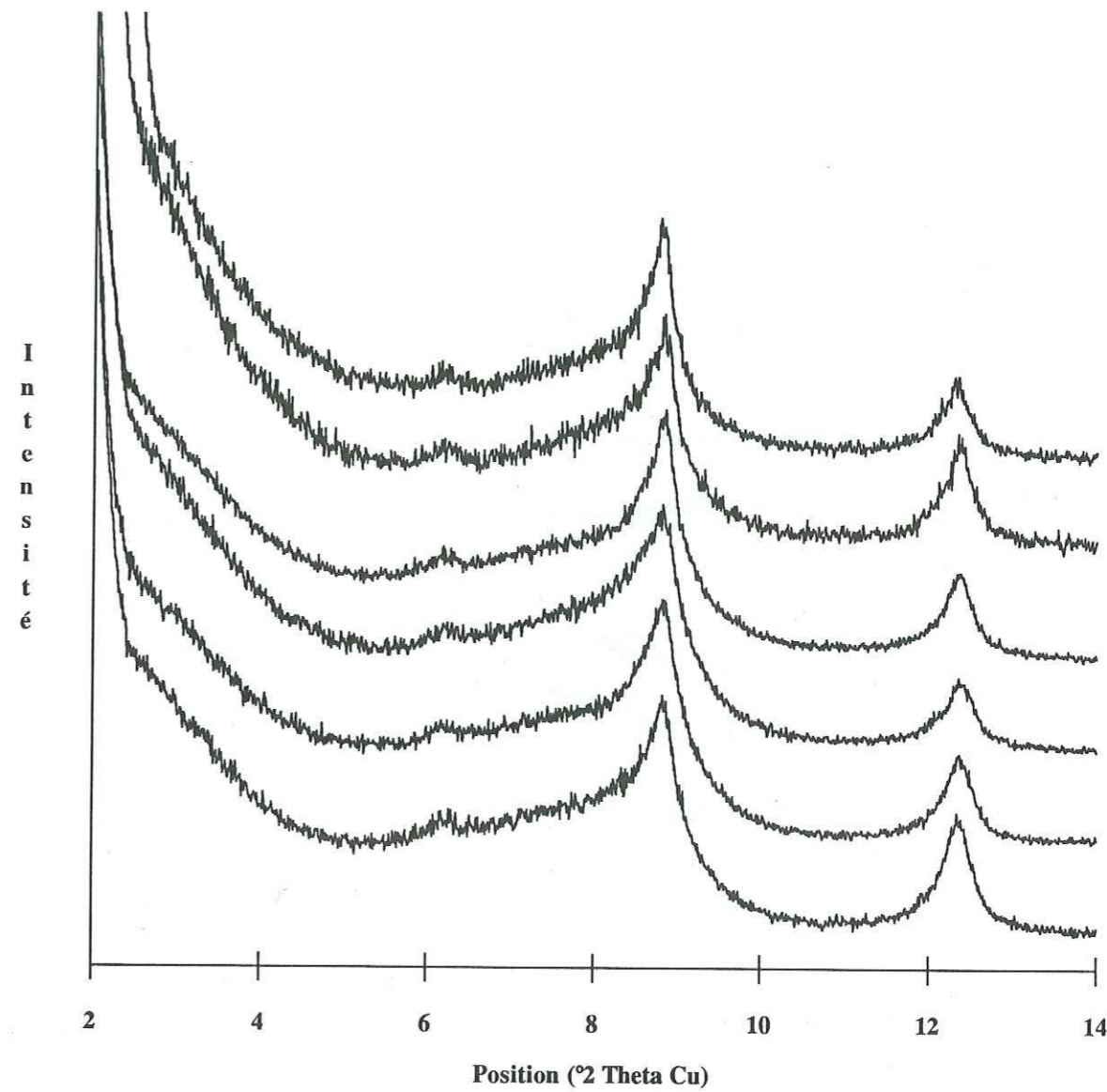




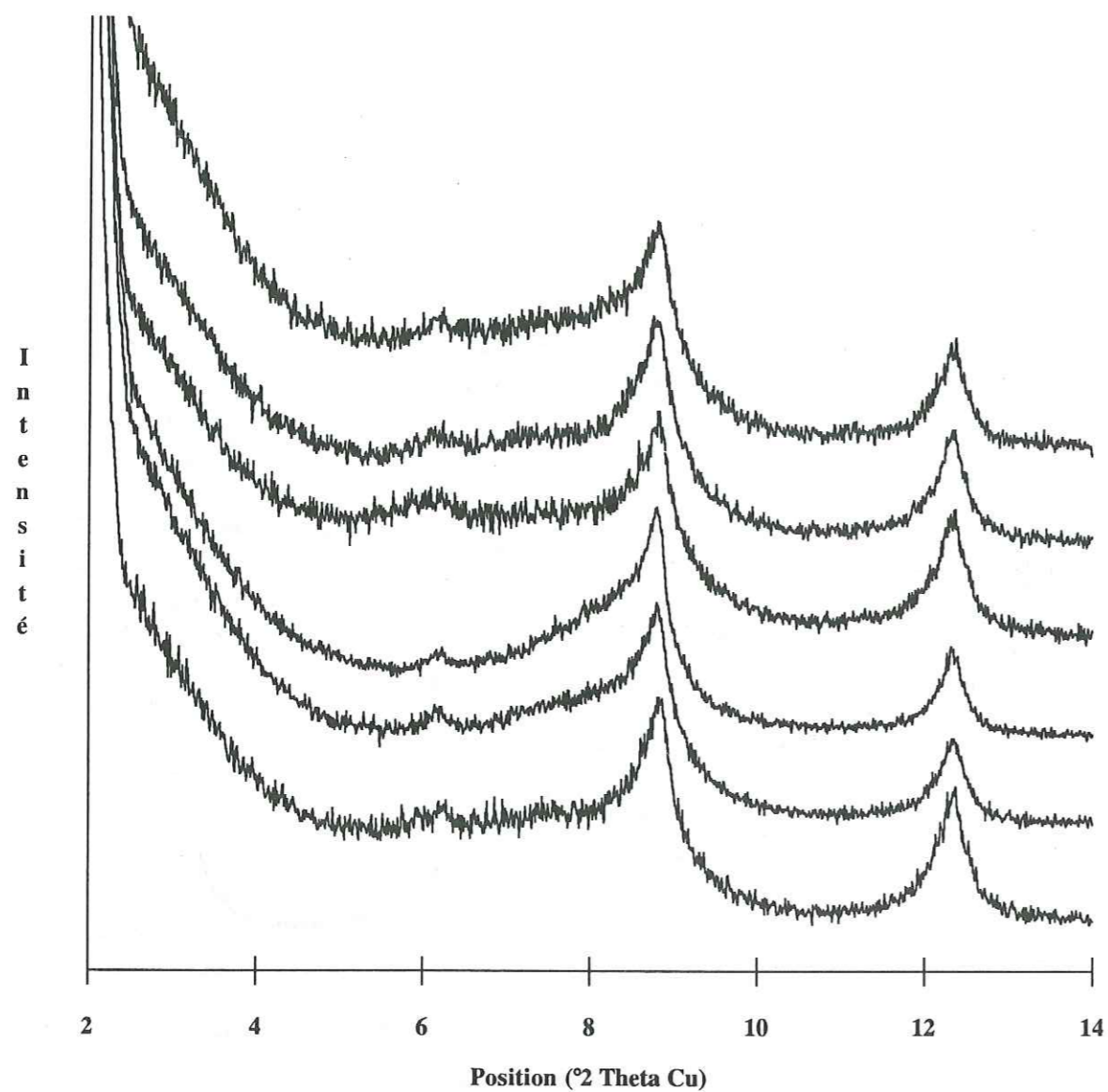
Annexe 5.1.1.1 : Sondage de Donnemarie : spectres expérimentaux (AD).  
De haut en bas on peut observer les spectres des échantillons prélevés à 800, 820, 850, 870, 950 et 1025 mètres de profondeur.



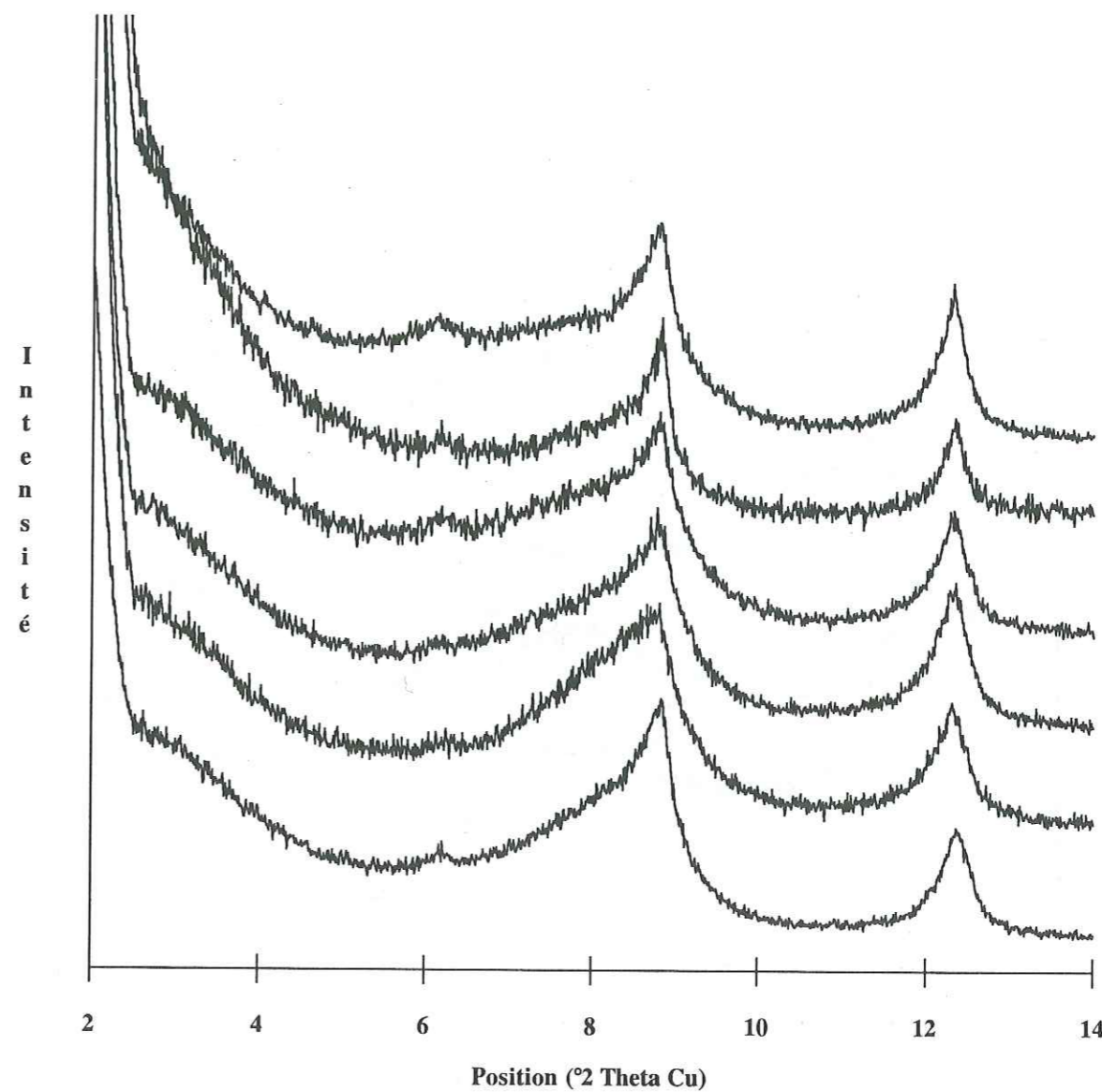
Annexe 5.1.1.2 : Sondage de Donnemarie : spectres expérimentaux (AD).  
De haut en bas on peut observer les spectres des échantillons prélevés à 1075, 1100, 1204, 1224, 1247 et 1274 mètres de profondeur.



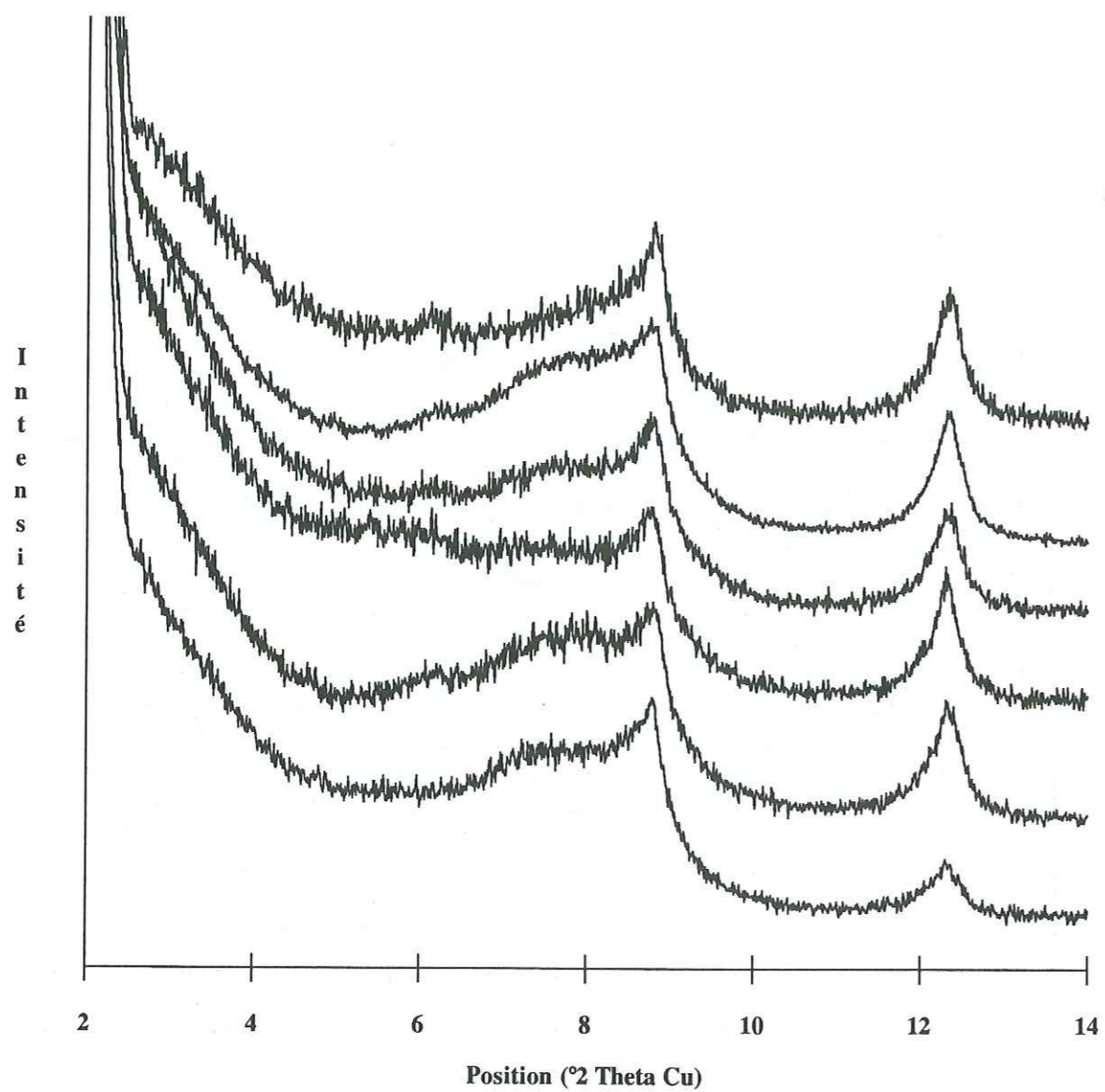
Annexe 5.1.1.3 : Sondage de Donnemarie : spectres expérimentaux (AD).  
De haut en bas on peut observer les spectres des échantillons prélevés à 1300, 1324, 1350, 1374, 1400 et 1450 mètres de profondeur.



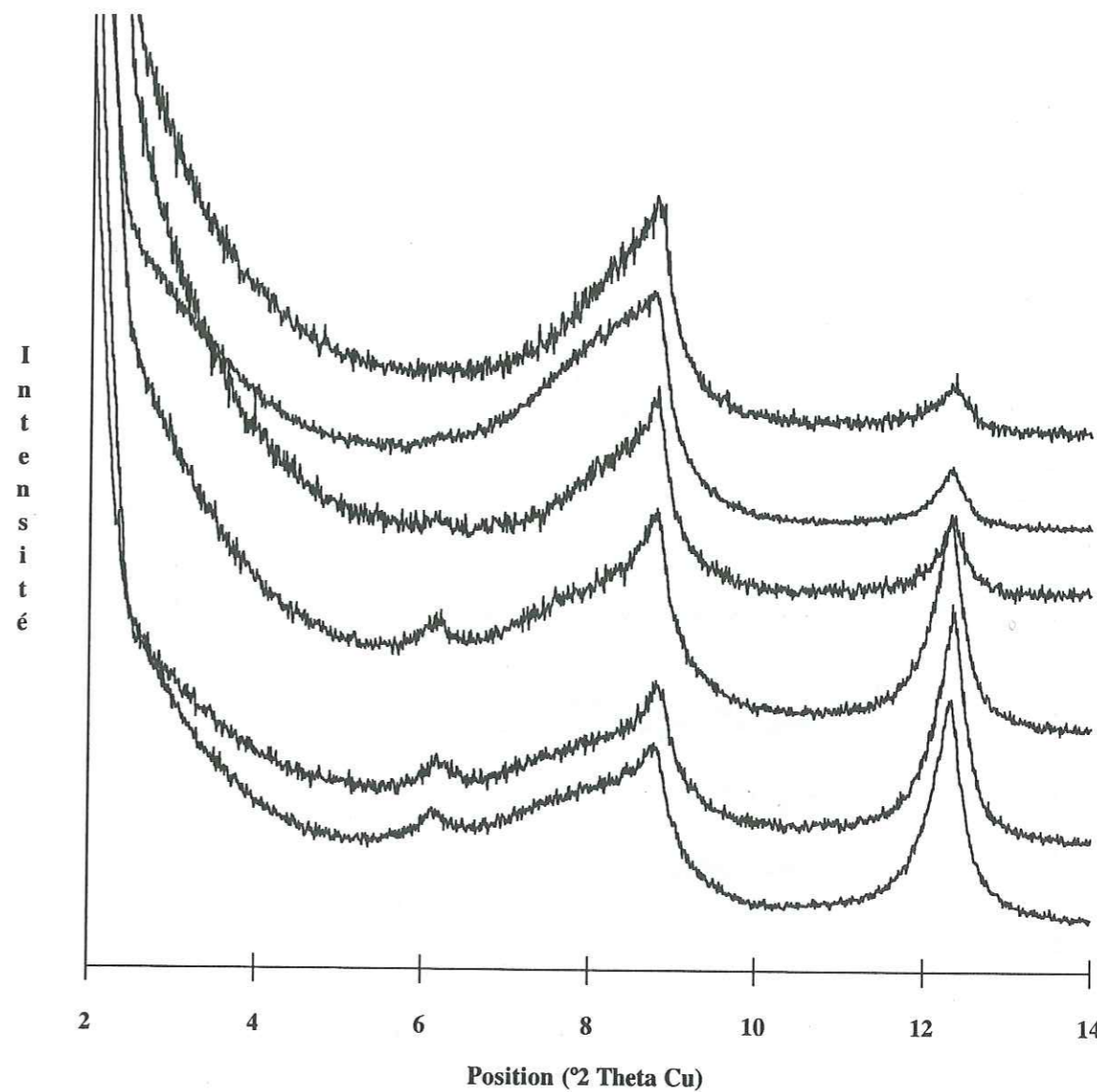
Annexe 5.1.1.4 : Sondage de Donnemarie : spectres expérimentaux (AD).  
De haut en bas on peut observer les spectres des échantillons prélevés à 1474, 1500, 1524, 1550, 1574 et 1604 mètres de profondeur.



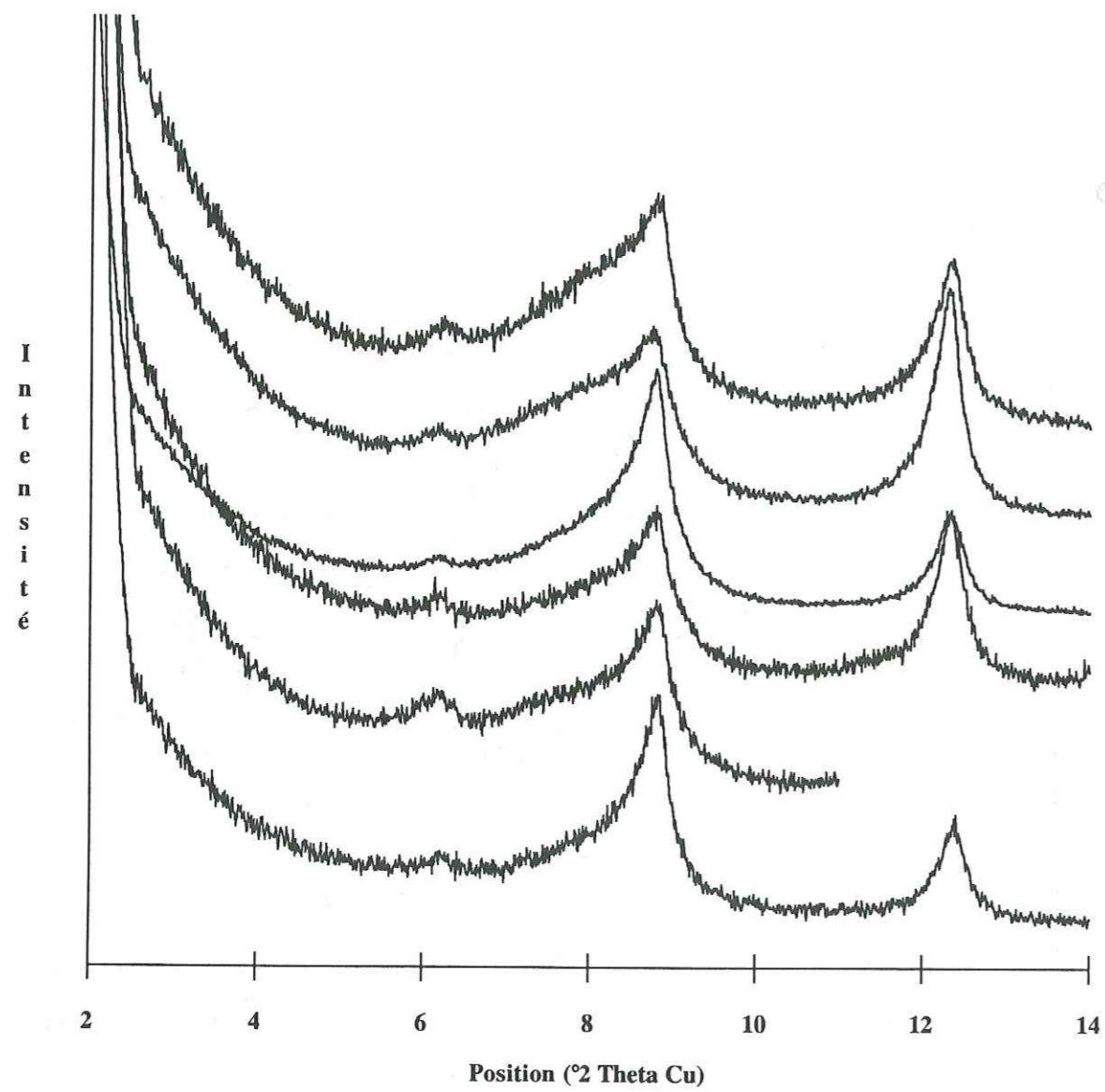
Annexe 5.1.1.5 : Sondage de Donnemarie : spectres expérimentaux (AD).  
De haut en bas on peut observer les spectres des échantillons prélevés à 1624, 1730, 1750, 1774, 1802 et 1824 mètres de profondeur.



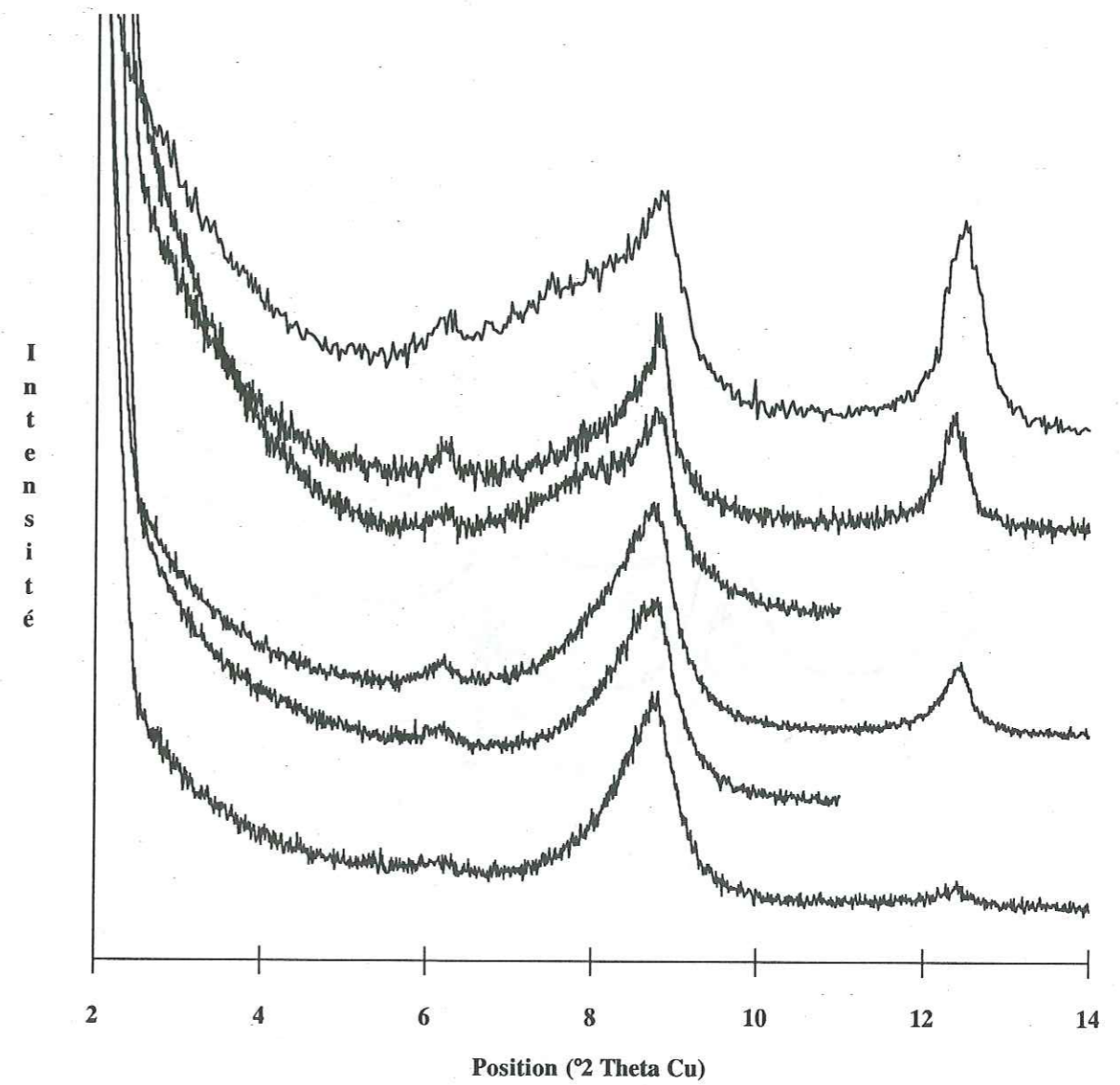
Annexe 5.1.1.6 : Sondage de Donnemarie : spectres expérimentaux (AD).  
De haut en bas on peut observer les spectres des échantillons prélevés à 1856, 1882, 1905, 1925, 2000 et 2050 mètres de profondeur.



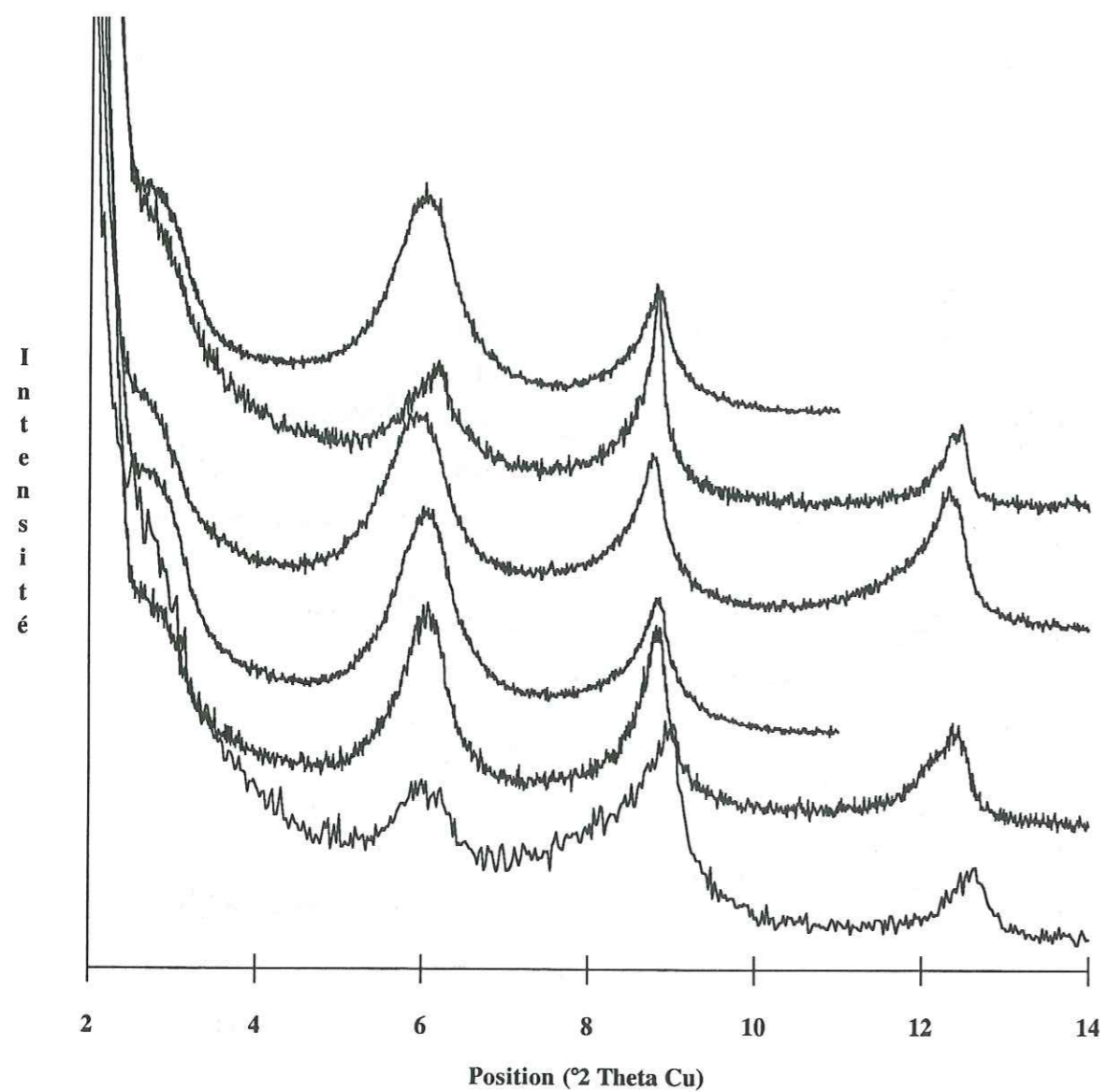
Annexe 5.1.1.7 : Sondage de Donnemarie : spectres expérimentaux (AD).  
De haut en bas on peut observer les spectres des échantillons prélevés à 2086, 2100, 2127, 2150, 2180 et 2207 mètres de profondeur.



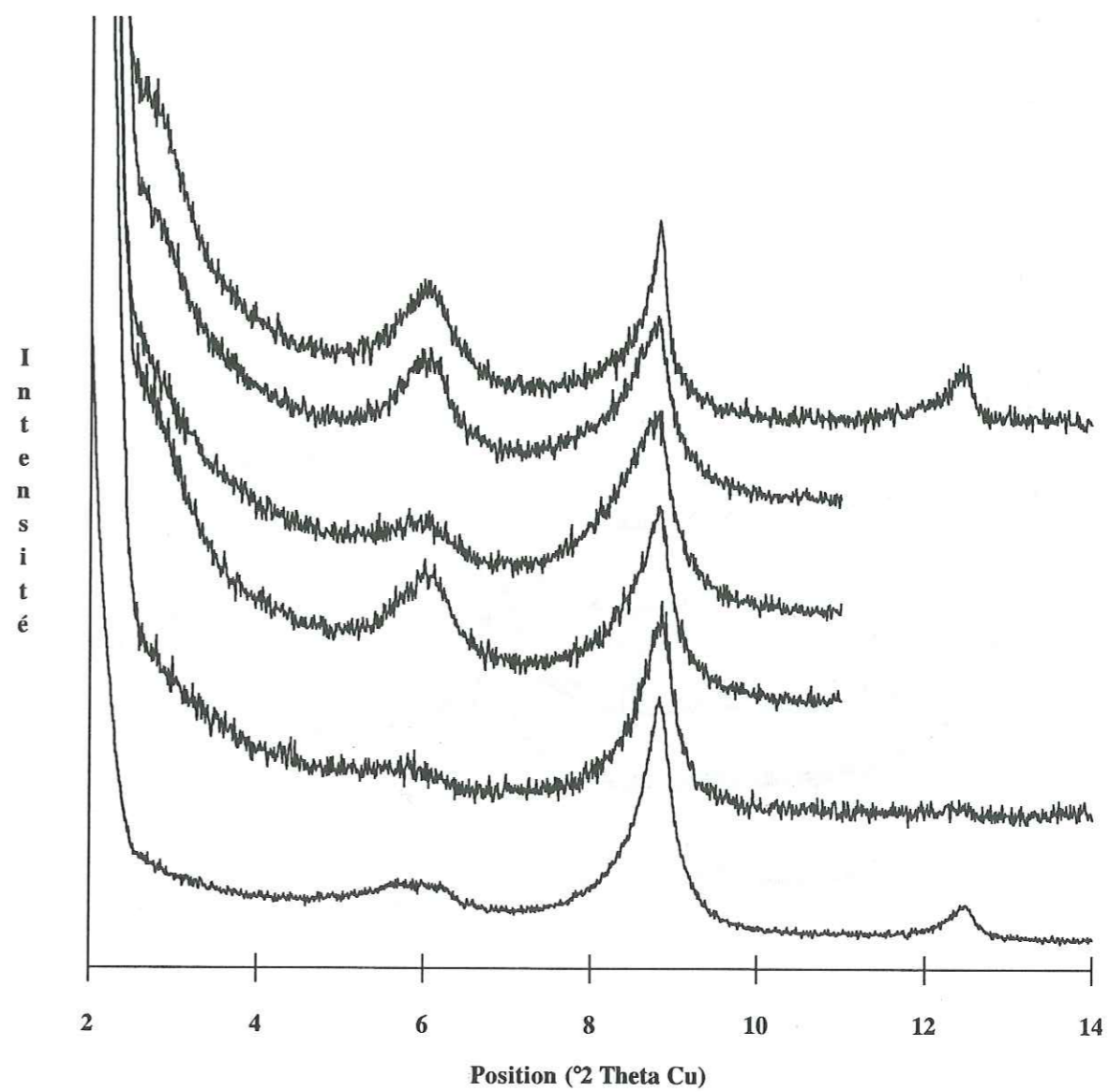
Annexe 5.1.1.8 : Sondage de Donnemarie : spectres expérimentaux (AD).  
De haut en bas on peut observer les spectres des échantillons prélevés à 2224, 2260, 2300, 2322, 2350 et 2374 mètres de profondeur.



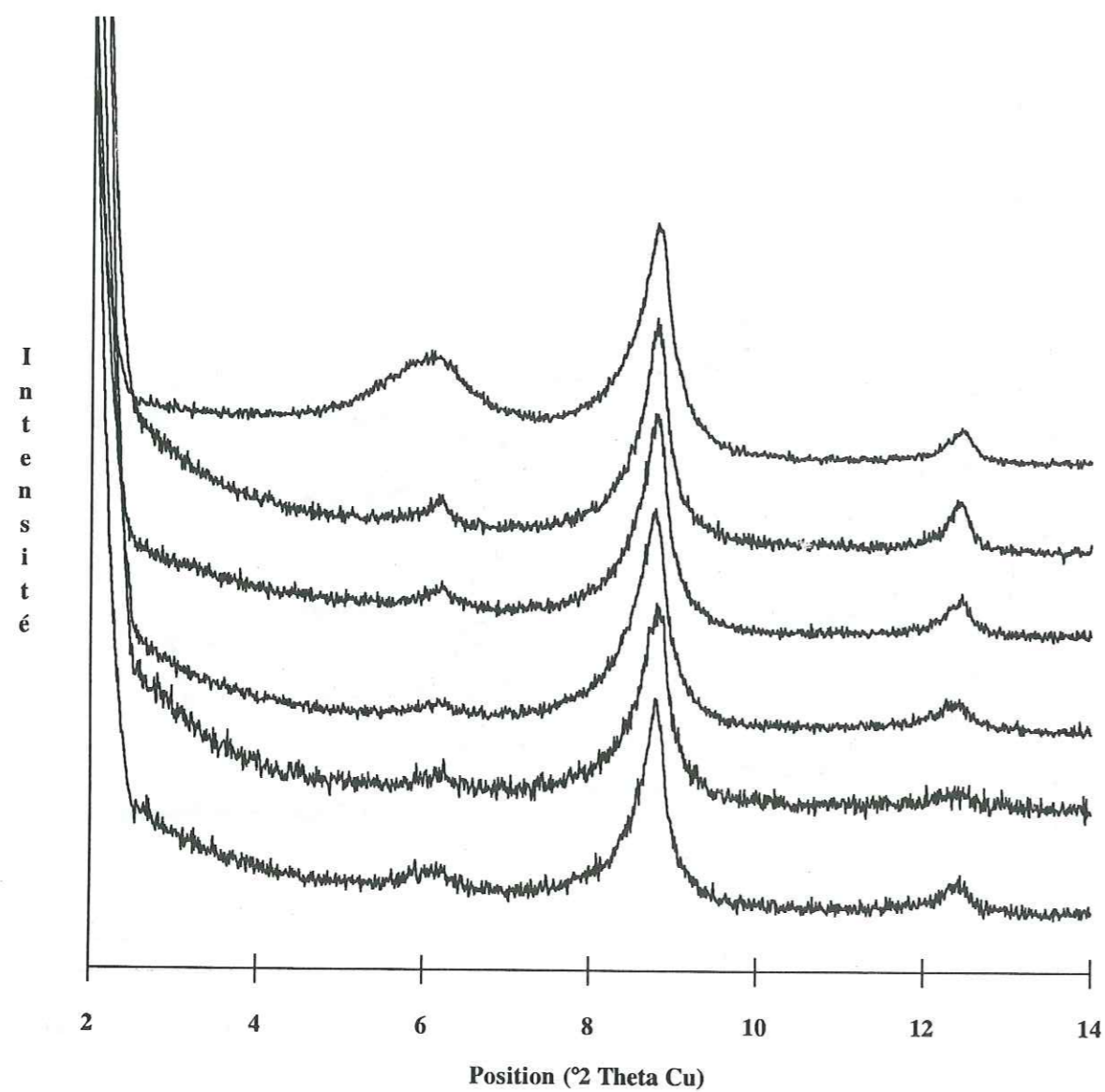
Annexe 5.1.1.9 : Sondage de Donnemarie : spectres expérimentaux (AD).  
De haut en bas on peut observer les spectres des échantillons prélevés à 2400, 2426, 2450, 2482, 2502 et 2524 mètres de profondeur.



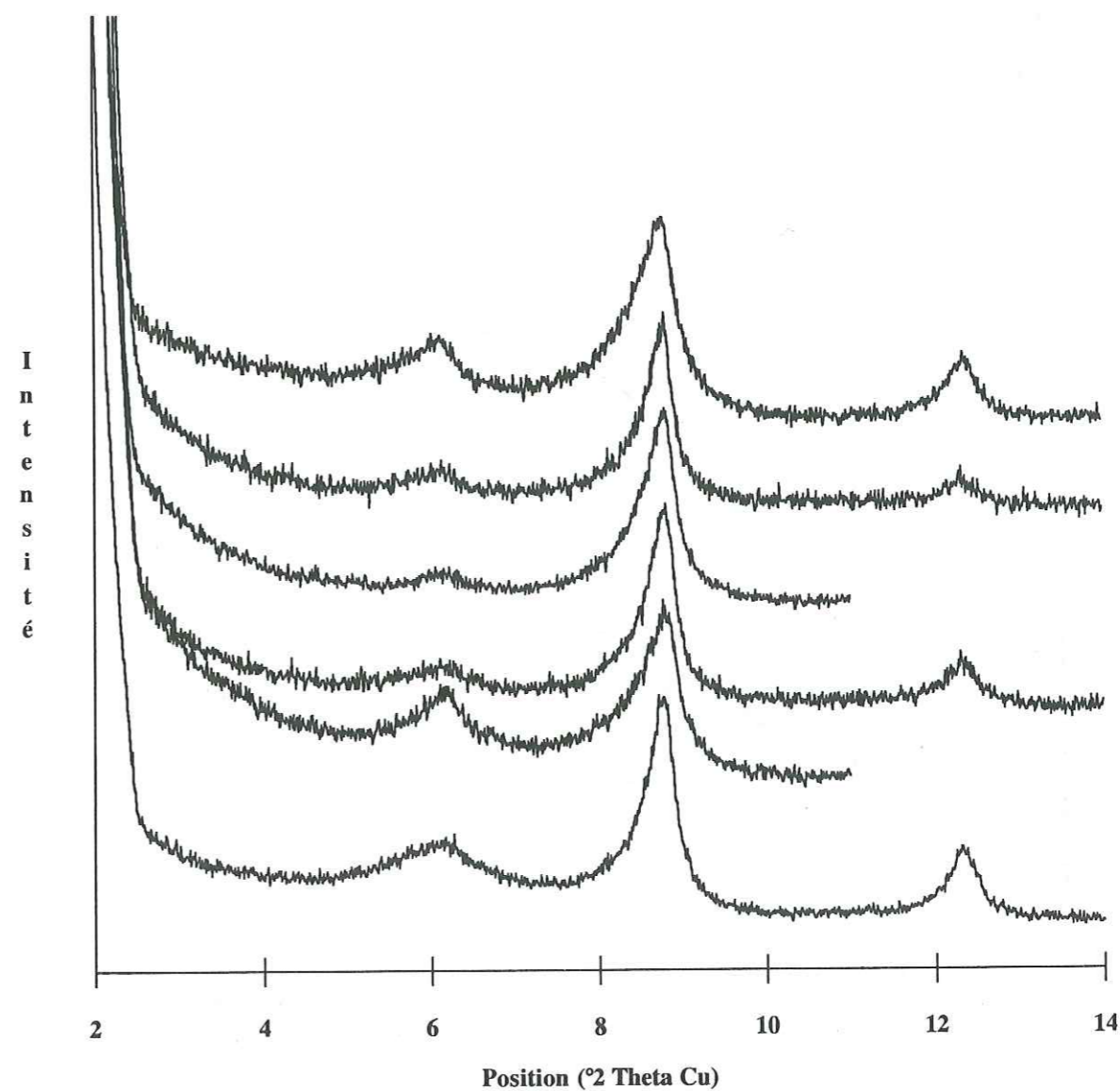
Annexe 5.1.1.10 : Sondage de Donnemarie : spectres expérimentaux (AD).  
De haut en bas on peut observer les spectres des échantillons prélevés à 2552, 2576, 2608, 2644, 2674 et 2701 mètres de profondeur.



Annexe 5.1.1.11 : Sondage de Donnemarie : spectres expérimentaux (AD).  
De haut en bas on peut observer les spectres des échantillons prélevés à 2726, 2748, 2800, 2900, 2924 et 3026 mètres de profondeur.

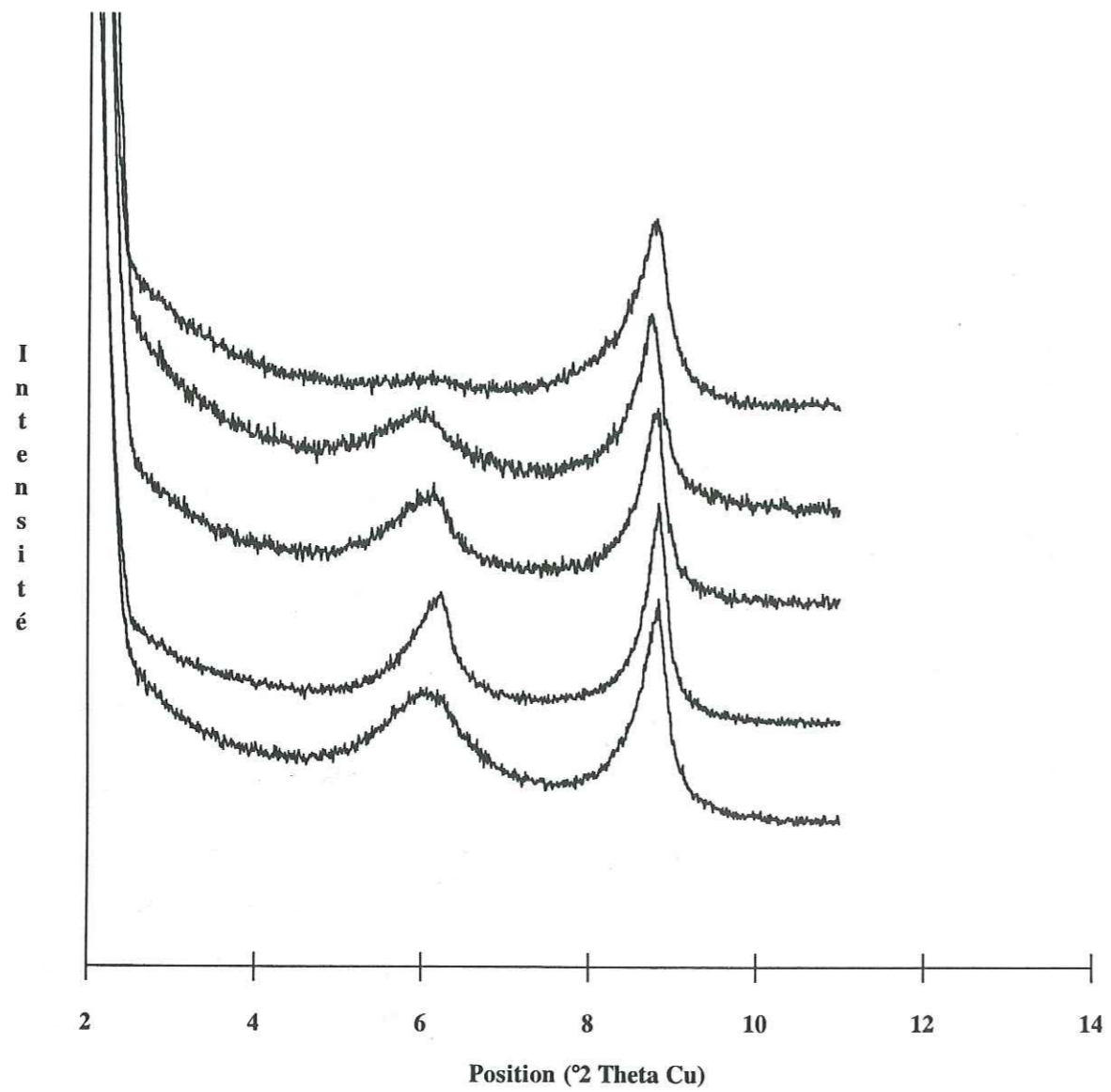


Annexe 5.1.1.12 : Sondage de Donnemarie : spectres expérimentaux (AD).  
De haut en bas on peut observer les spectres des échantillons prélevés à 3058, 3078, 3100, 3124, 3154 et 3248 mètres de profondeur.

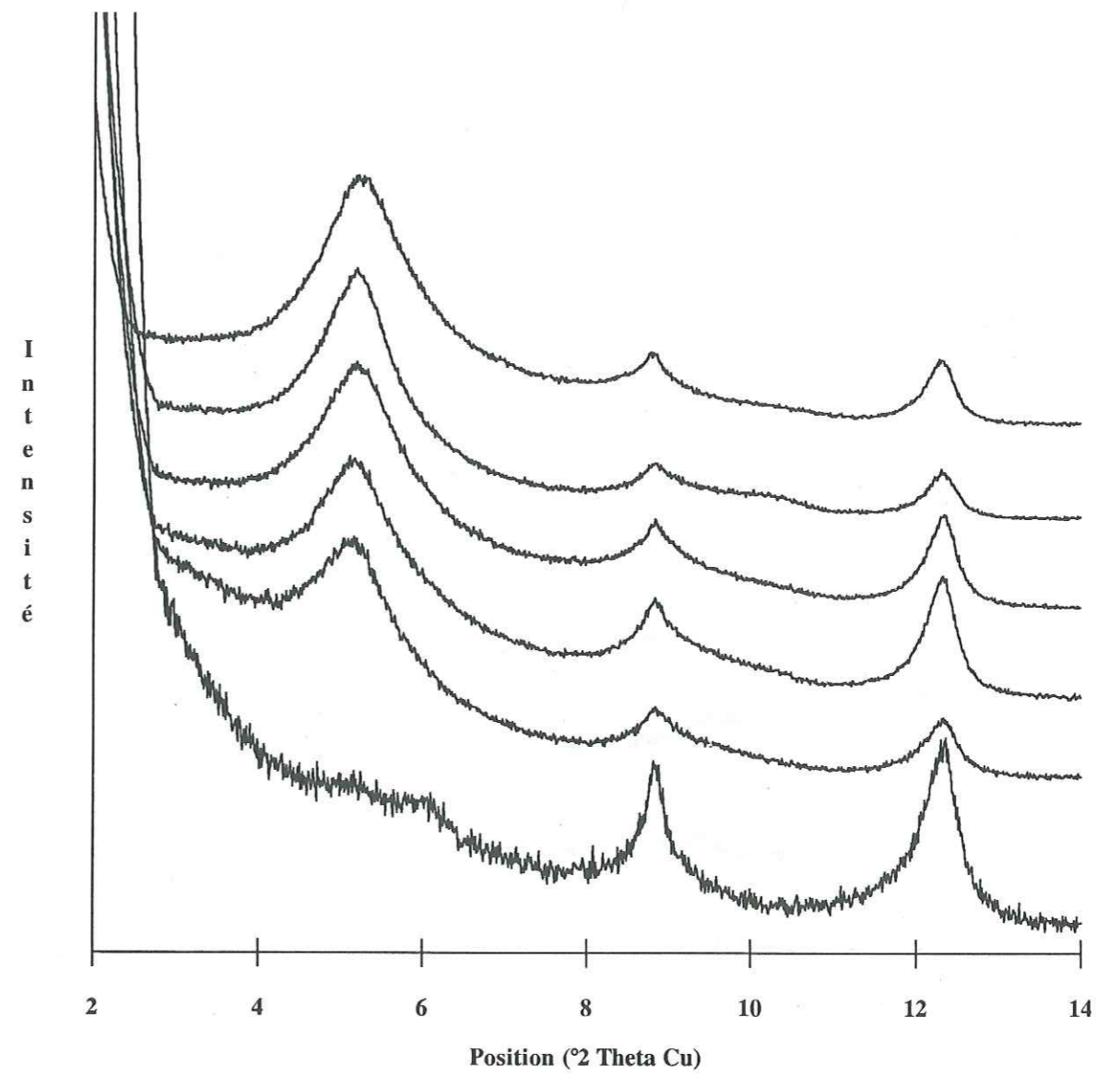


Annexe 5.1.1.13 : Sondage de Donnemarie : spectres expérimentaux (AD).  
De haut en bas on peut observer les spectres des échantillons prélevés à 3298, 3324, 3350, 3374, 3398 et 3424 mètres de profondeur.

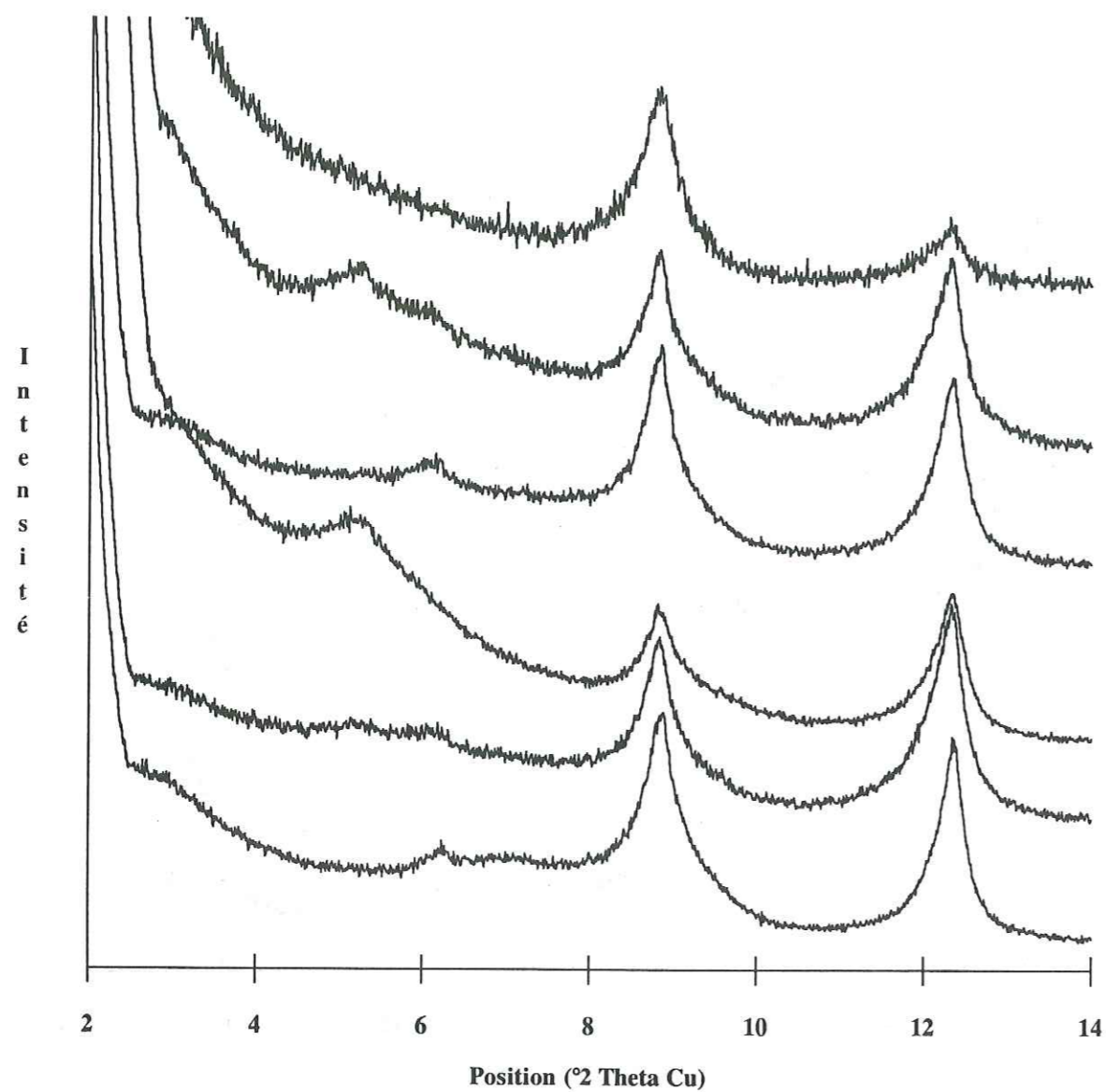




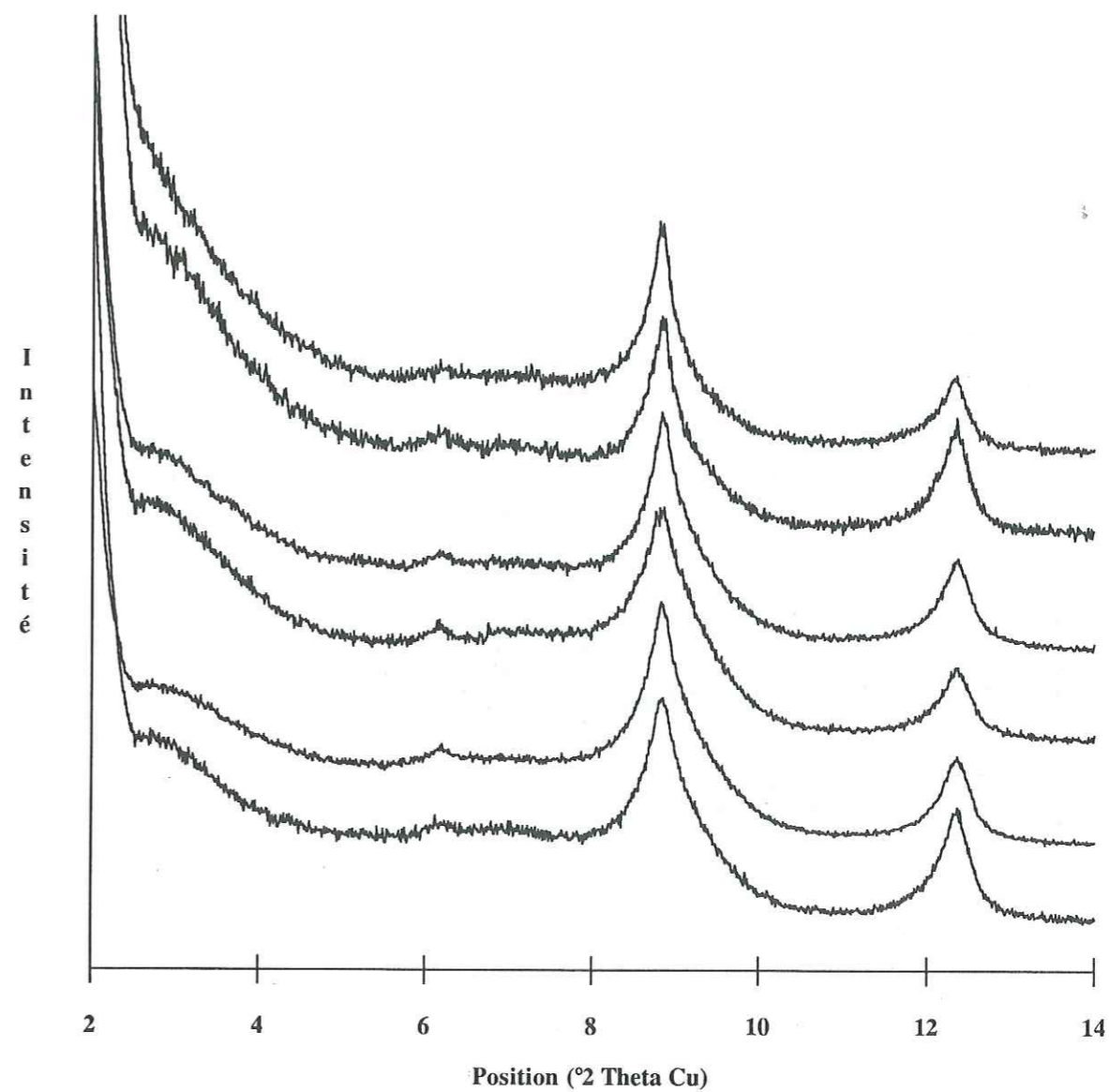
Annexe 5.1.1.14 : Sondage de Donnemarie : spectres expérimentaux (AD).  
De haut en bas on peut observer les spectres des échantillons prélevés à 3454, 3500, 3526, 3548 et 3572 mètres de profondeur.



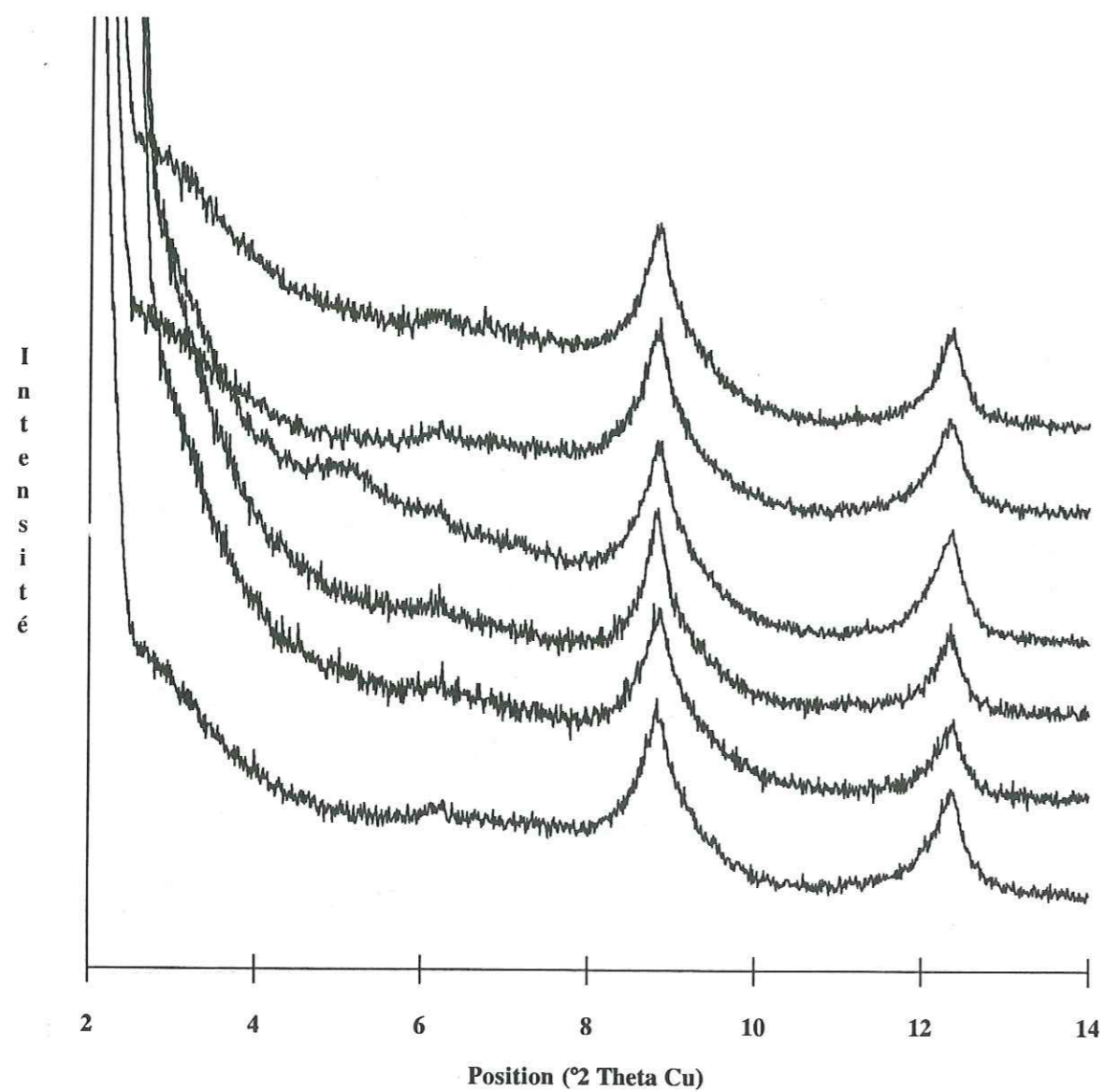
Annexe 5.1.2.1 : Sondage de Donnemarie : spectres expérimentaux (EG).  
De haut en bas on peut observer les spectres des échantillons prélevés à 800, 820, 850, 870, 950 et 1025 mètres de profondeur.



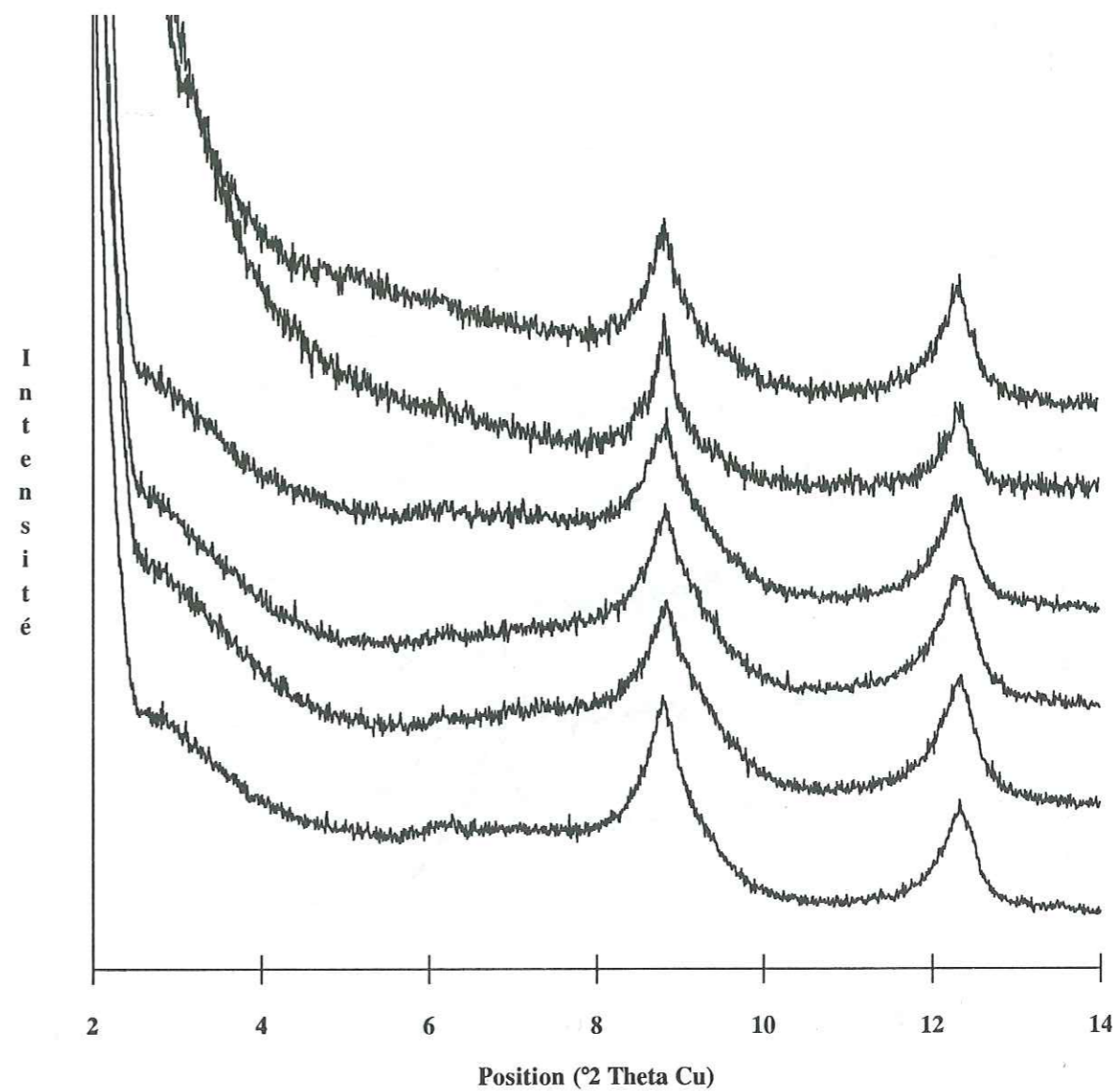
Annexe 5.1.2.2 : Sondage de Donnemarie : spectres expérimentaux (EG).  
De haut en bas on peut observer les spectres des échantillons prélevés à 1075, 1100, 1204, 1224, 1247 et 1274 mètres de profondeur.



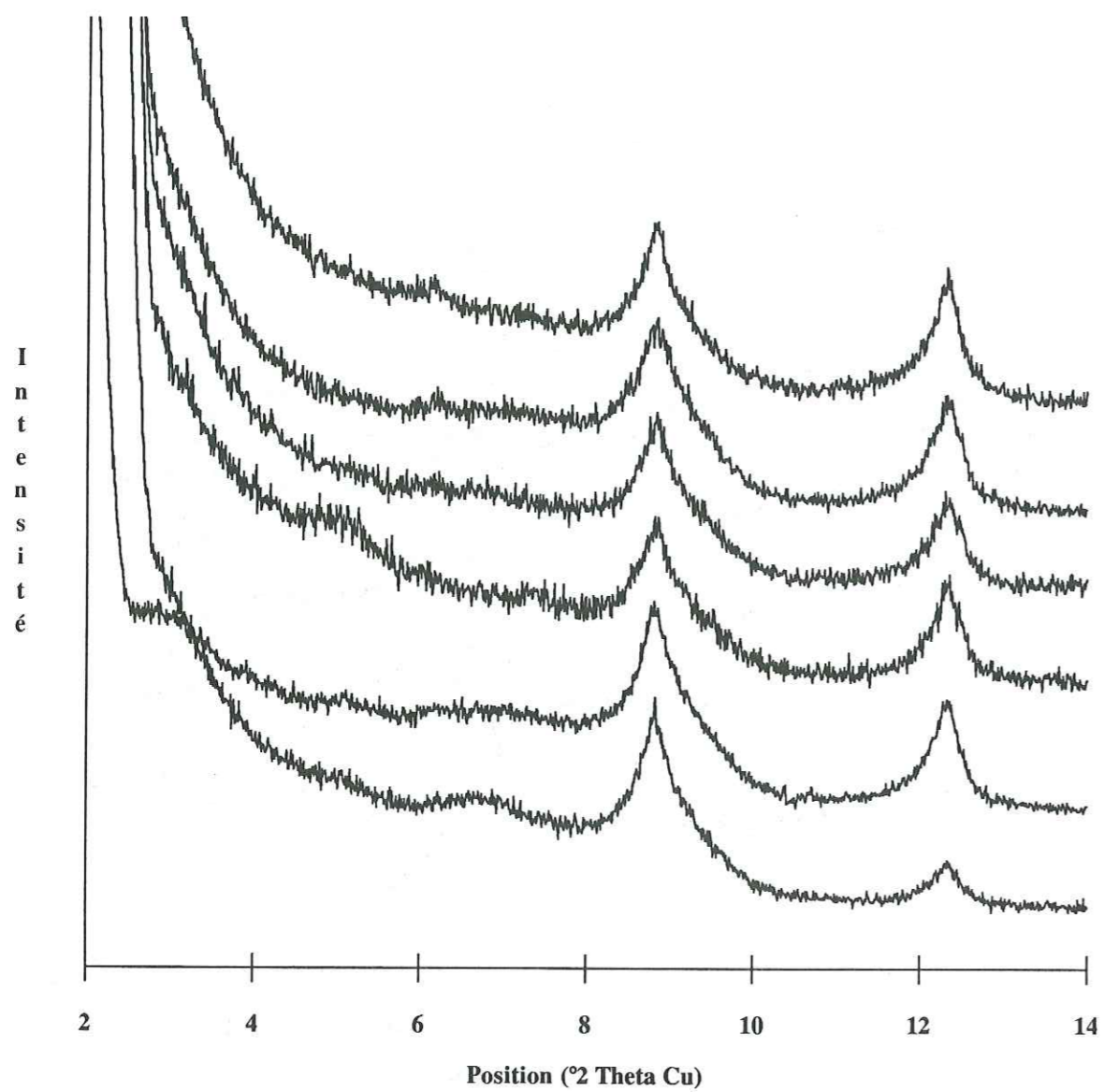
Annexe 5.1.2.3 : Sondage de Donnemarie : spectres expérimentaux (EG).  
De haut en bas on peut observer les spectres des échantillons prélevés à 1300, 1324, 1350, 1374, 1400 et 1450 mètres de profondeur.



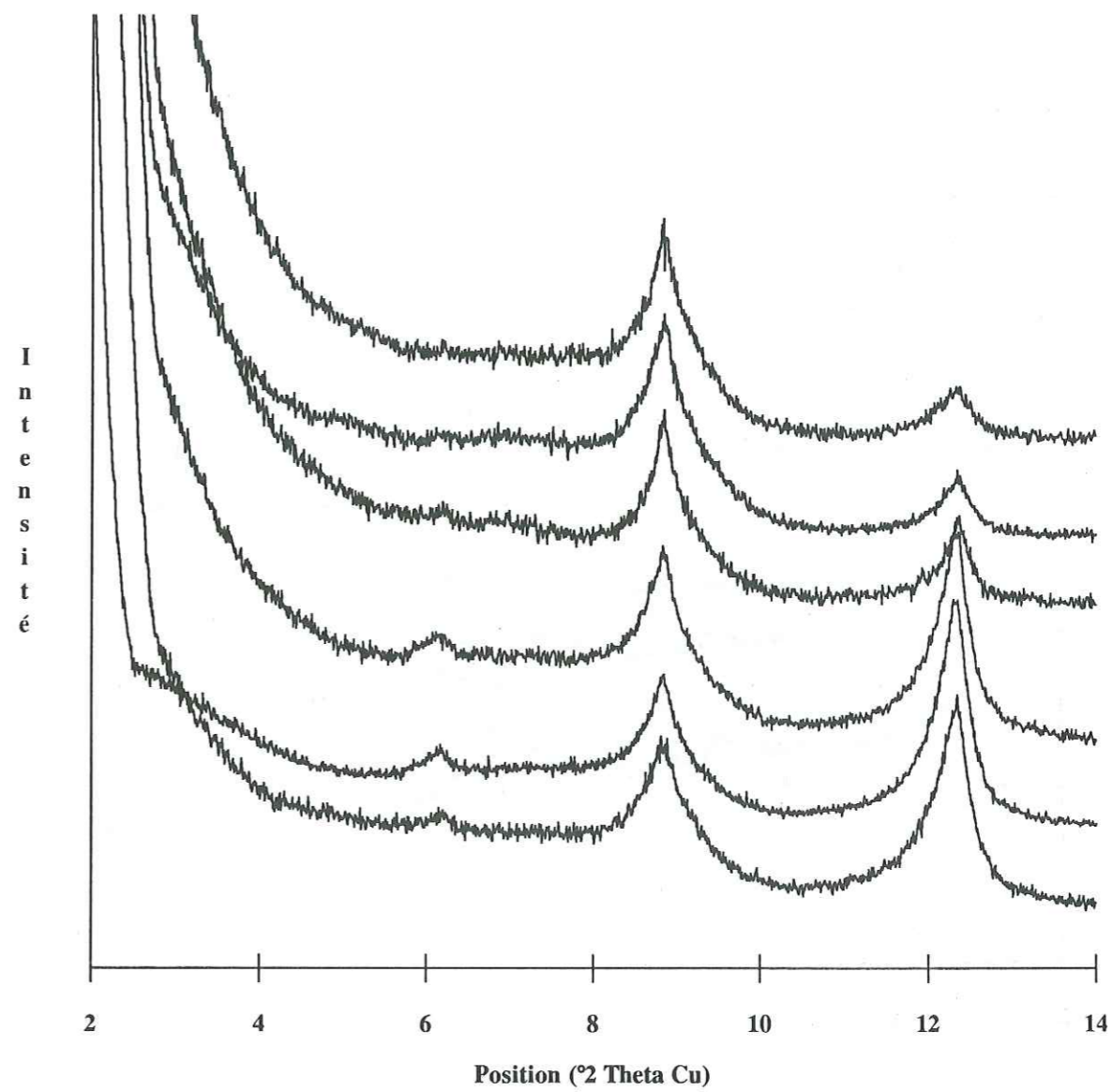
Annexe 5.1.2.4 : Sondage de Donnemarie : spectres expérimentaux (EG).  
De haut en bas on peut observer les spectres des échantillons prélevés à 1474, 1500, 1524, 1550, 1574 et 1604 mètres de profondeur.



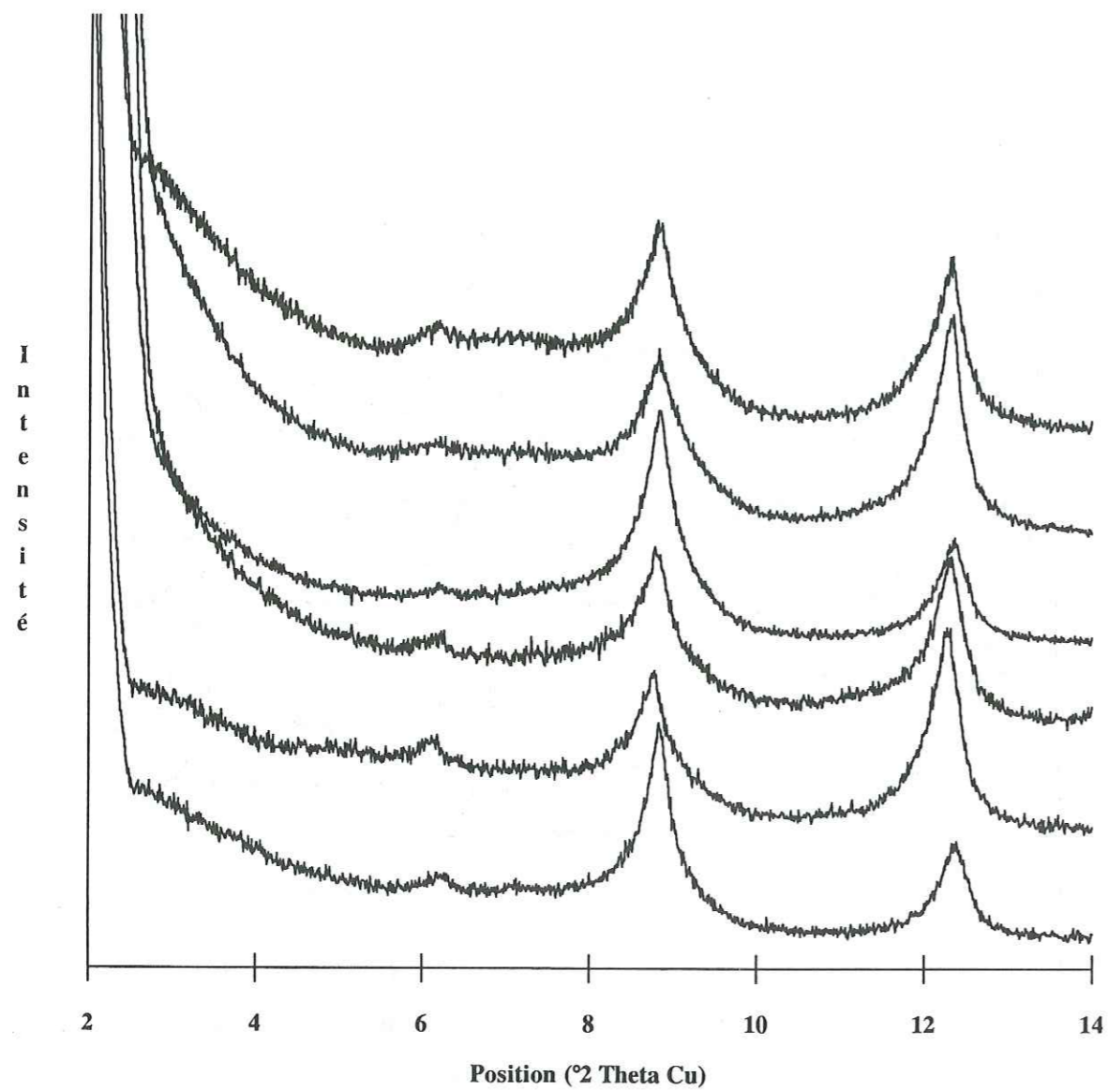
Annexe 5.1.2.5 : Sondage de Donnemarie : spectres expérimentaux (EG).  
De haut en bas on peut observer les spectres des échantillons prélevés à 1624, 1730, 1750, 1774, 1802 et 1824 mètres de profondeur.



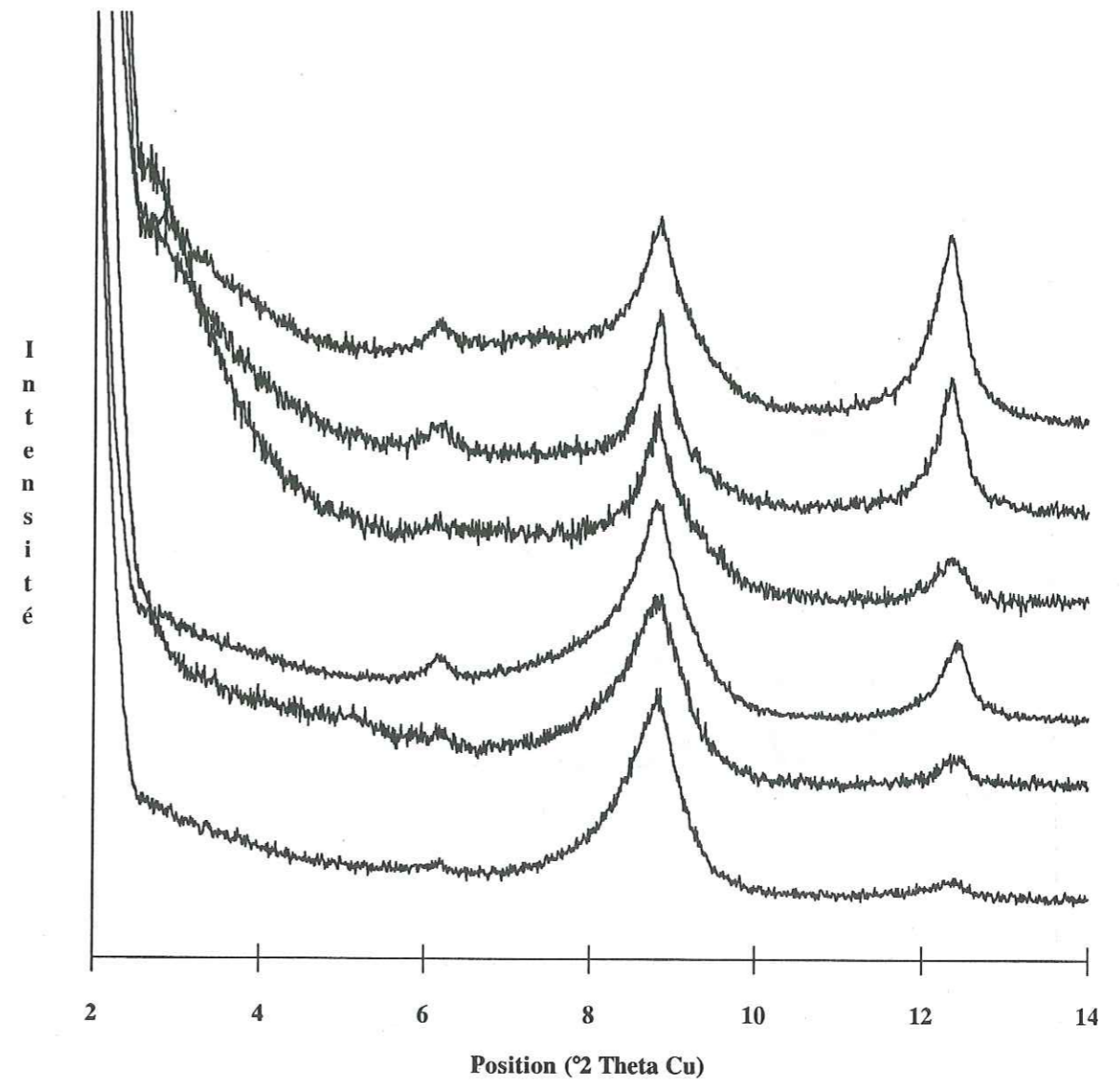
Annexe 5.1.2.6 : Sondage de Donnamarie : spectres expérimentaux (EG).  
De haut en bas on peut observer les spectres des échantillons prélevés à 1856, 1882, 1905, 1925, 2000 et 2050 mètres de profondeur.



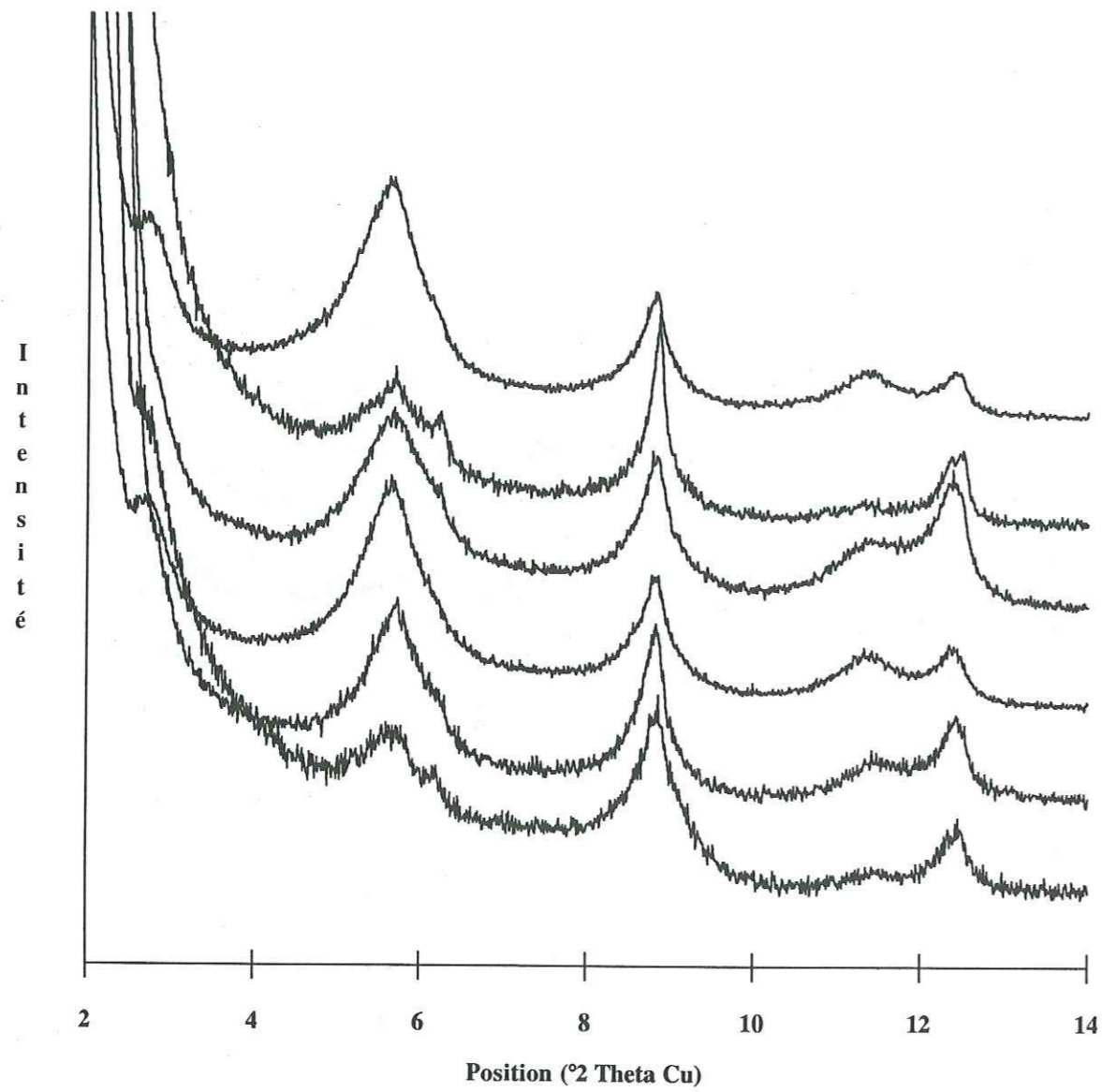
Annexe 5.1.2.7 : Sondage de Donnamarie : spectres expérimentaux (EG).  
De haut en bas on peut observer les spectres des échantillons prélevés à 2086, 2100, 2127, 2150, 2180 et 2207 mètres de profondeur.



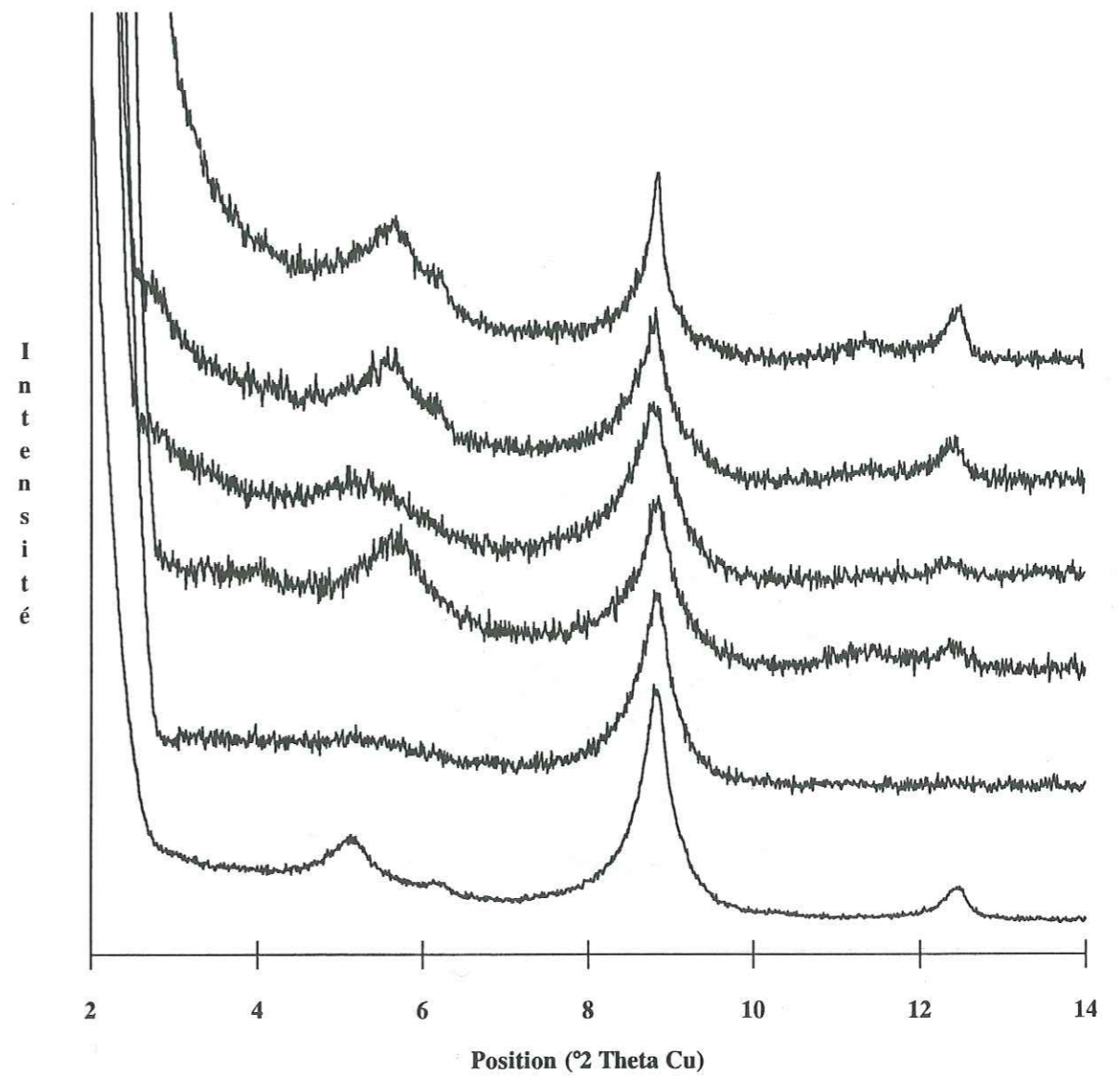
Annexe 5.1.2.8 : Sondage de Donnemarie : spectres expérimentaux (EG).  
De haut en bas on peut observer les spectres des échantillons prélevés à 2224, 2260, 2300, 2322, 2350 et 2374 mètres de profondeur.



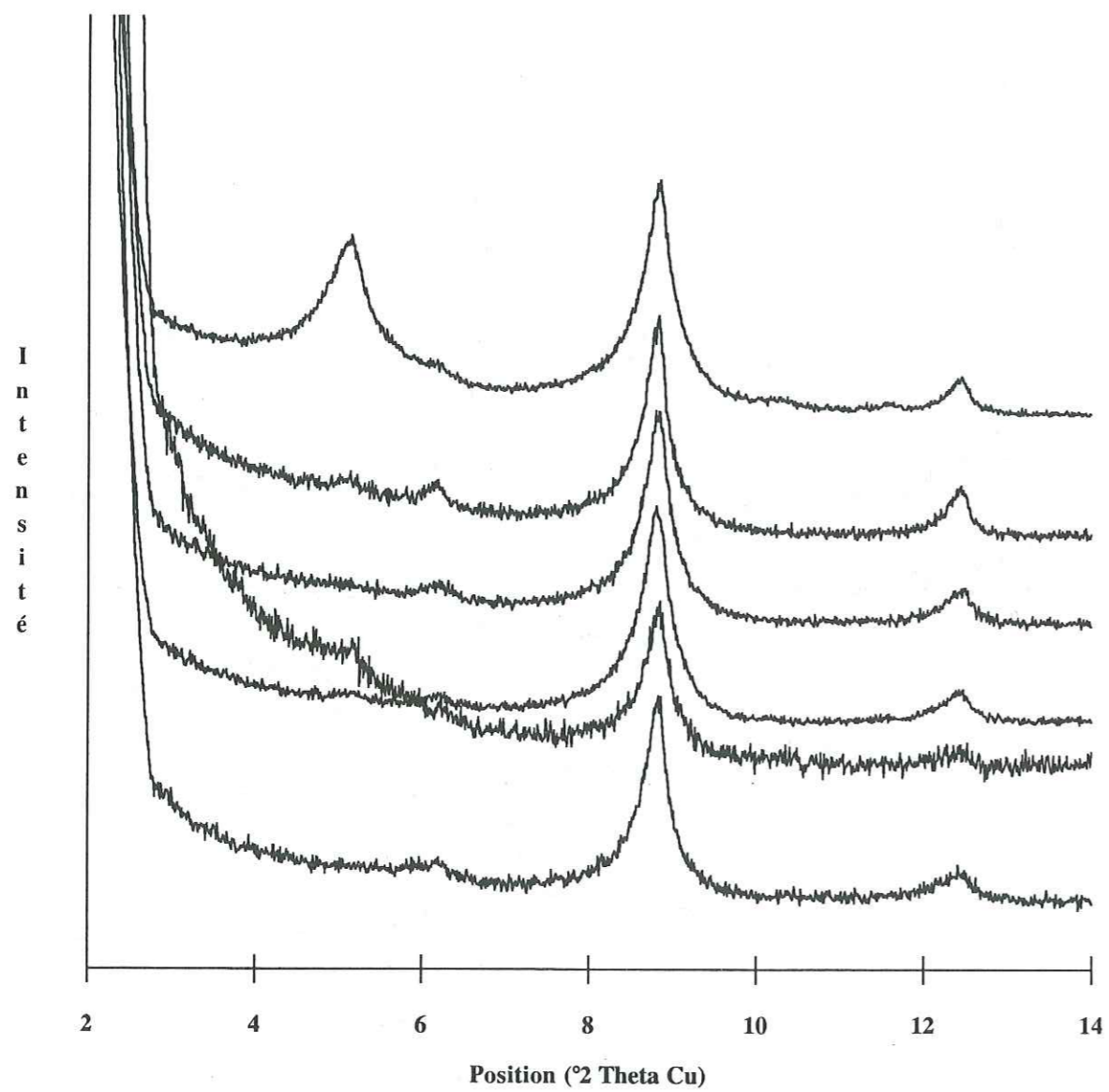
Annexe 5.1.2.9 : Sondage de Donnemarie : spectres expérimentaux (EG).  
De haut en bas on peut observer les spectres des échantillons prélevés à 2400, 2426, 2450, 2482, 2502 et 2524 mètres de profondeur.



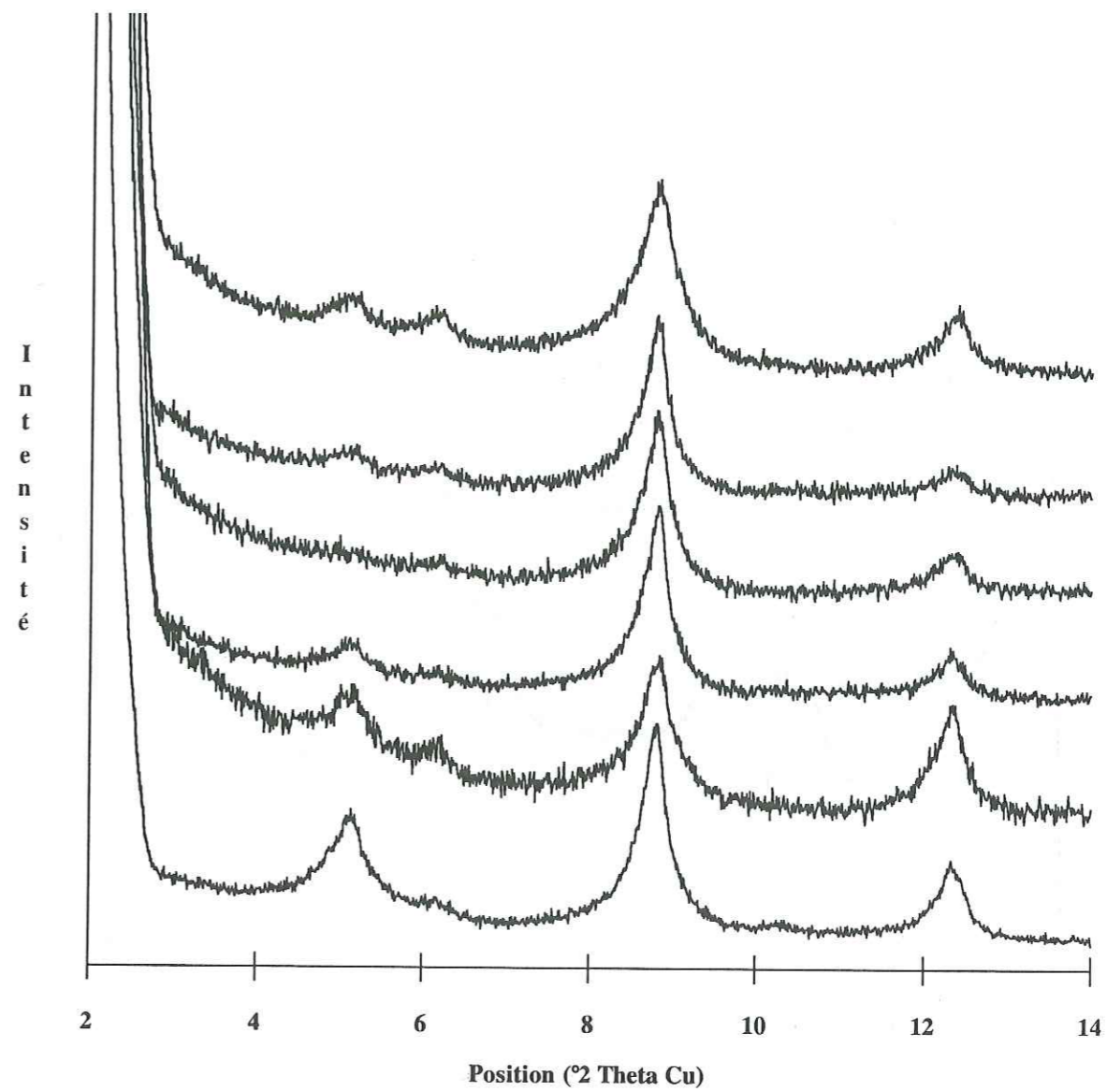
Annexe 5.1.2.10 : Sondage de Donnemarie : spectres expérimentaux (EG).  
De haut en bas on peut observer les spectres des échantillons prélevés à 2552, 2576, 2608, 2644, 2674 et 2701 mètres de profondeur.



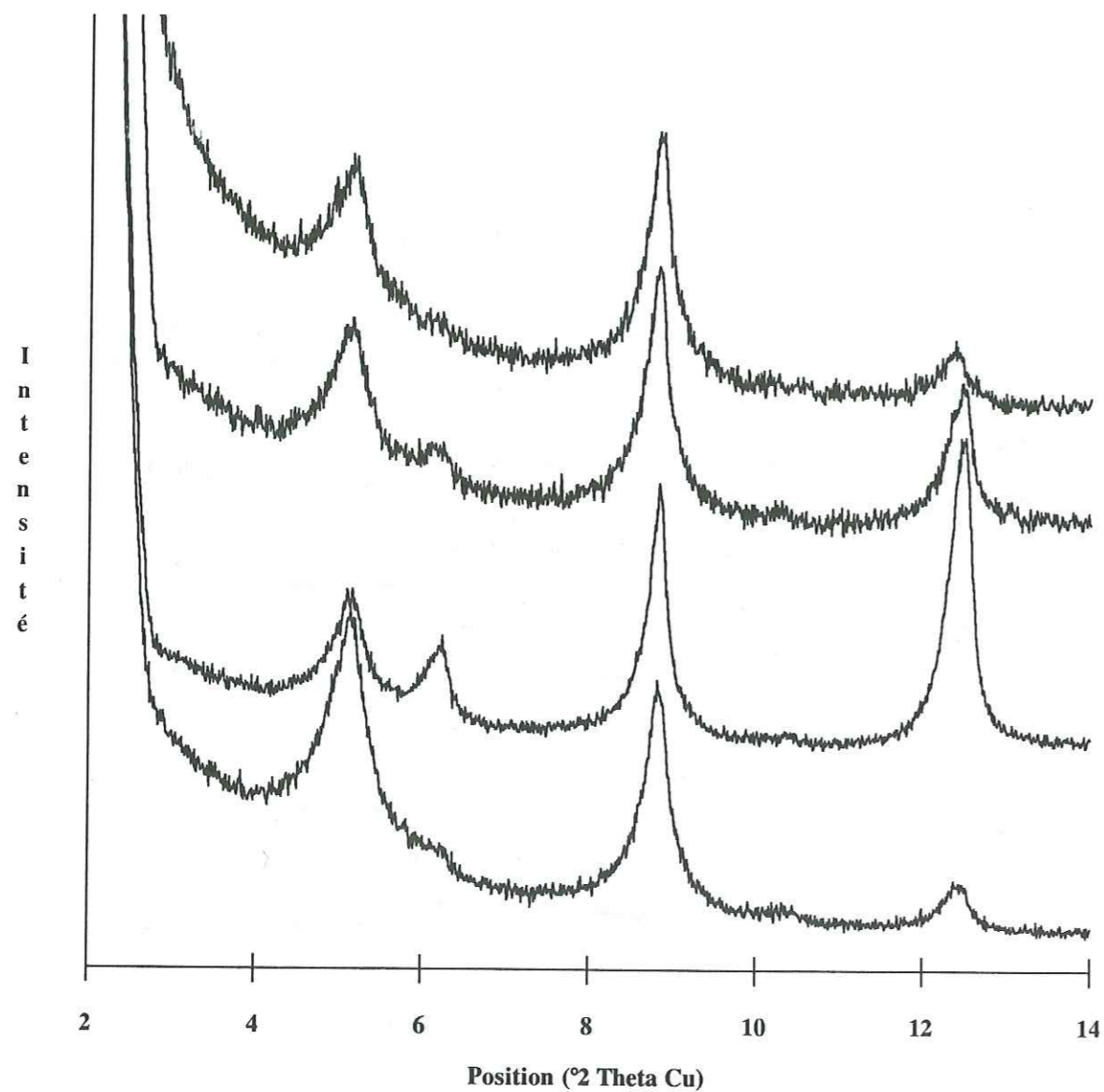
Annexe 5.1.2.11 : Sondage de Donnemarie : spectres expérimentaux (EG).  
De haut en bas on peut observer les spectres des échantillons prélevés à 2726, 2748, 2800, 2900, 2924 et 3026 mètres de profondeur.



Annexe 5.1.2.12 : Sondage de Donnemarie : spectres expérimentaux (EG).  
De haut en bas on peut observer les spectres des échantillons prélevés à 3058, 3078, 3100, 3124, 3154 et 3248 mètres de profondeur.



Annexe 5.1.2.13 : Sondage de Donnemarie : spectres expérimentaux (EG).  
De haut en bas on peut observer les spectres des échantillons prélevés à 3298, 3324, 3350, 3374, 3398 et 3424 mètres de profondeur.



Annexe 5.1.2.14 : Sondage de Donnemarie : spectres expérimentaux (EG).  
De haut en bas on peut observer les spectres des échantillons prélevés à 3500, 3526, 3548 et 3572 mètres de profondeur.

Annexe 5.2 : Sondage de Donnemarie : résultats des décompositions des spectres expérimentaux.

Les associations pic-phase sont les suivantes :

Pour les spectres AD :

- PIC A : chlorite et/ou corrensite.
- PIC B : interstratifié illite/smectite à empilement aléatoire (R0).
- PIC C : interstratifié illite/smectite ordonné (3<sup>e</sup> pic).
- PIC D : illite (2<sup>e</sup> pic).
- PIC E : mica détritique (1<sup>er</sup> pic).

Pour les spectres EG :

- PIC A : chlorite et/ou corrensite.
- PIC B : interstratifié illite/smectite à empilement aléatoire (R0).
- PIC C : interstratifié illite/smectite ordonné (3<sup>e</sup> pic).
- PIC D : illite (2<sup>e</sup> pic).
- PIC E : mica détritique (1<sup>er</sup> pic).
- PIC F : interstratifié illite/smectite ordonné (3<sup>e</sup> pic).



PROF. (m)	PIC A				PIC B			
	POSITION (°2θ Cu)	INTEN.	LARGEUR (°2θ Cu)	POSITION (Å)	POSITION (°2θ Cu)	INTEN.	LARGEUR (°2θ Cu)	POSITION (Å)
800					5.677	1391	1.241	15.555
820					5.693	1155	1.284	15.511
850					5.745	861	1.240	15.371
870					5.765	966	1.391	15.318
950					5.742	505	1.471	15.379
1025	6.132	158	0.627	14.402				
1075								
1100					5.877	115	1.001	15.026
1204	6.074	102	0.639	14.539				
1224					5.980	113	0.860	14.768
1247					5.971	97	0.968	14.790
1274	6.161	69	0.605	14.334				
1300	6.209	37	0.529	14.223				
1324	6.189	68	1.172	14.269				
1350	6.182	140	1.133	14.285				
1374	6.202	125	1.087	14.239				
1400	6.246	170	1.458	14.139				
1450	6.129	86	0.835	14.409				
1474	6.176	41	0.683	14.299				
1500	6.134	44	0.589	14.397				
1524	6.034	85	1.167	14.636				
1550								
1574	6.127	92	0.756	14.414				
1604	6.095	54	0.975	14.489				
1624	6.081	120	1.025	14.522				
1730	6.335	22	0.810	13.941				
1750	6.129	91	1.109	14.409				
1774	6.172	47	0.914	14.309				
1802	6.219	47	1.261	14.201				
1824	6.180	35	0.680	14.290				
1856	6.165	39	0.914	14.325				
1882	6.134	124	0.756	14.397				
1905	6.070	48	0.914	14.549				
1925	5.900	67	1.301	14.968				
2000	6.032	67	0.928	14.640				
2050	5.986	47	1.141	14.753				
2086								
2100	6.154	89	0.749	14.350				
2127	6.176	29	0.299	14.299				
2150	6.143	124	0.484	14.376				
2180	6.183	107	0.502	14.283				
2207	6.123	217	0.693	14.423				
2224	6.260	94	0.919	14.108				
2260	6.133	77	0.432	14.399				
2300	6.256	93	0.738	14.117				
2322	6.173	66	0.389	14.306				

Annexe 5.2.1.1 : Sondage de Donnemarie - spectres AD.

PROF. (m)	PIC A				PIC B			
	POSITION (°2θ Cu)	INTEN.	LARGEUR (°2θ Cu)	POSITION (Å)	POSITION (°2θ Cu)	INTEN.	LARGEUR (°2θ Cu)	POSITION (Å)
2350	6.140	107	0.527	14.383				
2374	6.222	38	0.432	14.194				
2400	6.182	78	0.456	14.285				
2426	6.216	42	0.365	14.207				
2450	6.198	49	0.585	14.249				
2482	6.165	102	0.602	14.325				
2502	6.156	74	0.590	14.346				
2524	6.191	36	0.897	14.265				
2552	6.030	821	0.619	14.645				
2576	6.095	233	0.742	14.489				
2608	5.920	1213	0.837	14.917				
2644	5.986	1006	1.063	14.753				
2674	5.952	240	1.068	14.837				
2701	6.024	144	0.838	14.660				
2726	5.970	191	0.837	14.792				
2748	5.988	279	0.701	14.748				
2800	5.942	89	0.744	14.862				
2900	5.992	197	0.710	14.738				
2924								
3026	5.871	209	1.280	15.041				
3058	6.028	571	1.421	14.650				
3078	6.145	68	0.358	14.371				
3100	6.191	84	0.749	14.265				
3124	6.168	44	0.606	14.318				
3154	6.175	36	1.071	14.302				
3248	6.087	51	0.573	14.508				
3298	6.006	149	1.119	14.704				
3324	6.072	51	0.762	14.544				
3350	6.188	75	0.804	14.272				
3374	6.101	47	0.782	14.475				
3398	6.135	179	0.734	14.395				
3424	6.099	211	1.350	14.480				
3454	6.267	80	1.367	14.092				
3500	5.961	213	1.073	14.815				
3526	6.008	348	0.940	14.699				
3548	6.038	417	1.110	14.626				
3572	6.033	523	1.134	14.638				

Annexe 5.2.1.2 : Sondage de Donnemarie - spectres AD.

PROF.	PIC C				PIC D			
	POSITION	INTEN.	LARGEUR	POSITION	POSITION	INTEN.	LARGEUR	POSITION
(m)	(°2θ Cu)		(°2θ Cu)	(Å)	(°2θ Cu)		(°2θ Cu)	(Å)
800	6.944	370	2.775	12.719	8.740	264	0.698	10.109
820	6.990	271	2.813	12.636	8.738	166	0.513	10.112
850	6.961	560	2.730	12.688	8.716	344	0.742	10.137
870	7.331	370	2.493	12.049	8.749	311	0.568	10.099
950	7.378	134	2.004	11.972	8.742	153	0.556	10.107
1025	7.577	181	2.278	11.658	8.692	253	0.666	10.165
1075	7.685	76	2.246	11.495	8.628	288	0.925	10.240
1100	7.631	100	2.342	11.576	8.701	147	0.651	10.155
1204	7.915	185	2.102	11.161	8.690	293	0.767	10.167
1224	7.105	141	2.545	12.432	8.610	122	0.796	10.262
1247	7.608	148	2.270	11.611	8.680	199	0.873	10.179
1274	7.865	289	2.141	11.232	8.705	365	0.749	10.150
1300	8.049	152	1.891	10.976	8.722	216	0.625	10.130
1324	7.937	173	1.981	11.130	8.714	141	0.755	10.139
1350	7.908	420	2.156	11.171	8.762	485	0.686	10.084
1374	7.846	390	2.004	11.259	8.723	412	0.869	10.129
1400	7.954	424	2.057	11.106	8.767	442	0.751	10.078
1450	7.755	301	2.208	11.391	8.719	301	0.950	10.134
1474	7.741	132	2.157	11.412	8.685	145	0.903	10.173
1500	7.740	135	2.295	11.413	8.733	213	0.764	10.117
1524	7.797	151	2.127	11.330	8.732	175	0.755	10.119
1550	7.766	221	1.927	11.375	8.528	358	0.985	10.360
1574	7.781	296	1.975	11.353	8.685	293	0.842	10.173
1604	7.796	142	2.242	11.331	8.733	170	0.731	10.117
1624	7.871	275	2.143	11.223	8.712	295	0.708	10.142
1730	8.051	106	1.618	10.973	8.654	110	0.639	10.210
1750	7.852	298	2.045	11.251	8.733	227	0.845	10.117
1774	7.781	258	1.948	11.353	8.717	276	0.942	10.136
1802	8.091	296	1.856	10.919	8.671	176	0.815	10.190
1824	7.862	184	1.857	11.236	8.609	124	1.003	10.263
1856	7.920	111	1.851	11.154	8.694	100	0.749	10.163
1882	7.795	739	1.940	11.333	8.658	433	0.802	10.205
1905	7.778	229	1.931	11.357	8.698	150	0.796	10.158
1925	7.722	153	1.911	11.440	8.654	120	0.781	10.210
2000	7.626	262	1.918	11.583	8.610	142	1.021	10.262
2050	7.695	337	1.861	11.480	8.668	268	0.739	10.193
2086	7.789	117	2.007	11.341	8.495	239	1.061	10.400
2100	7.598	606	1.656	11.626	8.437	940	1.132	10.472
2127	7.949	152	1.681	11.113	8.533	222	0.920	10.354
2150	7.900	378	1.800	11.182	8.642	340	0.814	10.224
2180	7.906	237	1.921	11.174	8.679	186	0.863	10.180
2207	7.812	590	1.880	11.308	8.631	468	0.859	10.237
2224	7.934	273	1.742	11.134	8.645	210	0.790	10.220
2260	7.868	368	1.843	11.228	8.610	309	0.955	10.262
2300	8.153	601	1.707	10.836	8.695	797	0.688	10.162
2322	7.882	172	1.634	11.208	8.674	266	0.875	10.186

PROF.	PIC C				PIC D			
	POSITION	INTEN.	LARGEUR	POSITION	POSITION	INTEN.	LARGEUR	POSITION
(m)	(°2θ Cu)		(°2θ Cu)	(Å)	(°2θ Cu)		(°2θ Cu)	(Å)
2350	8.012	227	1.825	11.026	8.701	245	0.699	10.155
2374	8.202	145	1.629	10.771	8.716	223	0.601	10.137
2400	7.845	245	1.937	11.261	8.701	200	0.954	10.155
2426	8.190	104	1.563	10.787	8.688	127	0.603	10.170
2450	8.013	240	1.860	11.025	8.659	139	0.718	10.204
2482	7.944	234	1.800	11.120	8.578	467	1.003	10.300
2502	7.898	162	1.720	11.185	8.597	462	0.965	10.277
2524	8.279	161	1.654	10.671	8.684	291	0.790	10.174
2552	8.245	127	1.955	10.715	8.746	402	0.759	10.102
2576	8.604	148	0.912	10.269	8.766	197	0.334	10.079
2608	8.386	216	1.361	10.535	8.708	444	0.607	10.146
2644	8.132	139	1.992	10.864	8.724	449	0.793	10.128
2674	8.267	67	1.790	10.687	8.732	203	0.602	10.119
2701	8.241	128	1.850	10.720	8.833	147	0.666	10.003
2726	8.574	121	1.047	10.305	8.755	164	0.330	10.092
2748	8.435	204	1.241	10.474	8.723	263	0.490	10.129
2800	8.450	251	1.206	10.456	8.710	230	0.529	10.144
2900	8.588	160	1.128	10.288	8.737	159	0.520	10.113
2924	8.476	62	1.602	10.424	8.738	140	0.653	10.112
3026	8.474	336	1.403	10.426	8.768	723	0.610	10.077
3058	8.358	346	1.463	10.570	8.745	806	0.634	10.104
3078	8.577	144	1.187	10.301	8.726	261	0.510	10.126
3100	8.320	134	1.509	10.619	8.715	415	0.606	10.138
3124	8.447	190	1.337	10.459	8.708	425	0.560	10.146
3154	8.320	64	1.710	10.619	8.716	158	0.640	10.137
3248	8.516	116	1.275	10.375	8.727	267	0.494	10.124
3298	8.312	144	1.601	10.629	8.677	291	0.672	10.183
3324	8.470	74	1.577	10.431	8.676	180	0.545	10.184
3350	8.446	182	1.527	10.461	8.678	390	0.570	10.181
3374	8.573	149	1.017	10.306	8.720	202	0.378	10.132
3398	8.427	166	1.361	10.484	8.702	280	0.547	10.153
3424	8.387	184	1.366	10.534	8.697	465	0.508	10.159
3454	8.392	257	1.454	10.528	8.718	425	0.560	10.135
3500	8.211	102	1.525	10.759	8.639	314	0.589	10.227
3526	8.182	99	1.549	10.797	8.677	376	0.566	10.183
3548	8.258	152	1.696	10.698	8.734	577	0.527	10.116
3572	8.427	148	1.267	10.484	8.711	526	0.571	10.143

PIC E				
PROF.	POSITION	INTEN.	LARGEUR	POSITION
(m)	(°2θ Cu)		(°2θ Cu)	(Å)
800				
820				
850				
870				
950				
1025	8.810	333	0.216	10.029
1075	8.787	298	0.301	10.055
1100	8.790	131	0.175	10.052
1204	8.791	312	0.236	10.051
1224	8.804	163	0.279	10.036
1247	8.784	255	0.270	10.059
1274	8.792	311	0.203	10.050
1300	8.803	185	0.186	10.037
1324	8.830	144	0.240	10.006
1350	8.833	353	0.191	10.003
1374	8.822	245	0.272	10.016
1400	8.822	280	0.242	10.016
1450	8.820	290	0.274	10.018
1474	8.820	143	0.277	10.018
1500	8.811	144	0.207	10.028
1524	8.823	136	0.211	10.014
1550	8.789	444	0.251	10.053
1574	8.802	271	0.247	10.038
1604	8.830	158	0.229	10.006
1624	8.793	208	0.213	10.049
1730	8.808	153	0.206	10.031
1750	8.799	150	0.223	10.042
1774	8.802	145	0.256	10.038
1802	8.787	92	0.260	10.055
1824	8.793	157	0.292	10.049
1856	8.824	103	0.207	10.013
1882	8.806	330	0.255	10.034
1905	8.798	141	0.255	10.043
1925	8.780	113	0.251	10.063
2000	8.794	155	0.307	10.047
2050	8.788	171	0.192	10.054
2086	8.791	190	0.305	10.051
2100	8.756	661	0.302	10.091
2127	8.790	221	0.252	10.052
2150	8.790	318	0.243	10.052
2180	8.823	201	0.264	10.014
2207	8.784	371	0.253	10.059
2224	8.824	197	0.273	10.013
2260	8.769	284	0.341	10.076
2300	8.795	718	0.224	10.046
2322	8.795	201	0.258	10.046

Annexe 5.2.1.5 : Sondage de Donnemarie - spectres AD.

PIC E				
PROF.	POSITION	INTEN.	LARGEUR	POSITION
(m)	(°2θ Cu)		(°2θ Cu)	(Å)
2350	8.818	21	0.240	10.020
2374	8.827	210	0.210	10.010
2400	8.857	197	0.380	9.976
2426	8.831	130	0.185	10.005
2450	8.817	167	0.276	10.021
2482	8.778	315	0.372	10.066
2502	8.781	246	0.406	10.062
2524	8.799	138	0.298	10.042
2552	8.827	415	0.237	10.010
2576	8.829	271	0.104	10.008
2608	8.776	419	0.200	10.068
2644	8.825	505	0.236	10.012
2674	8.826	211	0.204	10.011
2701	8.986	125	0.216	9.833
2726	8.836	192	0.117	10.000
2748	8.812	138	0.169	10.027
2800	8.816	134	0.205	10.022
2900	8.830	174	0.206	10.006
2924	8.851	143	0.264	9.983
3026	8.830	685	0.224	10.006
3058	8.815	729	0.219	10.023
3078	8.805	335	0.201	10.035
3100	8.800	425	0.207	10.041
3124	8.785	348	0.204	10.058
3154	8.810	192	0.243	10.029
3248	8.800	262	0.170	10.041
3298	8.788	186	0.239	10.054
3324	8.793	214	0.215	10.049
3350	8.805	374	0.228	10.035
3374	8.820	197	0.209	10.018
3398	8.823	215	0.216	10.014
3424	8.780	400	0.198	10.063
3454	8.812	369	0.218	10.027
3500	8.760	374	0.219	10.086
3526	8.799	481	0.207	10.042
3548	8.833	862	0.195	10.003
3572	8.820	601	0.217	10.018

Annexe 5.2.1.6 : Sondage de Donnemarie - spectres AD.

PROF. (m)	PIC A				PIC B			
	POSITION (°2θ Cu)	INTEN.	LARGEUR (°2θ Cu)	POSITION (Å)	POSITION (°2θ Cu)	INTEN.	LARGEUR (°2θ Cu)	POSITION (Å)
800								
820								
850								
870								
950								
1025								
1075								
1100								
1204	6.050	151	0.660	14.597				
1224								
1247	6.055	129	0.669	14.585	5.187	156	1.052	17.023
1274	6.162	121	0.347	14.332				
1300	6.237	53	0.876	14.160				
1324	6.148	66	0.519	14.364				
1350	6.151	113	0.336	14.357				
1374	6.118	109	0.442	14.435				
1400	6.166	188	0.564	14.322				
1450	6.130	68	0.408	14.407				
1474	6.196	49	0.337	14.253				
1500	6.160	40	0.334	14.336				
1524								
1550								
1574								
1604	6.172	36	0.359	14.309				
1624								
1730								
1750	6.112	23	0.460	14.449				
1774	6.119	35	0.312	14.432				
1802	6.115	38	0.529	14.442				
1824	6.147	63	0.329	14.367				
1856								
1882	6.093	62	0.487	14.494	5.348	67	0.830	16.511
1905								
1925								
2000	6.140	72	0.489	14.383	5.257	108	0.906	16.797
2050								
2086								
2100	6.200	39	0.251	14.244				
2127	6.234	23	0.606	14.166				
2150	6.133	104	0.489	14.399				
2180	6.122	131	0.573	14.425				
2207	6.177	65	0.271	14.297				
2224	6.190	64	0.535	14.267				
2260	6.107	74	0.583	14.461				
2300	6.174	76	0.482	14.304				
2322	6.119	76	0.352	14.432				

PROF. (m)	PIC A				PIC B			
	POSITION (°2θ Cu)	INTEN.	LARGEUR (°2θ Cu)	POSITION (Å)	POSITION (°2θ Cu)	INTEN.	LARGEUR (°2θ Cu)	POSITION (Å)
2350	6.055	102	0.555	14.585				
2374	6.189	74	0.328	14.269				
2400	6.149	134	0.430	14.362				
2426	6.157	88	0.499	14.343				
2450	6.220	31	0.531	14.198				
2482	6.145	173	0.447	14.371				
2502								
2524								
2552	5.586	1410	1.001	15.808				
2576								
2608								
2644	5.636	1206	0.927	15.668				
2674								
2701	5.638	185	0.883	15.663				
2726								
2748	5.552	155	1.039	15.905				
2800	5.238	115	1.340	16.858				
2900	5.616	162	0.961	15.724				
2924								
3026								
3058								
3078								
3100								
3124								
3154								
3248								
3298								
3324								
3350								
3374								
3398								
3424								
3454								
3500								
3526								
3548								
3572								

PROF.	PIC C				PIC D			
	POSITION	INTEN.	LARGEUR	POSITION	POSITION	INTEN.	LARGEUR	POSITION
(m)	(°2θ Cu)		(°2θ Cu)	(Å)	(°2θ Cu)		(°2θ Cu)	(Å)
800								
820								
850								
870								
950								
1025								
1075								
1100								
1204	7.425	103	2.315	11.897	8.576	272	0.789	10.302
1224								
1247	7.163	142	2.248	12.331	8.698	223	0.871	10.158
1274	7.255	331	2.121	12.175	8.663	443	0.913	10.199
1300	7.573	154	1.993	11.664	8.806	357	0.668	10.034
1324	7.358	176	2.102	12.005	8.754	254	0.885	10.093
1350	7.305	345	2.287	12.092	8.770	434	1.108	10.075
1374	7.361	466	2.238	12.000	8.645	360	1.233	10.220
1400	7.389	583	2.464	11.954	8.674	620	1.017	10.186
1450	7.306	319	2.385	12.090	8.750	357	0.999	10.098
1474	7.455	90	2.269	11.849	8.738	150	0.877	10.112
1500	7.103	114	2.561	12.435	8.727	199	0.983	10.124
1524								
1550								
1574								
1604	7.433	84	2.436	11.884	8.816	241	0.841	10.022
1624								
1730								
1750	7.339	150	2.524	12.036	8.815	134	1.327	10.023
1774	7.556	168	2.013	11.691	8.694	207	1.107	10.163
1802	7.516	223	1.967	11.753	8.629	204	0.981	10.239
1824	7.352	178	1.912	12.014	8.739	406	1.095	10.110
1856								
1882	7.033	226	1.926	12.559	8.620	202	1.253	10.250
1905								
1925								
2000	6.970	244	1.614	12.672	8.630	187	1.760	10.238
2050	7.010	146	1.518	12.600	8.864	350	1.177	9.968
2086	7.621	134	1.888	11.591	8.786	115	1.241	10.057
2100	7.264	155	1.406	12.160	8.762	321	1.245	10.084
2127	7.160	84	1.613	12.336	8.557	70	1.538	10.325
2150	7.309	129	1.533	12.085	8.587	216	1.134	10.289
2180	7.614	178	2.194	11.602	8.843	218	1.039	9.992
2207	7.325	84	1.948	12.059	8.672	137	1.221	10.188
2224	7.511	149	2.203	11.760	8.674	193	0.964	10.186
2260	7.277	185	1.858	12.138	8.615	190	1.146	10.256
2300	7.845	181	1.831	11.261	8.805	333	0.450	10.035
2322	7.514	81	1.781	11.756	8.549	223	1.065	10.335

Annexe 5.2.2.3 : Sondage de Donnemarie - spectres EG.

PROF.	PIC C				PIC D			
	POSITION	INTEN.	LARGEUR	POSITION	POSITION	INTEN.	LARGEUR	POSITION
(m)	(°2θ Cu)		(°2θ Cu)	(Å)	(°2θ Cu)		(°2θ Cu)	(Å)
2350	7.971	89	2.513	11.083	8.727	267	0.841	10.124
2374	7.933	109	2.230	11.136	8.794	428	0.807	10.047
2400	7.554	267	2.476	11.694	8.714	276	1.028	10.139
2426	7.927	106	2.344	11.144	8.799	263	0.730	10.042
2450	7.402	124	2.539	11.933	8.740	60	1.334	10.109
2482	7.968	365	1.979	11.087	8.812	854	0.974	10.027
2502	8.205	151	1.563	10.767	8.783	325	1.005	10.060
2524	8.328	271	1.559	10.609	8.783	635	0.798	10.060
2552	8.687	287	0.947	10.171	8.788	366	0.375	10.054
2576	8.747	167	0.919	10.101	8.819	264	0.295	10.019
2608	8.738	267	1.013	10.112	8.791	319	0.501	10.051
2644	8.735	219	0.984	10.115	8.780	305	0.519	10.063
2674	8.657	118	1.163	10.206	8.767	254	0.458	10.078
2701	8.364	66	1.635	10.563	8.830	230	0.752	10.006
2726	8.627	93	1.216	10.241	8.808	212	0.435	10.031
2748	8.679	119	1.267	10.180	8.780	167	0.521	10.063
2800	8.472	119	1.476	10.429	8.800	207	0.632	10.041
2900	8.468	63	1.308	10.433	8.832	143	0.742	10.004
2924	8.532	129	1.411	10.355	8.793	306	0.614	10.049
3026	8.613	530	1.365	10.258	8.813	1236	0.576	10.026
3058	8.663	481	1.308	10.199	8.809	954	0.539	10.030
3078	8.567	159	1.374	10.313	8.763	394	0.502	10.083
3100	8.604	214	1.336	10.269	8.794	527	0.480	10.047
3124	8.562	253	1.344	10.319	8.781	664	0.594	10.062
3154	8.471	64	1.539	10.430	8.788	165	0.542	10.054
3248	8.586	157	1.307	10.290	8.772	394	0.470	10.073
3298	8.514	156	1.452	10.377	8.787	344	0.657	10.055
3324	8.561	126	1.320	10.320	8.749	292	0.502	10.099
3350	8.506	113	1.374	10.387	8.774	288	0.492	10.070
3374	8.708	217	0.932	10.146	8.772	364	0.373	10.073
3398	8.597	80	1.321	10.277	8.812	151	0.609	10.027
3424	8.569	239	1.413	10.311	8.761	643	0.510	10.085
3454								
3500	8.748	140	1.119	10.100	8.801	281	0.405	10.039
3526	8.699	128	1.200	10.157	8.781	296	0.415	10.062
3548	8.695	166	1.077	10.162	8.786	462	0.390	10.057
3572	8.693	159	1.254	10.164	8.792	362	0.475	10.050

Annexe 5.2.2.4 : Sondage de Donnemarie - spectres EG.

PROF.	PIC E				PIC F			
	POSITION (m)	INTEN.	LARGEUR (°2θ Cu)	POSITION (Å)	POSITION (°2θ Cu)	INTEN.	LARGEUR (°2θ Cu)	POSITION (Å)
800								
820								
850								
870								
950								
1025								
1075								
1100								
1204	8.816	644	0.317	10.022	9.087	275	0.822	9.724
1224								
1247	8.812	486	0.274	10.027	9.001	202	1.038	9.817
1274	8.840	861	0.281	9.995	9.062	485	1.033	9.751
1300	8.819	478	0.198	10.019	8.905	209	1.227	9.922
1324	8.826	365	0.282	10.011	9.112	143	1.029	9.697
1350	8.844	838	0.312	9.991	9.021	555	1.036	9.795
1374	8.828	661	0.380	10.009	9.015	678	1.085	9.802
1400	8.838	1317	0.323	9.997	9.065	1003	1.119	9.748
1450	8.829	651	0.287	10.008	9.016	535	1.049	9.800
1474	8.828	289	0.271	10.009	9.012	173	1.023	9.805
1500	8.825	289	0.307	10.012	9.072	123	1.099	9.740
1524								
1550								
1574								
1604	8.822	228	0.255	10.016	9.033	86	1.103	9.782
1624								
1730								
1750	8.806	199	0.359	10.034	8.955	163	0.981	9.867
1774	8.824	245	0.273	10.013	9.024	276	1.009	9.792
1802	8.826	216	0.314	10.011	9.091	282	0.997	9.720
1824	8.796	441	0.320	10.045	9.094	145	0.872	9.717
1856								
1882	8.821	195	0.340	10.017	9.119	175	0.919	9.690
1905								
1925								
2000	8.829	354	0.308	10.008	8.939	317	1.123	9.885
2050	8.817	296	0.309	10.021				
2086	8.846	294	0.274	9.988	8.956	235	0.940	9.866
2100	8.835	331	0.300	10.001	8.957	172	0.945	9.865
2127	8.848	215	0.213	9.986	8.891	205	0.849	9.938
2150	8.823	360	0.349	10.014	9.074	165	0.947	9.738
2180	8.829	412	0.304	10.008	8.910	96	1.166	9.917
2207	8.828	249	0.290	10.009	8.895	222	0.946	9.934
2224	8.834	375	0.431	10.002	9.135	84	1.045	9.673
2260	8.824	306	0.311	10.013	8.933	295	0.891	9.891
2300	8.844	385	0.188	9.991	8.844	461	1.007	9.991
2322	8.799	359	0.321	10.042	9.033	104	0.905	9.782

Annexe 5.2.2.5 : Sondage de Donnemarie - spectres EG.

PROF.	PIC E				PIC F			
	POSITION (m)	INTEN.	LARGEUR (°2θ Cu)	POSITION (Å)	POSITION (°2θ Cu)	INTEN.	LARGEUR (°2θ Cu)	POSITION (Å)
2350	8.752	234	0.224	10.095				
2374	8.830	503	0.225	10.006				
2400	8.830	352	0.292	10.006	8.982	284	0.889	9.837
2426	8.823	259	0.205	10.014				
2450	8.803	171	0.275	10.037	8.873	162	0.946	9.958
2482	8.815	472	0.297	10.023				
2502	8.825	245	0.442	10.012				
2524	8.829	270	0.281	10.008				
2552	8.819	231	0.131	10.019				
2576	8.856	309	0.100	9.977				
2608	8.825	346	0.190	10.012				
2644	8.819	314	0.174	10.019				
2674	8.821	219	0.162	10.017				
2701	8.826	149	0.202	10.011				
2726	8.854	261	0.115	9.979				
2748	8.827	119	0.151	10.010				
2800	8.810	102	0.195	10.029				
2900	8.848	159	0.240	9.986				
2924	8.846	235	0.210	9.988				
3026	8.826	1060	0.199	10.011				
3058	8.826	745	0.184	10.011				
3078	8.812	421	0.172	10.027				
3100	8.825	380	0.170	10.012				
3124	8.809	623	0.208	10.030				
3154	8.824	154	0.190	10.013				
3248	8.821	337	0.163	10.017				
3298	8.813	224	0.233	10.026				
3324	8.802	277	0.176	10.038				
3350	8.814	195	0.161	10.025				
3374	8.825	257	0.126	10.012				
3398	8.805	144	0.229	10.035				
3424	8.794	566	0.183	10.047				
3454								
3500	8.845	215	0.143	9.990				
3526	8.825	242	0.138	10.012				
3548	8.836	527	0.143	10.000				
3572	8.827	351	0.183	10.010				

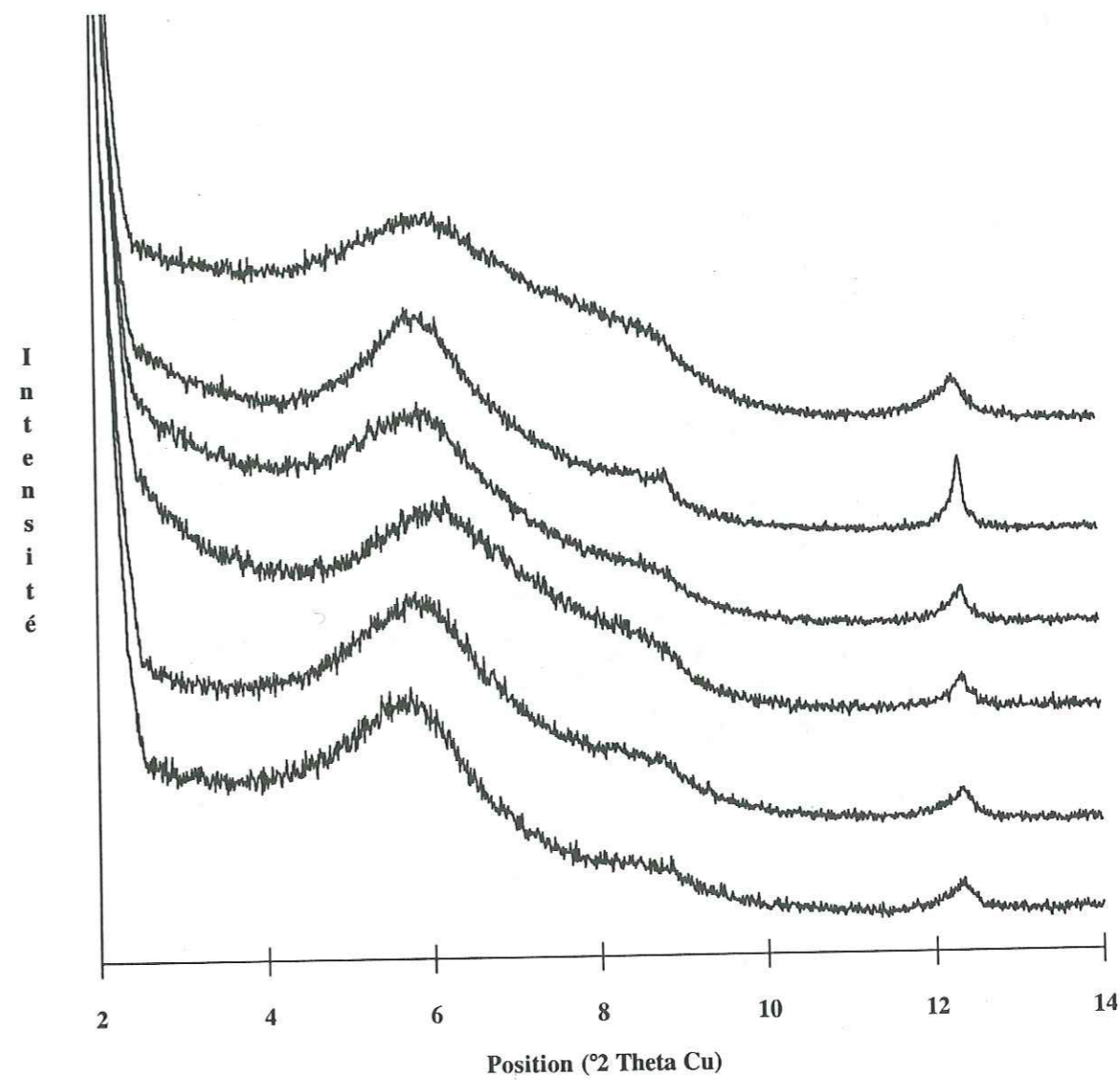
Annexe 5.2.2.6 : Sondage de Donnemarie - spectres EG.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
---	---	---	---	---	---	---	---	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	-----

ANNEXE 6

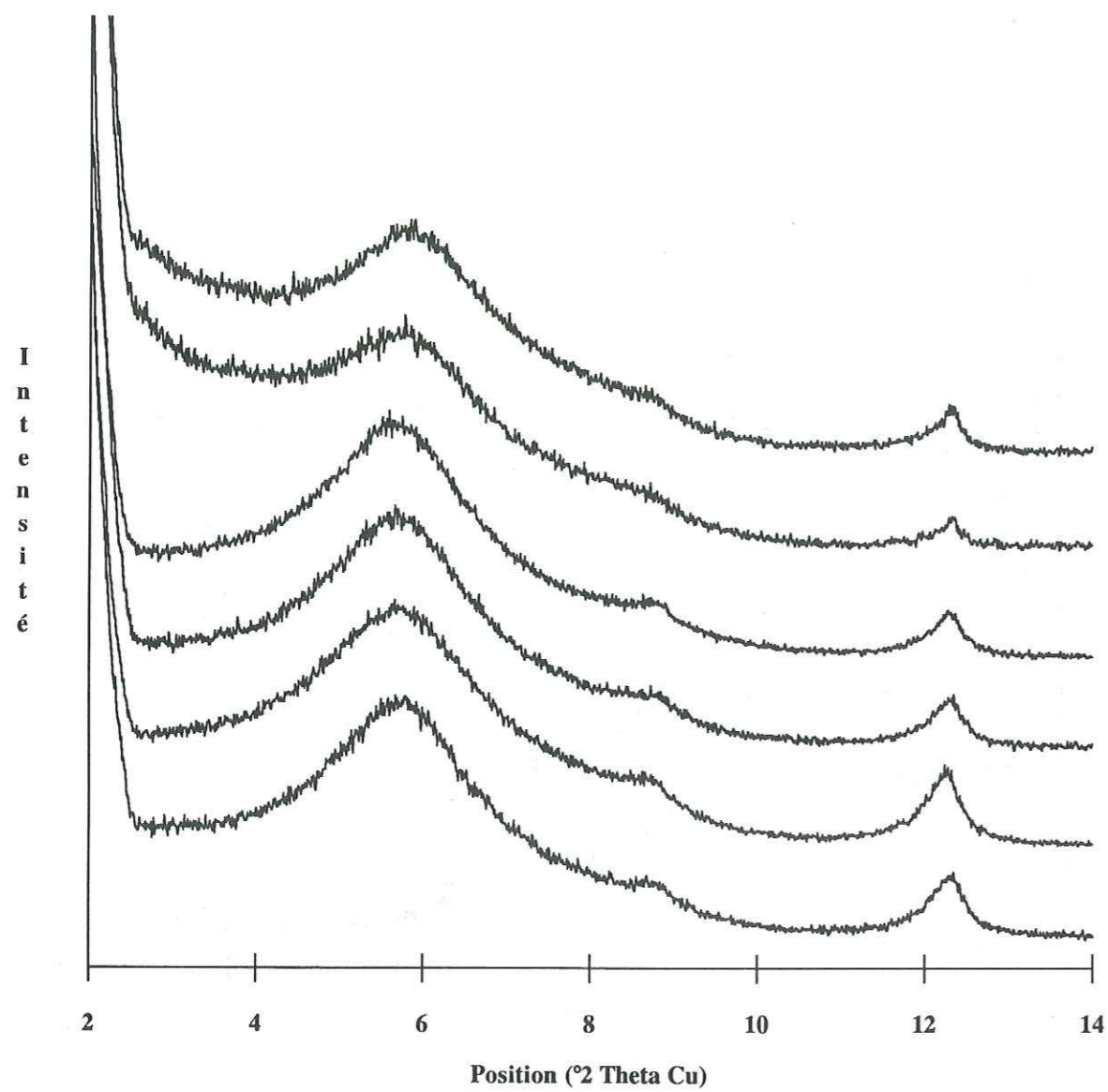
SONDAGE DE MUSTANG ISLAND  
SPECTRES EXPERIMENTAUX ET DECOMPOSITIONS



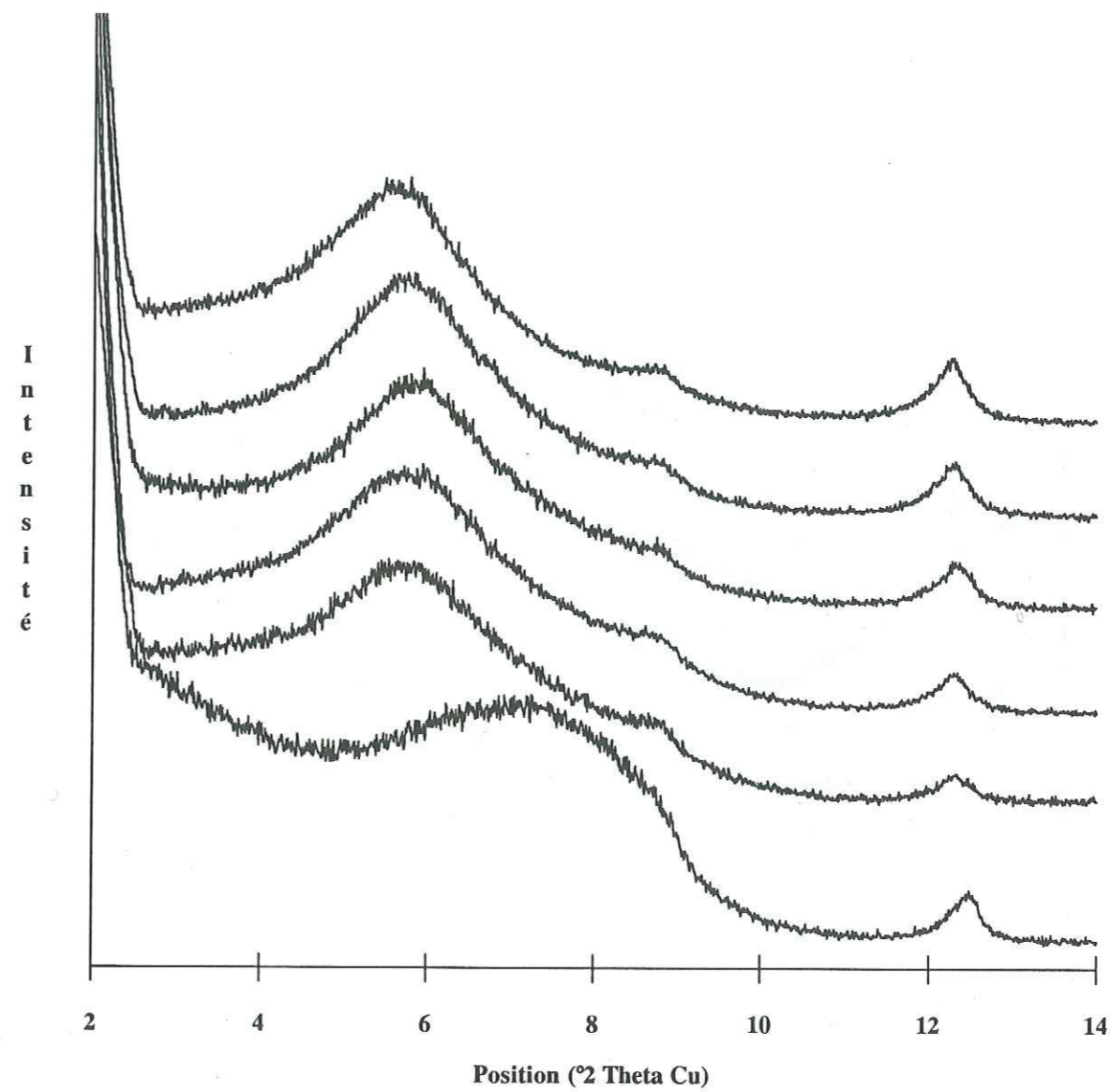


Annexe 6.1.1.1 : Sondage de Mustang Island : spectres expérimentaux (AD).  
De haut en bas on peut observer les spectres des échantillons prélevés à 960, 1040, 1135, 1320, 1410 et 1495 mètres de profondeur.

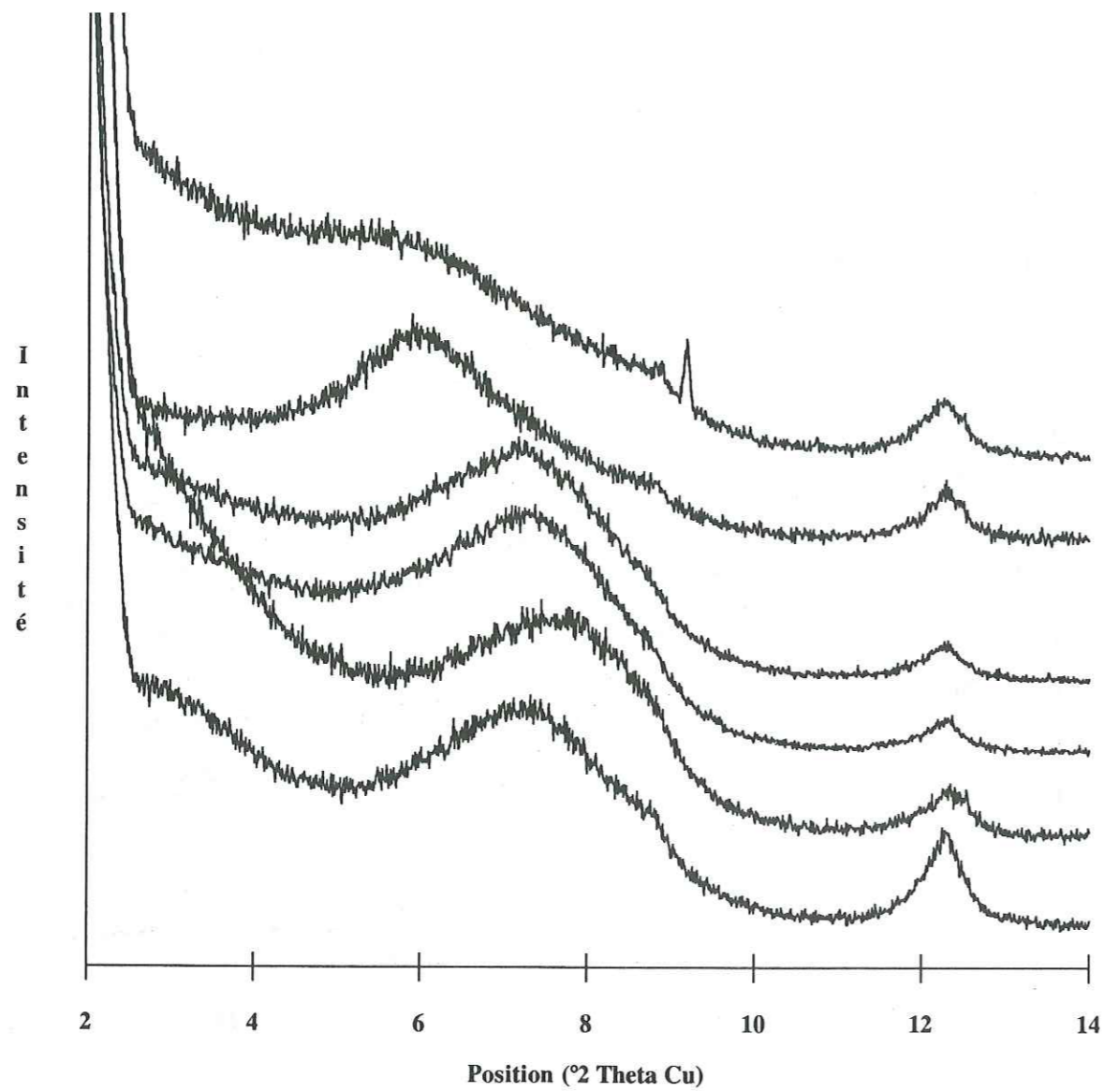




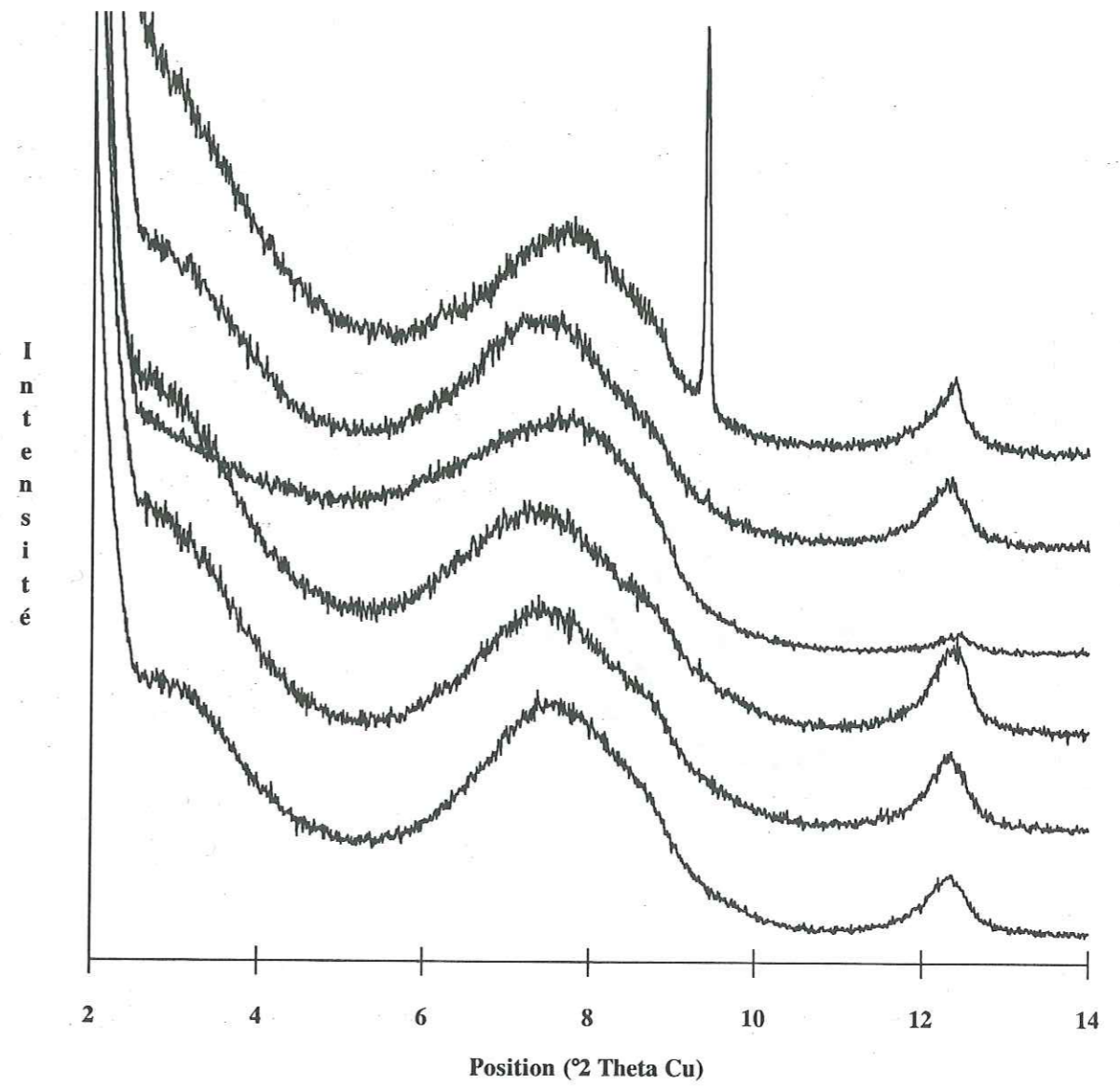
Annexe 6.1.1.2 : Sondage de Mustang Island : spectres expérimentaux (AD).  
De haut en bas on peut observer les spectres des échantillons prélevés à 1590, 1685, 1885, 1960, 2045 et 2140 mètres de profondeur.



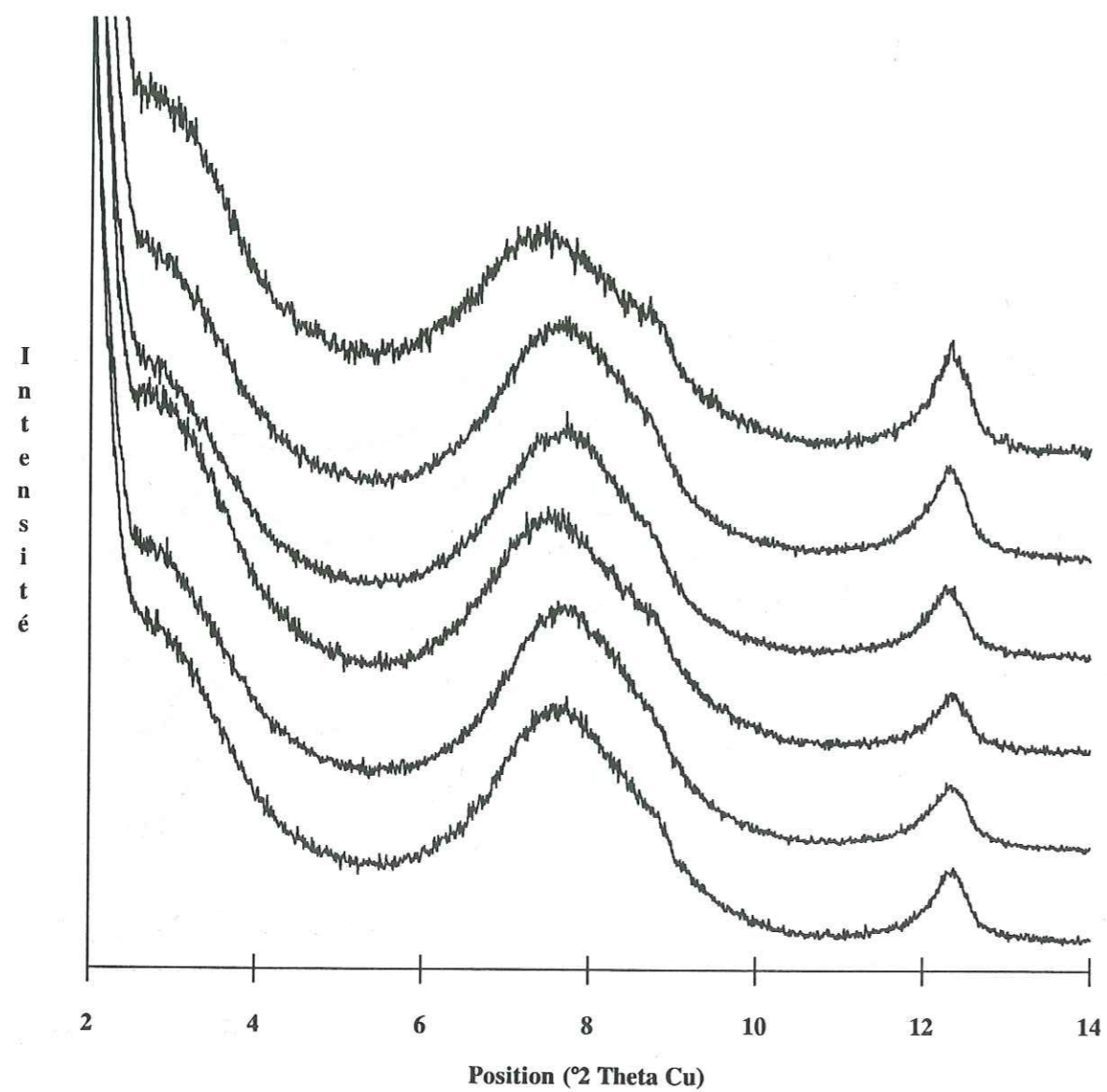
Annexe 6.1.1.3 : Sondage de Mustang Island : spectres expérimentaux (AD).  
De haut en bas on peut observer les spectres des échantillons prélevés à 2235, 2330, 2430, 2510, 2605 et 2675 mètres de profondeur.



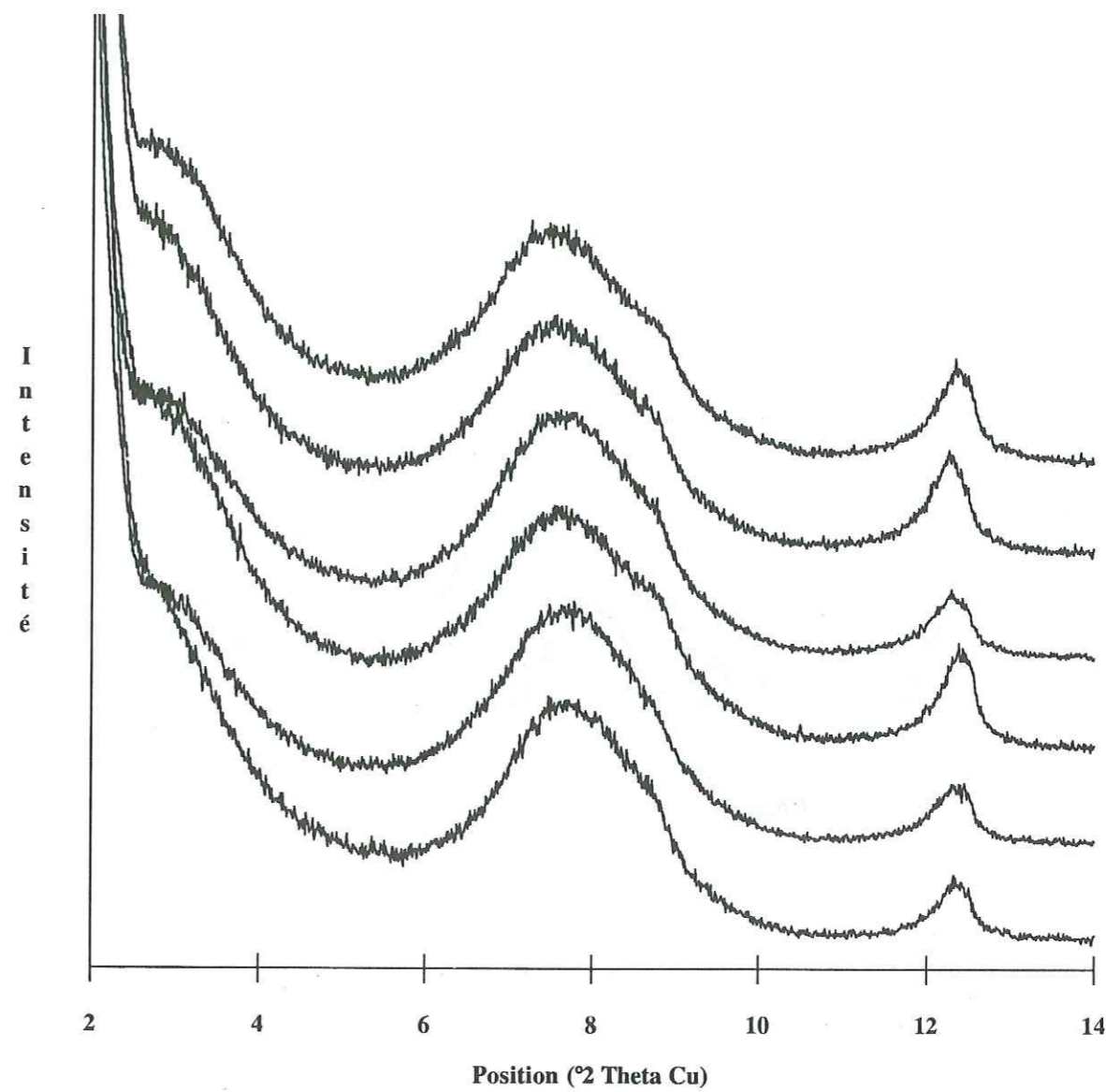
Annexe 6.1.1.4 : Sondage de Mustang Island : spectres expérimentaux (AD).  
De haut en bas on peut observer les spectres des échantillons prélevés à 2760, 2845, 2945, 3020, 3110 et 3220 mètres de profondeur.



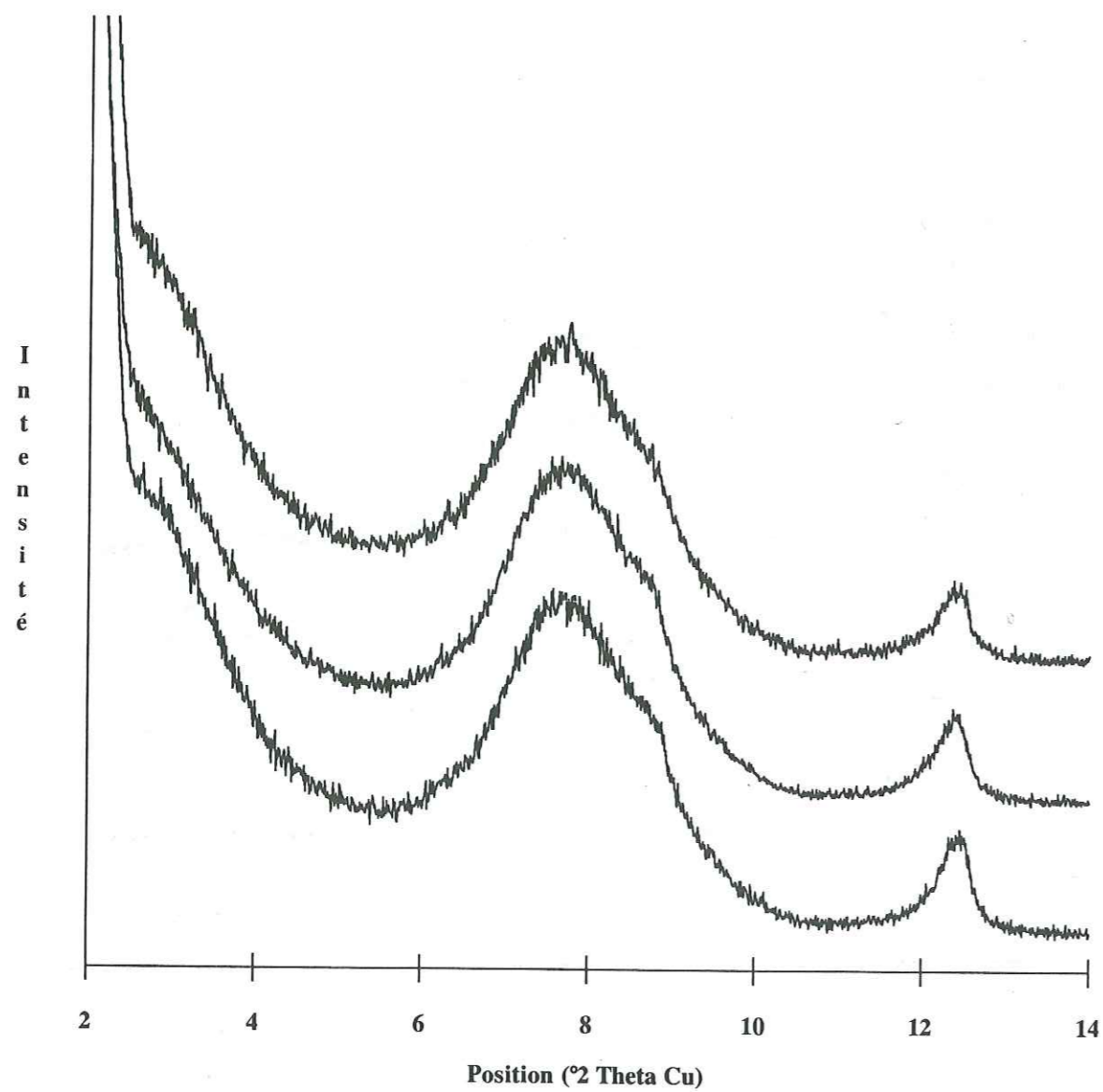
Annexe 6.1.1.5 : Sondage de Mustang Island : spectres expérimentaux (AD).  
De haut en bas on peut observer les spectres des échantillons prélevés à 3305, 3385, 3485, 3570, 3660 et 3755 mètres de profondeur.



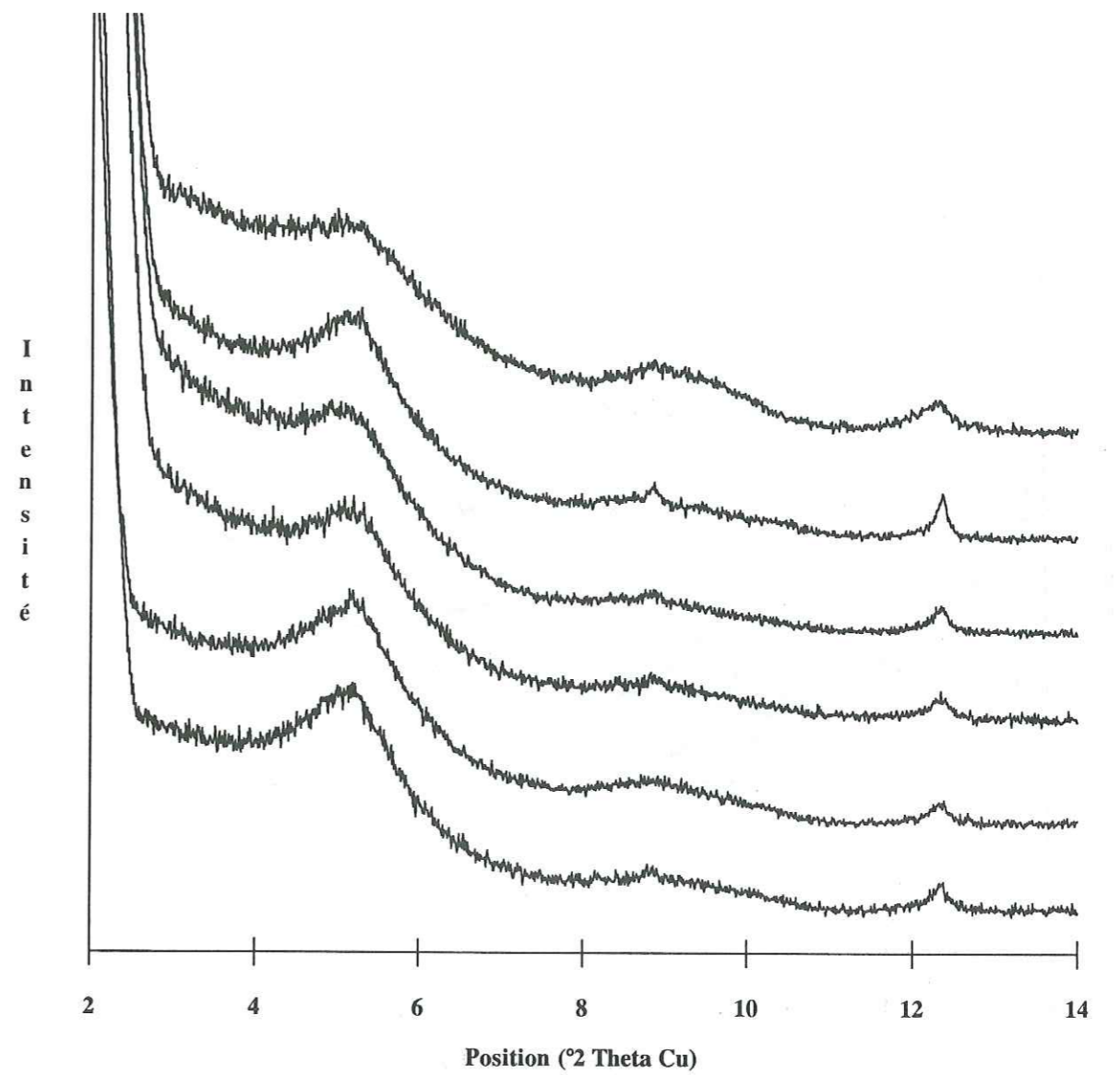
Annexe 6.1.1.6 : Sondage de Mustang Island : spectres expérimentaux (AD).  
De haut en bas on peut observer les spectres des échantillons prélevés à 3825, 3960, 4060, 4145, 4235 et 4320 mètres de profondeur.



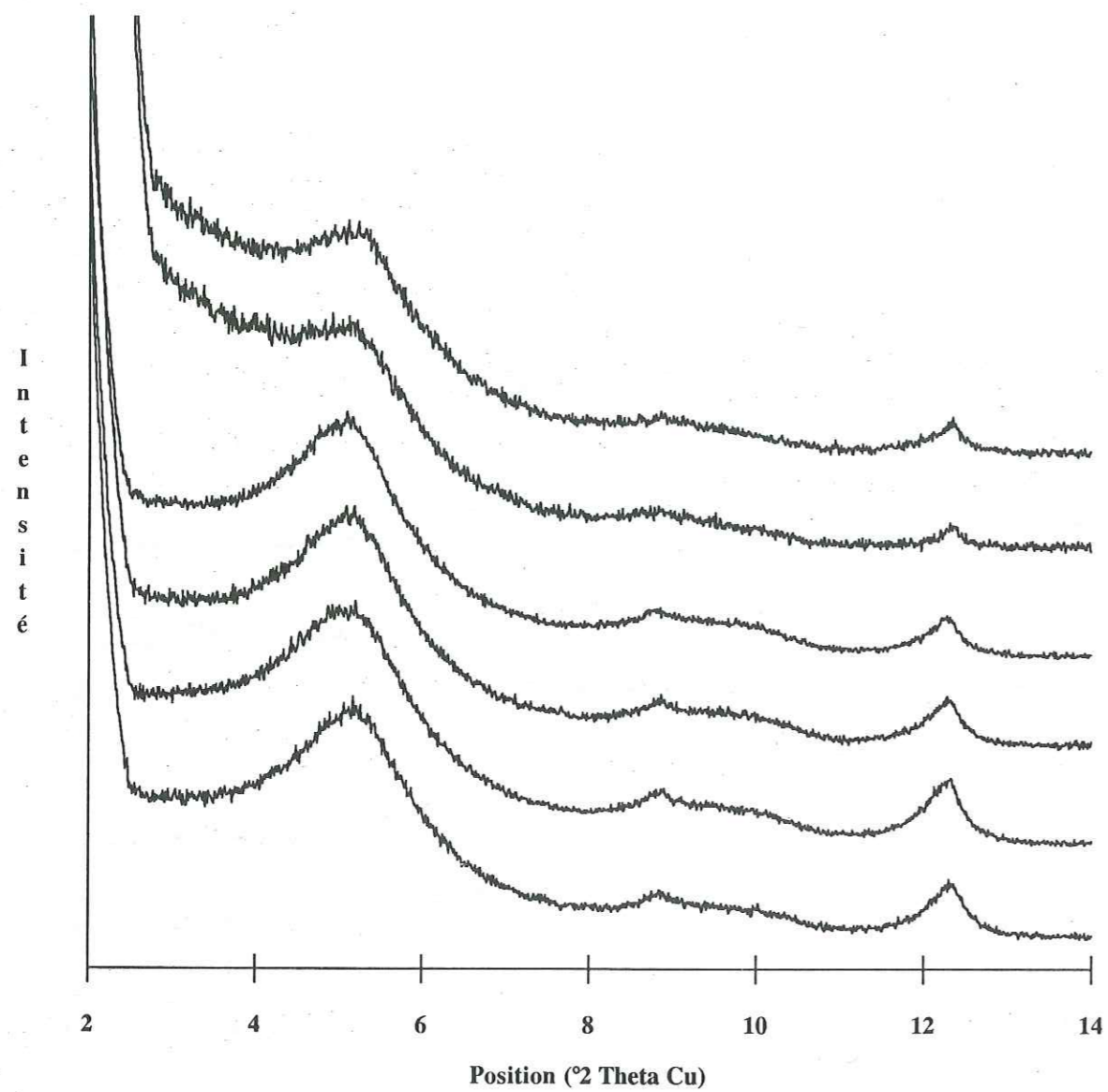
Annexe 6.1.1.7 : Sondage de Mustang Island : spectres expérimentaux (AD).  
De haut en bas on peut observer les spectres des échantillons prélevés à 4390, 4490, 4575, 4665, 4755 et 4850 mètres de profondeur.



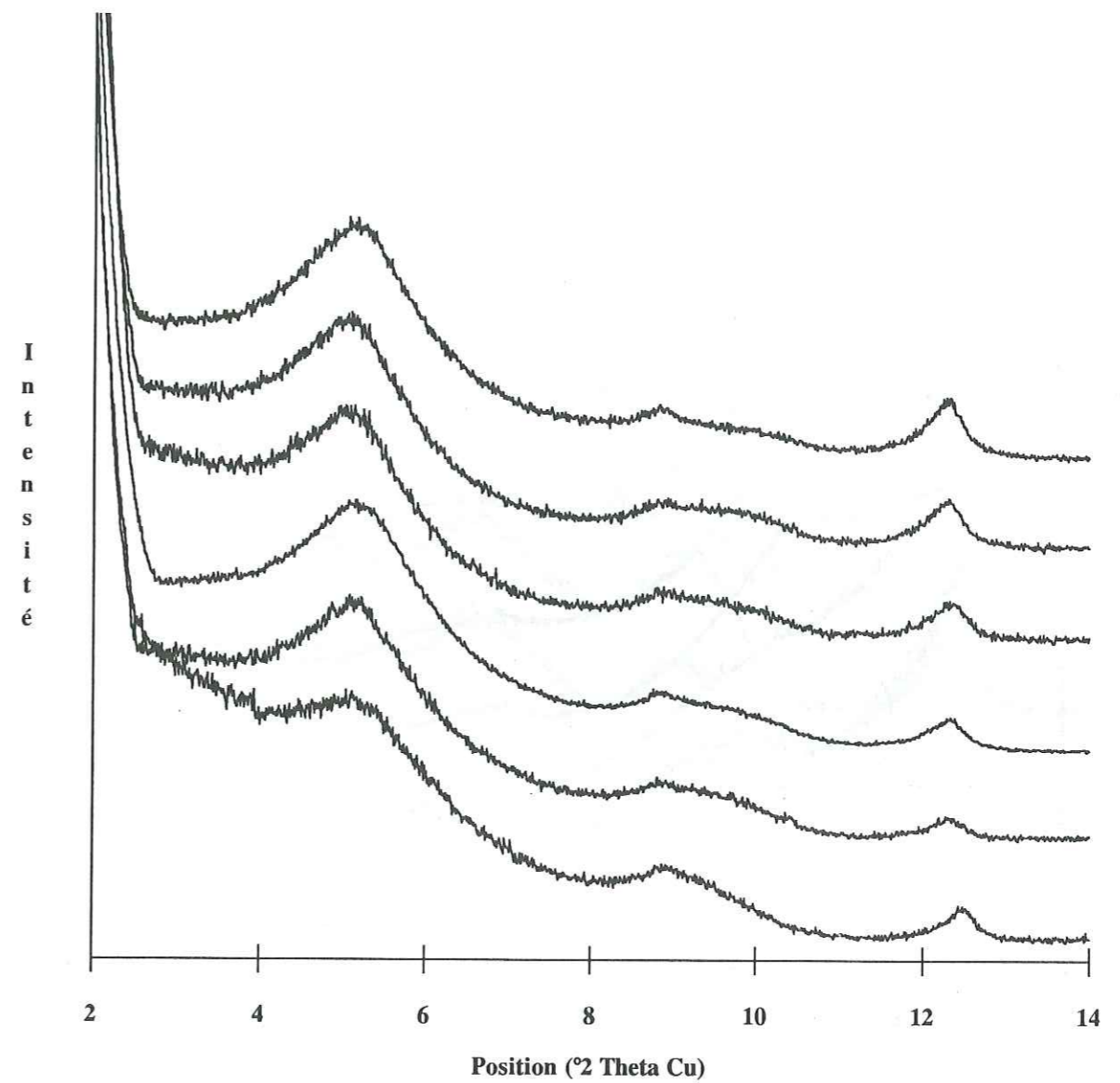
Annexe 6.1.1.8 : Sondage de Mustang Island : spectres expérimentaux (AD).  
De haut en bas on peut observer les spectres des échantillons prélevés à 4940, 5125 et 5235 mètres de profondeur.



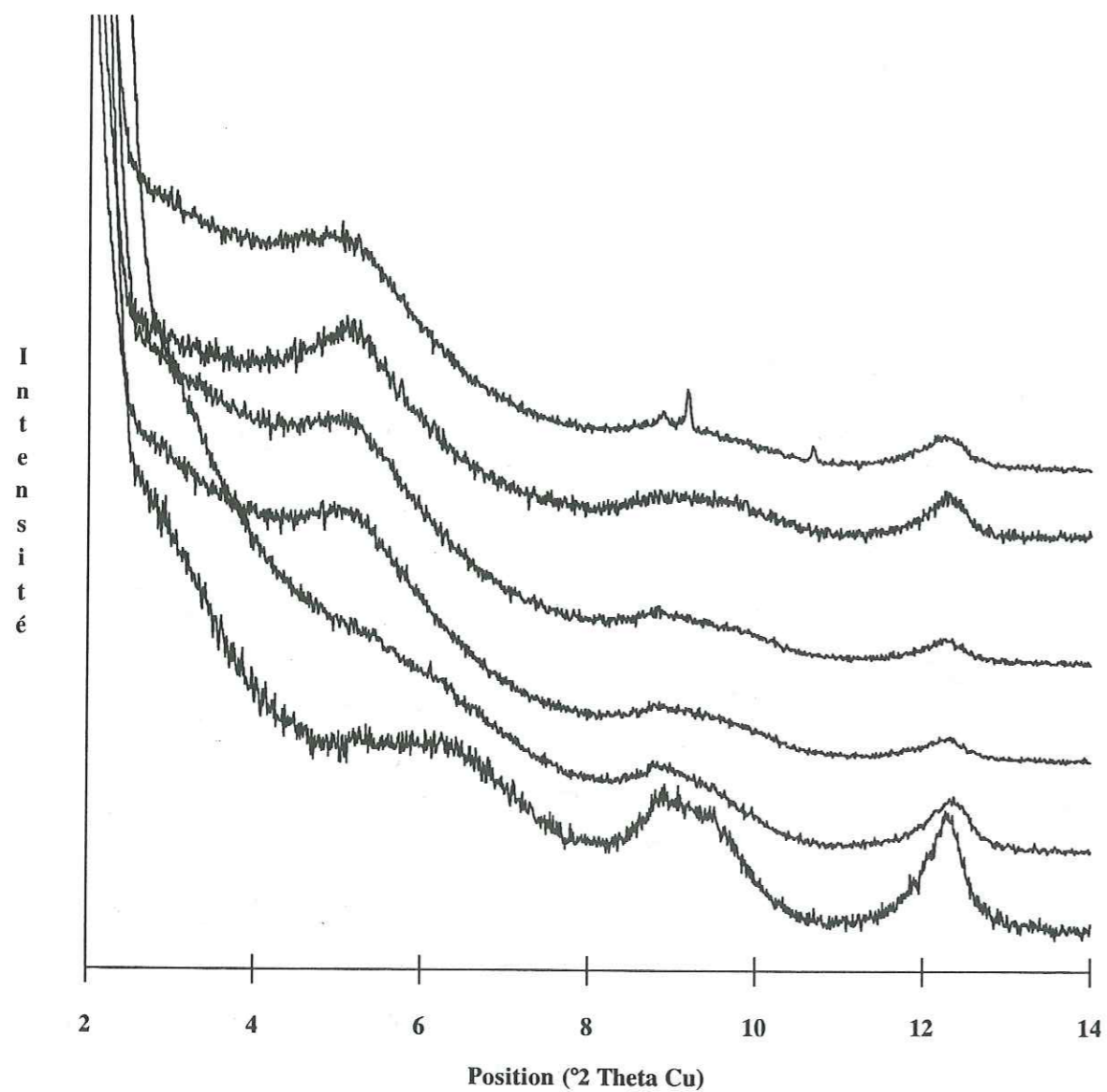
Annexe 6.1.2.1 : Sondage de Mustang Island : spectres expérimentaux (EG).  
De haut en bas on peut observer les spectres des échantillons prélevés à 960, 1040, 1135, 1320, 1410 et 1495 mètres de profondeur.



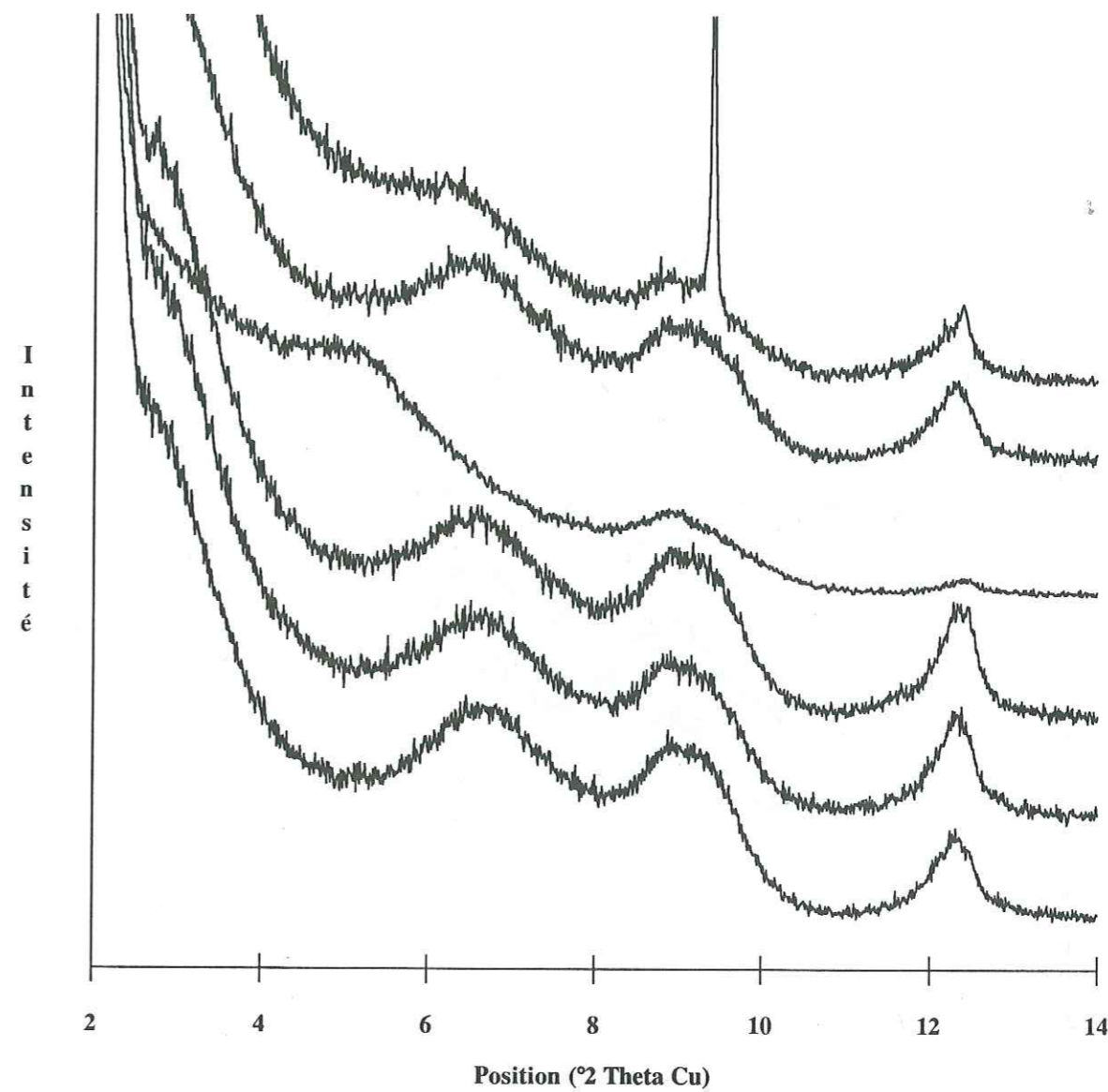
Annexe 6.1.2.2 : Sondage de Mustang Island : spectres expérimentaux (EG).  
De haut en bas on peut observer les spectres des échantillons prélevés à 1590, 1685, 1885, 1960, 2045 et 2140 mètres de profondeur.



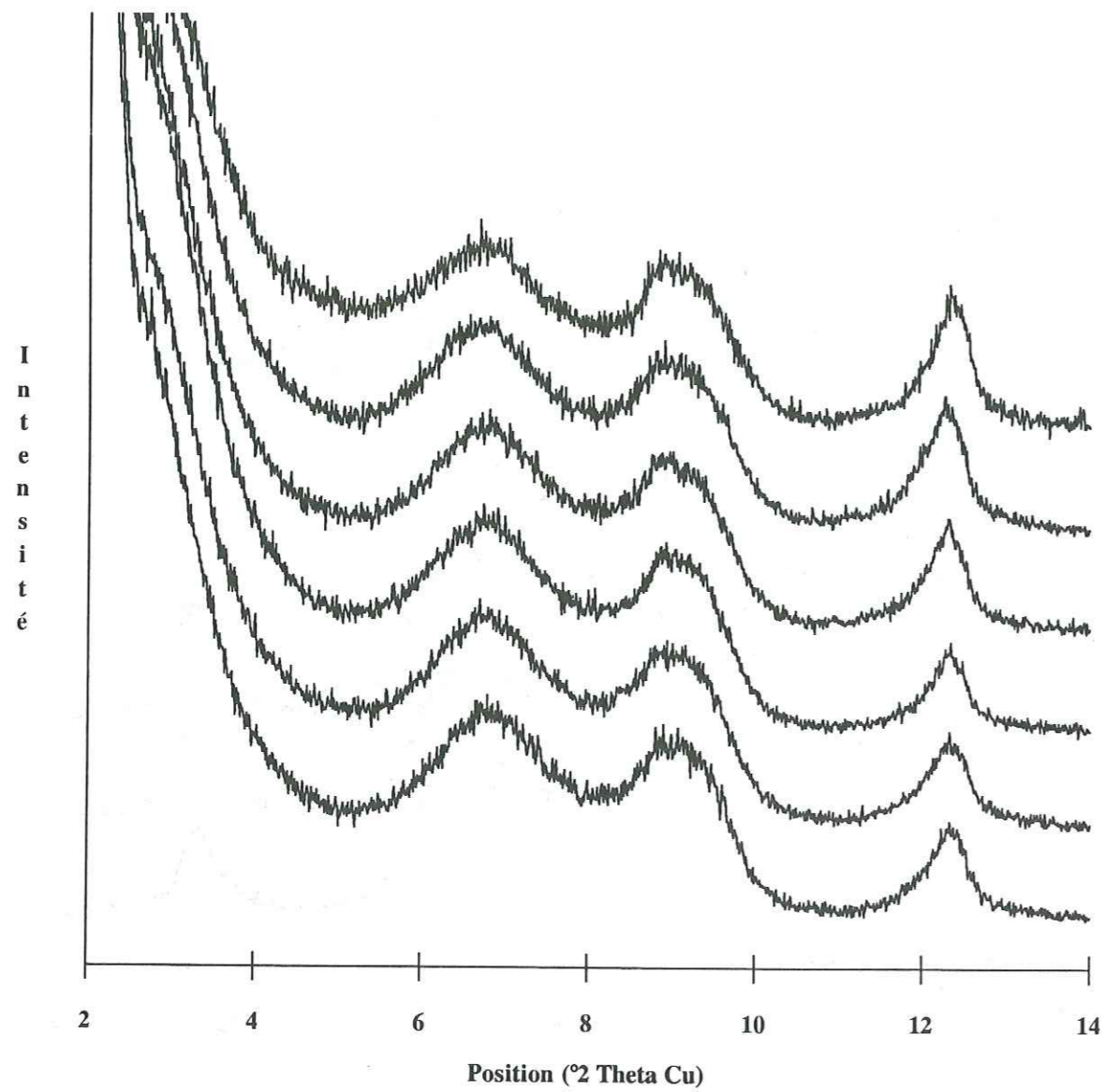
Annexe 6.1.2.3 : Sondage de Mustang Island : spectres expérimentaux (EG).  
De haut en bas on peut observer les spectres des échantillons prélevés à 2235, 2330, 2430, 2510, 2605 et 2675 mètres de profondeur.



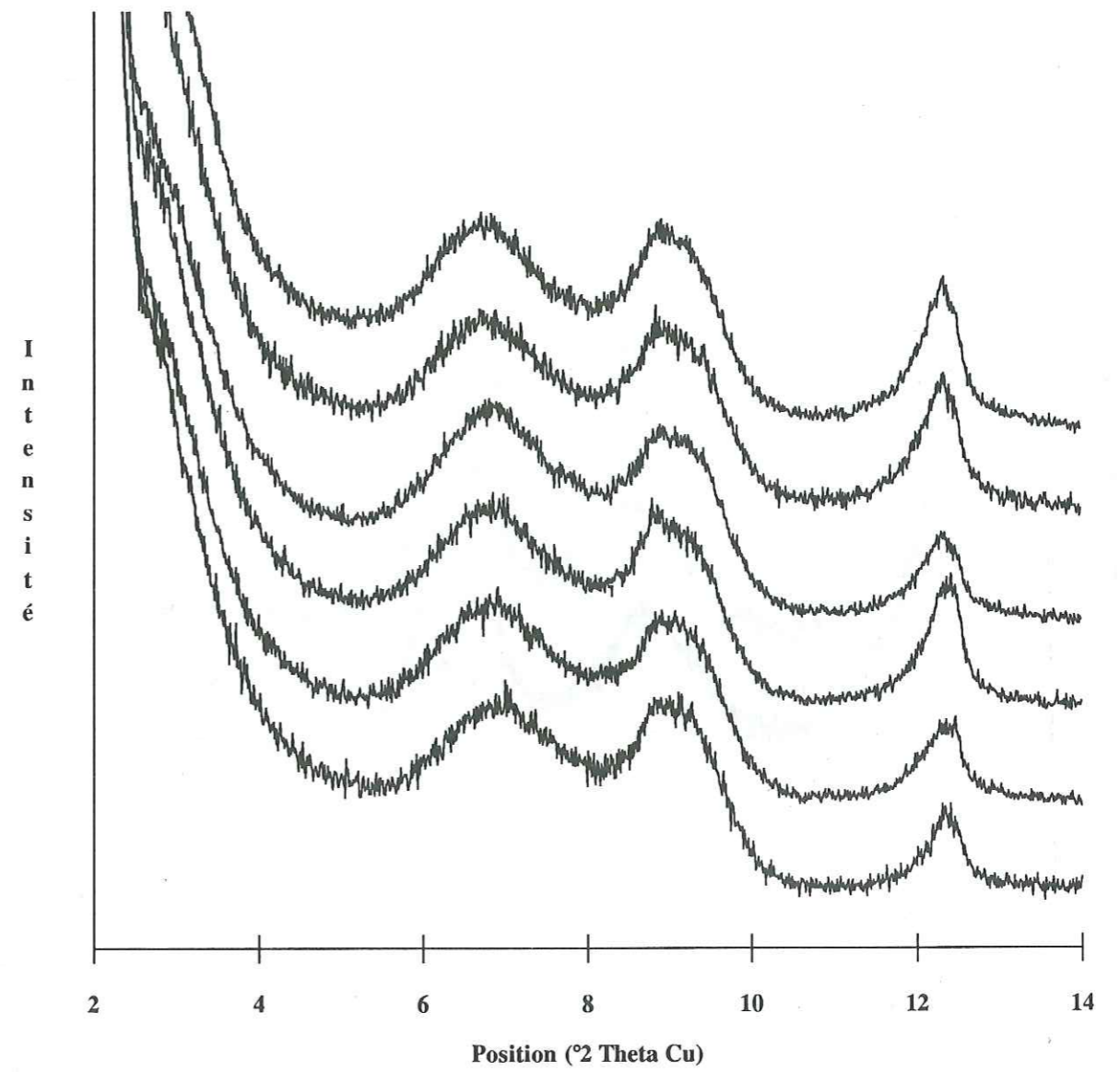
Annexe 6.1.2.4 : Sondage de Mustang Island : spectres expérimentaux (EG).  
De haut en bas on peut observer les spectres des échantillons prélevés à 2760, 2845, 2945, 3020, 3110 et 3220 mètres de profondeur.



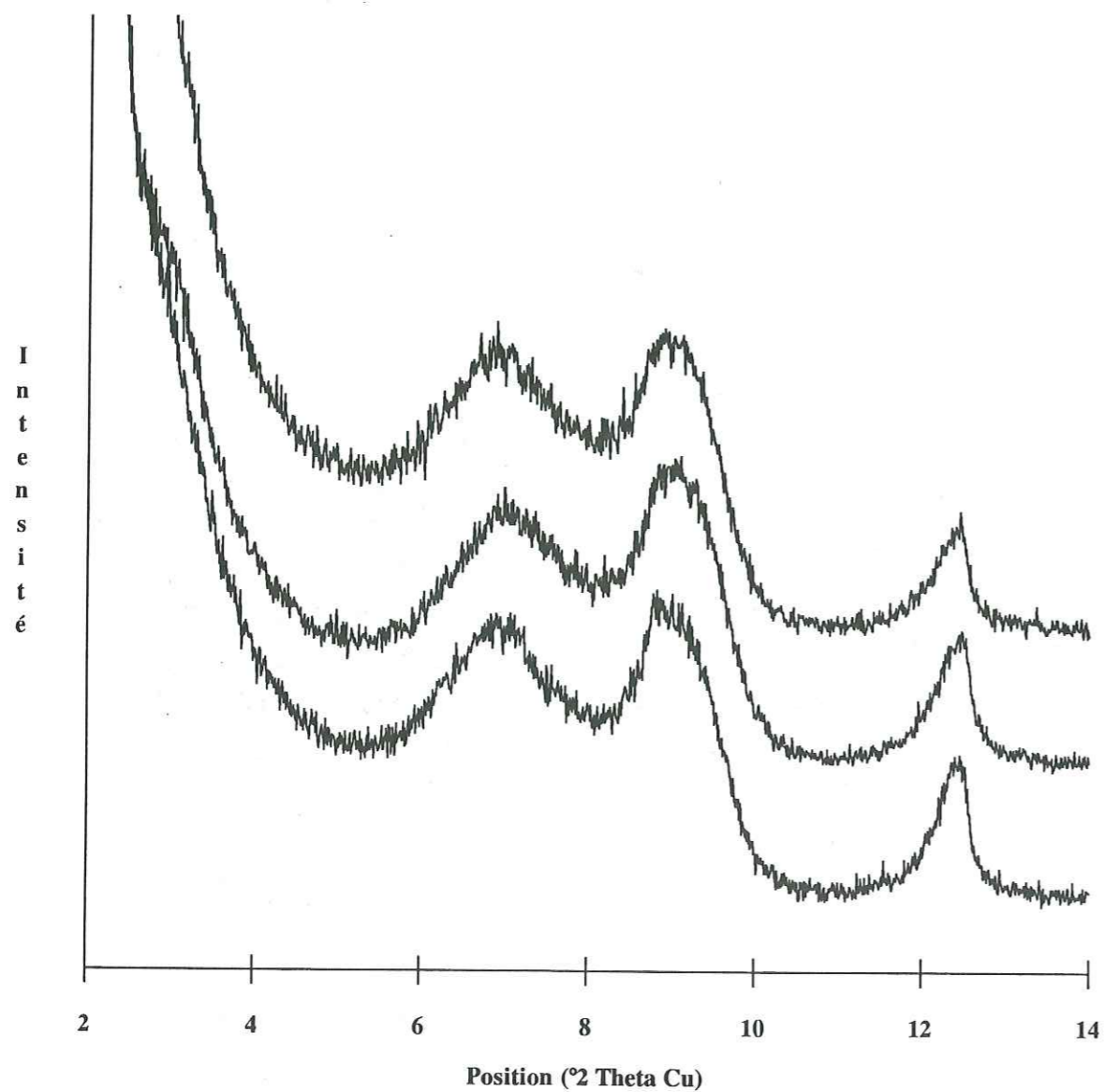
Annexe 6.1.2.5 : Sondage de Mustang Island : spectres expérimentaux (EG).  
De haut en bas on peut observer les spectres des échantillons prélevés à 3305, 3385, 3485, 3570, 3660 et 3755 mètres de profondeur.



Annexe 6.1.2.6 : Sondage de Mustang Island : spectres expérimentaux (EG).  
De haut en bas on peut observer les spectres des échantillons prélevés à 3825, 3960, 4060, 4145, 4235 et 4320 mètres de profondeur.



Annexe 6.1.2.7 : Sondage de Mustang Island : spectres expérimentaux (EG).  
De haut en bas on peut observer les spectres des échantillons prélevés à 4390, 4490, 4575, 4665, 4755 et 4850 mètres de profondeur.



Annexe 6.1.2.8 : Sondage de Mustang Island : spectres expérimentaux (EG).  
De haut en bas on peut observer les spectres des échantillons prélevés à 4940, 5125 et 5235 mètres de profondeur.

Annexe 6.2 : Sondage de Mustang Island : résultats des décompositions des spectres expérimentaux.

Les associations pic-phase sont les suivantes :

Pour les spectres AD :

- PIC A : pic "artificiel" destiné à favoriser l'ajustement. Il est engendré par la méthode de soustraction du fond continu.
- PIC B : interstratifié illite/smectite à empilement aléatoire (R0).
- PIC C : illite.
- PIC D : mica détritique.

Pour les spectres EG :

- PIC A : pic "artificiel" destiné à favoriser l'ajustement. Il est engendré par la méthode de soustraction du fond continu.
- PIC B : interstratifié illite/smectite à empilement aléatoire (R0).
- PIC C : interstratifié illite/smectite à empilement aléatoire (R0).
- PIC D : interstratifié illite/smectite à empilement ordonné.
- PIC E : interstratifié illite/smectite à empilement ordonné.
- PIC F : illite.



PROF.	PICA				PIC B			
	POSITION	INTEN.	LARGEUR	POSITION	POSITION	INTEN.	LARGEUR	POSITION
(pieds)	(°2θ Cu)		(°2θ Cu)	(Å)	(°2θ Cu)		(°2θ Cu)	(Å)
3142	3.801	57	1.011	23.227	6.063	812	2.567	14.566
3413					5.868	745	1.449	15.049
3720					5.896	562	1.808	14.978
4324					6.182	453	1.825	14.285
4628	4.127	63	1.171	21.393	5.852	562	1.912	15.090
4907					5.656	415	1.988	15.613
5226	4.111	41	0.973		5.885	685	1.769	15.006
5535					5.834	476	1.733	15.137
6193	4.574	287	1.692	19.303	5.708	1012	1.521	15.471
6436	4.828	248	1.813	18.288	5.753	623	1.447	15.350
6712	4.080	299	1.584	21.639	5.679	1222	1.851	15.550
7020	4.417	270	1.748	19.989	5.734	918	1.567	15.401
7328	4.273	247	1.611	20.662	5.662	990	1.608	15.596
7644	4.139	151	1.328	21.331	5.747	1033	1.741	15.366
7969	4.672	172	1.610	18.899	5.847	622	1.458	15.103
8236	4.240	557	1.884	20.823	5.753	1271	1.741	15.350
8547	3.935	127	1.258	22.436	5.711	703	1.923	15.463
8780					5.791	227	1.678	15.249
9050					6.320	863	2.164	13.974
9340					6.057	353	2.039	14.580
9670					6.309	253	2.411	13.998
9910					6.467	350	2.104	13.657
10210								
10570								
10840								
11110								
11440					6.586	419	2.059	13.410
11710								
12010								
12320								
12550								
13000								
13330								
13600								
13900								
14170								
14410								
14740								
15010								
15310								
15610								
15910								
16210								
16810								
17170								

Annexe 6.2.1.1 : Sondage de Mustang Island - spectres AD.

PROF.	PIC C				PIC D			
	POSITION	INTEN.	LARGEUR	POSITION	POSITION	INTEN.	LARGEUR	POSITION
(pieds)	(°2θ Cu)		(°2θ Cu)	(Å)	(°2θ Cu)		(°2θ Cu)	(Å)
3142					8.322	314	1.523	10.616
3413	7.350	146	1.175	12.018	8.570	146	0.820	10.309
3720					8.112	100	1.615	10.890
4324					8.091	166	1.584	10.919
4628					8.163	130	1.677	10.823
4907					8.440	49	1.235	10.468
5226	7.788	137	1.881	11.343				
5535	8.152	72	1.599	10.837				
6193	6.738	279	2.502	13.108	8.704	118	0.693	10.151
6436	6.619	246	2.561	13.343	8.700	90	0.739	10.156
6712	7.438	349	2.103	11.876	8.713	144	0.650	10.141
7020	7.126	267	2.103	12.395	8.744	105	0.619	10.105
7328	7.288	190	2.298	12.120	8.751	98	0.420	10.097
7644	7.358	263	1.847	12.005	8.735	126	0.706	10.115
7969	7.126	271	2.139	12.395	8.717	87	0.722	10.136
8236	7.288	593	2.274	12.120	8.778	182	0.800	10.066
8547	7.505	238	2.139	11.770	8.746	105	0.595	10.102
8780	7.351	681	2.069	12.016	8.553	239	1.032	10.330
9050	7.756	505	1.708	11.390	8.719	149	0.521	10.134
9340	7.777	81	1.130	11.359	8.686	60	0.665	10.172
9670	7.478	560	1.833	11.812	8.590	110	0.705	10.286
9910	7.624	633	1.738	11.586	8.682	109	0.690	10.177
10210	7.509	302	1.903	11.764	8.478	119	1.050	10.421
10570	7.279	525	2.326	12.135	8.698	80	0.516	10.158
10840	7.703	479	2.025	11.468	8.720	38	0.436	10.132
11110	7.488	567	2.050	11.797	8.724	75	0.539	10.128
11440	7.734	672	1.556	11.422	8.547	360	1.013	10.337
11710	7.420	553	2.204	11.905	8.771	94	0.775	10.074
12010	7.498	728	2.287	11.781	8.732	95	0.550	10.119
12320	7.631	1063	2.075	11.576	8.693	126	0.576	10.164
12550	7.513	515	2.110	11.757	8.789	109	0.658	10.053
13000	7.701	938	1.925	11.471	8.720	108	0.488	10.132
13330	7.718	996	1.861	11.446	8.738	100	0.378	10.112
13600	7.588	803	1.974	11.641	8.845	134	0.827	9.990
13900	7.766	1184	1.884	11.375	8.793	89	0.413	10.049
14170	7.708	993	1.949	11.460	8.822	97	0.473	10.016
14410	7.615	846	2.012	11.600	8.834	145	0.626	10.002
14740	7.650	744	1.966	11.547	8.758	109	0.456	10.089
15010	7.714	1206	1.996	11.451	8.736	137	0.462	10.114
15310	7.726	812	2.073	11.434	8.805	124	0.436	10.035
15610	7.732	1040	2.017	11.425	8.702	61	0.433	10.153
15910	7.779	869	1.852	11.356	8.734	103	0.412	10.116
16210	7.691	641	1.710	11.486	8.856	162	1.124	9.977
16810	7.791	1147	1.966	11.338	8.768	147	0.361	10.077
17170	7.808	789	1.970	11.314	8.814	108	0.378	10.025

Annexe 6.2.1.2 : Sondage de Mustang Island - spectres AD.

PROF. (pieds)	PIC A			PIC B				
	POSITION (°2θ Cu)	INTEN.	LARGEUR (°2θ Cu)	POSITION (Å)	POSITION (°2θ Cu)	INTEN.	LARGEUR (°2θ Cu)	POSITION (Å)
3142								
3413								
3720								
4324								
4628	4.093	90	0.949	21.571	5.188	557	1.213	17.020
4907	4.019	59	0.898	21.968	5.147	449	1.222	17.156
5226								
5535								
6193	3.760	270	1.153	23.480	5.071	1358	1.400	17.412
6436	3.873	141	0.751	22.795	5.128	993	1.388	17.219
6712	3.682	192	1.201	23.977	5.110	1203	1.533	17.280
7020	3.679	241	1.078	23.997	5.138	1232	1.615	17.186
7328	3.674	145	1.009	24.030	5.147	1253	1.617	17.156
7644	3.700	141	1.079	23.861	5.076	969	1.441	17.395
7969	3.794	89	1.044	23.270	5.099	673	1.373	17.317
8236	3.532	306	1.184	24.995	5.145	1590	1.699	17.162
8547	3.600	128	1.025	24.523	5.145	920	1.572	17.162
8780					5.275	445	1.445	16.740
9050					5.087	484	1.505	17.358
9340					5.148	308	1.380	17.152
9670					5.181	397	1.348	17.043
9910					5.215	466	1.361	16.932
10210								
10570								
10840								
11110								
11440					5.086	388	1.521	17.361
11710								
12010								
12320								
12550								
13000								
13330								
13600								
13900								
14170								
14410								
14740								
15010								
15310								
15610								
15910								
16210								
16810								
17170								

Annexe 6.2.2.1 : Sondage de Mustang Island - spectres EG.

PROF. (pieds)	PIC C				PIC D			
	POSITION (°2θ Cu)	INTEN.	LARGEUR (°2θ Cu)	POSITION (Å)	POSITION (°2θ Cu)	INTEN.	LARGEUR (°2θ Cu)	POSITION (Å)
3142								
3413								
3720								
4324								
4628	9.058	116	1.566	9.755				
4907	9.157	58	1.612	9.650				
5226								
5535								
6193	9.835	158	0.958	8.986				
6436	9.766	140	1.162	9.049				
6712	9.709	146	1.146	9.102				
7020	9.933	102	0.876	8.898				
7328	9.714	93	1.158	9.098				
7644	9.754	154	1.065	9.061				
7969	9.503	119	1.423	9.299				
8236	9.636	229	1.114	9.171				
8547	9.200	230	1.555	9.605				
8780	9.135	200	1.218	9.673				
9050	9.100	148	1.240	9.710				
9340	9.342	90	1.460	9.459				
9670	9.214	109	1.432	9.590				
9910	9.244	154	1.343	9.559				
10210								
10570					6.361	245	1.847	13.884
10840					6.508	205	1.872	13.571
11110					6.666	293	1.782	13.249
11440	9.024	266	1.363	9.792				
11710					6.730	320	1.885	13.123
12010					6.773	314	1.777	13.040
12320					6.813	471	1.909	12.964
12550					6.854	223	1.690	12.886
13000					6.832	374	1.702	12.928
13330					6.895	383	1.749	12.810
13600					6.895	397	1.705	12.810
13900					6.893	516	1.800	12.813
14170					6.931	441	1.773	12.743
14410					6.880	450	1.660	12.838
14740					6.912	287	1.705	12.778
15010					6.963	523	1.685	12.685
15310					6.951	381	1.668	12.707
15610					6.947	526	2.083	12.714
15910					7.065	257	1.734	12.502
16210					7.088	324	1.754	12.461
16810					7.177	413	1.833	12.307
17170					7.058	344	1.695	12.514

Annexe 6.2.2.2 : Sondage de Mustang Island - spectres EG.

PROF. (pieds)	PIC E				PIC F			
	POSITION (°2θ Cu)	INTEN.	LARGEUR (°2θ Cu)	POSITION (Å)	POSITION (°2θ Cu)	INTEN.	LARGEUR (°2θ Cu)	POSITION (Å)
3142								
3413								
3720								
4324								
4628								
4907								
5226								
5535								
6193					8.855	198	0.900	9.978
6436					8.813	141	0.751	10.026
6712					8.813	176	0.640	10.026
7020					8.890	185	1.047	9.939
7328					8.822	158	0.624	10.016
7644					8.861	143	0.763	9.972
7969					8.820	71	0.564	10.018
8236					8.843	248	0.689	9.992
8547								
8780								
9050								
9340								
9670								
9910								
10210								
10570	9.147	287	1.241	9.660				
10840	9.005	140	1.256	9.812				
11110	9.101	285	1.320	9.709				
11440								
11710	9.080	349	1.293	9.732				
12010	9.036	309	1.339	9.779				
12320	9.059	462	1.315	9.754				
12550	9.080	269	1.235	9.732				
13000	9.020	370	1.325	9.796				
13330	9.024	382	1.298	9.792				
13600	9.053	428	1.230	9.760				
13900	9.017	486	1.299	9.799				
14170	9.045	432	1.258	9.769				
14410	9.030	553	1.226	9.785				
14740	9.044	331	1.244	9.770				
15010	9.049	563	1.263	9.765				
15310	9.017	457	1.230	9.799				
15610	9.056	487	1.238	9.757				
15910	9.056	331	1.189	9.757				
16210	9.024	450	1.147	9.792				
16810	9.083	583	1.130	9.728				
17170	9.023	487	1.152	9.793				

## ADDENDUM



## ADDENDUM

### INTRODUCTION

Comme nous l'avons évoqué dans l'introduction de ce mémoire, l'objectif initial de cette thèse était de mettre en parallèle les évolutions diagénétiques des minéraux argileux et de la matière organique, afin de trouver une relation les unissant ; l'exemple choisi était le bassin de Paris. De nombreux auteurs (SMART et CLAYTON, 1985 ; BURTNER et WARNER, 1986 ; FRANCU *et al*, 1989 ; VELDE et ESPITALIE, 1989 ; HILLIER et CLAYTON, 1989) ont mis en évidence l'existence d'une telle relation entre la composition (%Sm) des I/S et la maturation de la matière organique. Dans ces études, la maturation de la matière organique est généralement caractérisée par la valeur de TMax (cf ESPITALIE *et al*, 1977 et 1985) ou le pouvoir réflecteur de la vitrinite.

Dans les bassins anciens comme le bassin de Paris, deux obstacles majeurs viennent entraver l'établissement d'un lien entre les évolutions respectives de la MO et des I/S. En effet, dans la zone d'évolution bien (?) décrite des minéraux argileux (entre 100 et 20 %Sm) TMax évolue très peu (VELDE et ESPITALIE, 1989) ; en revanche, lorsque TMax commence à évoluer, et caractérise de manière satisfaisante l'évolution de la MO, les minéraux argileux sont déjà très transformés et difficilement identifiables.

Comme nous l'avons vu, l'essentiel de mon travail a consisté à caractériser aussi finement que possible les minéraux argileux (en particulier les I/S très évolués) et leur évolution. Cette caractérisation avait pour but de mettre en évidence les mécanismes réactionnels des interstratifiés illite/smectite, afin de pouvoir, dans un deuxième temps comparer les cinétiques respectives des minéraux argileux et de la matière organique. Cependant, dans l'optique de comparaison des évolutions respectives des I/S et de la MO au cours de la diagenèse nous avons été amené à définir un critère d'évolution pour la MO immature. En effet, TMax ne permet pas de caractériser finement les états d'évolution précoces de la MO, en particulier pour le type II fréquent dans le bassin de Paris (voir par exemple ESPITALIE *et al*, 1985 ou VELDE et ESPITALIE, 1989).

Cette caractérisation a été possible par le couplage de deux détecteurs infrarouges spécifiques du CO et du CO<sub>2</sub> à un Rock-Eval (DALY et PETERS, 1982 ; ESPITALIE *et al*, 1985). Cet addendum a pour but de présenter succinctement cette méthode, les résultats obtenus sur des échantillons du bassin de Paris, et de mettre en parallèle ces résultats sur la matière organique et ceux obtenus en diffraction-X sur les minéraux argileux (I/S) associés.

## PROCEDURES EXPERIMENTALES

### Echantillons étudiés

Cette étude a été menée sur les schistes du Toarcien inférieur, échantillonnés dans le bassin de Paris à des profondeurs actuelles variant entre 200 et 2000 mètres. La localisation des différents sondages échantillonnés est présentée sur la figure A.1. Dans le tableau suivant, on peut trouver la profondeur (actuelle) des différents échantillons étudiés :

Sondage	Profondeur (m)	Sondage	Profondeur (m)
CHV	220	MOP	1022
CHV	250	MOP	1024
FRV	270	MOP	1026
FRV	280	CPY	1180
CEY	830	CPY	1190
CEY	840	MRY	1600
CEY	845	MRY	1608
BAT	980	CPG	1756
BAT	1010	GSY	1956
MOP	1018	GSY	1960

Tableau A.1 : Nom du sondage (voir figure A.1 pour la localisation) et profondeur actuelle des échantillons prélevés.

### Matériel et méthodes

Les kérogènes ont été extraits pour effectuer les études de pyrolyse de la matière organique. La caractérisation des minéraux argileux a bien entendu été réalisée sur l'échantillon bruts, et préparés comme décrit ci-avant (cf 4.1.1).

Le matériel utilisé est le même que celui décrit par DALY et PETERS (1982) ou ESPITALIE *et al* (1985). Il s'agit en effet d'un Rock-Eval auquel sont couplés deux détecteurs infrarouges spécifiques du CO et du CO<sub>2</sub>. Ces deux détecteurs ont été étalonnés précisément à l'aide de mélanges gazeux de concentrations connues.

A la suite de divers essais préliminaires, la quantité de kérogène pyrolysée a été fixée à 10 mg environ par expérience, le débit du gaz vecteur (hélium) à 100 ml/min et le cycle de chauffage a été établi comme suit :

- Palier de six minutes à 180°C
- Chauffage de 180 à 600°C avec un gain de 20°C par minute.
- Palier de treize minutes à 600°C.

A l'aide de ce dispositif l'évolution croissante de la MO peut être caractérisée soit par un déplacement (vers les plus fortes températures) du maximum de dégagement CO et/ou CO<sub>2</sub>, soit par une diminution des quantités de CO et/ou CO<sub>2</sub> dégagées (DALY et PETERS, 1982). Afin de mesurer ces deux paramètres, il a tout d'abord été nécessaire de déterminer les températures réelles dans le four à l'aide d'un thermocouple placé dans la nacelle de l'échantillon. Ce thermocouple nous a permis de déterminer les conditions réelles du cycle de pyrolyse :

- Palier de six minutes à 215°C
- Chauffage de 215 à 705°C avec un gain de 23.4°C par minute.
- Palier de treize minutes à 705°C.

Pour connaître les quantités de CO et de CO<sub>2</sub> dégagées il suffit d'intégrer le signal donné par les détecteurs infrarouge. Pour définir le domaine d'intégration, il a été nécessaire de déterminer le retard avec lequel le gaz issu de la pyrolyse atteint la chambre de détection infrarouge a été déterminé, pour chacun des deux détecteurs. Ces retards ont été assimilés au temps mis par le dégagement CO et CO<sub>2</sub> qui s'effectue lors de la montée du premier vérin (début du cycle de pyrolyse) pour atteindre chacun des détecteurs. Ce délai est de 18 s pour CO<sub>2</sub> et de 38 s pour CO. Le cycle comprenant un palier initial de six minutes à 180°C (théoriques), les dégagements liés au chauffage proprement dit débutent donc à  $t = 378$  s et  $t = 398$  s respectivement pour CO<sub>2</sub> et CO. Ces valeurs ont été prises comme bornes inférieures du domaine d'intégration. La borne supérieure du domaine d'intégration a été imposée par la présence, sur quelques uns des spectres (voir par exemple MOP 1026 sur les figures A.2 et A.3), d'un maximum secondaire vers 520°C ( $t = 19$  minutes). Pour ne pas prendre en compte ce pic, la borne supérieure du domaine d'intégration a été fixée à  $t = 1130$  s pour CO et  $t = 1050$  s pour CO<sub>2</sub>. L'intégration a été réalisée en supposant une ligne de base horizontale dont la valeur a été déterminée sur chacun des spectres sur la partie plane initiale (durant le palier de température initial). Cette correction est destinée à réduire l'influence des déviations systématiques lors de la mesure. Des test de reproductibilité de la mesure ont été effectuées en pyrolysant successivement plusieurs prises d'un même échantillon de kérogène. Les résultats (non reportés) se sont avérés très satisfaisants.

Les procédures expérimentales utilisées pour caractériser l'évolution des minéraux argileux sont identiques à celles décrites dans le paragraphe 4.1.1 et ne seront donc pas reprises ici.

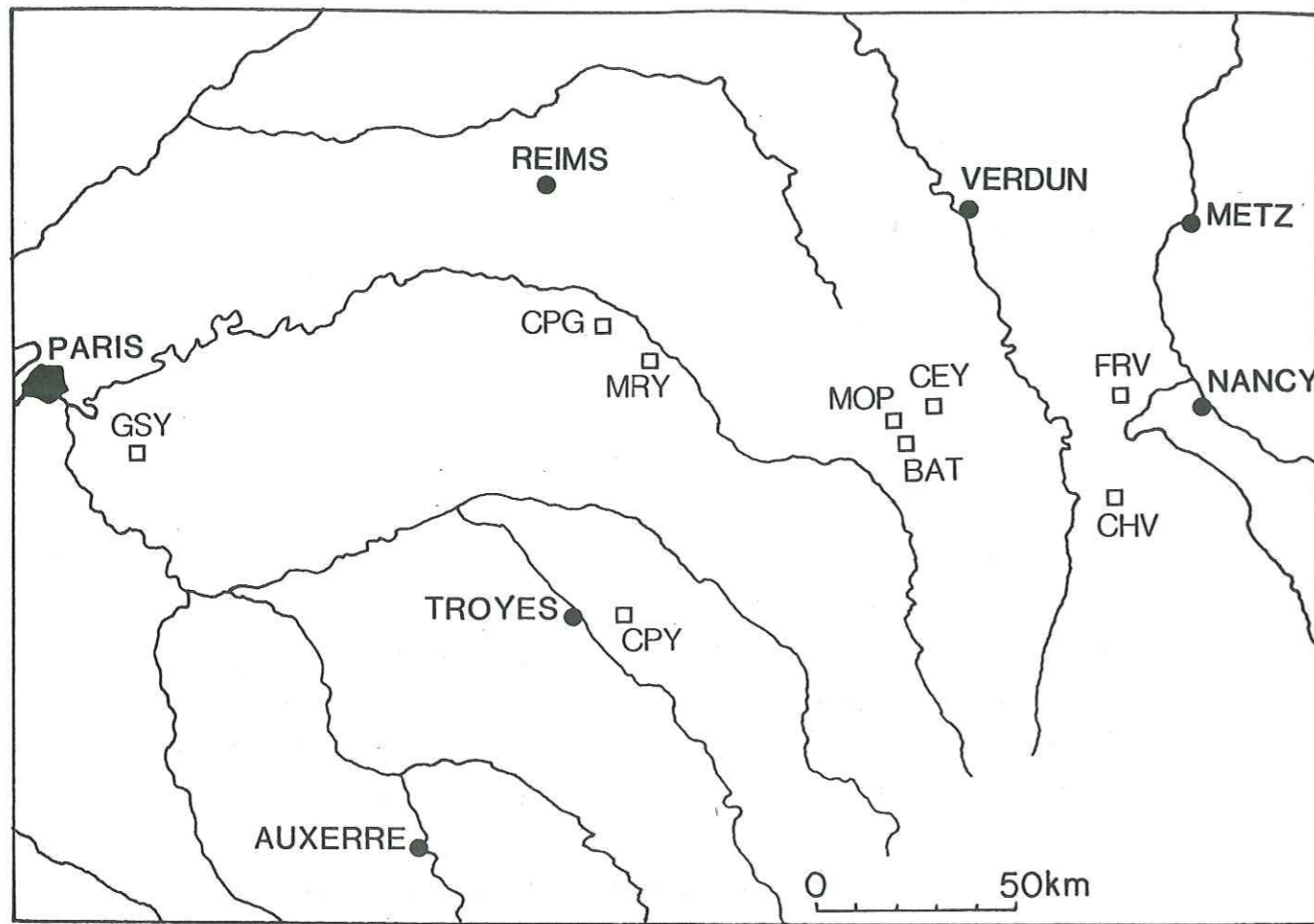


Figure A.1 : Localisation des différents puits d'où proviennent les échantillons utilisés pour cette étude.

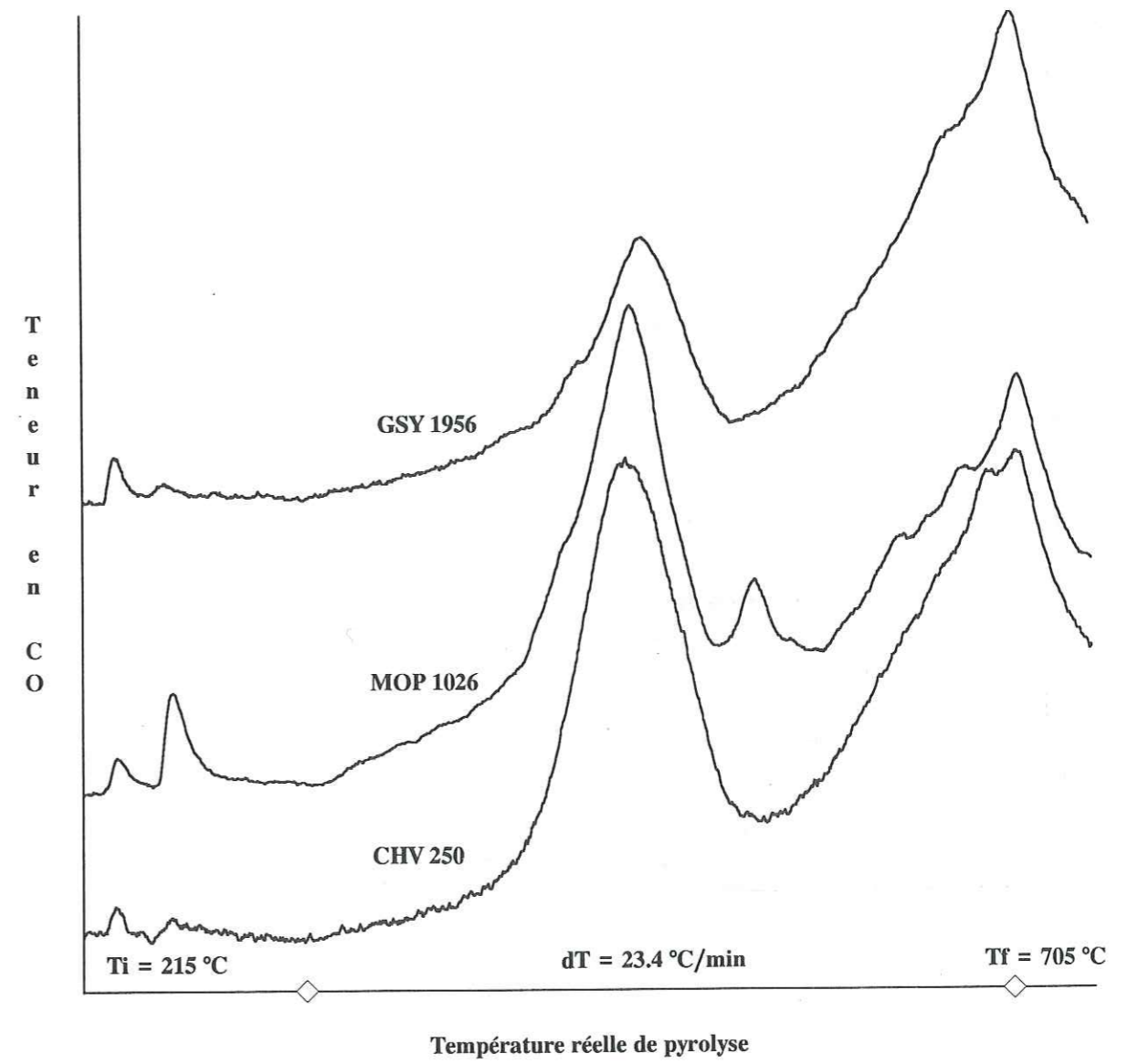


Figure A.2 : Exemples de spectres de dégagement de CO, en fonction de la température réelle de pyrolyse. La teneur en CO est donnée en unité arbitraire. Les deux losanges vides correspondent au début et à la fin du chauffage.

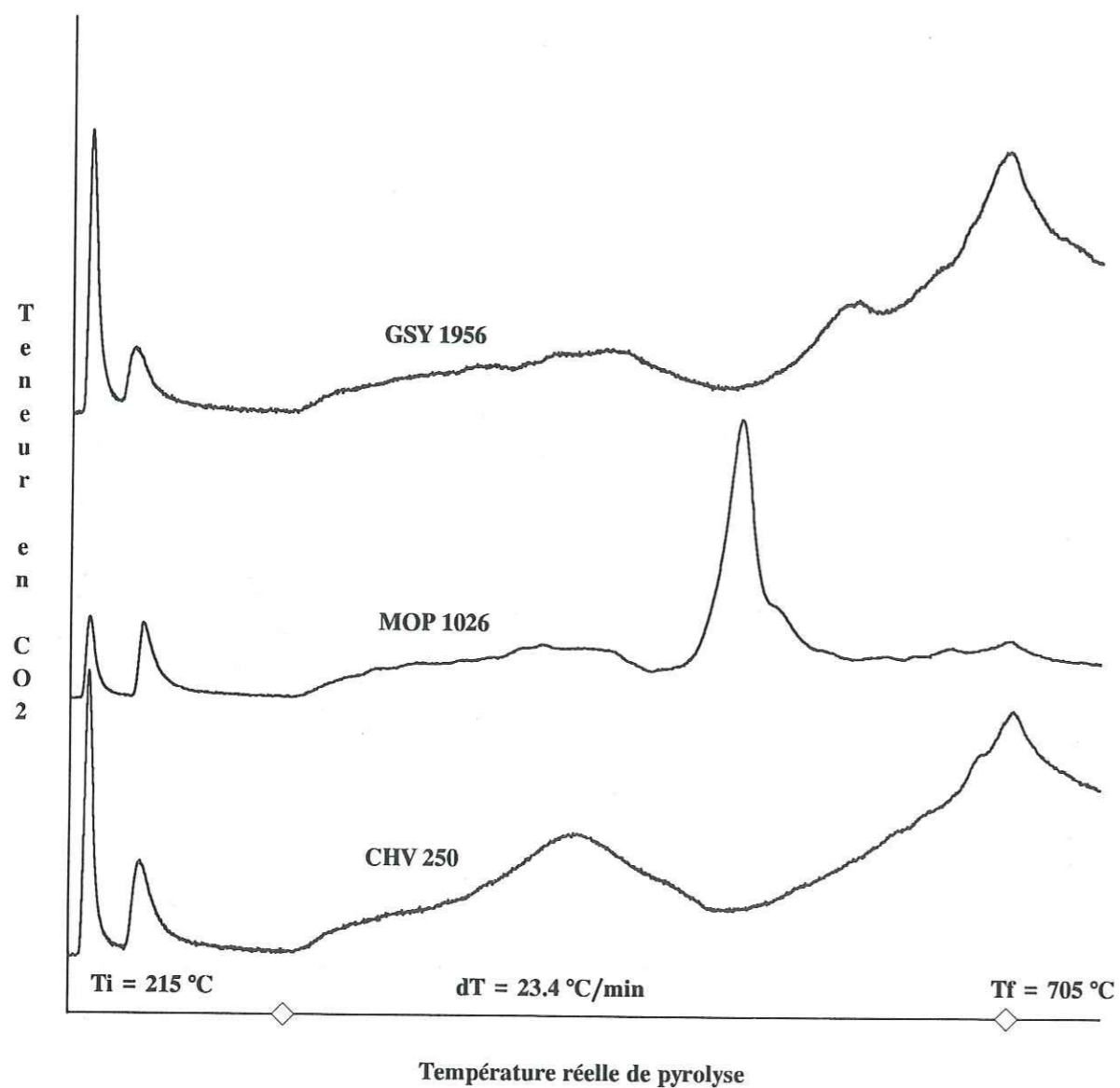


Figure A.3 : Exemples de spectres de dégagement de CO<sub>2</sub>, en fonction de la température réelle de pyrolyse. La teneur en CO<sub>2</sub> est donnée en unité arbitraire. Les deux losanges vides correspondent au début et à la fin du chauffage.

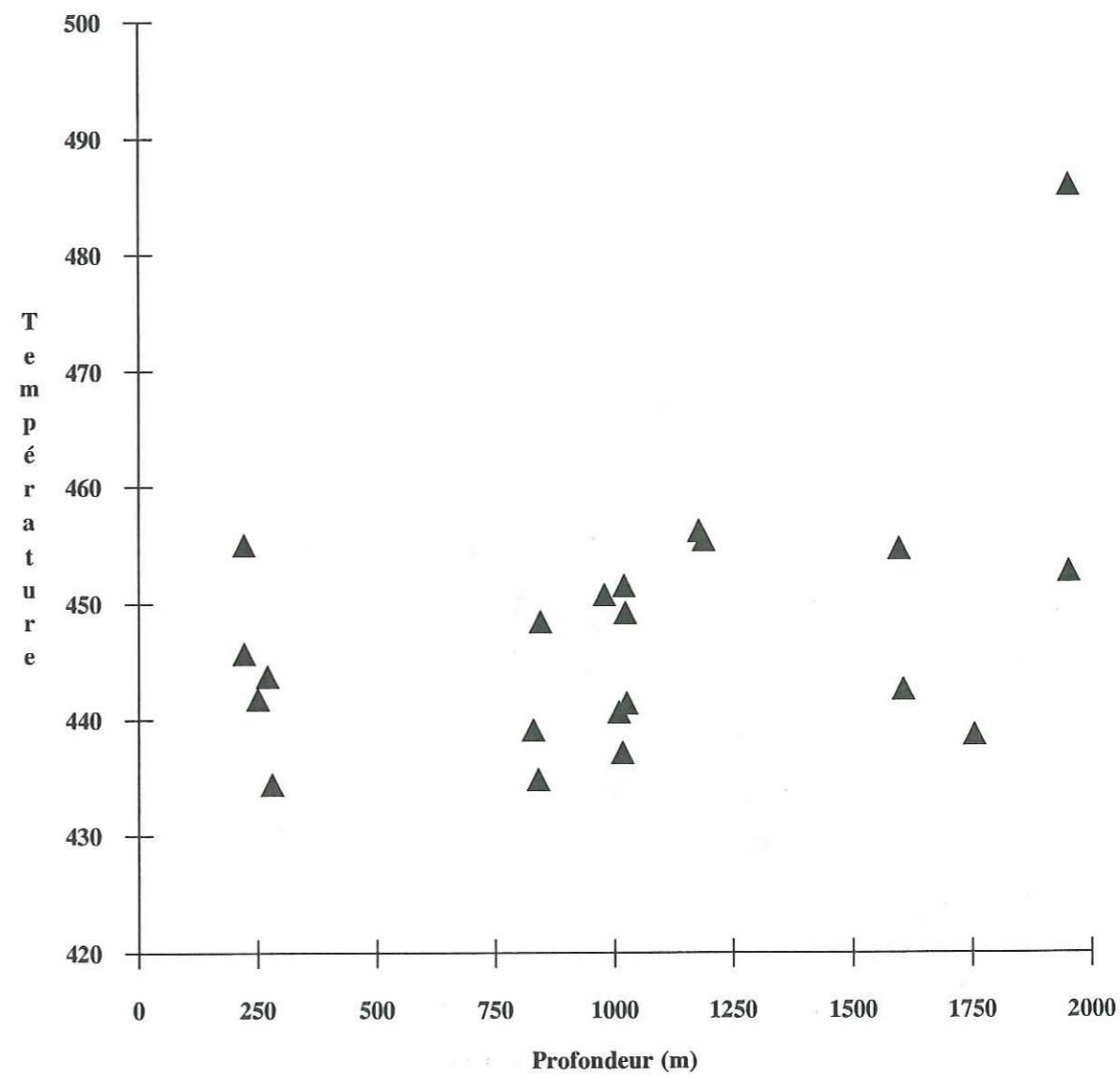


Figure A.4 : Température réelle de pyrolyse (°C) correspondant au maximum de dégagement de CO en fonction de la profondeur actuelle d'enfouissement.

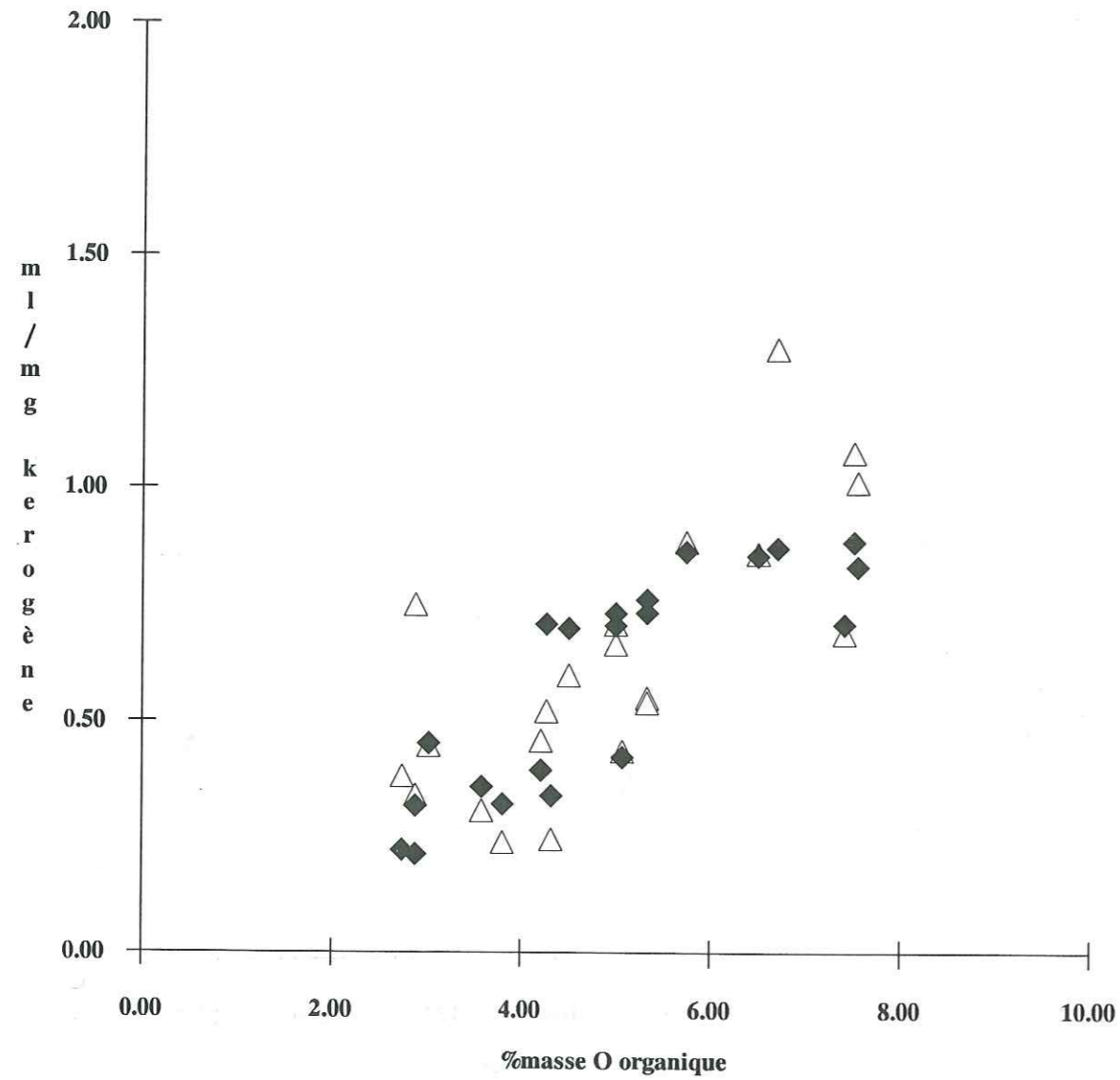


Figure A.5 : Quantités de CO (losanges pleins) et de CO<sub>2</sub> (triangles vides) dégagées lors de la pyrolyse des échantillons en fonction de la teneur en Oxygène organique de l'échantillon. Les quantités de CO et de CO<sub>2</sub> dégagées sont pondérées par la quantité de kérogène pyrolysée (ml de gaz dégagé/mg kérogène pyrolysé).

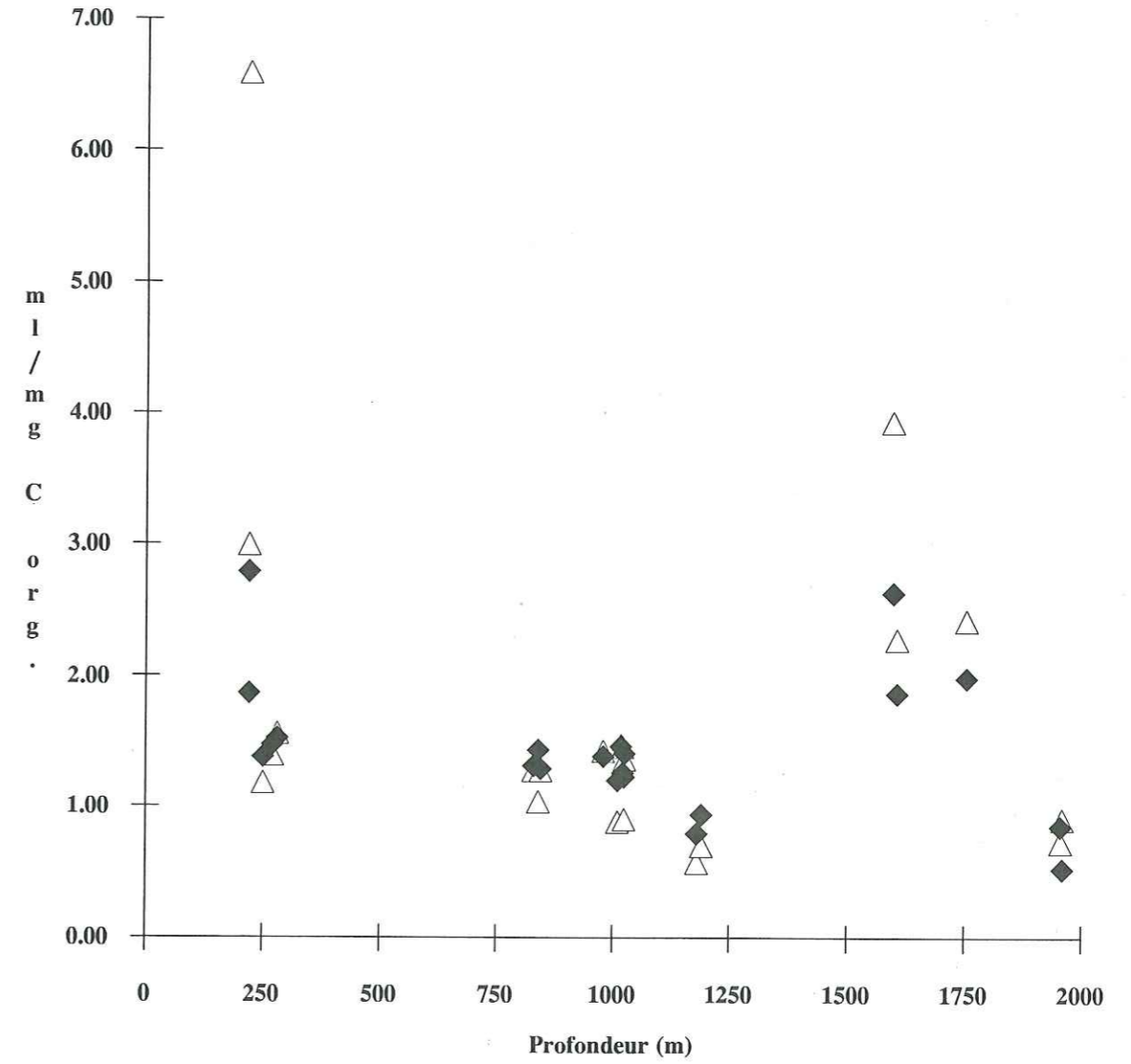


Figure A.6 : Quantités de CO (losanges pleins) et de CO<sub>2</sub> (triangles vides) dégagées lors de la pyrolyse des échantillons en fonction de la profondeur actuelle d'enfouissement. Les quantités de CO et de CO<sub>2</sub> dégagées sont pondérées par la quantité de kérogène pyrolysée ainsi que par la teneur en Carbone organique de ces échantillons (ml de gaz dégagé/mg C<sub>org</sub> pyrolysé).



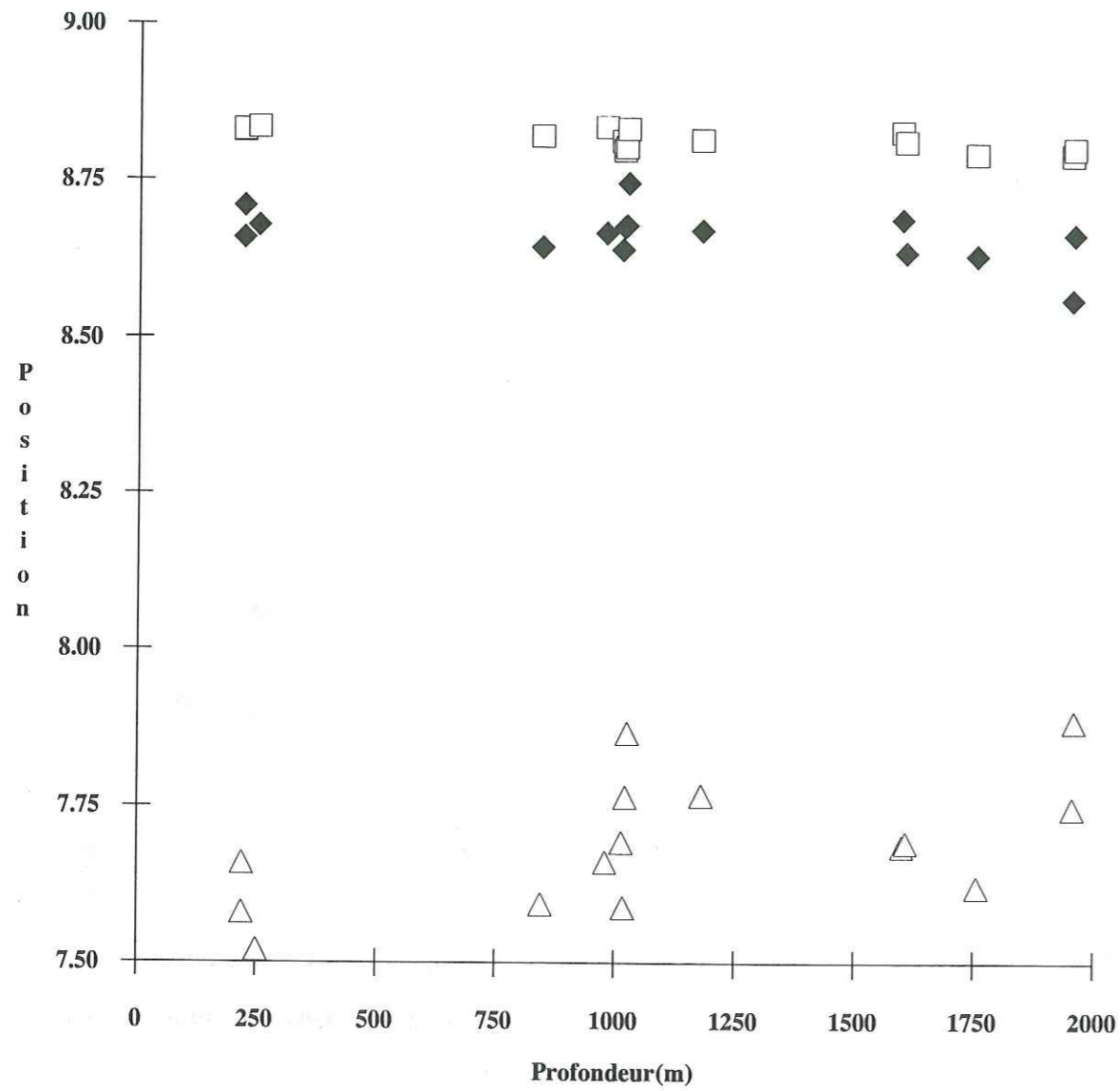


Figure A.7 : Position (en °2θ Cu Kα) des différents pics élémentaires issus de la décomposition des diffractogrammes-X (AD) des échantillons étudiés en fonction de leur profondeur actuelle d'enfouissement.

- Carré vide : 1<sup>er</sup> pic - mica détritique
- Losange plein : 2<sup>e</sup> pic - illite
- Triangle vide : 3<sup>e</sup> pic - interstratifié illite/smectite

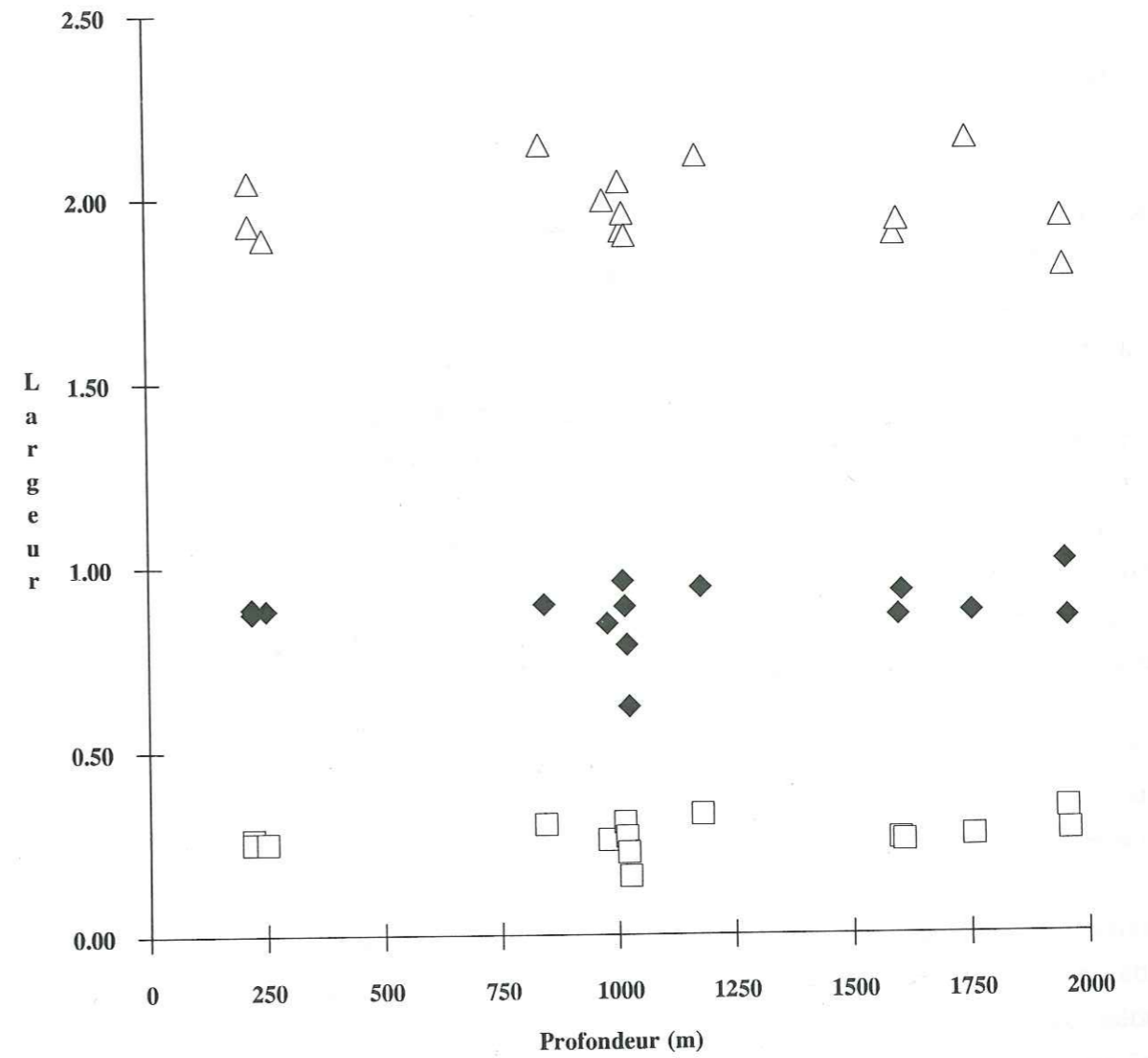


Figure A.8 : Largeur à mi-hauteur (en °2θ Cu Kα) des différents pics élémentaires issus de la décomposition des diffractogrammes-X (AD) des échantillons étudiés en fonction de leur profondeur actuelle d'enfouissement.

- Carré vide : 1<sup>er</sup> pic - mica détritique
- Losange plein : 2<sup>e</sup> pic - illite
- Triangle vide : 3<sup>e</sup> pic - interstratifié illite/smectite

## RESULTATS

### Matière organique

Sur les figures A.2 et A.3, il apparaît clairement que cette méthode est beaucoup plus sensible en utilisant CO plutôt que CO<sub>2</sub>. Les spectres sont en effet de bien meilleure qualité, le rapport signal/bruit étant plus intense, et les maxima beaucoup mieux marqués.

Dans un premier temps, notre intérêt s'est porté sur la position du maximum de dégagement. Nous avons limité cette étude aux dégagements de CO, les maxima de dégagement du CO<sub>2</sub> étant souvent mal définis. Si l'on reporte cette température correspondant au maximum de dégagement de CO en fonction de la profondeur actuelle d'enfouissement (figure A.4), on n'observe aucune tendance nette. De plus, la variabilité de ce paramètre semble très importante et empêche une caractérisation éventuelle de l'évolution précoce de la MO à l'aide de ce paramètre.

Nous nous sommes donc ensuite intéressés aux quantités de CO et de CO<sub>2</sub> (rapportées à la quantité de kérogène pyrolysé). Afin de vérifier la cohérence des mesures, nous avons reporté (figure A.5) ces quantités en fonction de la teneur en O organique de ces échantillons. On peut remarquer la bonne corrélation existant entre les deux paramètres ; les dégagements sont en effet plus importants lorsque la teneur en O<sub>org</sub>. La dispersion reste cependant importante.

Nous avons donc reporté les quantités de CO et CO<sub>2</sub> (rapportées à la quantité de carbone organique contenu dans l'échantillon, et à la quantité de kérogène pyrolysé) en fonction de la profondeur d'enfouissement actuelle (figure A.6). A l'exception des points situés entre 1600 et 1750 mètres (échantillons provenant de deux sondages voisins CPG et MRY, figure A.1), on peut remarquer une nette tendance à la diminution, lorsque la profondeur croît, des dégagements de CO et CO<sub>2</sub> lors de la pyrolyse. Cette tendance est caractéristique de la dégradation thermique de la MO (DALY et PETERS, 1982).

Il semble donc que ce paramètre soit à même de caractériser de manière satisfaisante l'évolution précoce de la MO. Cependant, il convient d'émettre des réserves étant donné le faible nombre d'échantillons traités. De plus la dispersion reste relativement forte, en particulier pour les échantillons les plus superficiels. Les différences de comportement des échantillons provenant des sondages CPG et MRY restent également inexplicables.

### Minéraux argileux

Si l'on reporte les positions (figure A.7) et les Imh (figure A.8) des différents pics élémentaires en fonction de la profondeur actuelle d'enfouissement, on remarque aisément que ces caractéristiques sont remarquablement constantes avec la profondeur. Seule une très légère variation de la position du 3<sup>e</sup> pic (triangles vides) semble observable ; il convient de rester prudent, cette variation est en effet de l'ordre de grandeur de l'écart-type de mesure. Il serait donc intéressant de vérifier cette tendance sur un plus grand nombre d'échantillons mieux dispersés en profondeur.

A cette évolution (?) près, il semble donc que tous ces échantillons, pourtant prélevés à des profondeurs actuelles assez différentes (entre 220 et 1960 mètres), présentent la même évolution minéralogique, d'ailleurs assez avancée.

### CONCLUSION

Il est clair que les profondeurs actuelles des échantillons étudiés ne représentent pas les profondeurs maximales atteintes par ces sédiments (en particulier pour les plus superficiels d'entre eux). Les différences de profondeur maximale atteinte sont donc moins marquées que les différences de profondeurs actuelles ; la tendance reste cependant la même.

Les études réalisées, par pyrolyse Rock-Eval et détection infrarouge, sur les kérogènes de ces échantillons du bassin de Paris nous permettent cependant de constater des différences d'évolutions en fonction des profondeurs d'enfouissement (et donc des températures maximales atteintes). Cette méthode semble donc relativement sensible et fiable pour caractériser l'évolution diagénétique précoce de la MO. Les différences observées restent malgré tout ténues, et l'écart-type de mesure important, il convient donc de rester prudent dans les conclusions.

En revanche, ces différences de conditions Temps-Température n'ont pas induit de contraste marqué pour l'évolution des minéraux argileux présents dans ces échantillons (ceci reste également à vérifier sur un plus grand nombre d'échantillons, mieux dispersés en profondeur).

Le facteur temps étant semblable pour tous ces échantillons, il semble donc que la température maximale atteinte soit à l'origine des différences observées pour l'évolution de la MO. VELDE et ESPITALIE (1989) ont montré que, pour les sédiments anciens, le facteur temps était le facteur essentiel de la transformation des I/S. Il est donc vraisemblable de n'observer que des différences minéralogiques infimes entre les différents échantillons étudiés, malgré le contraste relativement marqué sur leurs profondeurs d'enfouissement actuelles.

Cette difficulté ne remet cependant pas en cause la possibilité de décrire l'évolution thermique d'un bassin sédimentaire à l'aide de la minéralogie des argiles (I/S en particulier). Les résultats de cette thèse nous permettent en effet d'espérer parvenir rapidement à la cinétique de la transformation smectite-illite, et par conséquent à l'histoire thermique du bassin. De nombreux auteurs (SMART et CLAYTON, 1985 ; BURTNER et WARNER, 1986 ; FRANCU *et al*, 1989 ; VELDE et ESPITALIE, 1989 ; HILLIER et CLAYTON, 1989) ont déjà mis en évidence l'existence d'une relation entre la composition (%Sm) des I/S et la maturation de la matière organique (et donc l'histoire thermique du bassin).

Cependant, il conviendra, lors de ces reconstitutions, de garder en mémoire le fait que les minéraux argileux sont peu sensibles aux phénomènes thermiques de courte durée (SMART et CLAYTON, 1985 ; voir aussi l'exemple de Chevraumont). De plus, l'importance essentielle du facteur temps pour les sédiments anciens n'autorisera certainement pas des différenciations fines sur les températures maximales atteintes.

Il semble, malgré ces restrictions, que les minéraux argileux doivent permettre de décrire de manière (très) satisfaisante l'histoire thermique générale d'un bassin.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES



- ♦ AHN J.H., PEACOR D.R. (1986) : Transmission and analytical electron microscopy of the smectite-to-illite transition. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 34, No 2, p.165-179.
  
- ♦ AHN J.H., PEACOR D.R. (1989) : Illite/smectite from Gulf Coast shales : a reappraisal of transmission electron microscope images. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 37, No 6, p. 542-546.
  
- ♦ AMOURIC M., GIANETTO I., PROUST D. (1988) : 7, 10 and 14 Å mixed-layer phyllosilicates studied by TEM in pelitic rocks of the Piemontese zone (Venezuela). *Bulletin de Minéralogie*, Vol. 111, p. 29-37.
  
- ♦ ANDREOLI C. (1989) : Evolution des phyllosilicates 2/1 en fonction de la dynamique du potassium. Thèse de l'Université Paris VI - Pierre et Marie Curie, 233 p.
  
- ♦ BARONNET A. (1974) : Etude en microscopie électronique des premiers stades de croissance d'un mica synthétique, la phlogopite hydroxylée. Phénomènes de coalescence et de mûrissement dans le système fermé conservatif :  $K_2O - 6MgO - Al_2O_3 - 6SiO_2 - excès H_2O$ . *High Temperatures - High Pressures*, Vol. 6, p. 675-685.
  
- ♦ BARONNET A. (1982) : Ostwald ripening in solution. The case of calcite and mica. *Estudios Geologicos*, Vol. 38, p. 185-198.
  
- ♦ BESSON G. (1980) : Structures des smectites dioctaédriques. Paramètres conditionnant les fautes d'empilement des feuillets. Thèse de doctorat, Université d'Orléans, 153 p.
  
- ♦ BETHKE C.G., VERGO N., ALTANER S.P. (1986) : Pathways of smectite illitization. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 34, No 2, p. 125-135.
  
- ♦ BOLES, J.R., FRANKS G.S. (1979) : Clay diagenesis in Wilcox sandstones of Southwest Texas : implications of smectite diagenesis on sandstone cementation. *Journal of Sedimentary Petrology*, Vol. 49, p. 55-70.
  
- ♦ BRINDLEY G.W. (1966) : Ethylene glycol and glycerol complexes of smectites and vermiculites. *Clay Minerals*, Vol. 6, p. 237-259.
  
- ♦ BRINDLEY G.W. (1980) : Order-disorder in clay mineral structures. In *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification*. G.W. Brindley and G. Brown Eds, Mineralogical Society, London, p. 125-195.

- ♦ BRUNTON G., TETTENHORST R., BECK C.W. (1963) : Montmorillonite-polyalcohol complexes II. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 11, p. 105-116.
- ♦ BURST J.F. (1969) : Diagenesis of Gulf Coast clayey sediments and its possible relation to petroleum migration. *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, Vol. 53, No 1, p. 73-93.
- ♦ BURTNER R.L., WARNER M.A. (1986) : Relationship between illite/smectite diagenesis and hydrocarbon generation in lower Cretaceous Mowry and Skull Creek shales of the northern Rocky Mountain area. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 34, No 4, p. 390-402.
- ♦ CESARI M., ALLEGRA G. (1967) : The intensity of X-Rays diffracted by monodimensionally disordered structures. Case of identical layers and three different translation vectors. *Acta Crystallographica*, Vol. 23, p. 200-205.
- ♦ CHAMPION D. (1989) : Etude des mécanismes de transformation des interstratifiés illite/smectite au cours de la diagenèse. Thèse de l'université Paris XI - Orsay. 204 p.
- ♦ DALY A.R., PETERS K.E. (1982) : Continuous detection of pyrolytic carbon monoxide : a rapid method for determining sedimentary organic facies. *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, Vol. 66, p. 2672-2681.
- ♦ DRITS V.A., SAKHAROV B.A. (1976) : X-Ray structure analysis of mixed-layer minerals. *Académie des Sciences, Moscou*, 256 p. (en russe).
- ♦ EBERHART J.P. (1989) : Analyse structurale et chimique des matériaux. Diffraction des rayons-X, électrons et neutrons. Spectrométrie des rayons-X, électrons et ions. Microscopie électronique. Dunod ed., 614 p.
- ♦ EBERL D.D., SRODON J., LEE M., NADEAU P.H., NORTHROP H.R. (1987) : Sericite from the Silverton caldera, Colorado : Correlation among structure, composition, origin, and particle thickness. *The American Mineralogist*, Vol. 72, p. 914-934.
- ♦ EBERL D.D., SRODON J. (1988) : Ostwald ripening and interparticle-diffraction effects for illite crystals. *The American Mineralogist*, Vol. 73, p. 1335-1345.
- ♦ EBERL D.D., VELDE B. (1989) : Beyond the Kubler index. *Clay Minerals*, Vol. 24, p. 571-577.

- ♦ ERGUN S. (1970) : X-ray scattering by very defective lattices. *Physical Review B*, Vol. 131, p. 3371-3380.
- ♦ ESPITALIE J., LAPORTE J.L., MADEC M., MARQUIS F., LEPLAT P., PAULET J. (1977) : Méthode rapide de caractérisation des roches mères, de leur potentiel pétrolier et de leur degré d'évolution. *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, Vol. 32, No 1, p. 23-43.
- ♦ ESPITALIE J., DEROO G., MARQUIS F. (1985a) : La pyrolyse Rock-Eval et ses applications. *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, Vol. 40, No 5, p. 563-579 ; Vol. 40, No 6, p. 755-784 ; Vol. 41, No 1, p. 73-89.
- ♦ ESPITALIE J., MARQUIS F., SAGE L., BARSONY I. (1987) : Géochimie organique du bassin de Paris. *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, Vol. 42, No 3, p. 271-302.
- ♦ FRANCU J., RUDINEC R., SIMANEK V. (1989) : Hydrocarbon generation zone in the east Slovakian Neogene basin : Model and geochemical evidence. *Geologica Carpathica*, Vol. 40, No 3, p. 355-384.
- ♦ FREED R.L., PEACOR D.R. (1989) : Variability in temperature of the smectite/illite reaction in Gulf Coast sediments. *Clay Minerals*, Vol. 24, p. 171-180.
- ♦ GLAESER R., MERING J. (1968) : Homogeneous hydration domains of the smectites. *Comptes-Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences de Paris*, Vol. 273, p. 436-466.
- ♦ GLASMANN J.R., LARTER S., BRIEDIS N.A., LUNDEGARD P.D. (1989) : Shale diagenesis in the Bergen High area, North Sea. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 37, No 2, p. 97-112.
- ♦ GRIM R.E., BRAY R.H., BRADLEY W.F. (1937) : The mica in argillaceous sediments. *The American Mineralogist*, Vol. 22, p. 813-829.
- ♦ GUINIER A. (1964) : Théorie et technique de la radiocristallographie. Dunod ed., 3<sup>e</sup> édition, 740 p.
- ♦ GÜVEN N. (1974) : Formation of laths in fine-grained micas and its relationship to stacking mechanism. *Mineralogical Magazine*, Vol. 39, p. 788-792.

- ♦ GÜVEN N. (1988) : Smectites. In Hydrous phyllosilicates (exclusive of micas), Bailey S.W., Ed. Mineralogical Society of America : Reviews in Mineralogy Vol. 19, Chap. 13, p. 497-559.
- ♦ GÜVEN N., HOWER W.F., DAVIES D.K. (1980) : Nature of authigenic illites in sandstone reservoirs. *Journal of Sedimentary Petrology*, Vol. 50, No 3, p. 761-766.
- ♦ HILLIER S., CLAYTON T. (1989) : Illite/smectite diagenesis in Devonian lacustrine mudrocks from northern Scotland and its relationship to organic maturity indicators. *Clay Minerals*, Vol. 24, p. 181-196.
- ♦ HORTON D.G. (1985) : Mixed-layer illite/smectite as a paleotemperature indicator in the amethyst vein system, Creede district, Colorado, USA. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, Vol. 91, p. 171-179.
- ♦ HOWARD S.A., SNYDER R.L. (1983) An evaluation of some profile models and optimization procedures used in the profile fitting. *Advances in X-ray Analysis*, Vol. 26, p. 73-81.
- ♦ HOWARD S.A., PRESTON K.D. (1989) Profile fitting of powder diffraction patterns. In *Modern powder diffraction*, BISH D.L. et POST J.E., Eds. Mineralogical Society of America : Reviews in Mineralogy Vol. 20, Chap. 8, p. 217-275.
- ♦ HOWER J., MOWATT T.C. (1966) : The mineralogy of illites and mixed-layer illite/montmorillonites. *The American Mineralogist*, Vol. 51, p. 825-854.
- ♦ HOWER J., ESLINGER E.V., HOWER M.E., PERRY E.A. Jr. (1976) : Mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediment : 1. Mineralogical and chemical evidence. *Geological Society American Bulletin*, Vol. 87, p. 725-737.
- ♦ HUNZIKER J.C., FREY M., CLAUER N., DALLMEYER R.D., FRIEDRICHSEN H., FLEHMIG W., HOCHSTRASSER K., ROGGWILER P., SCHWANDER H. (1986) : The evolution of illite to muscovite : mineralogical and isotopic data from the Glarus Alps, Switzerland. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, Vol. 92, p. 157-180.
- ♦ INOUE A. (1986) : Morphological change in a continuous smectite-to-illite conversion series by scanning and transmission electron microscopies. *Journal of the College of Arts and Sciences, Chiba University*, B-19, p. 23-33, Pl. 1-6.

- ♦ INOUE A., MINATO H., UTADA M. (1978) : Mineralogical properties and occurrence of illite/montmorillonite mixed layer minerals formed from Miocen volcanic glass in Waga-Omono district. *Clay Science*, Vol. 5, p. 123-136.
- ♦ INOUE A., UTADA M. (1983) : Further investigations of a conversion series of dioctahedral mica/smectites in the Shinzan hydrothermal alteration area, northeast Japan. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 31, No 6, p. 401-412.
- ♦ INOUE A., KOHYAMA N., KITAGAWA R., WATANABE T. (1987) : Chemical and morphological evidence for the conversion of smectite to illite. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 35, No 2, p. 111-120.
- ♦ INOUE A., VELDE B., MEUNIER A., TOUCHARD G. (1988) : Mechanism of illite formation during smectite-to-illite conversion in a hydrothermal system. *The American Mineralogist*, Vol. 73, p. 1325-1334.
- ♦ INOUE A., BOUCHET A., VELDE B., MEUNIER A. (1989) : Convenient technique for estimating smectite layer percentage in randomly interstratified illite/smectite minerals. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 37, No 3, p. 227-234.
- ♦ JAGODZINSKI H. (1949) : Eindimensionale Fehlordnung in Kristallen und ihr Einfluss auf die Röntgeninterferenzen. I. Berechnung des Fehlordnungsgrades aus der Röntgenintensitäten. *Acta Crystallographica*, Vol. 2, p. 201-207.
- ♦ JENNINGS S., THOMPSON G.R. (1986) : Diagenesis of Plio-Pleistocene sediments of the Colorado river delta, southern California. *Journal of Sedimentary Petrology*, Vol. 56, No 1, p. 89-98.
- ♦ KAKINOKI J., KOMURA Y. (1952) : Intensity of X-ray diffraction by one dimensionally disordered crystal. I : General derivation in cases of the "Reichweit"  $S=0$  and 1. *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 7, p. 30-35.
- ♦ KAKINOKI J., KOMURA Y. (1954 a) : Intensity of X-ray diffraction by one dimensionally disordered crystal. II : General derivation in the case of the correlation range  $S \geq 2$ . *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 9, p. 169-176.
- ♦ KAKINOKI J., KOMURA Y. (1954 b) : Intensity of X-ray diffraction by one dimensionally disordered crystal. III : The close-packed structure. *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 9, p. 177-183.

- ♦ KAKINOKI J., KOMURA Y. (1965) : Diffraction by one dimensionally disordered crystal. I : The intensity equation. *Acta Crystallographica*, Vol. 19, p. 137-147.
- ♦ KELLER W.D., REYNOLDS R.C., INOUE A. (1986) : Morphology of clay minerals in the smectite-to-illite conversion series by scanning electron microscopy. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 34, No 2, p. 187-197.
- ♦ LAHANN R.W. (1980) : Smectite diagenesis and sandstone cement : the effect of reaction temperature. *Journal of Sedimentary Petrology*, Vol. 50, No 3, p. 755-760.
- ♦ LEE J.H., AHN J.H., PEACOR D.R. (1985) : Textures in layered silicates : progressive changes through diagenesis and low-temperature metamorphism. *Journal of Sedimentary Petrology*, Vol. 55, No 4, p. 532-540.
- ♦ LIEBHAFSKY H.A., PFEIFFER H.G., WINSLOW E.H., ZEMANY P.D. (1960) : X-Ray absorption and emission in analytical chemistry, 357 p. Wiley Eds.
- ♦ MAC DOWELL S.D., ELDERS W.A. (1980) : Authigenic layer silicate minerals in borehole Elmore 1, Salton Sea geothermal field, California, USA. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, Vol. 74, p. 293-310.
- ♦ MAC EWAN D.M.C. (1956) : Fourier transform methods for studying X-ray scattering from lamellar systems. I. A direct method for analysing interstratified mixtures. *Kolloidzeitschrift*, Vol. 149, p. 96-108.
- ♦ MAC EWAN D.M.C. (1958) : Fourier transform methods for studying X-ray scattering from lamellar systems. II. The calculation of X-ray diffraction effects for various types of interstratification. *Kolloidzeitschrift*, Vol. 156, p. 61-67.
- ♦ MAC EWAN D.M.C., WILSON M.J. (1980) : Interlayer and intercalation complexes of clays minerals. In *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification*. G.W. Brindley and G. Brown Eds, Mineralogical Society, London, p. 197-248.
- ♦ MERING J. (1949) : L'interférence des rayons-X dans les systèmes à stratification désordonnée. *Acta Crystallographica*, Vol. 2, p. 371-377.
- ♦ MEUNIER A., VELDE B. (1989) : Solid solutions in I/S mixed-layer minerals and illite. *The American Mineralogist*, Vol. 74, p. 1106-1112.

- ♦ NADEAU P.H., REYNOLDS R.C. Jr (1981) : Burial and contact metamorphism in the Mancos Shale. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 29, No 4, p. 249-259.
- ♦ NADEAU P.H., TAIT W.J., MCHARDY W.J., WILSON M.J. (1984 a) : Interstratified XRD characteristics of physical mixtures of elementary clay particles. *Clay Minerals*, Vol. 19, p. 67-76.
- ♦ NADEAU P.H., WILSON M.J., MCHARDY W.J., TAIT J.M. (1984 b) : Interparticle diffraction concept for interstratified clays. *Clay Minerals*, Vol. 19, p. 757-769.
- ♦ NADEAU P.H., WILSON M.J., MCHARDY W.J., TAIT J.M. (1985) : The conversion of smectite to illite during diagenesis : evidence from some illitic clays from bentonites and sandstones. *Mineralogical Magazine*, Vol. 49, p. 393-400.
- ♦ NELDER J.A., MEAD R. (1965) : A simplex method for function minimization. *Computer Journal*, Vol. 7, p. 308-313.
- ♦ NIELSEN A.E. (1964) : Kinetics of precipitation. Pergamon Press, New York, Chap. 9, p. 108-119.
- ♦ OSTWALD W. (1900) : Über die vermeintliche Isomerie des roten und gelben Quecksilberoxyds und die Oberflächenspannung fester Körper. *Zeitschrift für Physikalische Chemie, Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre*, Vol. 34, p. 495-503.
- ♦ PEARSON M.J., SMALL J.S. (1988) : Illite-smectite diagenesis and paleotemperatures in northern North Sea Quaternary to Mesozoic shale sequences. *Clay Minerals*, Vol. 23, p. 109-132.
- ♦ PERRY E.A. Jr., HOWER J. (1970) : Burial diagenesis in Gulf Coast pelitic sediments. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 18, p. 165-177.
- ♦ PERRY E.A. Jr., HOWER J. (1972) : Late-stage dehydration in deeply buried pelitic sediments. *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, Vol. 56, No 10, p. 2013-2021.
- ♦ POLLASTRO R.M. (1985) : Mineralogical and morphological evidence for the formation of illite at the expense of illite/smectite. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 33, No 4, p. 265-274.

- ◆ PRESS W.H., FLANNERY B.P., TEUKOLSKY S.A., VETTERLING W.T. (1986) : Numerical recipes. The art of scientific computing. Cambridge University Press Ed, 818 p.
- ◆ REYNOLDS R.C. Jr. (1965) : An X-Ray study of an ethylene glycol-montmorillonite complex. *The American Mineralogist*, Vol. 50, p. 990-1001.
- ◆ REYNOLDS R.C. Jr. (1967) : Interstratified clay systems : Calculation of the total one-dimensional diffraction function. *The American Mineralogist*, Vol. 52, p. 661-672.
- ◆ REYNOLDS R.C. Jr. (1980) : Interstratified clay minerals. In *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification*. G.W. Brindley and G. Brown Eds, Mineralogical Society, London, p. 249-359.
- ◆ REYNOLDS R.C. Jr. (1985) : NEWMOD® a computer program for the calculation of one-dimensional patterns of mixed-layered clays. R.C. REYNOLDS, 8 Brook Rd., Hanover, NH03755, USA.
- ◆ REYNOLDS R.C. Jr. (1986) : The Lorentz-polarization factor and preferred orientation in oriented clay aggregates. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 34, No 4, p. 359-367.
- ◆ REYNOLDS R.C. Jr. (1989) : Diffraction by small and disordered crystals. In *Modern powder diffraction*, BISH D.L. et POST J.E., Eds. Mineralogical Society of America : *Reviews in Mineralogy* Vol. 20, Chap. 6, p. 145-181.
- ◆ REYNOLDS R.C. Jr., HOWER J. (1970) : The nature of interlayering in mixed-layer illite-montmorillonites. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 18, p. 25-36.
- ◆ SMART G., CLAYTON T. (1985) : The progressive illitization of interstratified illite-smectite from Carboniferous sediments of northern England and its relationship to organic maturity indicators. *Clay Minerals*, Vol. 20, p.455-466.
- ◆ SMITH J.V., YODER H.S. (1956) : Experimental and theoretical studies of the mica polymorphs. *Mineral Magazine*, Vol. 31, p. 209-231.
- ◆ SRODON J. (1979) : Correlation between coal and clay diagenesis in the Carboniferous of the upper Silesian coal basin. In *Proceedings of International Clay Conference, Oxford 1978*. M.M. Mortland et V.C. Farmer eds., Elsevier, Amsterdam, p. 251-260.

- ◆ SRODON J. (1980) : Precise identification of illite/smectite interstratifications by X-ray powder diffraction. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 28, No 6, p. 401-411.
- ◆ SRODON J. (1981) : X-Ray identification of randomly interstratified illite-smectite in mixtures with discrete illite. *Clay Minerals*, Vol. 16, p. 297-304.
- ◆ SRODON J. (1984 a) : Mixed-layer illite-smectite in low-temperature diagenesis : data from the Miocene of the Carpathian foredeep. *Clay Minerals*, Vol. 19, p. 205-215.
- ◆ SRODON J. (1984 b) : X-Ray powder diffraction of illitic materials. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 32, No 5, p. 337-349.
- ◆ SRODON J., EBERL D.D. (1984) : Illite. In *Micas*, Bailey S.W., Ed. Mineralogical Society of America : *Reviews in Mineralogy* Vol. 13, Chap. 12, p. 495-544.
- ◆ SUQUET H., DE LA CALLE C., PEZERAT H. (1975) : Swelling and structural organization of saponite. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 23, p. 1-9.
- ◆ TCHOUBAR C., DRITS V.A. avec la collaboration de BESSON G., BOOKIN A.S., ROUSSEAUX F., SAKHAROV B.A. et TCHOUBAR D. (1990) : X-ray diffractions by disordered lamellar structures. Theory and applications to microdivided silicates and carbons. Springer-Verlag Eds. (sous presse).
- ◆ TETTENHORST R., BECK C.W., BRUNTON G. (1962) : Montmorillonite-polyalcohol complexes. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 9, p. 500-519.
- ◆ TETTENHORST R., GRIM R.E. (1975) : Interstratified clays. I : Theoretical. *The American Mineralogist*, Vol. 60, p.49-59.
- ◆ TOMITA K., TAKAHASHI H., WATANABE T. (1988) : Quantification curves for mica/smectite interstratifications by X-Ray powder diffraction. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 36, No 3, p. 258-262.
- ◆ VELDE B. (1965) : Experimental determination of muscovite polymorph stabilities. *The American Mineralogist*, Vol. 50, p. 436-449.
- ◆ VELDE B. (1985 a) : *Clays Minerals : a physico-chemical explanation of their occurrence*. In *Development in Sedimentology*, Vol. 40, Elsevier Ed, 427 p.



- ♦ VELDE B. (1985 b) : Possible chemical controls of illite/ smectite composition during diagenesis. *Mineralogical Magazine*, Vol. 49, p. 387-391.
  
- ♦ VELDE B., BRUSEWITZ A.M. (1982) : Metasomatic and non-metasomatic low grade metamorphism of Ordovician meta-bentonites in Sweden. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, Vol. 46, p. 447-452.
  
- ♦ 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 Minerals*, Vol. 34, No 4, p. 435-441.
  
- ♦ VELDE B., EPITALIE J. (1989) : Comparison of kerogen maturation and illite/smectite composition in diagenesis. *Journal of Petroleum Geology*, Vol. 12, p. 103-110.
  
- ♦ WARREN B.E., AVERBACH B.L. (1950) : The effect of cold-work distortion on X-ray patterns. *Journal of Applied Physics*, Vol. 21, p. 595-599.
  
- ♦ WATANABE T. (1981) : Identification of illite/montmorillonite interstratification by X-ray powder diffraction. *Journal of the Mineralogical Society of Japan, Special Issue 15*, p. 32-41 (En japonais).
  
- ♦ WATANABE T. (1988) : The structural model of illite/smectite interstratified mineral and the diagram for their identification. *Clay Science*, Vol. 7, p. 97-114.
  
- ♦ WEIR A.H., ORMEROD E.G., EL MANSEY I.M.I. (1975) : Clay mineralogy of sediments of the western Nile Delta. *Clay Minerals*, Vol. 10, p. 369-386.
  
- ♦ YODER H.S., EUGSTER H.P. (1955) : Synthetic and natural muscovites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 8, p. 225-280.