

## DÉTERMINATION DE LA COMPOSITION DE LA CHLORITE PAR DIFFRACTION ET MICROANALYSE AUX RAYONS X

ANDRÉ CHAGNON ET MICHEL DESJARDINS

Institut national de la recherche scientifique, INRS-Géoresources, Case postale 7500, Sainte-Foy, Québec G1V 4C7

### SOMMAIRE

Le nombre de cations lourds (principalement le fer) ainsi que leur distribution dans les deux couches d'octaèdres de la chlorite sont estimés à partir d'un seul diagramme mettant en relation les intensités relatives des pics de diffraction 002/001 et 004/003. Le diagramme est confectionné au moyen de spectres de diffraction synthétiques calculés en tenant compte, outre la composition, de tous les paramètres analytiques et des caractéristiques des échantillons qui seront soumis à l'analyse. Les résultats obtenus par diffraction des rayons X sont confrontés à ceux obtenus en micro-analyse par dispersion d'énergie des rayons X pour quelques échantillons choisis. Les spectres de diffraction donnent une composition et une répartition des cations lourds dans les couches d'octaèdres moyennes pour l'ensemble des particules de chlorite présentes dans la fraction granulométrique soumise à l'analyse. D'autre part, la microanalyse nous montre qu'il peut exister de grandes variations de composition entre les particules. De plus, alors que la diffraction implique toutes les particules incluses dans l'intervalle granulométrique considéré, par exemple inférieure à 5  $\mu\text{m}$ , la moyenne des particules analysées au MEB se situera autour de 3  $\mu\text{m}$ , les très fines étant impossibles à déterminer par cette technique. Les résultats des deux méthodes peuvent donc, dans certains cas, être difficilement comparables, mais permettront d'établir la présence de plusieurs populations ayant des granulométries et probablement des sources différentes. L'examen mégascopique et en microscopie optique des échantillons est un outil complémentaire important car il permet de détecter et possiblement d'échantillonner les habitats des différents types de chlorite qui peuvent être présents.

*Mots-clés:* chlorite, contenu en fer, diffraction des rayons X, méthode des rapports d'intensité, microscopie électronique à balayage, microanalyse.

### ABSTRACT

The heavy cation content (mainly iron) and distribution within the two layers of octahedra in chlorite are estimated from a single diagram relating the relative intensities of X-ray-diffraction peaks (002/001 and 004/003). This diagram was prepared from calculated X-ray-diffraction profiles that take into account, in addition to composition, all the analytical parameters of the instrument and the characteristics of the samples to be analyzed. The results obtained from X-ray diffraction are compared to those from micro-analysis by energy dispersion for selected samples. The X-ray-diffraction method gives an average composition and asymmetry for all the chlorite particles included in the specific size-fraction of the sample submitted for analysis.

On the other hand, results from microanalysis show that there can be important variations in composition among particles of the same size. Moreover, it was impossible with this last method to analyze the very small particles that also affect the experimental X-ray-diffraction profiles. The results from these two techniques can thus be difficult to compare, but, if used together, the presence of more than one population having different particle-size and origin can be detected. A careful examination of the rocks in outcrop, hand samples and thin sections is important since it can reveal several different modes of occurrence of clay minerals. If samples or microsamples can be taken from these occurrences and separately analyzed, a better understanding of the nature and origin of the chlorites could be expected.

*Keywords:* chlorite, iron content, X-ray diffraction, intensity-ratio method, scanning electron microscope, microanalysis.

### INTRODUCTION

#### *Problématique*

La détermination de la composition chimique, par les méthodes courantes, fluorescence X, absorption atomique, etc., des différents types de minéraux argileux dans des échantillons géologiques est difficile car il est presque impossible d'isoler et de concentrer un seul minéral parmi ceux présents dans les assemblages formant la fraction fine (< 2  $\mu\text{m}$ ) extraite des roches. Ainsi, la séparation par des méthodes magnétiques est assez aléatoire puisque plusieurs minéraux de ces assemblages, argileux ou non, possèdent des susceptibilités magnétiques très voisines. De plus, ces méthodes demandent que les particules monocristallines soient très bien dispersées, de façon à éviter la contamination provoquée par l'agglomération de plus d'un type minéral. Cette dernière remarque s'applique aussi aux méthodes de séparation par densité. D'autre part, la dissolution préférentielle de certaines phases minérales ou amorphes peut altérer de façon significative les minéraux étudiés.

Pour pallier ces difficultés, plusieurs méthodes utilisant la position et l'intensité relative des pics obtenus par la diffraction des rayons X ont été suggérées (Brown & Brindley 1980) pour estimer la composition chimique des espèces de mica et de chlorite. Nous proposons, pour les chlorites, une

méthode d'application générale qui, à partir des quotients des intensités  $I(002)/I(001)$  et  $I(004)/I(003)$ , permet d'évaluer à la fois le contenu en cations lourds, principalement le fer, de la couche silicatée et la distribution de ceux-ci à l'intérieur des deux couches d'octaèdres. Elle tient aussi compte des réglages et caractéristiques de l'appareil ainsi que du format de l'échantillon soumis à l'analyse.

### Travaux antérieurs

De nombreux auteurs ont mis en relation les intensités des réflexions basales et la composition des chlorites (Brown 1955, Brindley & Gillery 1956, Schoen 1962, Petruk 1964, Oinuma *et al.* 1972, Brown & Brindley 1980). Ces méthodes associent les intensités (00l) ou les facteurs d'amplitude  $|F|$  au contenu et à la distribution des atomes lourds (Fe, Cr, Mn) dans les couches d'octaèdres (silicatée et hydroxylée). Brown (1955), Brindley & Gillery (1956), Schoen (1962) et Brown & Brindley (1980) présentent des tableaux de données à ce sujet, alors que Petruk (1964) et Oinuma *et al.* (1972) proposent des abaques. Dans tous les cas, les intensités ou les facteurs d'amplitude sont obtenus à partir de calculs basés sur des formules structurales théoriques, lesquels peuvent par la suite être comparés aux résultats expérimentaux.

Schoen (1962) recommande d'utiliser le rapport  $F(003)/F(001)$  pour déterminer l'asymétrie, et la valeur absolue de  $F(002)$  pour évaluer le contenu en atomes lourds. L'asymétrie "D" est la différence

entre le contenu en fer ou autres cations lourds de la couche octaédrique silicatée et celui de la couche hydroxyde ( $D = \text{Sil.Fe} - \text{Hyd.Fe}$ ). D'autre part, Petruk (1964) présente des courbes dérivées des intensités (00l) de diagrammes de poudres orientées plutôt que des amplitudes structurales  $|F|$ . À partir de l'observation de l'augmentation des réflexions 001 et 005 et de la diminution de 003 quand  $\text{Sil.Fe} > \text{Hyd.Fe}$ , il propose d'utiliser le rapport  $I(003)/I(005)$  pour déterminer le degré d'asymétrie (D). Il propose le rapport  $[I(002) + I(004)]/I(003)$  pour l'évaluation du nombre total d'atomes lourds. Cependant, dans le cas d'une distribution asymétrique des atomes lourds dans les octaèdres, la valeur de  $I(003)$  doit être corrigée par l'équation suivante:

$$I_{\text{sym}} = I_{\text{obs}} * (55)^2 / [55.5 - (12.3D)]^2$$

Oinuma *et al.* (1972) se servent de l'intensité relative des trois premiers pics de diffraction (00l) à l'intérieur d'un diagramme triangulaire pour déterminer la composition et l'asymétrie des couches d'octaèdres. Ils utilisent des valeurs calculées pour établir leurs diagrammes représentant des minéraux orientés ou désorientés. Selon eux, le meilleur type de diagramme est celui fait pour les poudres non orientées.

Bailey (1972) a vérifié ces diverses méthodes à partir d'analyses effectuées à la microsonde. Les résultats de son évaluation sont présentés au tableau 1. Selon Bailey (1972), les différences, parfois très grandes, enregistrées entre ces diverses façons de déter-

TABLEAU 1. COMPARAISON DES RESULTATS OBTENUS PAR ANALYSE A LA MICROSONDE (BAILEY) ET CEUX DEDUITS DE LA DIFFRACTION

Chlorite	ASYMETRIE (D)					CATIONS LOURDS TOTAUX (demi-maille)					
	Bailey	B&G	Petruk	Schoen	O,S,S	Bailey	B&G	Petruk	Schoen	O,S,S	
Corundophillite	0.0	-0.29	-0.10	-0.19	-0.20	0.53	0.23	0.26	0.60	0.67	
Kämmererite	-0.7	-0.55	-0.89	-0.33	-0.33	0.89	0.52	0.99	0.75	0.75	
Prochlorite	+0.65	+0.46	+0.60	+0.38	+0.40	1.68	2.47	1.66	2.50	2.45	
Ripidolite	+0.6	+0.42	+0.84	+0.04	0.0	3.35	4.99	2.88	4.35	4.60	
						Erreur moyenne:		48.6%	19.3%	26.9%	31.3%

B&G: Brindley & Gillery (1956); Petruk (1964); Schoen (1962); O,S,S: Oinuma *et al.* (1972). D'après Bailey (1972).

TABLEAU 2. RAPPORTS D'INTENSITE DES PICS DE CHLORITE, L'ASYMETRIE (D) ET LE CONTENU EN CATIONS LOURDS ( $\gamma$ )

D	$I(003)/I(001)$		PETRUK	$\gamma$	$I(002) + I(004)$		$I(002) + I(004)$	
	B&B	B&B			$I(001) + I(003)$	$I(003)$	B&B	PETRUK
+6	0.016	0.242		0	1.024	3.382	2.19	
+5	0.031	0.425						
+4	0.056	0.683	1.31	2	1.523	3.544	3.47	
+3	0.102	1.085	1.74					
+2	0.189	1.673	2.20	4	2.136	4.972	5.01	
+1	0.363	2.538	2.73					
0	0.754	3.827	3.31	6	2.863	6.664	6.85	
-1	1.821	5.760	4.14					
-2	5.874	8.738	5.13	8	3.700	8.604	8.97	
-3	25.54	13.28	6.39					
-4	15.90	21.20	7.75	10	4.658	10.81	11.45	
-5	5.434	34.11						
-6	2.742	54.09		12	5.736	13.35	14.10	

Chlorite de type  $(\text{MgAl})_{12} - \gamma \text{Fe} \gamma (\text{SiAl})_8 \text{O}_{20}(\text{OH})_{16}$ . Petruk (1964). D'après Brown & Brindley (1980) (B&B).

miner les atomes lourds et l'asymétrie proviennent de deux causes: 1) les valeurs calculées de  $|F|$  et de  $I$  sont basées sur des paramètres  $z$  idéaux, alors qu'en réalité ils ne le sont pas, ce qui induit des variations dans l'épaisseur des couches; 2) les valeurs d'asymétrie et de cations lourds totaux sont très sensibles à de petits changements dans les valeurs de  $|F|$  et de  $I$ . Des erreurs expérimentales de l'ordre de 5% peuvent induire de plus ou moins grandes différences, selon la réflexion considérée.

Selon Brown & Brindley (1980), les différences entre les résultats de Petruk (1964) et ceux de Brindley & Gillery (1956) proviennent du choix de  $f$  (facteur de diffusion atomique). Petruk a utilisé les valeurs pour des atomes neutres, alors que Brindley et Gillery ont basé leurs calculs sur les valeurs ioniques pour les structures silicatées. Brown et Brindley ont recalculé  $|F|$  et  $I$  pour des poudres non orientées à partir de valeurs de  $f$  plus réalistes et récentes. Ils utilisent le rapport  $I(003)/I(001)$  pour déterminer l'asymétrie et  $[I(002) + I(004)I(001) + I(003)]$  pour déterminer le contenu en atomes lourds. Le tableau 2 montre que les différences dans la détermination de  $D$  entre la méthode de Brown & Brindley (1980) et celle de Petruk (1964) sont grandes, alors que dans le cas des atomes lourds totaux, elles sont plus faibles.

Toutes ces méthodes décrites sont fondées sur des calculs effectués pour des poudres désorientées, à l'exception de la méthode de Oinuma *et al.* (1972), qui inclut aussi des calculs pour des minéraux orientés. Ces derniers auteurs ont cependant conclu que dans ce dernier cas, les résultats n'étaient pas satisfaisants. Comme la plupart des travaux d'analyse de minéraux des argiles sont effectués sur des lamelles orientées, les méthodes précitées sont difficilement applicables, à moins d'introduire dans les résultats expérimentaux des corrections portant sur le degré d'orientation des particules, la surface de l'échantillon soumis au rayonnement, ainsi que sur certains caractéristiques de l'appareil utilisé.

*Méthode recherchée*

La méthode que nous recherchions devait posséder les caractéristiques suivantes: (i) présenter sous la forme d'un abaque ou d'un tableau les intensités relatives des pics de diffraction de chlorite calculées en fonction de leur composition et des paramètres expérimentaux utilisés pour l'analyse, de façon à ne pas avoir à corriger les intensités obtenues pour chacun des échantillons analysés, (ii) donner, sur un seul tableau ou abaque, à la fois le fer total et sa distribution dans les deux couches d'octaèdres et, (iii) être suffisamment précis pour différencier des populations de chlorites pouvant être plus ou moins homogènes; nous ne cherchions pas la précision absolue.

APPROCHE THÉORIQUE

*Intensité des réflexions basales et composition des octaèdres*

Dans la chlorite, les deux couches d'octaèdres sont séparées le long de l'axe  $Z$  par une distance équivalente à  $c/2$ . C'est la raison pour laquelle les contributions des deux couches à l'intensité diffractée sont exactement en phase pour les réflexions d'ordre pair. Il en résulte que les valeurs de  $|F|$ , et par conséquent les intensités, vont varier selon le contenu total en cations lourds des octaèdres indépendamment de leur distribution entre ces deux couches. Dans ce cas, les valeurs de  $|F|$  des intensités d'ordre impair sont dues à la contribution des tétraèdres. Si la distribution des cations lourds est asymétrique, une contribution additionnelle, dont l'importance est fonction de la différence de composition entre les couches d'octaèdres, s'ajoute à l'intensité des réflexions d'ordre impair.

À partir de ces prémisses, nous avons conclu que la relation entre les quotients de deux couples de réflexions pairs-impairs,  $I(002)/I(001)$  et  $I(004)/I(003)$ , devait être linéaire pour un degré d'asymétrie donné, à teneurs en cations lourds totaux variables. C'est à partir de cette hypothèse que nous avons élaboré un abaque permettant d'estimer les teneurs en fer des couches d'octaèdres de la chlorite.

*Paramètres expérimentaux affectant l'intensité des pics de diffraction*

Le paramètre expérimental le plus important qui régit l'intensité des pics de diffraction en fonction de l'angle est le facteur Lorentz-polarisation. Il est donné par la relation suivante:

$$LP = (1 + \cos^2 2\theta) \lambda / \sin \theta \text{ (Reynolds 1986)}$$

$\lambda$  est le facteur de distribution annulaire de poudre, qui est proportionnel à  $1/\sin \theta$  pour une préparation

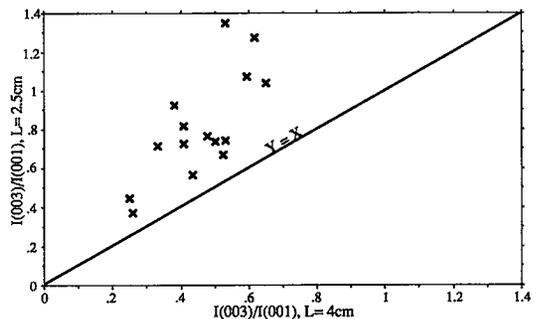


FIG. 1. Comparaison des valeurs du rapport  $I(003)/I(001)$  de la chlorite obtenu à partir de préparations de 2.5 cm et de 4 cm.

désorientée, et constant pour un cristal unique. Dans le cas de minéraux orientés, il est intermédiaire entre ces deux pôles. Le calcul de  $\Upsilon$  requiert la valeur angulaire des fentes de soller (soller slits), ainsi que celle de l'écart-type ( $\sigma^*$ ,  $\sigma^*$ ) de la distribution gaussienne qui décrit la fréquence des cristallites déviant d'un angle donné par rapport à la surface de la lame. Ces paramètres deviennent très importants aux bas angles de diffraction utilisés lors de l'analyse des préparations orientées de minéraux d'argile. Reynolds (1986) et Walker *et al.* (1988) présentent des méthodes visant à évaluer  $\sigma^*$  et à corriger les rapports d'intensité des pics de diffraction expérimentaux de façon à ce qu'ils soient comparables à ceux calculés par Brown et Brindley (1980) pour une composition et une asymétrie données. L'estimation de  $\sigma^*$  est basée sur l'approximation que l'intensité des pics de diffraction à des angles près de  $25^\circ 2\sigma$  ( $\text{CuK}\alpha$ ) est proportionnelle à  $1/(\sigma^*)^2$ . La relation est la suivante:

$$\sigma^* = [K \cdot (Q.R.I.) \cdot 45 / I(003) \cdot \mu^*]^{1/2} \text{ (Reynolds 1986)}$$

K est une constante empirique égale à 30.1, (Q.R.I.) est l'intensité de la réflexion à  $26.6^\circ 2\theta$  du quartz de référence mesurée dans les mêmes conditions

TABLEAU 3. COEFFICIENTS DE CORRELATION ENTRE L'INTENSITE\* DES REFLEXIONS, LE FER TOTAL ET L'ASYMETRIE (D)

	I(001)	I(002)	I(003)	I(004)	I(005)	D	Fe TOT
I(001)	1						
I(002)	.113	1					
I(003)	-.887	-.358	1				
I(004)	.197	.974	-.425	1			
I(005)	.983	.014	-.892	.108	1		
D	.945	.155	-.921	.196	.928	1	
Fe TOT.	.114	.936	-.323	.97	.015	.127	1

\* Les intensités mesurées sur les diffractogrammes calculés avec NEWMOD.

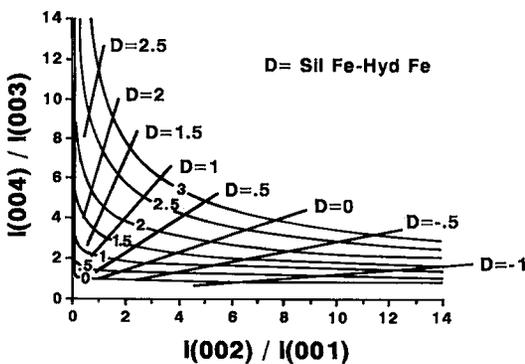


FIG. 2. Diagramme mettant en relation les intensités relatives des pics de diffraction 002/001 et 004/003 calculées selon NEWMOD, le nombre de cations de fer de la couche silicatée, et l'asymétrie (D), pour les chlorites tri-octaédriques.

analytiques, I(003) est l'intensité de la réflexion 003 de l'illite, 45 représente le coefficient d'absorption massique de l'illite, et  $\mu^*$ , celui de l'échantillon. Cependant, les échantillons naturels sont rarement monominéraliques et contiennent généralement du quartz, même dans la fraction inférieure à  $2 \mu\text{m}$ , et dont un pic de diffraction important chevauche la réflexion 003 de l'illite. La contribution du quartz doit être soustraite en utilisant le pic du quartz situé à  $20.8^\circ 2\theta$ . Cette méthode peut cependant poser un problème si l'échantillon contient des microcristaux de quartz néoformé qui tendent aussi vers une orientation préférentielle, et de ce fait, présentent une relation d'intensité entre les deux pics qui est anormale. De plus, l'intensité de la réflexion 003 de l'illite peut varier suivant la composition en Fe et Al de la couche d'octaèdres (Brown et Brindley 1980, p. 338).

Un autre facteur influençant l'intensité des pics de diffraction est la surface d'échantillon soumise au rayonnement. Cette surface irradiée varie suivant l'angle, selon la relation:

$$LF = R_0 \Omega (\pi/180) / \sin\theta \text{ (Reynolds 1985)}$$

LF est la longueur du faisceau interceptée sur l'échantillon en cm,  $R_0$  est le rayon du goniomètre en cm,  $\Omega$  est l'ouverture angulaire de la fente de divergence en degrés.

Ainsi, pour un goniomètre de 17 cm de rayon, un échantillon de 2 cm de longueur, et une fente de  $1^\circ$ , la surface sera entièrement couverte à  $17^\circ 2\theta$ , soit à  $d = 5.21 \text{ \AA}$  ( $\text{CuK}\alpha$ , moy.). Pour une fente de  $1/2^\circ$ , ce sera à  $8.5^\circ$  ( $10.4 \text{ \AA}$ ), et à  $4.3^\circ$  ( $20.54 \text{ \AA}$ ) pour une fente de  $1/4^\circ$  (Jenkins & Squires 1983). Avec le même goniomètre de 17 cm et une fente de  $1^\circ$ , un échantillon de 4 cm de longueur sera entièrement couvert à  $4.25^\circ$  ( $20.8 \text{ \AA}$ ). Par rapport à l'échantillon de 2 cm, il y aura donc eu augmentation de surface irradiée entre ces deux angles de couverture, de telle sorte que l'intensité des réflexions qui y apparaissent sera plus grande dans le cas de l'échantillon de 4 cm, alors que les réflexions situées à des angles plus grands que  $17^\circ$  ne seront pas affectées. Les méthodes utilisant les intensités relatives des réflexions 001 et 002 fourniront donc des résultats différents suivant le type de préparations utilisé. Des préparations orientées sur des lames mesurant 2.5 cm par 4.0 cm ont été soumises à la diffraction dans les deux sens successivement. La figure 1 montre que le rapport d'intensité I(003/I(001) est toujours plus élevé dans le cas où la longueur est de 2.5 cm, car I(001) est toujours plus fort quand la longueur est de 4 cm.

**Méthode**

En premier lieu, la méthode demande la modélisation de spectres de diffraction de rayons X de chlorite de composition variée, obtenus à partir de cal-

culs tenant compte des caractéristiques de l'appareil qui sera utilisé pour l'analyse, telles l'ouverture des fentes de divergence et de sollar, le rayon du goniomètre, ainsi que la longueur d'onde du rayon incident. La longueur de l'échantillon soumis au rayonnement et le degré d'orientation des particules de chlorite,  $\sigma^*$ , doivent aussi être pris en considération. Le logiciel NEWMOD de Reynolds (1985) permet une telle modélisation de diffractogrammes, et c'est celui que nous avons utilisé.

Des séries de profils de diffraction ont été calculés en fixant, pour chacune des séries, le nombre de cations de fer de la couche d'octaèdres du feuillet silicaté (Sil.Fe), et en variant celui de la couche d'octaèdres interfoliaire (Hyd.Fe), donc le degré d'asymétrie D en même temps que le fer total. Dans un premier temps, les intervalles en nombre de cations de fer Sil.Fe et Hyd.Fe étaient de 0.5. Les intensités des réflexions 001, 002, 003 et 004 ainsi que les quotients  $I(002)/I(001)$  et  $I(004)/I(003)$  ont été mesurés à partir de ces diffractogrammes calculés. Le tableau 3 montre bien que l'intensité des réflexions d'ordre pair est reliée au fer total, alors que celles des réflexions d'ordre impair l'est à l'asymétrie D.

Nous avons élaboré un diagramme à coordonnées rectangulaires mettant en relation ces rapports d'intensité,  $I(002)/I(001)$  et  $I(004)/I(003)$ , mesurés sur les diffractogrammes calculés avec le logiciel NEWMOD (Fig. 2). Le tracé des courbes et les équations de celles-ci ont été obtenus à l'aide du logiciel "Cricket Graph" (Macintosh). Les points obtenus pour des valeurs constantes du fer de la couche silicatée (Sil.Fe) forment des courbes dont l'équation générale est:  $Y = AX^{-B}$ . Les paramètres A et B varient suivant les courbes et sont reliés au nombre de cations de fer (Sil.Fe) par les relations suivantes:

$$A = 1.24 - 0.69(\text{Sil.Fe}) + 1.34(\text{Sil.Fe})^2$$

$$B = 0.06 + 0.09(\text{Sil.Fe}) + 0.02(\text{Sil.Fe})^2$$

D'autre part, les points représentant les mêmes degrés d'asymétrie forment une famille de droites, tel que prévu, et dont l'équation générale est de type  $Y = C + EX$ , et dont les paramètres C et E sont reliés au degré d'asymétrie D de la façon suivante:

$$C = 0.52 \times 10^{(0.29D)}$$

$$E = 0.41 \times 10^{(0.54D)}$$

L'abaque de la figure 2 permet donc d'évaluer, en même temps, à partir des rapports  $I(002)/I(001)$  et  $I(004)/I(003)$ , le nombre de cations de fer de la couche silicatée (Sil.Fe) et le degré d'asymétrie D. Le nombre total de cations de fer est égal à:  $(\text{Sil.Fe}) - [(\text{Sil.Fe}) - D]$ . Dans la pratique, et pour plus de pré-

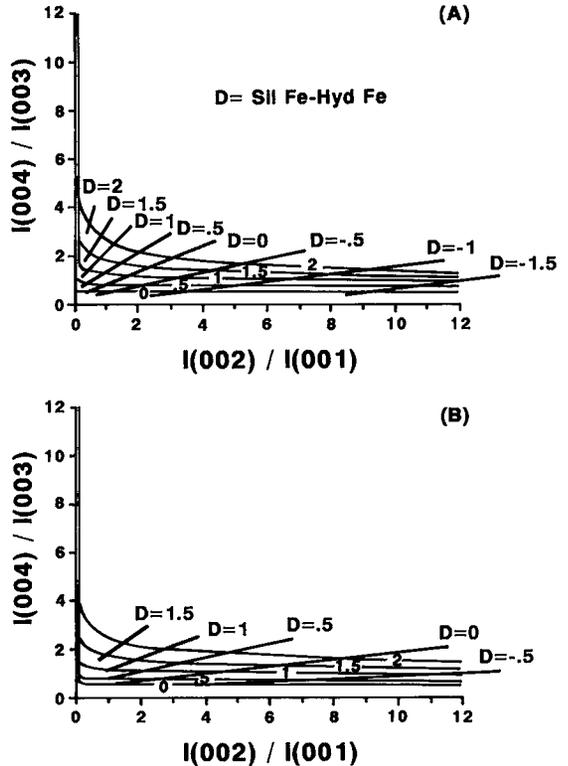


FIG. 3. Diagrammes calculés pour les chlorites di-octaédriques (A) et di-trioctaédriques (B).

cision, les abaques peuvent être recalculés avec des intervalles plus faibles entre les teneurs en fer et les degrés d'asymétrie; le diagramme de la figure 2 donne la ou les régions critiques où une plus grande précision est nécessaire.

Ce diagramme a été confectionné pour des chlorites tri-trioctaédriques. Cependant, des chlorites ayant un feuillet 2 : 1 dioctaédrique avec une couche hydroxyde trioctaédrique (di-tri), e.g., cookeite et sudoite, ainsi que d'autres de type di-dioctaédrique (di-di) ont été identifiées (Bailey 1980, Percival & Kodama 1989). Leur fréquence est relativement rare et reliée à des types d'environnement particuliers (Bailey 1980). Des diagrammes ont été calculés pour ces types de chlorite et sont illustrés à la figure 3. Bien qu'à même échelle leur style diffère du diagramme des tri-tri, il existe néanmoins des chevauchements avec ce dernier. Les diagrammes des di-di et des di-tri sont cependant assez semblables. Une asymétrie négative importante déterminée par l'abaque des tri-tri pourrait signifier la présence de chlorites di-di ou di-tri. Sur ce point, la méthode de Oinuma *et al.* (1972) offre l'avantage de séparer plus clairement les di-di des tri-tri.

TABLEAU 4. VARIATION DE I(002)/I(001) ET I(004)/I(003) EN FONCTION DE SIGMA\*. TOUS LES AUTRES PARAMETRES ETANT CONSTANTS

SIGMA* °	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
I(002)/I(001)	2.33	2.24	2.19	2.11	2.02	1.94	1.86	1.85	1.85	1.73	1.69
I(004)/I(003)	1.47	1.43	1.41	1.41	1.39	1.37	1.35	1.35	1.35	1.34	1.33

## APPROCHE EXPERIMENTALE

L'utilisation des abaques demande que les réglages et caractéristiques du diffractomètre ainsi que le format de l'échantillon soient les mêmes que ceux utilisés pour les calculs. Cela ne pose pas de problème, à l'exception de sigma\*, qui peut varier suivant les échantillons. Le fait d'utiliser rigoureusement la même méthode de préparation pour chacun d'eux n'exclut pas toute variation. Les valeurs de  $\sigma^*$  d'une dizaine de préparations ne renfermant pratiquement que de l'illite ont été déterminées par la méthode de Reynolds (1986). Les agrégats d'argile orientée résultaient du séchage, à l'air ambiant, des suspensions sur des lames de verre. Les valeurs de ce paramètre se situaient entre 10° et 15°. L'effet de telles variations sur les rapports d'intensité utilisés a été vérifié en modélisant des profils de diffraction avec sigma\* variable, tous les autres paramètres étant constant. Les résultats présentés au tableau 4 indiquent très peu d'effet sur les rapports I(004)/I(003), 1.33 à 1.37 (3%), alors que I(002)/I(001) varie de 1.69 à 1.94 (14%). Nous avons donc choisi de fixer la valeur de  $\sigma^*$  à 12° pour nos calculs. A l'intérieur de ces limites, la variation de ce paramètre n'induit pas de très grandes différences dans l'évaluation de la composition d'une chlorite à partir de l'abaque de la figure 2. Comme nous

le verrons, les différences entre les particules d'un même échantillon ou entre plusieurs échantillons provenant d'un même environnement géologique sont plus considérables.

La possibilité de détecter et de définir différentes populations de chlorite avec la méthode proposée est illustrée à la figure 4. Nous avons analysé par diffraction X la fraction inférieure à 2  $\mu\text{m}$  du résidu insoluble de vingt-sept échantillons de calcaires légèrement argileux de la Formation de White Head du sud de la Gaspésie, au Québec. Ces échantillons proviennent d'une aire d'altération hydrothermale de type skarn. Trois types d'assemblage argileux ont été reconnus à l'intérieur de ces échantillons, provenant des mêmes horizons lithostratigraphiques: (i) l'assemblage qualifié de normal, provenant de roches ne montrant aucun signe d'altération et renfermant que de l'illite et de la chlorite dans des proportions de 80-85% d'illite et 15-20% de chlorite, (ii) l'assemblage contenant plus de 80% de chlorite avec un peu d'illite et, occasionnellement, de smectite et d'interstratifié illite-smectite et provenant de la zone de skarn, et (iii) l'assemblage formé principalement d'illite avec de la chlorite, de la kaolinite, de la smectite et un interstratifié illite-smectite en proportions variables. La figure 4 montre bien deux populations différentes, soient celle de roches "normales" et celle des roches provenant du skarn proprement dit. Celle de la périphérie n'est pas statistiquement différente des deux premières. Ces données peuvent être interprétées de bien des manières, mais ce n'est pas là le sujet de notre exposé. Nous voulons souligner le fait que les variations à l'intérieur de chaque population sont plus grandes que celles qui seraient induites par des variations de sigma\* de l'ordre de grandeur de

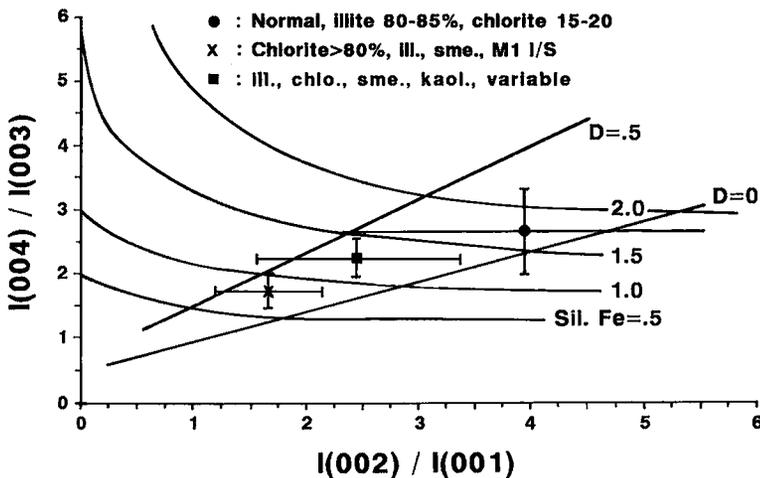


FIG. 4. Moyenne, avec les intervalles de confiance à 95%, des intensités relatives (002)/(001) et (004)/(003) de trois types de chlorite associés à une aire d'altération de type skarn.

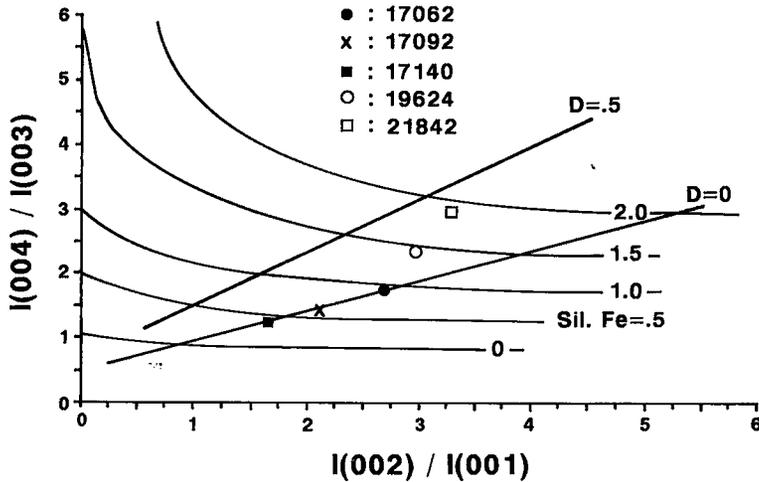


FIG. 5. Position, dans l'abaque  $(002)/(001)$  versus  $(004)/(003)$ , des intensités relatives mesurées des diffractogrammes expérimentaux pour les échantillons utilisés pour comparaison avec la microanalyse (Tableau 5).

celles déterminées auparavant pour le type de préparation que nous utilisons. De plus, cet exemple montre que l'utilisation du diagramme permet de visualiser directement l'évolution des tendances dans la composition des chlorites entre divers types d'environnement.

#### COMPARAISON AVEC LA MICROANALYSE

La teneur en fer, estimée à partir de la méthode décrite plus haut, d'échantillons de chlorite extraits de cinq lithologies différentes (Fig. 5), a été comparée aux résultats obtenus par l'analyse particule par particule au microscope électronique à balayage (MEB) et dispersion d'énergie des rayons X (tableau 4). L'analyse au MEB a été effectuée suivant la procédure décrite par Desjardins et Chagnon (1986). Les formules structurales de la chlorite ont été déterminées à partir des concentrations des éléments sous forme d'oxydes sur la base de 28 atomes d'oxygène et prenant le fer comme ferreux ( $\text{Fe}^{2+}$ ). Cependant, pour fins de comparaison, nous utilisons le nombre de cations de fer par demi-maille.

L'analyse au MEB a porté sur des particules de chlorite dont le diamètre se situe autour de 3 micromètres, le faisceau d'électrons ayant 100 Å. La figure 6 présente les histogrammes des teneurs totales en cations de fer obtenues par microanalyse pour les cinq échantillons considérés. La dispersion des résultats peut être faible (échantillon 17140), ou assez grande (échantillon 21842), bien que la distribution ne soit pas définitivement plurimodale dans ce dernier cas. Si l'on compare les résultats obtenus des deux méthodes (tableau 5), on note que les différences enregistrées peuvent être très variables. On note

aussi que les échantillons présentant les plus grandes dispersions des résultats de l'analyse au MEB, 19624 et 21842, montrent la plus grande divergence entre les teneurs en fer, de même que les plus forts degrés d'asymétrie.

Les différences et les concordances entre les teneurs en fer dérivées des deux méthodes peuvent s'expliquer par les caractéristiques inhérentes aux méthodes mêmes et par la nature des échantillons analysés. La diffraction X donne une composition moyenne d'une chlorite, tenant compte des particules de toutes les tailles qui sont soumises à l'analyse, dans ce cas-ci, toutes les particules ayant un diamètre inférieur à 5  $\mu\text{m}$ . La microanalyse, compte tenu des limitations physiques de la méthode (diamètre du rayon incident), a été effectuée sur des particules de diamètre variant de 2 à 5  $\mu\text{m}$ . S'il arrive que l'échantillon contienne une seule population de chlorite relativement homogène, indépendamment de la granulométrie, les résultats des deux méthodes seront concordants. Sinon, les différences seront plus ou moins importantes, selon le type (lié à la granulométrie ou non) et l'importance de l'in-homogénéité.

Ainsi, l'échantillon 17140, qui présente la plus faible dispersion des résultats de microanalyse, et dont la teneur moyenne en fer se rapproche le plus de celle déduite de la diffraction, provient d'un calcaire transformé en skarn lequell, dans les aires non altérées, ne contient presque pas de chlorite mais surtout de l'illite. On y retrouve maintenant que de la chlorite dont la composition serait parfaitement homogène, puisque résultant d'un phénomène unique. La distribution des cations lourds dans les couches d'octaèdres est aussi parfaitement symétrique (Fig. 5).

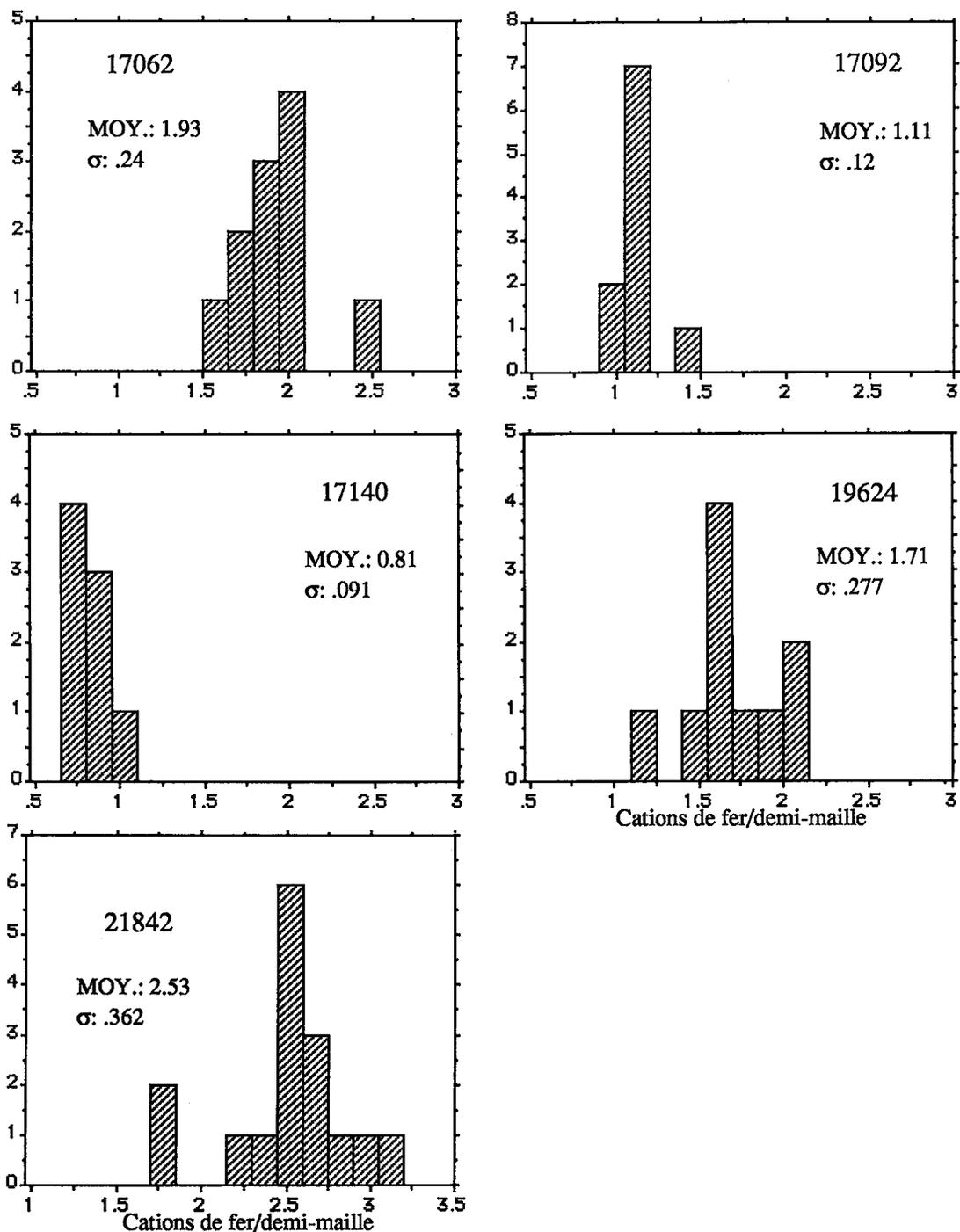


FIG. 6. Histogrammes des teneurs en cations de fer mesurées par microanalyse au MEB sur des particules de chlorite et dont les moyennes sont comparées aux résultats de diffraction au Tableau 5.

L'échantillon 17062 est un mudstone non calcaireux, ne montrant pas de signe d'altération, et dont le degré d'évolution diagénétique se situerait à la limite de l'anchizone et de l'épizone. Il est donc logique de croire que la composition de la chlorite y soit aussi relativement homogène. Les échantillons 17092 et 19624 sont tous deux des mudstones calcaireux, provenant de la même unité lithostratigraphique. Le premier se situait à 2 mètres d'une petite intrusion basique, alors que le second est situé à 0.5 mètre de la même intrusion. Dans le premier cas, on notait peu de signes d'altération, peu de veinules de calcite, et un degré de diagenèse inférieur à celui de l'anchimétamorphisme. Dans le second cas, la roche est très fracturée et présente de nombreuses veines et filonnets de calcite; de plus, la fraction argileuse est plus riche en chlorite que dans le premier cas. Ces renseignements permettent de conclure que l'intrusion est reliée à la formation de chlorite le long de fractures, que cette chlorite est plus fine et plus riche en fer que celle originellement présente dans les mudstones et préservée en partie. Finalement, l'échantillon 21842 provient d'un filon-couche basique qui nous semblait au départ non altéré. L'examen en lame mince montre cependant qu'il n'en est rien. On y observe de petites lattes de plagioclase généralement séricitisé, et la matrice est parfois chloritisée, avec une abondance importante de pyrite secondaire. Dans ce cas, il est peu probable que la chlorite soit de composition homogène. L'asymétrie de la distribution du fer dans les couches d'octaèdres pourrait indiquer une altération qui aurait lessivé une partie du fer de la couche hydroxylique, plus accessible.

### CONCLUSION

La méthode d'évaluation de la composition d'une chlorite par diffraction X présentée ici offre les avantages suivants:

1. Les abaques permettent d'estimer la teneur en fer total d'une chlorite et la distribution du fer dans les octaèdres à partir d'un seul diagramme.
2. Ce dernier est calculé en tenant compte de tous les paramètres analytiques expérimentaux, et peut être adapté suivant plusieurs échelles, dépendant de l'importance des variations de composition qui seraient considérées comme géologiquement significatives.
3. Le fait d'utiliser des pics de diffraction qui sont assez rapprochés (002 *versus* 001 et 004 *versus* 003) minimise l'effet d'erreur dans la détermination de  $\sigma$ .\*
4. L'utilisation du diagramme permet de visualiser directement l'évolution des tendances dans la composition d'échantillons de chlorite entre divers types d'environnement: sédimentaire, diagénétique ou d'altération.

TABLEAU 5. NOMBRE TOTAL DE CATIONS DE FER MESURE PAR MICROANALYSE (EDX) ET ESTIME PAR DIFFRACTION DES CHLORITES DE DIVERSES LITHOLOGIES

ECHANTILLON	LITHOLOGIE	FE, D-X	D	FE, EDX	DIFF. %
17062	Mudstone fris foncé, non altéré, homogène.	1.84	0	1.93	4.6
17092	Mudstone gris pâle, qq. veinules de calcite, altération faible.	1.25	-05	1.11	11.2
17140	Skarn riche en chlorite, microfractures abondantes.	0.82	0	0.81	1.2
19624	Mudstone gris pâle, fracturé, près d'un filon intrusif basique altéré.	2.55	+25	1.71	32.9
21842	Filon-couche basique, altéré, veinules de calcite.	3.18	+42	2.53	20.4

Cependant, comme toutes les autres méthodes utilisant les intensités relatives des pics de diffraction, celle-ci ne donne qu'une moyenne de composition de tous les cristallites de chlorite présentes dans l'échantillon analysé. Elle ne permet pas de détecter précisément des populations différentes de chlorite qui y seraient présentes. Les données recueillies sont cependant très utiles dans l'étude des évolutions entre divers domaines géologiques, comme ceux présents lors la diagenèse d'enfouissement ou des altérations de type hydrothermal ou pour différencier des apports terrigènes différents dans un bassin de sédimentation. L'importance relative des diverses populations se reflétera sur l'intensité des pics de diffraction et permettra de visualiser les évolutions. A partir des résultats obtenus, il est possible, par la suite, de choisir plus adéquatement les échantillons qui feront l'objet d'une étude plus poussée combinant la microscopie électronique et microanalyse et l'étude en microscopie optique avec la diffraction des rayons X.

Pour sa part, la microanalyse permet de différencier et de caractériser des populations qui seraient présentes dans l'intervalle de granulométrie qui lui est accessible. La comparaison avec les résultats de diffraction peut être inconcluante, si l'on oublie que les deux techniques ne "regardent" pas précisément les mêmes particules. De plus, il est difficile avec cette méthode de définir le degré d'asymétrie dans la distribution du fer entre les couches d'octaèdres.

Bien que l'utilisation simultanée de ces diverses techniques offre un outil analytique très puissant, l'idéal serait de pouvoir échantillonner chacune des populations potentiellement présentes dans un échantillon. Un tel échantillonnage serait possible dans le cas de phénomènes hydrothermaux, où des générations différentes de minéraux argileux se concentrent le long de fractures. Ce n'est malheureusement pas toujours le cas.

La méthode d'analyse de chlorite que nous proposons n'est donc qu'une des pièces du "puzzle" analytique qu'il faut résoudre afin de parvenir à une vision d'ensemble qui permettrait d'établir la nature et l'origine des minéraux argileux présents dans un ensemble lithologique donné.

## REMERCIEMENTS

Le présent article est tiré du mémoire de thèse de doctorat du premier auteur, soutenue à l'Université de Neuchâtel en Suisse en 1988. Nous remercions le professeur B. Kübler de l'Université de Neuchâtel, directeur de la thèse, et le professeur R. Ledoux de l'Université Laval pour la lecture critique du manuscrit. Mme Luce Dubé est responsable des dessins, et M. René Dessureault a exécuté les analyses de diffraction X. Le projet de recherche a été effectué grâce à l'appui financier de l'INRS (subvention de perfectionnement et institutionnelle). Certains échantillons ont été prélevés dans le cadre de travaux commandités par le Ministère de l'Énergie et des Ressources du Québec.

## RÉFÉRENCES

- BAILEY, S.W. (1972) : Determination of chlorite composition by spacings and intensities. *Clays Clay Minerals* **20**, 381-388.
- (1980): Structure of layer silicates. In *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification* (G.W. Brindley & G. Brown, eds.). *Mineralogical Society, Monograph* **5**, 1-123.
- BRINDLEY, G.W. & GILLERY, F.H. (1956): X-ray identification of chlorite species. *Am. Mineral.* **41**, 169-186.
- BROWN, G. (1955) : The effect of isomorphous substitutions on the intensities of (001) reflections of mica- and chlorite-type structures. *Mineral. Mag.* **30**, 657-665.
- & BRINDLEY, G.W. (1980): X-ray diffraction procedures for clay mineral identification. In *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification* (G.W. Brindley & G. Brown, eds.). *Mineralogical Society, Monograph* **5**, 305-359.
- 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.
- JENKINS, R. & SQUIRES, B. (1983): Problems in the measurement of large d-spacings with the parafocussing powder diffractometer. In *Automated Powder Diffractometry: New Dimensions in Instrumentation and Analytical Software. Norelco Reporter* **30**, IX, 34-39.
- ONUMA, K., SHIMODA, S. & SUDO, T. (1972): Triangular diagrams for surveying chemical compositions of chlorites. *J. Tokyo Univ., General Educ.* **15**, 1-33.
- PERCIVAL, J.B. & KODAMA, H. (1989): Sudoite from Cigar Lake, Saskatchewan. *Can. Mineral.* **27**, 633-641.
- PETRUK, W. (1964): Determination of the heavy atom content in chlorite by means of the X-ray diffractometer. *Am. Mineral.* **49**, 61-71.
- REYNOLDS, R.C. (1985): *NEWMOD - A computer Program for the Calculation of One-Dimensional Diffraction Profiles of Clays*. R.C. Reynolds, 8 Brook Road, Hanover, New Hampshire.
- (1986): The Lorentz-polarization factor and preferred orientation in oriented clay aggregates. *Clays Clay Minerals* **34**, 359-367.
- SCHOEN, R. (1962): Semi-quantitative analysis of chlorites by X-ray diffraction. *Am. Mineral.* **47**, 1384-1392.
- WALKER, R.J., HLUCHY, M.M. & REYNOLDS, R.C. (1988): Estimation of heavy atom content and distribution in chlorite using corrected X-ray powder diffraction intensities. *Clays Clay Minerals* **36**, 359-364.

Reçu le 29 mai, 1990, version révisée acceptée le 30 novembre, 1990.