

## MICROANALYSE DE PHENGITE AU MICROSCOPE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE PAR DISPERSION D'ÉNERGIE: ÉTUDE STATISTIQUE DES RÉSULTATS

MICHEL DESJARDINS ET RUDOLF BERTRAND

Institut national de la recherche scientifique, INRS-Géoresources, 2700, rue Einstein, Sainte-Foy, Québec G1V 4C7

### SOMMAIRE

La microanalyse chimique, par spectrométrie des rayons X au microscope électronique à balayage (MEB), a été effectuée sur des particules isolées de 18 échantillons de phengite des Alpes centrales. L'étude statistique des résultats obtenus indique que la relation entre la somme des cations Mg et Fe octaédriques, déterminée au MEB, et la distance  $b$ , mesurée en diffraction des rayons X, correspond bien à ce que l'on trouve dans la littérature pour des échantillons analysés de façon globale en fluorescence des rayons X. Les microanalyses sur 10 paillettes différentes pour chaque échantillon montrent qu'en utilisant les coefficients de corrélation entre les nombres de cations Mg, Al, Si et Fe, on peut distinguer les deux polytypes ( $2M_1$  et  $3T$ ) déterminés par diffraction X. En utilisant les valeurs des variables classées par rang, on montre que la distinction entre les deux polytypes subsiste et qu'elle met en relief les corrélations qui impliquent les cations octaédriques Mg et Fe.

**Mots-clés:** microscopie électronique à balayage, microanalyse, dispersion des rayons X, phyllosilicates, corrélation statistique, phengite.

### ABSTRACT

Chemical microanalysis, by X-ray spectrometry in the scanning-electron microscope (SEM), has been performed on isolated particles of 18 samples of phengite from the central Alps. A statistical study of the results indicates that the relation between the sum of octahedral Mg and Fe cations, determined by SEM, and the repeat distance  $b$  measured in X-ray diffraction, agrees with the literature data on samples that were analyzed entirely by X-ray fluorescence. The microanalyses on 10 different flakes for each sample show that, by using correlation coefficients between the numbers of Mg, Al, Si and Fe cations, it is possible to tell apart the two polytypes ( $2M_1$  and  $3T$ ) that were determined by X-ray diffraction. By using the numerical values of the ranked variables, we have shown that the difference between the two polytypes persists and illuminates the correlations that implicate Mg and Fe cations.

**Keywords:** SEM, microanalysis, X-ray dispersion, phyllosilicates, statistical correlation, phengite.

### INTRODUCTION

Depuis quelques années, l'utilisation du microscope électronique à balayage (MEB) équipé d'un

spectromètre à dispersion d'énergie des rayons X pour l'analyse de particules isolées de faibles dimensions devient de plus en plus courante (Armstrong 1978, Statham et Pawley 1978, Small 1979, Duplay 1984, Debrabant *et al.* 1985). L'utilisation d'une telle technique permet de vérifier l'homogénéité à l'intérieur de l'échantillon et d'éviter quelquefois les erreurs qu'entraîne une analyse globale et aveugle par des méthodes plus classiques. En effet, on ne peut se fier à de telles analyses globales dans le cas de phyllosilicates si l'on n'est pas assuré que la phase isolée est pure et libre d'autres minéraux tels que quartz, magnétite, pyrite, chlorite et d'autres qui sont omniprésents suivant le faciès rencontré.

Desjardins et Chagnon (1986) ont montré qu'en suivant un protocole analytique bien défini, il est possible d'obtenir sur des phyllosilicates dont les particules isolées ont des diamètres de quelques dizaines de micromètres, une analyse quantitative qui n'est pas influencée par la présence de minéraux insolubles, puisque le MEB permet de les isoler. D'autre part, plusieurs auteurs ont tenté de relier la composition chimique globale de ces particules à des propriétés cristallographiques. Radoslovich (1962), Crowley et Roy (1964) et Cipriani *et al.* (1968) ont observé l'augmentation du paramètre cristallographique  $b$  avec le contenu en Fe et Mg octaédriques dans la phengite. Plus récemment, Naef et Stern (1982) ainsi que Frey *et al.* (1983) ont fait une synthèse des travaux sur cette relation cristallochimique, alors que Desprairies (1983) l'observait pour la smectite et l'appliquait à une étude sur la diagenèse.

Le but de ce travail est de démontrer qu'en utilisant les résultats d'analyse chimique par dispersion des énergies des rayons X au MEB, il est possible de différencier, dans une série d'échantillons de phengite, les deux familles de polytypes rencontrées.

### APPAREILLAGE

Les travaux ont été effectués sur un microscope électronique à balayage (Autoscan), couplé à un détecteur à sélection d'énergie (Kevex 7000). Le traitement des données a été effectué sur ordinateur (PDP 1103). Pour toutes les analyses, nous avons utilisé les conditions suivantes: tension d'accélération 20 kV, courant d'émission 200 picoampères, angle faisceau-échantillon 45°, angle échantillon-détecteur 45°, distance de travail 16 mm, distance

échantillon-détecteur 16 mm, et temps d'acquisition 150 secondes.

### MÉTHODE ET ÉCHANTILLONS UTILISÉS

La méthode utilisée pour la préparation des échantillons et leur analyse au MEB a été décrite en détail par Desjardins et Chagnon (1986). En résumé, elle consiste à mettre les paillettes de mica en suspension dans l'eau distillée et à les agiter aux ultrasons. Déposées sur un substrat de béryllium et de carbone approprié, les paillettes sont séchées en atmosphère contrôlée dans un dessiccateur. Elles sont par la suite recouvertes d'une couche de 200 Å de graphite et analysées au MEB dans les conditions d'appareillage mentionnées plus haut. Les teneurs en oxydes (MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sont transformées en nombre de cations sur la base de 22 atomes d'oxygène par maille, d'après la méthode classique décrite par Deer *et al.* (1978). Par convention, les cations Si sont attribués aux huit sites tétraédriques complétés par l'aluminium. Le reste de l'aluminium ainsi que le Mg, le Fe et le Ti sont attribués aux sites octaédriques. Avec le K interfoliaire, on doit obtenir un total théorique de 14 cations dans la maille, avec une indétermination sur la position du Mg, qui est soit octaédrique, soit interfoliaire.

Les 18 échantillons de phengite étudiés proviennent des Alpes centrales. Pour chaque échantillon dont la liste apparaît au Tableau 1, nous connaissons la provenance géographique, le type de roche dont l'échantillon a été extrait, le ou les polytypes présents (2M<sub>1</sub>, 3T ou 2M<sub>1</sub> et 3T mélangés) ainsi que la valeur de *d*(060). Cette dernière a été déterminée en diffraction des rayons X avec une chambre Gui-

nier de type Nonius - de Wolff, en utilisant la réflexion 211 du quartz comme standard interne. Située autour de 1.54 Å, elle est dans le voisinage de la réflexion 060 + 331 ou 300 des polytypes des micas. Les polytypes de la phengite ont été identifiés par Hunziker (Frey *et al.* 1983). Cet auteur s'est servi des pics à 3.73, 3.48, 3.21 et à 2.99 Å pour identifier le polytype 2M<sub>1</sub> et des réflexions à 3.30 et 3.10 Å pour le polytype 3T (méthode de Borg et Smith 1969).

### RÉSULTATS ET COMPARAISON

Le Tableau 2 résume l'ensemble des résultats en nombre de cations pour les 18 échantillons étudiés. Le nombre de cations indiqué est la moyenne pour les 10 paillettes analysées. Pour la commodité, nous y avons inclus la valeur de *d*(060), les polytypes observés ainsi que les deux variables suivantes:

$$\begin{aligned} \text{RM} &= \text{Mg} + 2\text{Fe} \\ \text{Al}_0 &= \text{Al} - (8 - \text{Si}) \end{aligned}$$

donnant le nombre de cations divalents (RM) ou trivalents (Al<sub>0</sub>) occupant les octaédres.

Le but initial de notre étude était de comparer les résultats au MEB avec ceux publiés dans la littérature pour le même type d'échantillon analysé globalement par fluorescence X. Pour cette comparaison, nous avons utilisé les résultats de Frey *et al.* (1983). Si, comme ces auteurs, nous utilisons pour la valeur

TABLEAU 1. ORIGINE DES ÉCHANTILLONS ÉTUDIÉS, POLYTYPES DE PHENGITE PRÉSENTS ET DISTANCE RÉTICULAIRE (*d*) MOYENNE ENTRE LES PLANS (060) DES CRISTAUX PAR ÉCHANTILLON

Numéro	Polytype	<i>d</i> (060) Å	Localité	Type de roche
283	2M <sub>1</sub>	1.501	Embd	Gneiss à biotite-muscovite
369	2M <sub>1</sub>	1.506	Cime di Pozzuoli	Gneiss à biotite-muscovite
370	2M <sub>1</sub>	1.502	Bränd, Zwischenbergen	Gneiss à biotite-muscovite
409	2M <sub>1</sub>	1.509	Spitzhörnl	Gneiss
410	2M <sub>1</sub>	1.504	Wera, Zwischenbergen	Gneiss à biotite-muscovite
415	2M <sub>1</sub>	1.507	Arnaz, Aosta valley	Gneiss microgrenu
748	2M <sub>1</sub>	1.499	Ramosch	Gneiss à chlorite et muscovite
778	2M <sub>1</sub>	1.499	Alps da Buond, Bernina pass road	Gneiss à muscovite
1240	2M <sub>1</sub>	1.507	Splügenpass	Gneiss à phengite
92	2M <sub>1</sub>	1.501	Lago Campliciofi, Valle d'Antrona	Granite
475	2M <sub>1</sub>	1.506	NW Barne, Aosta	Gneiss à phengite
367	3T = 2M <sub>1</sub>	1.508	Saas-Fee	Gneiss à biotite-muscovite
412	3T < 2M <sub>1</sub>	1.505	Valle d'Ayas	Gneiss à biotite-muscovite
378	3T < 2M <sub>1</sub>	1.509	Randa	Gneiss ocellé
413	3T < 2M <sub>1</sub>	1.505	Valle d'Ayas	Gneiss à phengite
473	3T	1.504	NW Quassolo, Aosta	Eclogite mica-schisteuse
474	3T < 2M <sub>1</sub>	1.505	SE Bard, Aosta	Eclogite mica-schisteuse
700	3T > 2M <sub>1</sub>	1.510	Isoello, Val Sesia	Gneiss microgrenu

TABLEAU 2. RÉSULTATS ANALYTIQUES MOYENS (CATIONS) SUR LES 18 ÉCHANTILLONS

#	Mg	Al	Si	Fe	Al <sub>0</sub>	RM	<i>d</i> (060) Å	Polytype
283	.429	5.199	6.205	.181	3.224	.791	1.501	2M <sub>1</sub>
369	.439	4.731	6.272	.528	3.003	1.495	1.506	2M <sub>1</sub>
370	.480	5.074	6.211	.272	3.285	1.024	1.502	2M <sub>1</sub>
409	.580	4.106	6.488	.771	2.594	2.122	1.509	2M <sub>1</sub>
410	.518	4.880	6.262	.322	3.143	1.162	1.504	2M <sub>1</sub>
415	.898	3.736	6.811	.506	2.547	1.910	1.507	2M <sub>1</sub>
748	.221	5.639	6.025	.108	3.664	.437	1.499	2M <sub>1</sub>
778	.300	5.544	6.006	.204	3.551	.708	1.499	2M <sub>1</sub>
1240	.471	4.158	6.657	.721	2.715	1.913	1.507	2M <sub>1</sub>
92	.240	5.591	5.939	.220	3.530	0.680	1.501	2M <sub>1</sub>
475	.677	4.398	6.560	.378	2.959	1.433	1.506	2M <sub>1</sub>
367	.795	4.070	6.533	.525	2.603	1.845	1.508	3T = 2M <sub>1</sub>
412	.836	4.178	6.664	.326	2.842	1.488	1.505	3T < 2M <sub>1</sub>
413	.283	4.696	6.352	.567	3.048	1.417	1.505	3T < 2M <sub>1</sub>
473	.730	4.537	6.471	.287	3.008	1.304	1.504	3T
474	.766	4.459	6.553	.285	3.012	1.336	1.505	3T < 2M <sub>1</sub>
700	.302	3.960	6.669	.893	2.629	2.086	1.510	3T > 2M <sub>1</sub>
378	.548	4.005	6.711	.657	2.716	1.862	1.509	3T < 2M <sub>1</sub>

de RM la fraction molaire de  $\text{MgO} + 2\text{Fe}_2\text{O}_3$  et que nous faisons une corrélation avec la valeur  $d(060)$ , nous obtenons, tel qu'illustré sur la Figure 1, la droite de régression suivante:

$$d(060) = 1.4956 + 0.0781 (\text{RM})$$

qui ressemble beaucoup à celle obtenue en fluorescence X par Frey *et al.* (1983):

$$d(060) = 1.4976 + 0.0819 (\text{RM})$$

Il est probable que les faibles écarts observés sont de nature aléatoire ou proviennent du fait de la différence d'échelle entre la quantité de matière analysée par les deux méthodes. À l'exception du numéro 367 (Tableaux 1 et 2), ces derniers sont trop petits

pour permettre une titration du  $\text{Fe}^{2+}$  qui n'est pas distingué du  $\text{Fe}^{3+}$  au MEB. Étant donné la différence de rayon ionique entre le  $\text{Fe}^{2+}$  et le  $\text{Fe}^{3+}$ , il n'est pas certain que cette limitation de la méthode soit sans effet sur la pente de la droite. Mais si le Fe de nos spécimens de phengite est essentiellement bivalent, comme dans la formule de la phengite de Bailey (1984), notre omission a sans doute un effet négligeable. Les coefficients de corrélation ( $r$ ) entre les variables des deux équations sont élevés (respectivement, 0.92 pour les 43 échantillons de Frey *et al.* (1983) et 0.96 pour nos 18 échantillons, soit 180 analyses).

La valeur de  $d(060)$  pour  $\text{RM} = 0$ , soit 1.4976 Å et 1.4956 Å pour nos travaux, est très près de celle prévue par Bailey (1984) pour une muscovite (1.504 Å). En se fondant sur cette seule relation entre une

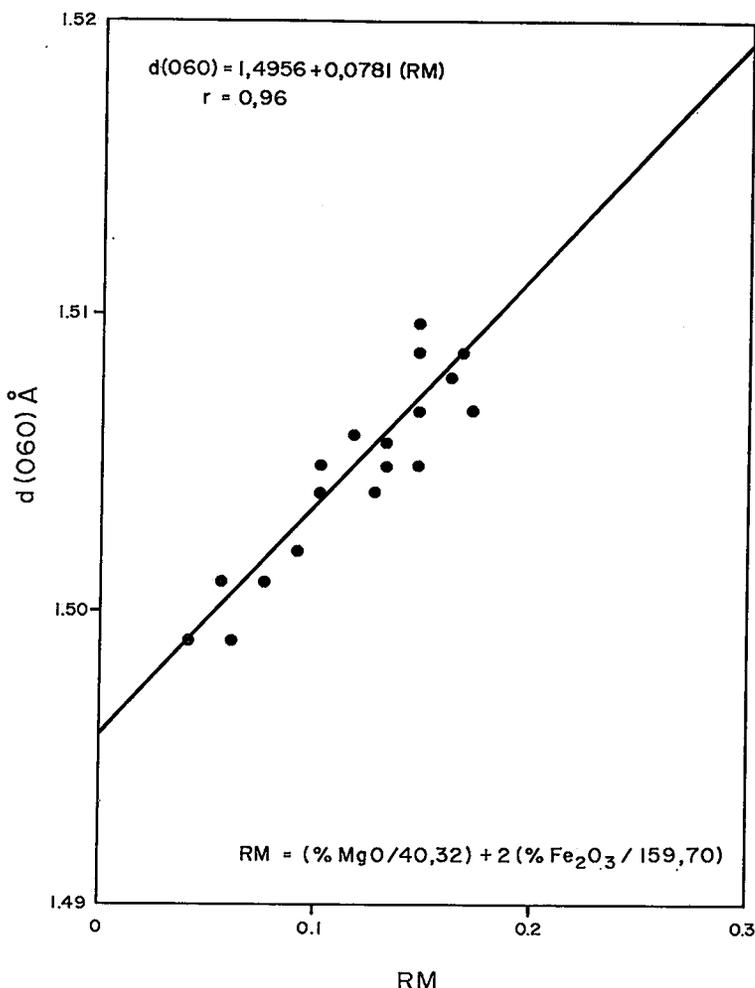


FIG. 1. Relation entre  $d(060)$  Å et  $\text{RM} = \text{MgO} + 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

propriété cristallographique de la phengite et sa composition chimique, on peut conclure que la moyenne des résultats au MEB se compare favorablement à ceux obtenus par analyse globale en fluorescence X. Il n'y aurait donc pas d'inhomogénéité dans la série des échantillons étudiés. Cependant, ce résultat ne peut être obtenu au MEB que si les teneurs calculées sont normalisées à la teneur en H<sub>2</sub>O près afin de

tenir compte de l'épaisseur des particules. Il est aussi important de préciser que la valeur de  $d(060)$  utilisée est une valeur moyenne pour plusieurs centaines de paillettes d'un même échantillon et que le problème de la relation entre  $d(060)$  et RM paillette par paillette demeure entier.

Une étude est en cours sur ce sujet; elle devrait permettre de confirmer ou d'infirmer ce qu'affirment Naef et Stern (1982), c'est-à-dire qu'il n'existe pas de corrélations entre les propriétés physiques et chimiques de la phengite.

TABLEAU 3. COEFFICIENTS DE CORRÉLATION  $r$  ENTRE LE NOMBRE DE CATIONS (Al, Si, Fe, Al<sub>0</sub>, RM) ET L'ESPACEMENT RÉTICULAIRE  $d(060)$ \*

	Mg					
Al	-0.65726					
	0.0001	Al				
Si	0.69127	-0.93656				
	0.0001	0.0001	Si			
Fe	0.03149	-0.71914	0.50129			
	0.6756	0.0001	0.0001	Fe		
D	0.40357	-0.90136	0.78138	0.85076		
	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	d	
Al <sub>0</sub>	-0.57740	0.96485	-0.81152	-0.81625	-0.91676	
	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	Al <sub>0</sub>
RM	0.46389	-0.92395	0.75367	0.90006	0.93001	-0.97520
	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001 RM

\*pour l'ensemble des paillettes (180 mesures) avec le niveau de probabilité  $p$  qu'il soit dépassé si aucune corrélation n'existe entre les variables (non significatif).

TABLEAU 4. COEFFICIENTS DE CORRELATION ( $r$ ) ENTRE LE NOMBRE DE CATIONS ET PROBABILITE QU'IL SOIT NON SIGNIFICATIF ( $p$ )\*

CATIONS	2M <sub>1</sub>		2M <sub>1</sub> plus/ou 3T	
	r	p	r	p
Mg - Al	-.85	.0001	-.09	.46
- Si	.89	.0001	.19	.11
- Fe	.45	.0001	-.72	.0001
- Al <sub>0</sub>	-.77	.0001	.01	.91
- RM	.72	.0001	-.28	.02
Al - Si	-.95	.0001	-.72	.0001
- Fe	-.81	.0001	-.53	.0001
- Al <sub>0</sub>	.98	.0001	.86	.0001
- RM	-.94	.0001	-.79	.0001
Si - Fe	.63	.0001	.05	.63
- Al <sub>0</sub>	-.87	.0001	-.26	.03
- RM	.81	.001	.21	.08
Fe - Al <sub>0</sub>	-.89	.0001	-.69	.001
- RM	.95	.001	.87	.0001
Al <sub>0</sub> - RM	-.98	.0001	-.93	.0001

\* pour les échantillons à polytype 2M<sub>1</sub> (110 mesures) ou pour les échantillons mélangés 2M<sub>1</sub> + 3T ou à polytype 3T (70 mesures).

## ÉTUDE STATISTIQUE

Pour le traitement statistique des données, nous avons volontairement exclu les variables Ti et K du fichier. Les teneurs en titane sont faibles et quelquefois en-dessous du seuil de détection au MEB; elles ne pouvaient être utilisées avec confiance. Pour ce qui est du potassium, élément interfoliaire, sa concentration dans nos échantillons est pratiquement constante et égale à approximativement deux cations. Nous avons donc étudié statistiquement les variables Mg, Al, Si et Fe dont nous déduisons Al<sub>0</sub> et RM, auxquelles nous ajoutons la variable  $d(060)$ . Pour cette dernière, nous n'avons que le choix de supposer que sa valeur moyenne par échantillon était identique de paillette en paillette.

Dans une première étape, nous avons effectué les calculs des coefficients de corrélation  $r$  entre les 6 variables mentionnées plus haut à partir des valeurs réelles en cations (Tableau 3). Dans un premier temps, notons que la probabilité que les corrélations

TABLEAU 5. COEFFICIENT DE CORRELATION ( $r$ ) ENTRE LE RANG DU NOMBRE DE CATIONS ET PROBABILITE QU'IL SOIT NON SIGNIFICATIF ( $p$ )\*

Cations	2M <sub>1</sub>		2M <sub>1</sub> plus/ou 3T	
	r	p	r	p
Mg - Al	-.42	.0001	-.00	.99
- Si	.50	.0001	.25	.03
- Fe	0.27	.004	-.52	.0001
- Al <sub>0</sub>	-.18	.05	.11	.35
- RM	.39	.0001	.00	.94
Al - Si	-.68	.0001	-.37	.002
- Fe	-.11	.2701	-.24	.05
- Al <sub>0</sub>	.63	.0001	.46	.0001
- RM	-.50	.0001	-.26	.03
Si - Fe	-.33	.0005	-.48	.0001
- Al <sub>0</sub>	-.09	.35	.47	.0001
- RM	.09	.33	-.50	.0001
Fe - Al <sub>0</sub>	-.58	.0001	-.73	.0001
- RM	.60	.001	.76	.0001
Al <sub>0</sub> - RM	-.75	.0001	-.80	.0001

\* pour les échantillons à polytype 2M (2M<sub>1</sub>) (110 mesures) ou pour les échantillons mixtes ou à polytype 2M et/ou 3T (70 mesures).

entre les variables soient non significatives est très faible, sauf entre Fe et Mg. Si on tient compte du fait que le nombre de cations est approximativement de 14 et que les éléments Al et Si représentent environ 80% de ce système fermé, il n'est pas surprenant que ces derniers cations montrent une forte corrélation négative entre eux. Notons aussi que les corrélations entre des variables qui ne sont pas indépendantes ( $Al_0$  et Al, Mg et RM, Fe et RM) ne sont pas exclues du Tableau 3, car, comme nous le verrons plus loin, leur valeur de  $r$  varie selon le polytype.

En regardant les valeurs de  $r$  à l'intérieur d'un échantillon (10 valeurs), nous avons pu détecter la différence entre les deux familles de polytypes,  $2M_1$  et  $3T$ . Cette différence ne nous avait pas paru évidente en regardant la seule corrélation  $d(060)$ -RM telle que citée plus haut. Le Tableau 4 résume les valeurs de  $r$  pour les deux familles de polytypes. Dans le cas des  $2M_1$ , la probabilité que les coefficients soient significatifs est très élevée ( $1-p > 0.9999$ ) pour toutes les corrélations. Pour les mélanges  $2M_1$  plus  $3T$  et les échantillons à polytype  $3T$ , on voit que les corrélations sont peu ou pas significatives (Mg•Al, Mg•Si, Mg• $Al_0$  et Si•Fe), inversées (Mg•Fe, Mg•RM) ou simplement différentes. Il est évident, d'après ce tableau, que les valeurs de  $r$  varient d'un polytype à l'autre et cela, même si les variables impliquées ne sont pas indépendantes (Mg•RM, Fe•RM, Al• $Al_0$ ,  $Al_0$ •Fe,  $Al_0$ •Mg).

Afin de vérifier si les différences observées entre les deux types de polytypes ne dépendent pas de la grandeur de la valeur des variables, nous avons classé les teneurs par rang. Le Tableau 5 résume les valeurs de  $r$  obtenues. Même si pour l'ensemble des résultats les valeurs de  $r$  diminuent, la différence entre les deux polytypes est toujours aussi omniprésente. On peut en conclure que la différence entre les valeurs des coefficients  $r$  n'est pas due à la grandeur de la valeur des variables (faibles valeurs de Mg et Fe, fortes valeurs de Al et Si) et qu'elle est due à des raisons autres que celle de la précision analytique. Le cas particulier du comportement du Fe est à noter. Si on fait exception des relations Mg•RM et Al•RM, toutes les autres corrélations où le Fe est impliqué augmentent en passant des  $2M_1$  aux  $2M_1$  plus/ou  $3T$ . Nous n'avons pas relevé, dans la littérature consultée, ce cas particulier, qui fait présentement l'objet d'une étude cristallographique plus poussée.

#### CONCLUSION

L'analyse de particules isolées au MEB par spectrométrie des rayons X dispersés donne des résultats comparables à ceux obtenus par analyse globale en fluorescence X en ce qui concerne la relation  $d(060)$  et RM. Toutefois, l'analyse au MEB permet, par traitement statistique des nombreuses données, de dif-

férer les polytypes présents. L'étude révèle aussi qu'il serait nécessaire de procéder à des expériences plus poussées afin de relier la valeur de  $d(060)$  paillette par paillette avec les teneurs en Mg et Fe. Finalement, le cas énigmatique du comportement différent du Fe dans les deux polytypes de la phengite est à élucider.

#### REMERCIEMENTS

Ce projet de recherche a été effectué grâce à des subventions du FCAR (EQ-1124), du CRSNG (subvention générale de l'INRS: subvention institutionnelle). Nous tenons à remercier le Professeur Hunziker de l'Université de Berne (Suisse), qui nous a gracieusement fourni les échantillons analysés. De nombreuses discussions avec le Professeur Kübler de l'Université de Neuchâtel (Suisse) et le Docteur Y. Besnus de l'Institut de géologie de Strasbourg ont été très bénéfiques dans la rédaction de cet article. Sans l'excellent support technique de M. J.-P. Ricbourg, agent technique de recherche, ce travail n'aurait pu être réalisé.

#### RÉFÉRENCES

- ARMSTRONG, J.T. (1978): Methods of quantitative analysis of individual microparticles with electron beam instruments. *Scanning Electron Microscopy* 1, 455-468.
- BAILEY, S.W. (1984): Classification and structures of the micas. In Micas (S.W. Bailey, ed.). *Mineral. Soc. Amer., Rev. Mineral.* 13, 1-57.
- BORG, I.Y. & SMITH, D.K. (1969): Calculated X-ray powder patterns for silicate minerals. *Geol. Soc. Amer., Mem.* 122.
- CIPRIANI, C., SASSI, F.P. & BASSANI, C.V. (1968): La composizione delle miche chiare in rapporto con la constanti reticolari e con grado metamorfico. *Rend. Soc. Ital. Mineral. Petrologia* 24, 3-37.
- CROWLEY, M.S. & ROY, R. (1964): Crystalline solubility in the muscovite and phlogopite groups. *Amer. Mineral.* 49, 348-362.
- DEBRABANT, P., DELBART, S. & LEMAGUER, D. (1985): Microanalyses géochimiques de minéraux argileux de sédiments prélevés et Atlantique nord (forages DSDP). *Clay Minerals* 20, 125-145.
- DEER, W.A., HOWIE, R.A. & ZUSSMAN, J. (1978): *An Introduction to Rock-Forming Minerals*. Longman, London, England.
- DESJARDINS, M. & CHAGNON, A. (1986): Essais de microanalyse de phyllosilicates par microscopie électronique à balayage et dispersion d'énergie des rayons X. *Can. Mineral.* 24, 91-98.

- DESPRAIRES, A. (1983): Relation entre le paramètre *b* des smectites et leur contenu en fer et magnésium. Application à l'étude des sédiments. *Clay Minerals* **18**, 165-175.
- DUPLAY, J. (1984): Analyses chimiques ponctuelles d'argiles. *Sciences géologiques (Institut de Géologie, Université Louis-Pasteur de Strasbourg)*, *Bull.* **37**, 307-318.
- FREY, M., HUNZIKER, J.C., JÄGER, E. & STERN, W.B. (1983): Regional distribution of white K-mica polymorphs and their phengite content in the central Alps. *Contr. Mineral. Petrology* **83**, 185-197.
- NAEF, U. & STERN, W.B. (1982): Some critical remarks on the analysis of phengite and paragonite components in muscovite by X-ray diffractometry. *Contr. Mineral. Petrology* **79**, 355-360.
- RADOSLOVICH, E.W. (1962): The cell dimensions and symmetry of layer-lattice silicates. II. Regression relations. *Amer. Mineral.* **47**, 617-636.
- SMALL, J.A. (1979): Quantitative particle analysis in electron beam instruments. *Scanning Electron Microscopy* **1**, 447-461.
- STATHAM, P.J. & PAWLEY, J.B. (1978): A new method for particle X-ray microanalysis based on peak to background measurement. *Scanning Electron Microscopy* **1**, 469-478.

Reçu le 28 novembre, 1985, manuscrit révisé accepté le 22 mai, 1986.