



Livre

1966

Published version

Open Access

This is the published version of the publication, made available in accordance with the publisher's policy.

Contribution à l'étude des silicates de fer sédimentaires: le gisement de
Chamoson (Valais)

Delaloye, Michel

How to cite

DELALOYE, Michel. Contribution à l'étude des silicates de fer sédimentaires: le gisement de Chamoson (Valais). Berne : Kümmerly & Frey, 1966. (Matériaux pour la géologie de la Suisse. Série géotechnique)

This publication URL: <https://archive-ouverte.unige.ch/unige:144977>

Matériaux pour la Géologie de la Suisse

Série Géotechnique, Livraison XIII, Vol. 9

Publiés par la Commission Géotechnique Suisse,
Organe de la Société Helvétique des Sciences Naturelles,
subventionnée par la Confédération

**Contribution à l'étude des silicates
de fer sédimentaires
Le gisement de Chamoson (Valais)**

par

Michel François Delaloye

En Commission
chez Kümmerly & Frey, Geographischer Verlag, Berne

1966

Imprimé par Leemann S.A., Zurich

Matériaux pour la Géologie de la Suisse

Série Géotechnique, Livraison XIII, Vol. 9

Publiés par la Commission Géotechnique Suisse,
Organe de la Société Helvétique des Sciences Naturelles,
subventionnée par la Confédération

Contribution à l'étude des silicates de fer sédimentaires Le gisement de Chamoson (Valais)

par

Michel François Delaloye

En Commission
chez Kümmerly & Frey, Geographischer Verlag, Berne
1966

Imprimé par Leemann S.A., Zurich

Préface de la Commission Géotechnique Suisse

Lors de sa séance du 6 février 1965, la Commission a été saisie d'un manuscrit intitulé «Contribution à l'Etude des Silicates de Fer sédimentaires. Le Gisement de Chamoson (Valais)», par Monsieur M. Delaloye. Il s'agit d'une thèse de doctorat élaborée à l'Institut de Minéralogie et de Pétrographie de l'Université de Genève sous la direction de M. le prof. M. Vuagnat. L'ouvrage a été accepté par la Commission pour être publié dans la Série Géotechnique des «Matériaux». Il paraîtra comme no. 9 de la livraison 13, «Die Eisen- und Manganerze der Schweiz», publiée jusqu'au no. 8 en commun avec la Société d'Etudes pour la mise en valeur des gisements métallifères suisses. Il traite, d'un point de vue minéralogique, du gisement de minerai de fer oolithique de Chamoson, qui, dans des volumes antérieurs, a déjà fait l'objet d'une étude pétrographique et microscopique de L. Déverin et d'une description géologique et économique de H. Fehlmann et E. Rickenbach.

La Commission remercie l'auteur de sa contribution intéressante à la connaissance des minéraux de fer du groupe des silicates et de sa participation aux frais d'impression.

Le fond du texte et des figures est laissé à la seule responsabilité de l'auteur.

Zurich, décembre 1965.

Au nom de la Commission Géotechnique Suisse

Le président: Prof. F. DE QUERVAIN

Table des matières

Avant-propos	5
Summary	5
Introduction	6
<i>Chapitre premier: Généralités</i>	7
1. Situation géographique et géologique	7
2. Aperçu historique	9
3. But de ce travail	10
<i>Chapitre II: Structure et nomenclature des phyllosilicates</i>	14
1. Rappel structural des minéraux cités	11
2. Nomenclature	17
<i>Chapitre III: Moyens d'investigation et préparation des échantillons</i>	18
1. Le microscope	18
2. Les rayons X	19
3. L'analyse thermique différentielle	20
4. L'analyse chimique	20
5. Purification des échantillons	21
6. Défloculation et sédimentation	22
7. Emploi de réactifs	24
<i>Chapitre IV: Traitement des slides, calculs cristallographiques et caractères des diagrammes</i>	25
1. Les traitements spéciaux	25
2. Calcul de la densité électronique	26
3. Représentation graphique de Méring	27
4. Caractères des diagrammes des phyllosilicates	28
<i>Chapitre V: Les silicates primaires de fer</i>	30
1. Pétrographie	30
2. Etude par diffraction des rayons X	32
3. Analyse thermique différentielle	37
4. Analyse chimique	38
5. Analyse par fluorescence des rayons X	39
6. Conclusions et discussion	40

<i>Chapitre VI: Les silicates secondaires</i>	41
1. Pétrographie	41
2. Analyse par diffraction des rayons X	43
3. Analyse chimique	50
4. Fluorescence des rayons X	56
5. Analyse thermique différentielle	57
6. Discussion des résultats	59
 <i>Chapitre VII: Etude minéralogique d'autres gisements suisses</i>	60
1. Situation des gisements	60
2. Descriptions minéralogiques	61
3. Conclusions	62
 <i>Chapitre VIII: Les milieux de formation</i>	63
 <i>Conclusions générales</i>	66
 <i>Appendice: Calcul de la formule structurale d'une chlorite</i>	67
 <i>Bibliographie</i>	69

Avant-propos

En 1960, M. le professeur M. VUAGNAT m'a proposé de continuer le travail de son prédécesseur, le professeur L. DÉVERIN, sur les gisements sédimentaires de fer du Jurassique moyen helvétique, en utilisant les techniques les plus modernes mises à la disposition de la minéralogie. L'ensemble des résultats acquis pendant ces quatre années constitue le présent travail de thèse.

Je dois exprimer ici ma profonde gratitude au professeur M. VUAGNAT pour l'intérêt qu'il a toujours porté à mon travail, pour sa confiance, ses conseils et pour le goût de la recherche scientifique qu'il a si bien su me communiquer. Dès 1958, il m'a pris dans son laboratoire en tant qu'assistant, me permettant ainsi de compléter mes connaissances de minéralogie générale.

Je garde une dette de reconnaissance particulièrement grande envers le professeur R. F. YOUELL, de l'Université de Leeds, qui a dépensé sans compter son temps et sa peine pour me faire profiter de ses vastes connaissances sur les chamosites.

J'exprime ma gratitude au professeur L. DÉVERIN pour ses fructueux renseignements, son aide et le matériel scientifique qu'il a généreusement mis à ma disposition

Mes remerciements vont encore à MM. les professeurs H. BADOUX, M. GYSIN, ED. POLDINI et MM. R. CHESSEX et J. P. VERNET qui ont contribué à ma formation scientifique.

Enfin, que tous mes camarades d'études acceptent mes remerciements pour leur amitié.

Cette étude a pu être réalisée grâce aux appareils scientifiques modernes acquis au moyen des subsides du Fonds national suisse de la Recherche scientifique.

Summary

This research is devoted to closely related problems on iron silicate minerals: their crystal structure, chemical composition, geological background and history.

The investigation was carried out by microscopy, chemical analysis, X-Ray diffraction, X-Ray fluorescence and differential thermal analysis.

All the mineral specimens from Chamoson and related areas are composed of iron silicates with several specific structural types always present.

These specimens can be divided into:

- A. the oolites in which a ferrochlorite, a nontronite and a ferrokaolin are the main constituents, with other compounds as limonite and siderite;
- B. the matrix surrounding the oolites, which may be an original deposit or, in some cases, an alteration product of disrupted oolites. This ground mass contains ferrochlorite and ferrokaolin.

The SiO_2 content is generally high, allowing the presence of nontronite and the possibility of silica as an amorphous minor component.

Although X-Ray diffraction work on a mixture of ferrokaolin and ferrochlorite is hampered by the large number of reflections which are common to both, it is reasonable to conclude that both types are present. There is some evidence that an intermediate structure may be present, as a mid-way kaolin-chlorite structure, due to the migration of SiO_4 tetraedra between the two very similar structural types.

In general, the main minerals and their structures are in reasonable agreement with silicates found in oolitic ironstone minerals elsewhere and differences of chemical composition can be accounted for, by the conditions of deposition and subsequent geological history, without any need for new principles of origin of those mineral types.

Introduction

Le but de ce travail est l'étude de quelques problèmes très voisins, concernant les minéraux silicatés ferrifères: leur structure, leur composition chimique et leur histoire géologique.

Il est évident que l'emploi concomitant de trois moyens d'investigation peut fournir plus de renseignements que chacun d'eux pris isolément. C'est pourquoi nous avons utilisé l'analyse structurale au moyen des rayons X, l'analyse chimique et l'examen au microscope polarisant.

Les recherches sur les silicates de fer suisses ont commencé lorsque Berthier, en 1829, décrivit le gisement de Chamoson. Cet auteur proposa le nom de Chamosite et commença l'étude systématique des problèmes que posait la découverte de ce minéral.

La détermination précise et détaillée des structures des silicates a constitué, ces dernières années, le but de nombreuses recherches utilisant des techniques assez différentes. Il est donc logique de faire appel à ces méthodes pour étudier les silicates de fer.

Le propos de ce travail est donc d'élargir nos connaissances sur les minerais de fer sédimentaires du Jurassique des Alpes suisses et de comparer nos résultats à ceux obtenus par nos prédécesseurs sur du matériel provenant soit de Chamoson, soit de l'étranger.

CHAPITRE PREMIER

Généralités

§ 1. Situation géographique et géologique

Le gisement de fer sédimentaire qui a retenu le plus longtemps notre attention, au cours de cette étude, est celui de *Chamoson*, en Valais. La préférence donnée à ce gîte vient de ce que l'espèce minérale «chamosite» y fut identifiée. Ce nom a fait fortune en Suisse et à l'étranger, mais les progrès dus aux méthodes modernes d'analyses minéralogiques montrent qu'il ne correspond pas à une espèce minérale bien déterminée.

Chamoson, localité de la rive droite du Rhône, se situe géologiquement au cœur de la nappe de Morcles. Il est aisé de repérer ce gisement à l'aide de la «Monographie géologique du massif du Haut de Cry» de E. G. BONNARD (1926), ou de la carte N° 485 Saxon-Morcles de l'Atlas géologique de la Suisse à l'échelle de 1 : 25 000 (1937).

Dans cette région on trouve, sur un substratum cristallin, en partie précambrien (Buchs et autres, 1963), tous les étages du Trias au Flysch oligocène.

Le gîte de fer est formé d'une série de lentilles, pouvant atteindre 250 mètres de longueur et 5 mètres de puissance, intercalées dans les schistes callovo-oxfordiens du flanc normal de la nappe.

L'amas principal est situé entre 1900 et 2000 mètres d'altitude. Au S-E, il est formé d'un banc unique, qui se subdivise en direction du N-W. Entre ces deux bancs, s'intercalent progressivement des schistes gris clair. Le Callovo-Oxfordien, schisteux dans toute cette partie de la nappe, devient plus massif dans les lentilles constituant le gisement de fer. Le passage d'un faciès à l'autre est graduel, ce qui montre bien la similitude du type de sédimentation.

Le gisement est visible de très loin; d'une part par son relief dans la topographie, d'autre part par sa couleur brune due à l'altération superficielle.

De très nombreuses diaclases parcourent ces bancs; elles sont colmatées soit par de la calcite, soit par du matériel phylliteux vert parsemé de rhomboédres de calcite.

Les situations des échantillons provenant d'autres gisements du Jurassique moyen helvétique sont indiquées sur la carte générale de la figure N° 2.

Ils ont été choisis par le Professeur L. DÉVERIN, dans la collection qu'il a rassemblée au Laboratoire de Minéralogie de l'Université de Lausanne.

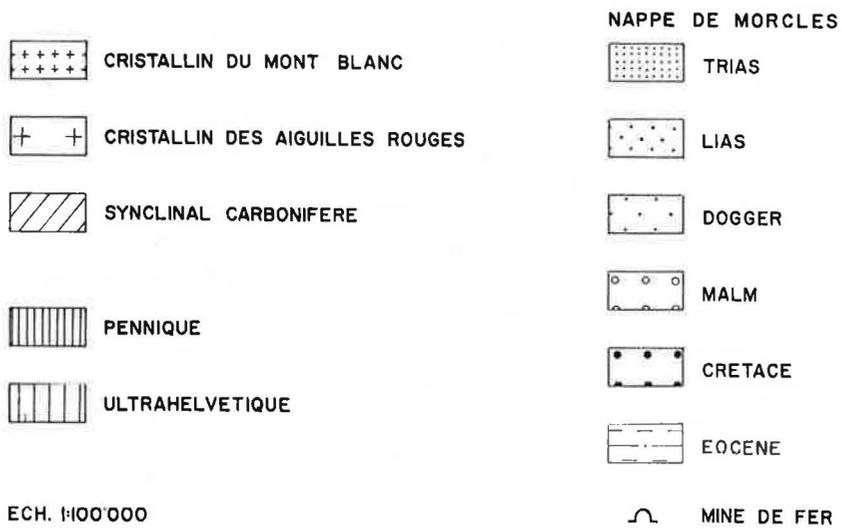
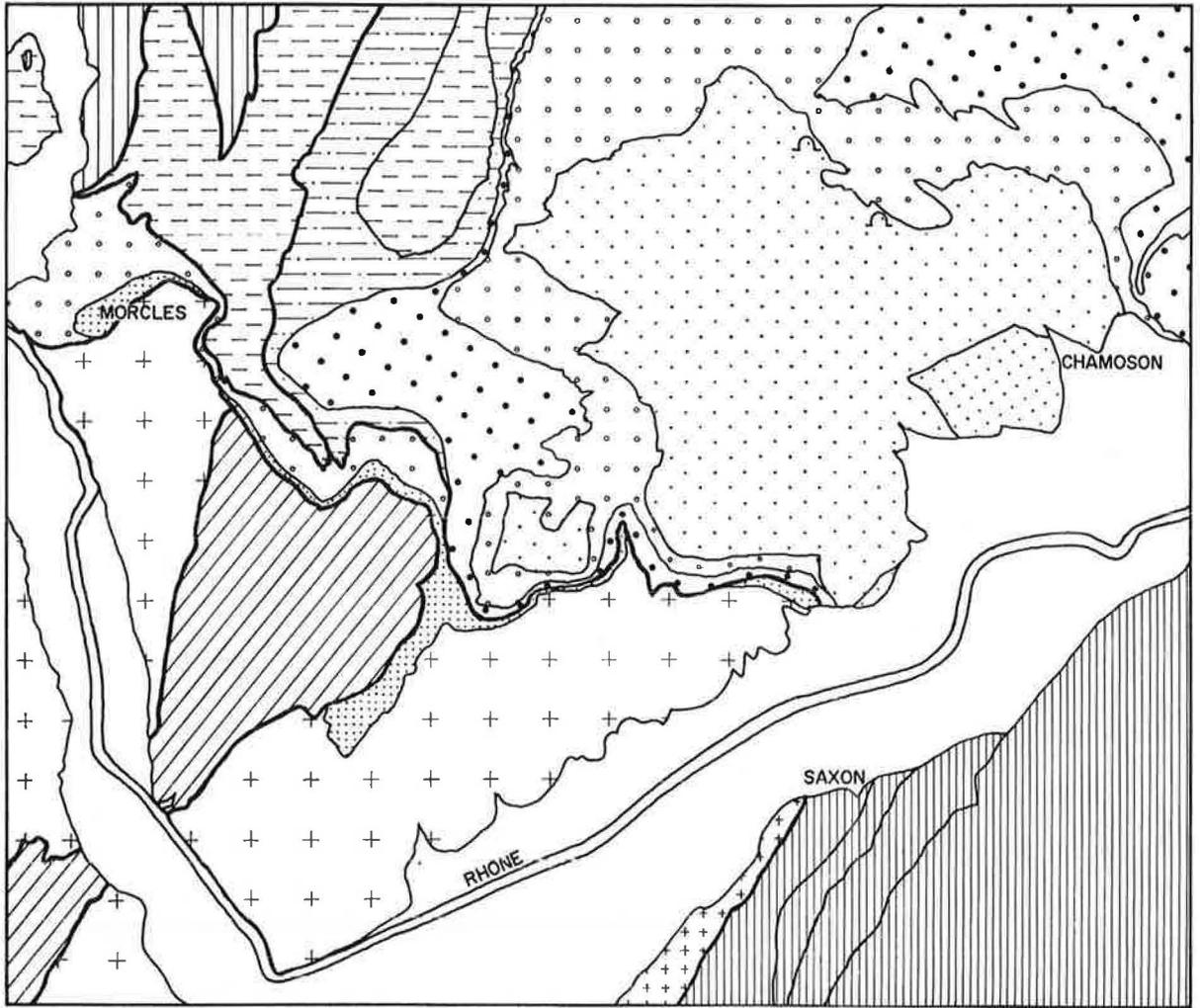


Fig. 1. Situation géologique du gisement de Chamoson.

phérique pour descendre le minerai dans la plaine. L'année suivante, la société est mise en faillite; elle n'a fait que des travaux de reconnaissance. Aucun minerai n'a été exploité à cette époque, mais les travaux préparatoires qui ont été effectués permettent maintenant d'avoir une meilleure vue d'ensemble du gisement. En 1942 également, l'EPF conduit une campagne magnétométrique couvrant tout le gisement, afin de connaître ses limites.

La Société d'études pour la mise en valeur des gisements métallifères suisses et la Commission Géotechnique Suisse (Mat. pour la Géologie de la Suisse, Serie géotechnique, liv. XIII, vol. 7, 1962) ont publié une revue des divers gisements de fer du Dogger de la Suisse d'où sont extraits les chiffres de production suivants pour Chamoson. La teneur en fer varie entre 27% et 39%; les réserves visibles sont de 377 500 t. et les réserves probables de 1 015 000 t. La quantité de minerai exploitée entre 1842 et 1857 représente environ 27 000 t. Dès lors, ce gîte n'a plus été mis en production et n'a connu que des travaux d'exploration.

Du point de vue minéralogique, la première étude de valcur est celle de BERTHIER, déjà citée, datant du début du XIXe siècle; il nomme «chamoisite» le silicate vert. Puis nous avons le très beau travail de L. DÉVERIN qui, grâce au microscope, a précisé bien des problèmes relatifs aux minerais de fer, surtout du point de vue génétique. Enfin, notons que les auteurs anglais (A. F. HALLIMOND, C. O. HARVEY et F. A. BANNISTER, 1939) et français ont repris les données chimiques publiées par L. DÉVERIN pour les comparer à celles de leurs propres études thermiques et physiques. Un des échantillons qui ont servi à ORCEL, CAILLÈRES et HÉNIN pour leur essai de classification des chlorites provenait de Chamoson.

§ 3. But de ce travail

Ce travail a été entrepris pour tenter d'obtenir, au moyen des méthodes d'investigation récemment utilisées avec succès dans les gisements anglais, des données nouvelles sur les phyllosilicates de fer de Chamoson et pour les comparer avec ceux des autres gisements suisses du Jurassique, afin de pouvoir établir des corrélations à courte distance.

Les résultats obtenus par les auteurs anglais ont permis, en effet, d'avancer plusieurs hypothèses nouvelles sur la genèse des gisements de fer sédimentaires. Il est donc apparu intéressant de comparer ces résultats avec les conclusions que l'on peut tirer d'une analyse approfondie des phyllosilicates rencontrés à Chamoson.

Du point de vue cristallographique, les données nouvelles apparues au cours de cette dernière décennie sont si importantes pour la classification des phyllosilicates qu'une recherche par des méthodes modernes sur un gisement typique était aussi souhaitable.

Structures et nomenclature des phyllosilicates

§ 1. Rappel structural des minéraux cités

Les phyllosilicates forment un groupe important de minéraux dont l'élément structural caractéristique est une couche à deux directions d'extension indéfinie. Ce principe architectural détermine chez eux un clivage basal parfait.

Ces couches peuvent être simples ou complexes, c'est-à-dire formées par l'accolement de sous-couches semblables ou différentes.

A l'intérieur d'une sous-couche, on peut avoir des moellons octaédriques dont le centre est occupé soit par des atomes d'Al, soit par des atomes de Fe.

On distingue, d'autre part, dans les phyllosilicates, deux types de sous-couches qui, par la façon dont elles vont être empilées, réaliseront tous les édifices cristallins de ce groupe.

a) La sous-couche du type *brucite* est constituée par des octaèdres $Mg(O,OH)_6$ ayant des arêtes communes. L'atome de Mg est situé au centre et les atomes d'O et OH sont disposés aux sommets de l'octaèdre. Ce type de sous-couche peut avoir une existence indépendante. Lorsque Al remplace Mg au centre de l'octaèdre, cas très fréquent, cette sous-couche est dite du type *hydrargillite*.

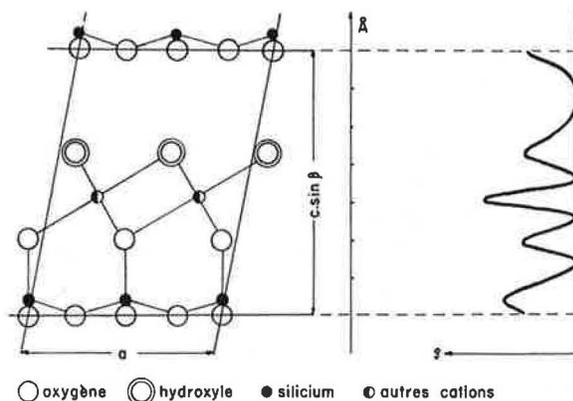


Fig. 3. Maille élémentaire et courbe $\rho(z)$ de la kaolinite.

Tous les centres des octaèdres ne sont pas nécessairement occupés par un cation; le nombre des places vides peut atteindre un tiers des positions disponibles, on parle alors de minéral dioctaédrique (ex.: hydrargillite). Lorsque toutes les positions sont occupées, le minéral sera dit trioctaédrique (ex.: brucite).

b) Le second type est une sous-couche formée de tétraèdres SiO_4 liés par leurs sommets. Ils forment un filet à mailles hexagonales. Les atomes de Si se placent au centre du tétraèdre et les atomes d'O aux sommets. Cette sous-couche ne peut avoir d'existence indépendante, c'est pourquoi elle ne porte pas de nom propre.

L'association de ces deux types de sous-couches constitue des strates complexes neutres ou chargées suivant le bilan des valences des cations occupant le centre des polyèdres. Lorsqu'elles sont chargées, des cations ou des strates-cations s'introduisent entre les couches pour compenser l'excès de charges négatives.

La strate complexe la plus simple se rencontre dans la *kaolinite*. Elle est formée par l'accolement d'une sous-couche tétraédrique et d'une sous-couche octaédrique du type hydrargillite (voir fig. 5). La formule chimique globale est $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Une autre strate complexe constitue l'élément structural de la *pyrophyllite*. Dans ce cas, la sous-couche octaédrique est « prise en sandwich » entre deux sous-couches tétraédriques. La formule globale est $4\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Si les Al en position octaédrique sont remplacés par des Mg, la structure du *talc* est réalisée, dont la formule chimique est $4\text{SiO}_2 \cdot 3\text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Ce canevas simple est, en réalité, compliqué par de nombreux phénomènes.

1. Les remplacements isomorphes

Un exemple de remplacement de ce type est réalisé lorsque Al se substitue à Mg au centre des octaèdres. Mais divers autres cations peuvent aussi remplacer Mg, il suffit que leur taille soit du même ordre de grandeur que l'interstice octaédrique délimité par 6 atomes d'oxygène. Citons en particulier Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{3+} , Li^+ , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} et Mn^{3+} .

Un autre exemple de remplacement est celui de Si^{4+} par Al^{3+} au centre des tétraèdres. Ce cas est beaucoup moins fréquent que le précédent et les variétés de cette substitution sont peu nombreuses, car les atomes ayant un diamètre suffisamment petit pour occuper un interstice tétraédrique de ce genre sont rares. A part Si^{4+} et Al^{3+} , déjà mentionnées, citons Be^{2+} et P^{5+} .

2. Les modes d'empilement des couches

A partir des strates que nous venons de décrire, il est possible de construire la plupart des phyllosilicates en faisant varier: soit la charge des couches, ce qui influence les forces de liaison interstrates, soit l'ordre de leur succession.

Si les strates sont neutres, et toutes du même type, nous avons des minéraux tels que la kaolinite, la pyrophyllite et le talc.

Entre les couches neutres, les forces de liaison sont très faibles (forces de van der Waals). C'est la raison intime du clivage basal parfait mentionné au début de ce chapitre. Les forces résiduelles laissent aux couches une certaine indépendance réciproque se traduisant souvent par leur empilement irrégulier ou par l'introduction, entre elles, de molécules polaires, comme c'est le cas dans les structures de l'hallowite ou des montmorillonites.

Si la strate « tot » n'est pas neutre, l'équilibre électrostatique peut être rétabli de deux manières différentes:

premièrement, par des cations qui s'intercalent entre les strates; ce cas est réalisé dans le groupe des micas;

secondement, par l'intercalation de strates-cations du type brucite entre les strates-anions; le groupe des chlorites doit son existence à ce phénomène. C'est alors l'ensemble « tot + o » qui va se répéter pour former les cristaux.

Passons maintenant en revue les phyllosilicates dont nous parlerons dans les prochains chapitres de cette étude. Ce sont :

la kaolinite
la montmorillonite
la chlorite
les «mixed layers».

Les phénomènes de diffraction des rayons X par ces différentes structures seront traités à part, au chapitre IV.

A. La kaolinite

Sa structure a été décrite ci-dessus, nous n'y revenons pas. Sa formule est :



Le rapport Si : Al est donc égal à 1.

Les remplacements isomorphes sont fréquents, mais restent à l'intérieur de limites très strictes. En dehors de ces limites, cette structure n'est plus stable et d'autres minéraux ou associations de minéraux apparaissent. Le fer bi- et trivalent remplace l'aluminium en position octaédrique ; le fer trivalent et l'aluminium remplacent le silicium en position tétraédrique. Lorsque Fe^{2+} remplace Al^{3+} , les auteurs emploient le terme de «chamosite ferreuse» ; nous le remplaçons par «ferrokaolin» afin de supprimer le nom de chamosite qui est ambigu puisqu'il peut se rapporter à deux structures aussi différentes que la kaolinite et la chlorite. De même, lorsque le Fe^{3+} se substitue à Al^{3+} dans une structure «to», le terme de «chamosite ferrique» sera remplacé par celui de «ferrikaolin».

Enfin, Fe^{3+} peut aussi remplacer Si^{4+} en position tétraédrique, ce minéral est la cronstedtite.

L'empilement des strates «to» peut se faire de trois manières, conduisant à trois minéraux différents. Dans la structure de la kaolinite, la période c_0 est simple, elle va de la base d'une couche à la base de la couche suivante. Dans la dickite, par suite de déplacements latéraux des strates, la période est double ; pour la même raison, elle est sextuple dans la structure de la nacrite.

En fait, cette manière très schématique de représenter les structures des phyllosilicates est une vue simplifiée de la réalité, comme le montrent les déterminations précises effectuées au moyen des rayons X. Les premières dérogations au schéma ci-dessus apparaissent déjà dans les sous-couches «t» et «o» ; en effet, les moellons n'étant pas des polyèdres parfaits, leur assemblage par groupes de six ne forme pas des hexagones parfaits.

Une autre complication provient de ce que les strates «to» elles-mêmes peuvent glisser les unes sur les autres. La direction de glissement la plus fréquente est parallèle à l'axe des y. En effet, cet axe est lui-même parallèle à un alignement d'ions OH^- dans le plan formé par la surface libre des octaèdres ; la distance séparant deux OH^- est exactement $b_0/3$. Tout déplacement dans cette direction et d'amplitude $n \cdot b_0/3$ ($n =$ nombre entier quelconque) ne change pas la configuration des ions OH^- et de ce fait n'altère pas les liaisons OH-O existant entre deux strates contiguës.

Les défauts de cristallinité en relation avec l'empilement des strates proviennent du fait que n est variable dans l'expression $n \cdot b_0/3$.

B. La montmorillonite

On groupe, sous ce nom, une très grande variété de minéraux qui possèdent cependant tous le même schéma structural que la pyrophyllite: des strates «tot» (voir figure N° 4).

Les remplacements isomorphes sont très variés et affectent toutes les sous-couches. En position tétraédrique, Al^{3+} remplace Si^{4+} ; la limite maximale de ce remplacement est de 15% de Al^{3+} . Au centre des octaèdres, Al^{3+} est remplacé par Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Na^+ , Cr^{3+} et Zn^{2+} . Ces substitutions se font en proportion variable et peuvent même dépasser 50%; ainsi le minéral peut être di- ou trioctaédrique.

Les formules des principales variétés se trouvent dans le tableau ci-dessous:

Montmorillonite s.st.	$(Al_{3,34} Mg_{0,66}) Si_8 O_{20} (OH)_4$ $Na_{0,66}$
Beidellite	$(Al_{4,34}) (Si_{6,34} Al_{1,66}) O_{20} (OH)_4$ $Na_{0,66}$
Nontronite	$(Fe_4) (Si_{7,34} Al_{0,66}) O_{20} (OH)_4$ $Na_{0,66}$
Hectorite	$(Mg_{5,34} Li_{0,66}) Si_8 O_{20} (OH)_4$ $Na_{0,66}$
Saponite	$(Mg_6) (Si_{7,34} Al_{0,66}) O_{20} (OH)_4$ $Na_{0,66}$
Volkonskite	saponite dans laquelle Cr remplace Mg
Sauconite	saponite dans laquelle Zn remplace Mg

Plusieurs cations différents peuvent se substituer dans un même minéral de sorte que chaque type représenté ci-dessus n'est que le terme extrême d'une série de familles de composition variable. L'exemple le mieux connu est celui de la famille beidellite-nontronite.

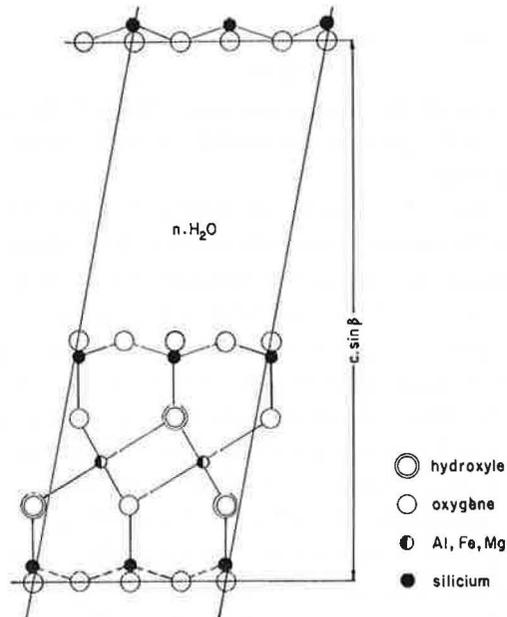


Fig. 4. Maille élémentaire de la montmorillonite.

En outre, les montmorillonites admettent, entre les strates «tot», des molécules polaires telles que celles de l'eau ou de certains composés organiques. Ces molécules s'orientent régulièrement pour former des couches. Le nombre de ces couches étant variable, la hauteur de la maille élémentaire le sera aussi. Ainsi s'explique le phénomène du gonflement qui est réversible, pour autant que toutes les molécules polaires n'aient pas été éliminées de la structure.

Entre les strates du type «tot», des ions peuvent aussi s'introduire, à la place des molécules polaires. C'est un des mécanismes à la base du phénomène de l'échange d'ions. Des études approfondies ont cependant montré que plus du 80% de ces échanges s'effectuaient entre le milieu ambiant et les strates «tot» elles-mêmes; le 20% au maximum peut se faire entre le milieu ambiant et les ions retenus entre les strates. Ce phénomène est bien compréhensible, si l'on se rappelle toutes les possibilités de substitution que nous avons décrites précédemment.

Les défauts de cristallinité des montmorillonites sont importants. Ils proviennent essentiellement de l'empilement désordonné des strates très faiblement liés les unes aux autres et séparées par ces couches de molécules polaires.

C. La chlorite

La structure caractéristique de ce groupe de minéraux est constituée de deux sortes de couches qui alternent: des strates «tot» du type pyrophyllite et des strates «o» du type

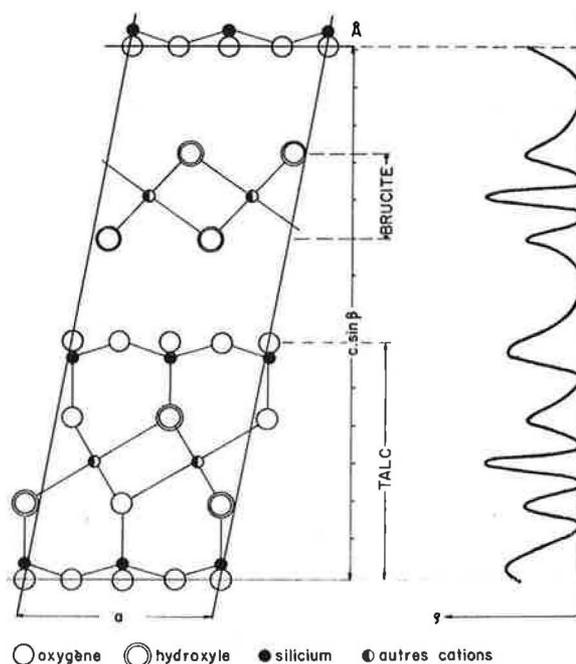
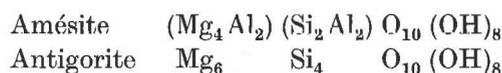


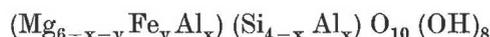
Fig. 5. Maille élémentaire et courbe $\rho(z)$ de la chlorite.

brucite (voir fig. N° 5). De nombreuses substitutions modifient ce schéma. Dans les strates pyrophyllites, Al^{3+} (et même exceptionnellement Fe^{3+}) remplace partiellement Si^{4+} au centre des tétraèdres; Al^{3+} situé au centre des octaèdres est, lui aussi, remplacé

par Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} ou Ti^{4+} . Il en résulte une charge totale négative, la couche devenant une strate-anion. Cette charge sera compensée par la charge positive des strates brucite dans lesquelles Mg^{2+} est aussi partiellement remplacé par Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} ou Ti^{4+} . La formule structurale d'une chlorite typique n'existe en fait pas puisque ces substitutions sont toujours présentes. Il est préférable d'indiquer les formules des deux termes extrêmes qui constituent cette famille:



Pour plus de détails, il faut se reporter au tableau de Hey (1954) où, à partir de la formule très générale:



l'auteur indique quels sont les remplacements isomorphes les plus fréquents.

Tableau I. $R = \text{Fe} : \text{Fe} + \text{Mg}$

x	$0 < R < 0,2$	$0,2 < R < 0,5$	$0,8 < R < 1,0$
2,0	Amésite		
2,0—1,5	Corundophyllite	Corundophyllite	Pseudothuringite
1,5—1,2	Schéridanite	Ripidolite	Daphnite
1,2—0,9	Clinochlore	Pycnochlorite	Brunsvigite
0,9—0,5	Penninite	Diabantite	
0,5—0	Antigorite		

Comme dans la kaolinite, les tétraèdres et les octaèdres des couches «t» et «o» ne sont pas des polyèdres parfaits.

D'autres défauts proviennent de l'empilement défectueux des strates les unes au-dessus des autres. Les forces de liaison entre les strates «tot» et «o» sont juste suffisantes pour donner à la structure chloritique une bonne cohésion. Cependant, des études très détaillées ont montré que certaines chlorites pouvaient, comme les montmorillonites, adsorber des molécules polaires. Ce phénomène semble être dû au fait que la couche de type brucite n'est pas continue, elle n'existe que par îlots. Entre ces îlots, les forces de liaison deviennent extrêmement faibles, permettant l'infiltration de molécules polaires qui écartent alors les strates pour s'arranger sur une ou deux couches, selon un canevas géométrique.

Rappelons que le fer bivalent a une taille assez grande, ne lui permettant de prendre place qu'au centre des octaèdres des couches du type pyrophyllite ou brucite. En revanche, le fer trivalent, plus petit, peut aussi remplacer le silicium au centre des tétraèdres.

D. Les mixed layers

Ce groupe de minéraux n'a été identifié que récemment; son importance et sa fréquence dans les argiles ne sont apparues que lors de la mise au point d'appareils à grande sensibilité, en particulier dans le domaine de la diffraction des rayons X.

Les autres classes de minéraux argileux sont constituées par l'empilement de couches — type brucite, talc ou kaolinite — dans un ordre relativement régulier. Les «mixed

layers», en revanche, sont formés d'empilements non périodiques de minéraux différents. Il existe cependant des relations génétiques entre les constituants d'un «mixed layer». Le cas mica-montmorillonite est, par exemple, très fréquent, puisque le second minéral de cette paire peut être considéré comme une forme hydratée du premier.

En fait, toutes les combinaisons de deux ou trois phyllosilicates sont possibles. Weaver (1956) en a fait un premier recensement. Cet empilement des différents phyllosilicates de base peut être de plusieurs types; on distingue les cas suivants:

1. Empilement par paquets d'épaisseur variable; chaque paquet étant constitué de plusieurs minéraux empilés régulièrement.
2. Empilement par paquets d'épaisseur variable; chaque paquet étant formé d'un même minéral.
3. Empilement totalement désordonné.

On notera que, dans les deux premiers cas, il existe une certaine périodicité, valable non pas pour l'ensemble du minéral, mais seulement au sein de paquets de couches.

§ 2. Nomenclature

Depuis que BERTHIER, en 1829, a donné le nom de chamosite à un minéral vert qu'il avait trouvé près de Chamoson, de très nombreux auteurs ont utilisé ce terme pour désigner des minéraux possédant le même aspect. Mais l'emploi de moyens de détermination plus précis, en particulier la diffraction des rayons X, a montré que l'on avait réuni sous le nom de chamosite des minéraux ayant des structures très différentes.

De nombreuses propositions furent faites pour lever l'ambiguïté que présente le terme de chamosite. Aucune d'entre elles n'a donné pleine satisfaction et ce terme, qui a pour lui la force de l'habitude, est encore très employé.

Dans le présent travail, je vais suivre la proposition de HEY (1954) qui consiste à conserver au terme de «chamosite» le caractère absolument général de minéral silicaté contenant entre 20 et 40% d'oxydes de fer ($\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$). Ce terme doit rester aussi général que ceux de «charbon» ou de «bauxite». Comme il ressortira des conclusions de ce travail, les silicates de fer peuvent avoir les structures du type chlorite, kaolin ou montmorillonite. Les deux premières sont les plus fréquentes et nous adoptons la convention suivante: les phyllosilicates ayant une structure de kaolin et contenant plus de 50% du fer à l'état bivalent seront désignés sous le nom de *ferrokaolin*; au contraire, si la majorité du fer est trivalent, on parlera de *ferrikaolin*. Si le phyllosilicate possède une structure chloritique, on parlera, de même, de *ferrochlorite* ($\text{Fe}^{2+} > 50\%$) et de *ferrichlorite* ($\text{Fe}^{3+} > 50\%$). Cette convention a l'avantage de tenir compte des deux points de vue chimique et structural.

Dans un prochain chapitre, on verra que les limites de variation de la teneur en fer total ne sont pas arbitraires mais sont dictées par des lois que PAULING (1930) a énoncées dans son article sur la structure des phyllosilicates.

Il serait de toute façon malheureux de proposer des noms spéciaux pour ce genre de phyllosilicates car ils font partie de séries isomorphes, comme nous venons de le rappeler dans le paragraphe précédent. La nomenclature adoptée ici a encore l'avantage d'être presque identique en français, en allemand et en anglais.

Cette convention va être très prochainement proposée au «Clay Minerals Group» de la Société anglaise de Minéralogie par R. F. YOUELL (communication orale).

Tableau II. Tableau récapitulatif des données importantes de certains phyllosilicates

Nom	Syst.	a ₀	b ₀	c ₀	β	Gr. sp.	Si:Al	d ₀₀₁
<i>Kaolinite</i>								
Kaolinite s. str.	pseudo m.	5,15	8,95	7,39	105°	C _s ⁴ -C _c	1 : 1	(001) 7,15 Å
Dickite	monocl.	5,15	8,95	14,42	96° 48	C _s ⁴ -C _c	1 : 1	(002) 7,17
Nacrite	orthor.	8,95	5,15	43,0	90°	C _s ⁴ -C _c	1 : 1	(006) 7,17
Halloysite	—	5,14	8,93	10,35	—	—	1 : 1	(001) 10,1
<i>Montmorillonite</i>								
Montmorillonite s. str.	monocl.	5,17	8,9	9-22	99° 54	C2/m	5 : 2	(001) variable 9-15
Beidellite	monocl.	—	9,0	9-22		C2/m	1 : 1	variable 9-15
Nontronite	monocl.	—	9,1	9,5-11		C2/m	3 : 2	variable 9-15
Saponite	monocl.	5,3	9,2	30,7	97°	C2/m	7 : 1	variable
<i>Chlorite</i>								
Amésite	monocl.	5,33	9,2	14,3	97°	C2/m	1 : 2	(001) 14,15
Antigorite	monocl.	5,33	9,2	14,3	97°	C2/m	1 : 0	(001) 14,20
<i>Mixed Layers</i>	variables en fonction de la nature et de la proportion des constituants							

CHAPITRE III

Moyens d'investigation et préparation des échantillons

§ 1. Le microscope

Cet instrument éprouvé reste toujours le seul moyen de recherche qui permette d'établir des corrélations entre les résultats physiques ou chimiques et l'observation directe. Il joue un rôle non négligeable dans la justification et le contrôle des différentes hypothèses émises en cours de travail.

Tout au long de cette étude, j'ai gardé ce principe présent à l'esprit; c'est pourquoi tous mes échantillons, ainsi que les plus importants de la très belle collection du Laboratoire de Minéralogie de l'Université de Lausanne, ont été soigneusement examinés en plaques minces avant d'être soumis aux autres méthodes d'analyse. Et, bien souvent, j'ai réexaminé ces coupes minces pour voir si les résultats de ces analyses concordaient avec l'image présente dans le champ du microscope.

§ 2. Les rayons X

Les échantillons étudiés par cette méthode ont subi une préparation physique et chimique qui sera décrite en détail dans le chapitre suivant.

J'ai utilisé, pour mes recherches en diffraction, une installation Philips PW 1010, comprenant un goniomètre grand angle, une caméra Debye-Scherrer de 114 mm de diamètre et une caméra Guinier. Le goniomètre grand angle est équipé d'un compteur proportionnel PW 1965/10 rempli de xénon et des unités électroniques d'amplification et de discrimination.

Ce dispositif a le grand avantage, pour l'étude des minéraux ferrifères, de permettre l'utilisation d'une anticathode de cuivre, bien que la longueur d'onde du rayonnement K_{α} du Cu (1,5405 Å) excite les atomes de fer et produise un intense rayonnement secondaire de fluorescence, se traduisant dans les diagrammes par une très forte augmentation du fond continu. Or il est possible d'atténuer fortement ce rayonnement secondaire par une discrimination spéciale dont nous allons donner le principe.

Dans un spectre de diffraction d'une substance produisant un rayonnement secondaire de fluorescence, plusieurs longueurs d'onde sont représentées, donc le tube compteur enregistre des impulsions ayant des énergies (des hauteurs) différentes.

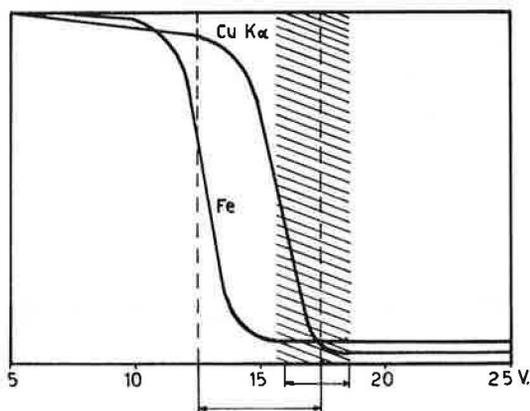


Fig. 6. Courbes intégrales des impulsions du cuivre et du fer. En abscisse, l'amplitude des impulsions exprimée en volts sur une échelle arbitraire; en ordonnée, le nombre des impulsions par sec. dont l'amplitude est supérieure à la tension portée en abscisse.

Le but de la discrimination des impulsions est de permettre la mesure d'un rayonnement presque monochromatique en éliminant les rayonnements de longueur d'onde différente. Ce discriminateur peut être réglé pour ne transmettre que les impulsions dont l'amplitude tombe entre deux limites déterminées, dont l'écart est assez faible (fenêtre). Le réglage normal de cette fenêtre s'effectue en plaçant son milieu exactement au sommet de la courbe de Gauss (réglage symétrique). Pour étudier les minéraux contenant du fer au moyen d'une anticathode de cuivre, le discriminateur peut être réglé asymétriquement.

Comme le montre la figure 6, les courbes intégrales des impulsions pour le Cu et le Fe, obtenues à l'aide d'un compteur proportionnel, sont très voisines. Les droites verticales pointillées représentent les limites d'une fenêtre réglée symétriquement sur une réflexion CuK_{α} de longueur d'onde égale à 1,5405 Å. Le rayonnement de fluorescence du fer, d'ampli-

tude très voisine, est également enregistré. La zone hachurée représente la fenêtre réglée asymétriquement, c'est-à-dire que sa limite inférieure passe par le point d'inflexion de la courbe intégrale du CuK_α . Dans ce cas, une très forte proportion du rayonnement du cuivre est enregistrée, tandis que le rayonnement de fluorescence du fer est en majeure partie supprimé. Lorsqu'on utilise le discriminateur, environ 10% de l'intensité du rayon diffracté est perdu. En revanche, le rapport entre l'intensité de la réflexion et l'intensité du fond continu est plus favorable avec une anticathode de Cu d'une puissance de 1000 W qu'avec une anticathode de Fe de 350 W. En résumé, les avantages de l'emploi de la discrimination asymétrique sont les suivants :

- a) pour les réflexions faibles en particulier, le rapport de l'intensité du pic à celle du fond continu est beaucoup plus grand ;
- b) le fond continu est beaucoup plus stable, ce qui diminue les risques de prendre ses variations pour des réflexions faibles ;
- c) le fond continu ne diminue presque pas d'intensité au cours de l'enregistrement de tout le spectre, de sorte que, pour utiliser au maximum la largeur du papier enregistreur, il n'est pas nécessaire de modifier, en cours de route, la sensibilité et la position du zéro ;
- d) le sommet des pics est plus net, ce qui permet une meilleure mesure de l'intensité de la réflexion.

Pour l'analyse par fluorescence X, j'ai utilisé un appareil Philips PW 1010 muni d'un spectrographe à vide PW 1540, travaillant avec les mêmes unités d'amplification et de discrimination que celles utilisées en diffraction. Les éléments plus lourds que le fer sont détectés par un compteur à scintillation, le faisceau de rayons X de fluorescence étant dispersé par un cristal de LiF. Les éléments plus légers que le fer sont recherchés au moyen d'un compteur à flux gazeux et d'un cristal de Pentaérythritol.

§ 3. L'analyse thermique différentielle

Les courbes de réaction thermique ont été enregistrées soit sur l'appareil Linseis du laboratoire de Minéralogie, soit sur l'appareil construit par le Dr PIÈCE pour Gyps-Union à Bex (Vaud). Dans les deux cas, les échantillons ont été dilués avec 50 ou 75% d'alumine pour rendre plus constante leur chaleur spécifique, tout au long du chauffage. Les courbes thermopondérales ont également été faites au moyen de l'appareil de Gyps-Union. Dans ce dernier cas, les échantillons n'ont pas été dilués avec de l'alumine, afin d'éviter l'augmentation de l'imprécision due aux pesées et au caractère légèrement hygroscopique de l'alumine pulvérulente.

§ 4. L'analyse chimique

Les échantillons ont tout d'abord été purifiés par les différentes méthodes décrites ci-après, puis analysés par Mme G. KRUMMENACHER selon la méthode de RILEY (1958), améliorée par WEIBEL (1961), sauf pour le Fe^{2+} qui a été dosé selon celle de JAKOB (1952).

Dosage de la silice: l'échantillon est désagrégé à la soude, à 850° , puis traité au molyb-

date d'ammonium et par une solution réductrice à base de métol-sulfite, d'acide oxalique et d'acide sulfurique. La préparation est comparée à un standard par spectrophotométrie.

Dosage de l'alumine (selon WEIBEL): après désagrégation aux acides perchlorique et fluorhydrique, puis élimination des ions gênants, l'alumine est dosée par complexométrie.

Dosage du fer total: par colorimétrie, le fer étant réduit par l'hydroxylamine au pH 5,0 à 5,8 et complexé en fer ferreux par le dipyrilidil.

Dosage du fer ferreux: par titrimétrie avec une solution de KMnO_4 0,1 N.

Dosage de $\text{H}_2\text{O}^{-110^\circ}$: par perte de poids sur 1 g d'échantillon séché à l'étuve jusqu'à poids constant.

Dosage de $\text{H}_2\text{O}^{+110^\circ}$: on emploie la méthode de PENFIELD, avec des tubes à deux boules, par pesées successives. Le chauffage des tubes à 800° est appliqué pendant 30 minutes.

Précision: Elle est de 0,1% sur tous les éléments, sauf pour la silice, où elle est de 0,5%.

§ 5. Purification des échantillons

Afin d'obtenir les diagrammes de diffraction des rayons X les plus représentatifs et les plus clairs possibles, il est absolument nécessaire de purifier les échantillons, c'est-à-dire de ne conserver que les phyllosilicates. Certains auteurs ont préconisé l'emploi de HCl 0,1 N pour éliminer la calcite ou les autres carbonates; mais il semble que cette façon de procéder soit à proscrire car certains phyllosilicates, en particulier ceux contenant du fer, sont eux-mêmes attaqués.

A ce sujet, il est intéressant de passer en revue les constatations faites par divers chercheurs sur les traitements à l'acide chlorhydrique des minerais de fer sédimentaires. BANNISTER (1955) rapporte que la chamosite est soluble à froid dans HCl dilué mais que la sidérite ne l'est pas. Le chimiste de RASTALL et HEMINGWAY (1939) a employé HCl à chaud pendant quelques heures pour dissoudre le ciment sidéritique liant les oolithes silicatées qui, selon lui, ne sont pas attaquées. ENNOS et SUTCLIFF (1925) préconisent l'emploi de HCl 0,5 N à chaud pour dissoudre le minerai. Toutefois HARVEY (1949) observe que la méthode de ENNOS et SUTCLIFF ne détruit pas complètement le phyllosilicate, les raies de diffraction de ce dernier étant toujours visibles.

Ces remarques mettent en évidence les profondes divergences d'opinion existant au sujet des effets de l'acide chlorhydrique. Il est possible que les échantillons analysés par ces auteurs n'aient contenu ni les mêmes phyllosilicates, ni les mêmes oxydes, mais il est plus important de noter que les résultats obtenus sont entachés d'erreur et en désaccord les uns avec les autres, puisque certains modes de traitement ont détruit les structures originelles ou les ont en tout cas abîmées.

Il est cependant probable que certaines attaques préconisées aient donné de bons résultats, mais les risques d'altération du phyllosilicate restent très grands.

Pour ma part, averti de ces difficultés, j'ai adopté une méthode de purification qui évite les dangers du traitement par HCl.

Les échantillons contiennent de la calcite, d'une part en gros cristaux cimentant les oolithes, d'autre part en cristaux très fins intercalés entre les feuillets de phyllosilicates. L'élimination des premiers se fera au cours de la purification de l'échantillon, la dissolution des seconds au cours de la défloculation des phyllosilicates.

La purification de l'échantillon débute par le broyage au broyeur à mâchoires puis au broyeur à disques. Le produit est rapidement observé au binoculaire pour en retirer d'éven-

tuelles paillettes d'acier. Précisons que ces paillettes sont très rares et n'ont donc pas faussé le dosage du fer, en ce qui concerne l'analyse chimique. L'échantillon est ensuite tamisé. Seule la fraction comprise entre 100 et 200 mesh est conservée. Elle est passée au séparateur magnétique Frantz dans les conditions suivantes : courant 0,4 amp., inclinaison longitudinale 25°, inclinaison latérale 15°. Cette opération permet déjà de séparer les phyllosilicates de leur gangue carbonatée non magnétique, ce qui diminuera fortement la quantité d'HCl nécessaire dans la suite pour la purification. La fraction magnétique est ensuite pulvérisée pendant 20 min. dans un mortier d'agate mécanique, en présence d'alcool ou d'eau, puis 20 min. encore, à sec.

Nous avons alors un matériel de base, libéré de la majeure partie des minéraux non silicatés et dont l'homogénéité de granulométrie est contrôlée au binoculaire. C'est ce matériel qui est purifié, c'est-à-dire débarrassé des oxydes libres de fer, du carbonate restant et du quartz. La méthode la plus simple est une lévigation dans de l'eau déionisée ou distillée. Les particules de forte densité et peu friables ou de forme plus ou moins isométrique — Fe_2O_3 , SiO_2 — tombent très rapidement tandis que les phyllosilicates ne se sédimentent que très lentement, à cause de leur habitus en feuillets.

Il est cependant nécessaire d'avoir, au départ, une assez grande quantité de matériel (15 à 20 g), car une partie est entraînée avec les impuretés. Après évaporation de la suspension, on peut faire un diagramme de poudre sur le résidu pour tester l'absence des divers oxydes.

Cette méthode ne permet cependant pas de tenir compte de la présence éventuelle de silice amorphe.

Ce mode de purification est le seul qui soit rapide, sûr, sans risques d'altération des phyllosilicates.

§ 6. Défloculation et sédimentation

Le matériel que nous avons préparé selon la méthode exposée au paragraphe précédent est prêt pour l'analyse chimique, pour un diagramme de diffraction des rayons X obtenu dans une caméra Debye-Scherrer ou pour l'analyse thermique différentielle.

Pour l'analyse aux rayons X avec un goniomètre grand angle, ce traitement est insuffisant, il faut défloculer les phyllosilicates, c'est-à-dire rompre le maximum de liaisons existant entre les grandes faces des cristaux. Ces liaisons sont une des causes de l'empilement désordonné des feuillets, ce qui, pour une réflexion donnée, augmente l'intervalle angulaire où aura lieu la diffraction du faisceau de rayons X. Mais il faut aussi rompre ces liaisons pour que les paillettes soient aussi minces que possible. En effet, plus une paillette est mince, plus elle a de chance, lors de la sédimentation, de s'orienter parallèlement au support, ce qui augmentera l'intensité des réflexions 00l qui sont spécifiques des phyllosilicates.

Ce traitement nous a causé beaucoup de difficultés, car la roche est très compacte et dure, riche en carbonates cryptocristallins et en oxydes de fer. Les Hautes Alpes Calcaires, lors de leur déplacement sous forme de nappes, ont subi un léger métamorphisme qui semble bien avoir fortement durci les roches, et les échantillons étudiés sont bien différents, soit des faciès argileux typiques — marnes, argillites — soit des faciès des gisements de fer de Lorraine ou d'Angleterre. Les carbonates ont joué le rôle de ciment; il faut les éliminer soit avec HCl 0,1 N, soit avec l'acide acétique, en contrôlant le pH.

Ce contrôle de pH se fait de la manière suivante : après chaque goutte d'acide ajoutée, il faut agiter violemment la solution, attendre un instant que le carbonate soit dissous et tester la disparition de l'acidité avec du papier indicateur de pH 7.

Ce traitement s'oppose cependant à une bonne défloculation si le pH n'est pas rapidement ramené au moins à 5 en décantant et en rajoutant de l'eau.

Lorsqu'on utilise les acides, et parfois c'est la seule possibilité, il ne faut jamais oublier de le mentionner lors de l'interprétation des diagrammes de diffraction.

Les oxydes de fer retenus entre les lamelles des phyllosilicates sont également très gênants. Ils empêchent les lamelles de se séparer et ne peuvent être solubilisés par une attaque à l'acide, car celle-ci devrait être trop violente et détruirait en même temps l'édifice cristallin du silicate.

La meilleure méthode de les éliminer consiste en une lévigation dans l'eau distillée : méthode purement physique qui n'altère pas ces minéraux. Ces oxydes à forte densité et à habitus relativement isométrique tombent plus rapidement que les minéraux ayant une forme lamellaire.

Le succès de cette opération dépend de la séparation des feuillets entre lesquels les oxydes sont pris. Il est facile de calculer la vitesse ou le temps de chute des éléments plus denses ou plus isométriques que les phyllosilicates, grâce à la formule de Stokes, qui, malgré son caractère très théorique, donne cependant une bonne approximation. Les phyllosilicates, à cause de leur forme, tomberont plus lentement.

Une partie de l'échantillon, constituée par des grains formés d'amas plus ou moins sphériques de couches du type chlorite ou kaolinite, tombera assez rapidement. Pour récupérer cette fraction, il est maintenant nécessaire d'effectuer une défloculation sensu stricto, c'est-à-dire de rompre les liaisons qui existent entre les couches chloritiques ou kaolinitiques. Ces forces sont très faibles dans la direction parallèle à c_0 , puisque ce plan correspond au clivage parfait des phyllosilicates.

La décantation dans une très grande quantité d'eau distillée, alliée à une centrifugation à 3000 t/min. répétée une dizaine de fois, avec renouvellement de l'eau entre chaque opération, permet de rompre ces liaisons et d'obtenir une suspension de matériel argileux dans l'eau distillée.

A cause de la grande compacité de la roche, cette opération a présenté quelques diffi-

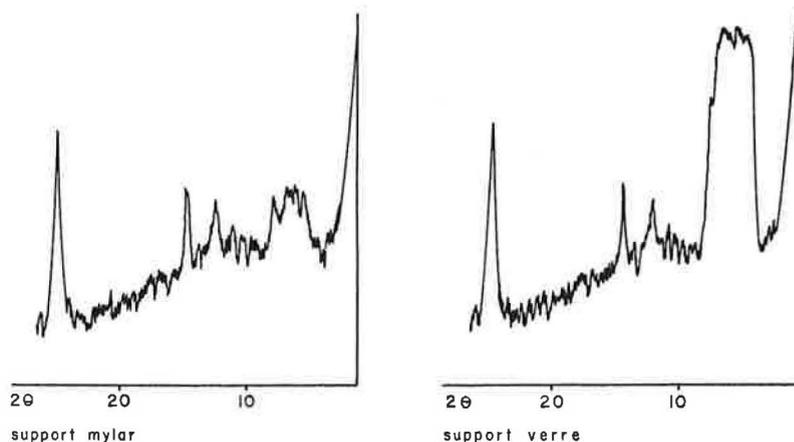


Fig. 7. Diffractogramme d'un échantillon monté sur mylar et sur une plaque de verre ayant partiellement recristallisé.

cultés. Pour certains échantillons, j'ai dû avoir recours à des agents dispersifs, en particulier à NaPO_3 1 N en milieu neutre. Mais nous lisons dans BROWN (1961), au chapitre que BRINDLEY a écrit sur les chlorites: «Chemical aids to dispersion can be used but never indiscriminately, and probably the less they are the better.» Je pense donc qu'il est préférable de se passer, dans la mesure du possible, des agents chimiques de défloculation, quitte à perdre un peu de précision dans les diffractogrammes de rayons X.

La sédimentation a toujours été faite sur des lamelles de verre identiques à celles utilisées comme porte-objet pour les plaques minces de roches, en laissant évaporer la suspension aqueuse de l'échantillon. Ce mode de sédimentation sur plaque de verre est généralement très bon et fournit des diffractogrammes de qualité, mais l'état de cristallinité du verre nous a longtemps induit en erreur. En effet, les diffractogrammes à blanc de certains porte-objet ont donné des maxima importants dans la région des petits angles. Pendant longtemps nous avons interprété ces maxima à 40 Å, 32 Å, 26,5 Å, 22,6 Å comme d'authentiques réflexions sur des phyllosilicates.

Il est donc nécessaire, lorsque l'on explore les petits angles, de contrôler l'état de cristallinité de chaque porte-objet.

§ 7. Emploi de réactifs

Pour différencier les divers constituants présents dans les échantillons, j'ai suivi le mode opératoire préconisé par RIVIÈRE (1955). Il s'agit d'une série de tests physico-

Tableau III. Tableau synoptique des tests de détermination des phyllosilicates selon RIVIÈRE

1: illite; 2: hydrobiotite; 3: chlorite; 4: chlorite gonflante; 5: kaolinite; 6: vermiculite; 7: montmorillonite

Traitements	Raies de diffraction observées, en Å	1	2	3	4	5	6	7
1. Plusieurs heures au bain-marie avec MgCl_2 1 N, puis lavage, séchage et imprégnation de glycérine	4,9—5,0; 10 4,25; 5,8; 8,5; 16,7—27,5 14 14 + 4,74 3,55—3,65; 7,1—7,2	x		x	x		x	x
2. idem mais avec CaCl_2 1 N	15 autres raies comme 1.						x	
3. idem mais avec NH_4Cl 1 N	11—12 14 11 12 11 14 + 4,74 16 17 7 + 3,5		x	x	x		x	x
4. idem mais avec HCl commercial pendant 10'	14 disparaît mais 7 subsiste					x		
5. Cuisson à 450° puis comme 1.	raie supérieure à 15						x	
6. Cuisson à 530° puis comme 1.	13,7 intensité de 7 stable intensité de 7 diminuée			x		x		

chimiques basés sur l'adsorption de molécules polaires après avoir provoqué un échange de cations et sur la dissolution préférentielle de certains minéraux par HCl. Les différents cas sont résumés dans le tableau ci-dessus. Malheureusement le test avec HCl n'est pas discriminatif d'après ce que nous avons vu au début de ce chapitre.

Au cours du travail, lorsque j'ai vu apparaître de nouveaux minéraux tels que les «mixed layers» et les montmorillonites, j'ai fait des traitements à la vapeur d'eau et à l'éthylène-glycol, directement sur les sections orientées, au moyen d'un petit chevalet disposé juste au-dessus du liquide porté à 60° C.

Enfin, les porte-objets et leur matériel ont été chauffés au four en atmosphère normale à des températures croissantes de 300, 400, 450, 500, 550 et 600° C, pour pouvoir observer, aux rayons X, la destruction progressive des édifices cristallins.

CHAPITRE IV

Traitements des slides, calculs cristallographiques et caractères des diagrammes

Avant d'exposer et de discuter les résultats obtenus par la diffraction des rayons X, il est nécessaire de préciser les traitements spéciaux subis par les échantillons et les calculs cristallographiques effectués à partir des spectres de rayons X. Ensuite, nous résumerons brièvement les caractères principaux des diffractogrammes X des édifices cristallins qui nous intéressent directement.

§ 1. Les traitements spéciaux

a) Les préparations orientées (slides)

Au chapitre III, nous avons décrit le processus de défloculation permettant d'obtenir une suspension de minéraux argileux dans de l'eau. Lorsque cette défloculation est complète, les particules argileuses ont des dimensions égales ou inférieures à 2 μ dans le plan des strates qui sont séparées les unes des autres.

En déposant une fraction de cette suspension sur une plaque de verre et en laissant évaporer lentement l'eau, les strates argileuses se sédimentent et s'orientent parallèlement à la plaque de verre, la recouvrant entièrement d'un film extrêmement mince. Lorsque le faisceau de rayons X irradie cette préparation, il ne rencontre pratiquement que des faces 001, sur lesquelles il se réfléchit; comme si nous avions un monocristal dont la face exposée au rayonnement aurait 8 cm². C'est dire que tout le faisceau de rayons X est intercepté puisque sa section n'est que de 2 cm².

Le spectre présente donc une famille de maxima très intenses qui sont les réflexions d'ordre croissant sur la face (001).

Rappelons que les préparations non orientées produisent encore d'autres réflexions, du type hkl, mais elles ne sont pas employées, à l'exception de 060. Cette réflexion est géné-

ralement forte dans un diffractogramme de phyllosilicate; elle est utilisée pour mesurer la constante b_0 qui, dans le système monoclinique, vaut $6 \times d_{(060)}$.

b) Le chauffage des préparations

Les diffractogrammes des slides qui ont été préalablement chauffés à des températures croissantes fournissent de précieux renseignements.

Le chauffage se fait en plaçant directement les préparations orientées dans un four; pendant 3 à 5 heures à 105—110° et pendant 1 heure à 400, 450, 500, 550 et 600°. Après chaque élévation de température, on fait un diagramme. Le refroidissement doit se faire dans un désiccateur pour éviter l'adsorption d'humidité.

Les phénomènes les plus intéressants interviennent vers 100° C et aux environs de 500° C.

Les effets du chauffage des phyllosilicates sont d'abord une variation de la maille élémentaire par perte de groupes hydroxyles ou de molécules d'eau, ensuite une décomposition avec dégradation progressive de la structure. Ces effets ont lieu à des températures différentes pour chaque minéral.

c) Le traitement à l'éthylène-glycol

Il se fait aussi sur les slides. Il y a une façon lente de procéder, en laissant la préparation dans la vapeur de glycol durant une période variant de quelques heures à deux jours. Le processus de glycolation peut être accéléré, soit en chauffant à 60° C au bain-marie, soit encore en vaporisant directement l'éthylène-glycol sur la préparation.

Les molécules polaires d'éthylène-glycol, nous l'avons vu à propos de la structure des montmorillonites, se disposent en strates entre les couches de certains phyllosilicates et augmentent ainsi la hauteur de la maille élémentaire. Cette variation est ensuite mesurée sur un diffractogramme.

§ 2. Calcul de la densité électronique

Nous avons entrepris ce calcul afin d'aller plus loin dans notre analyse structurale. Son but est de permettre la construction d'une courbe représentant la projection sur l'axe c_0 de la densité ρ des électrons d'une maille élémentaire.

Cette densité ρ est calculée, pour ce cas-là, par la formule suivante:

$$\rho(z) = \frac{a b}{V_0} \sum F_{(00l)} \exp^{-2\pi i l z} \quad (1)$$

$$\text{ou} \quad \rho(z) = \frac{a b}{V_0} \sum F_{(00l)} \{ \cos 2\pi l z + i \sin 2\pi l z \}. \quad (2)$$

a et b sont les longueurs des deux autres arêtes de la maille élémentaire,

V_0 est le volume de la maille,

F est le facteur de structure.

Pour un minéral monoclinique ayant le groupe spatial de la chlorite: C_{2h}^3 [DONNAY et

NowackY (1954), N° 12 des Tables Internationales de Cristallographie], la formule (2) se simplifie et s'écrit :

$$\rho(z) = \frac{4ab}{V_0} \sum 2F_{(00l)} \cos 2\pi lz. \quad (3)$$

Le calcul du facteur de structure F se fait à partir de l'intensité des rayons diffractés. On sait que cette intensité, lorsque la diffraction a lieu sur une section orientée, est donnée par la relation suivante :

$$E = p \frac{S_0 I_0}{2\mu} |F|^2 \frac{1 + \sin^2 2\theta}{\sin 2\theta} \quad (4)$$

où p est le facteur de multiplicité spécifique de la classe de symétrie et des plans de réflexion envisagés,

S_0 est la surface irradiée,

I_0 est l'intensité du rayon X incident,

μ est le facteur d'absorption massique,

$\frac{1 + \sin^2 2\theta}{\sin 2\theta}$ est le facteur de polarisation de Lorentz.

Il faut donc remplacer, dans la formule (3), F par sa valeur tirée de la formule (4).

§ 3. Représentation graphique de Méring

En général, il n'est pas possible de calculer la densité électronique des «mixed layers». En effet, la classe de symétrie, intervenant dans les calculs, ne peut être déterminée, sauf pour le premier type d'empilement (voir p. 17). Ce cas peut être traité comme celui d'un minéral ordinaire.

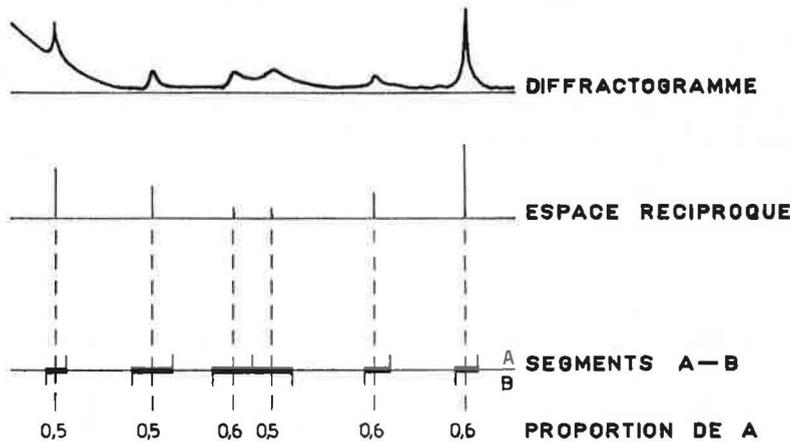


Fig. 8. Construction du diagramme de Méring.

Une méthode graphique permet cependant de remplacer le calcul de la densité électronique dans le cas des «mixed layers». Elle a été abondamment utilisée par BRADLEY pour étudier les minéraux des sols, mais c'est MÉRING (1949) qui en a exposé le principe.

En première approximation, on peut dire qu'une réflexion $00l$ propre au «mixed layer» AB doit se situer entre la réflexion $00l$ du composant A et la réflexion $00l$ du composant B. Par exemple, un «mixed layer» mica-montmorillonite produira une réflexion entre 10 \AA

(001 du mica) et 12,4 Å (001 de la montmorillonite). Il faut donc superposer un diffractogramme à une échelle des distances interréticulaires d'un espace réciproque $s=1/d$. L'erreur angulaire est plus petite que la précision généralement recherchée car, au-dessous de $2\theta=20^\circ$, on peut remplacer le sinus par l'angle. Sur l'échelle s , on reporte, dans le cas d'un «mixed layer» à deux constituants, les deux familles de valeurs de $s=1/d_{(00l)}$ et l'on joint les valeurs de s correspondant aux mêmes indices l , ce qui détermine des segments $S_A(001)-S_B(001)$; $S_A(002)-S_B(002)$; etc.

Les réflexions du «mixed layer» doivent se situer entre ces paires de valeurs. Il est également possible d'estimer les teneurs des deux constituants, en mesurant la position de la réflexion entre S_A et S_B . Le segment est divisé en deux parties inversement proportionnelles aux quantités de A et de B. Une moyenne des valeurs obtenues sur les différents segments fournit un rapport plus exact des deux constituants.

§ 4. Caractères des diagrammes des phyllosilicates

a) Les kaolinites

Les premiers diffractogrammes de kaolinite furent obtenus par HENDRICKS (1929) sur un échantillon provenant de Ione en Californie. Depuis, de nombreux diagrammes, très complets, ont été publiés.

Ils se composent, d'une part de la réflexion basale à 7,16 Å, indicée 001 et de ses homologues 00*l*, et d'autre part des réflexions *hkl*. L'intensité des réflexions 00*l* décroît régulièrement lorsque *l* augmente.

La hauteur des pics n'est que peu affectée lorsque le fer se substitue, dans la structure, à l'aluminium et au magnésium. Par contre, les défauts de cristallinité influencent la forme des pics. Sauf 001, tous s'élargissent de plus en plus, à mesure que l'ordre d'empilement diminue.

La figure N° 9 met en évidence les déformations successives des réflexions. Le diffractogramme supérieur est celui d'une kaolinite très bien cristallisée, celui du bas est produit par une kaolinite totalement désordonnée.

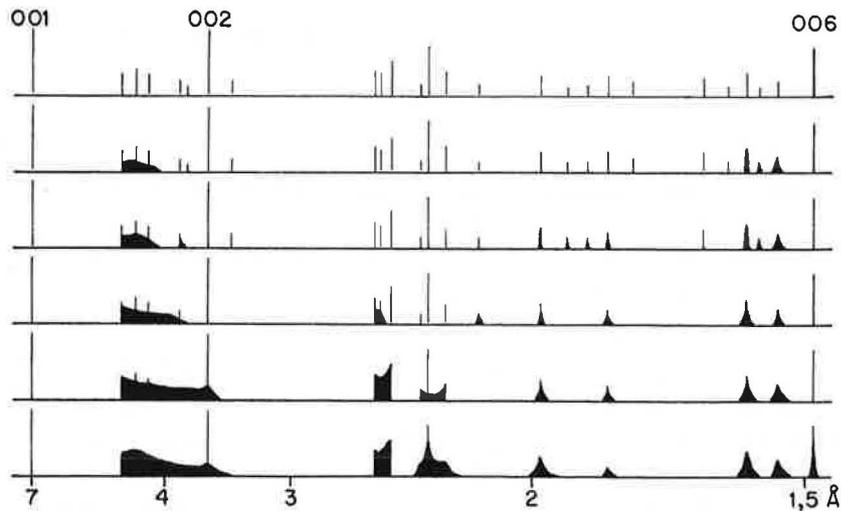


Fig. 9. Série de spectres de kaolinite dont le degré d'ordre diminue.

b) Les montmorillonites

Les diffractogrammes des montmorillonites sont aussi formés de deux types de réflexions : $00l$ et hkl . Les premières sont sujettes à de grandes variations, tandis que les secondes ne le sont presque pas. Elles sont, en particulier, indépendantes des conditions extérieures (état d'hydratation, etc.). En d'autres termes, les réflexions hkl sont spécifiques de l'espèce minérale, tandis que les autres sont caractéristiques de son état. Par des montages spéciaux, les deux types de réflexions peuvent être obtenus indépendamment.

Les réflexions basales varient en fonction de la distance entre les strates «tot»; cette distance dépend de nombreux facteurs, parmi lesquels il faut distinguer :

- la nature du cation échangeable présent dans la structure;
- la nature du liquide adsorbé, en général H_2O ;
- la quantité de ce liquide;
- la nature de la montmorillonite elle-même;
- les traitements que l'on a fait subir à la montmorillonite.

Il est impossible de traiter tous ces cas ici; c'est pourquoi le tableau ci-dessous ne se rapporte qu'à une montmorillonite sodique commune, ayant adsorbé de l'éthylène-glycol et de l'eau en quantité variable.

Montmorillonite déshydratée	$d_{(001)} = 9,5 \text{ \AA}$
Montmorillonite avec 1 couche d'eau	= 12,4
Montmorillonite avec 2 couches d'eau	= 15,4
Montmorillonite avec 3 couches d'eau	= 18,4
Montmorillonite avec 2 couches de glycol	= 17,0

Toutes les espèces de montmorillonites perdent leur eau lorsqu'on les chauffe. La déshydratation commence peu au-dessus de 100°C ; elle est, au début, très forte, puis diminue progressivement. A 400°C , l'eau a complètement disparu, la réhydratation est alors très difficile. Au-delà de cette température, les défauts de cristallinité augmentent de plus en plus, puis le réseau se détruit. Tout ce processus peut être déduit de l'observation des réflexions $00l$.

Toutes les montmorillonites adsorbent très facilement des molécules organiques polaires, sauf les variétés riches en fer (nontronite): critère très utile pour l'identification de ces variétés par diffractométrie X.

c) Les chlorites

Les diffractogrammes de ces minéraux se divisent aussi en deux familles de réflexions: celles du type $00l$ et celles du type hkl .

La valeur de 2θ de la réflexion $00l$ d'une chlorite est très variable. Elle dépend de l'épaisseur des sous-couches et des forces liant les sous-couches, soit en définitive des remplacements isomorphes. Si Al représente le nombre d'atomes d'aluminium dans la formule structurale type, alors :

$$d_{(001)} = 14,38 - 0,23 Al - 0,05 Fe + 0,05 Mn \text{ (HEY, 1954).}$$

Les intensités des réflexions $00l$ sont directement liées, elles aussi, aux remplacements isomorphes. L'énumération des différents cas nous mènerait trop loin, mais rappelons

cependant que, pour les chlorites riches en fer, les intensités sont faibles lorsque l est pair et fortes lorsque l est impair.

La seule réflexion du type hkl utilisée est 060, qui permet de déterminer avec précision la valeur de b_0 , variable en fonction des substitutions. La relation entre b_0 et la teneur en Fe^{2+} de la chlorite a été spécialement bien étudiée; elle est linéaire (BROWN, 1961).

Les variations de la position des réflexions sont très faibles lorsqu'on chauffe une chlorite. En revanche, les intensités changent considérablement. En règle générale, le pic 001 croît avec la température, tandis que les pics 002, 003 et 004 deviennent plus faibles et tendent même à disparaître.

d) Les «mixed layers»

Pour ce groupe de minéraux, seules les réflexions $00l$ ont été étudiées et utilisées pour les déterminations. Lorsqu'il y a deux constituants, les diagrammes ont l'apparence décrite par MÉRING. Les chauffages et la glycolation permettent de reconnaître, dans les cas favorables, les constituants de base.

Lorsqu'il y a plus de deux constituants, il faut, par des méthodes empiriques (dissolutions ou destructions partielles), ramener à deux le nombre des composants.

CHAPITRE V

Les silicates primaires de fer

§ 1. Pétrographie

L'étude au microscope des échantillons du gisement de Chamoson a été faite jusque dans les plus petits détails par L. DÉVERIN (1938, 1940, 1945) et le propos de ce travail n'est pas de reprendre cette étude, mais bien plutôt de l'utiliser comme base de départ. Il est cependant utile d'examiner quelques plaques minces afin d'exposer les différents phénomènes qui se sont produits à l'échelle de l'échantillon. Une partie de ces coupes minces provient de la collection du Laboratoire de Minéralogie de l'Université de Lausanne.

Examinons une série de coupes qui sont classées en fonction de l'ordre croissant de transformation des oolithes. Cette étude préliminaire permettra également de préciser quels sont les groupes de minéraux qui font l'objet de cette recherche.

Coupe 50

La roche est constituée d'oolithes vertes de 0,5 cm de diamètre environ. Elles ont une section presque circulaire et une structure concentrique parfaite; elles sont cimentées par une pâte sombre formée d'un phyllosilicate et contenant des grains très fins de calcite,

de quartz et de feldspath. Le pléochroïsme du phyllosilicate vert est bien marqué dans les oolithes, beaucoup moins accusé dans la pâte.

Le nucléus de l'oolithe peut être soit un grain de calcite, soit un fragment de test d'organisme, soit encore une plage monominérale, ressemblant beaucoup à la pâte verte entourant les oolithes.

C'est le minéral vert formant les oolithes que DÉVERIN a déterminé comme chlorite et que beaucoup d'auteurs nomment chamosite.



Fig. 10. Coupe N° 50. L.N. Grossissement $30 \times$. Minerai non métamorphisé. Oolithes de teinte claire et de section circulaire. Noter l'absence de pigmentation limonitique.



Fig. 11. Coupe N° 4. L.N. Grossissement $30 \times$. Minerai en voie de transformation. Noter l'apparition du pigment noir à l'intérieur des oolithes et entre ces dernières.

Coupe N° 4

Dans la coupe suivante apparaissent les premiers indices d'altération. Les oolithes ont toujours une forme sphérique ou ovoïde bien définie; les zones concentriques sont régulières et soulignées par des traces jaunâtres, très probablement des oxydes de fer. Le pléochroïsme est toujours bien marqué. Très souvent, le nucléus est formé d'un grain de calcite dont le contour anguleux exclut un long transport. Certaines oolithes ne sont pas formées de zones concentriques; nous retrouvons alors l'habitus de pseudoolithes fréquent dans les calcaires jurassiques.

Les autres minéraux présents sont la pyrite, la sidérite et la limonite. La pyrite peut être abondante, parsemant toute la coupe de cubes ou d'octaèdres opaques. Le stilpnomélan apparaît aussi, en lamelles pléochroïques brunes. Ces lamelles croissent uniquement dans les cristaux de carbonates de la pâte ou dans les nuclei carbonatés des oolithes. Le ciment contient beaucoup plus de calcite que de minéraux phylliteux.

Coupe N° 94

Dans un stade plus avancé de l'évolution, les grains sont encore plus pauvres en phyllosilicates, les oxydes de fer envahissent de plus en plus les oolithes, dont la section tend

vers une ellipse très aplatie. Bien souvent, elles ont éclaté et se sont comme déchirées; le ciment silicaté a envahi les brèches ainsi formées. Ce ciment est constitué d'un aggrégat de paillettes vertes très fines, peu pléochroïques, d'aspect très semblable au minéral remplissant les fissures.



Fig. 12. Coupe N° 94. L.N. Grossissement $30 \times$. Minerai totalement altéré. Les structures concentriques ont presque disparu. La pigmentation est très importante.

A la fin du processus d'altération, tout au moins à Chamoson, les oxydes de fer deviennent prédominants. De rares plages vertes, provenant toutes de fragments plus ou moins grands d'oolithes, sont un indice montrant que le phyllosilicate a recristallisé en oblitérant presque totalement les structures; les lamelles sont souvent disposées radialement et non plus tangentiellement, comme dans les anciennes zones concentriques des oolithes fraîches.

En conclusion, nous voyons que, sous le microscope, nous pouvons distinguer deux silicates: celui formant les oolithes et celui constituant la pâte et remplissant les fissures. Rappelons que nous nommons, dans ce travail, «silicate primaire» celui des oolithes et «silicate secondaire» celui de la pâte et des fissures. Ce chapitre sera consacré à l'étude du silicate primaire et le suivant à la détermination du matériel constituant la pâte et remplissant les filonnets.

§ 2. Etude par diffraction des rayons X

Il n'existe pas d'échantillons formés uniquement d'oolithes, une première purification est donc nécessaire. Après broyage, la roche est tamisée pour ne conserver que la fraction correspondant à la taille moyenne des oolithes. Un enrichissement en oolithes est facilement réalisable en laissant descendre l'ensemble de cette fraction sur un plan incliné animé de vibrations brusques et très espacées, obtenues en le frappant avec un marteau. De cette façon, les oolithes, relativement sphériques, descendent beaucoup plus rapidement que le ciment formé de grains très anguleux.

L'opération suivante est un tri sous le binoculaire: seule méthode permettant d'obtenir un échantillon vraiment pur. Le grand désavantage de ce tri réside dans la longueur de l'opération. Les oolithes ainsi séparées de leur gangue sont broyées, puis traitées selon les méthodes décrites au chapitre IV.

Il n'est pas possible de donner le spectre complet comprenant toutes les réflexions observées, car elles sont apparues sur plusieurs diffractogrammes, chacun d'eux ayant été effectué dans des conditions d'instrumentation différentes.

Le diffractogramme ci-dessous, produit par une préparation orientée, présente au premier abord un aspect déconcertant par le nombre élevé de pics entre 7 et 20 Å. On remarque aussitôt que ce diagramme ne correspond pas à un minéral unique, mais à plusieurs minéraux qui font tous partie du groupe des phyllosilicates. Eliminons d'emblée les maxima à 12 Å et 6 Å qui représentent les réflexions 001 et 002 du stilpnomélane, dont la présence a été remarquée dans les coupes minces.

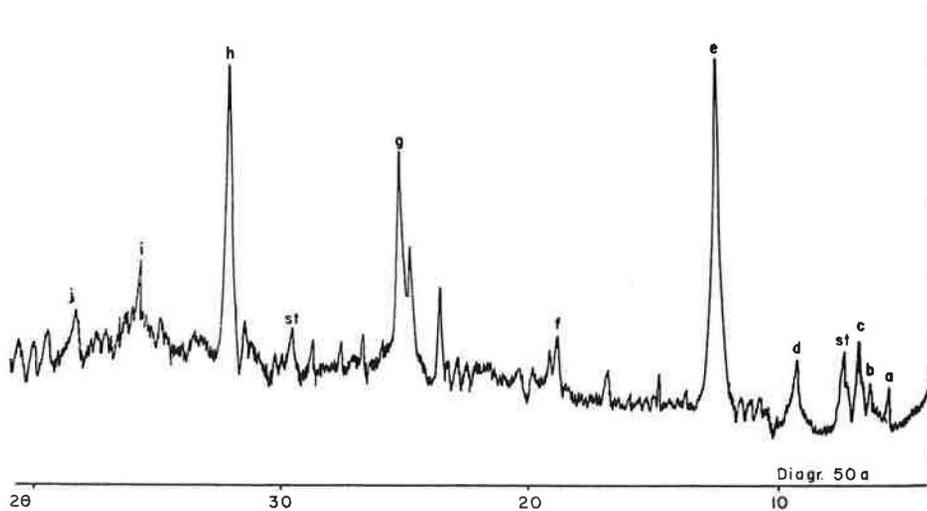


Fig. 13. Diffractogramme N° 50. Oolithes n'ayant subi que la défloculation. Les lettres désignant les réflexions seront utilisées dans le texte ci-dessous.

Nous voyons ensuite un cortège de pics très intenses (b, e, f, g, h, j) correspondant aux réflexions basales d'un minéral du groupe des chlorites. Les réflexions à 14,19 Å (b) et 4,68 Å (f) sont, en moyenne, moins intenses que celles à 7,05 Å (e) et 3,50 Å (g). Il est probable que ce minéral soit une ferrochlorite, mais nous observons que le pic à 2,77 Å (h), correspondant à la réflexion 005 d'une chlorite, a une intensité aberrante beaucoup trop forte, égale au 90% de la réflexion 002 (e). De plus, cette raie ne correspond pas exactement, du point de vue distance interréticulaire, à une réflexion 005 de chlorite (2,77 au lieu de 2,84 Å). En se basant sur les deux critères précédents : position et intensité anormales, on peut faire l'hypothèse que ce maximum provient en partie d'une structure chloritique et en partie d'une structure montmorillonitique, ce qui expliquerait bien ces deux anomalies.

Les pics au-dessus de 7,5 Å sont nombreux et ne peuvent être attribués à telle ou telle espèce minérale sans que l'on compare les diffractogrammes des échantillons bruts avec ceux des échantillons chauffés à des températures croissantes et ceux traités à l'éthylène-glycol.

En chauffant, le premier phénomène important à remarquer est la division du pic (e) en deux maxima : l'un reste à 7,01 Å (e) et l'autre se déplace à 7,68 Å (e'). Le nouveau pic migre vers des valeurs de d plus grandes à mesure qu'augmente la température à laquelle l'échantillon a été préalablement chauffé.

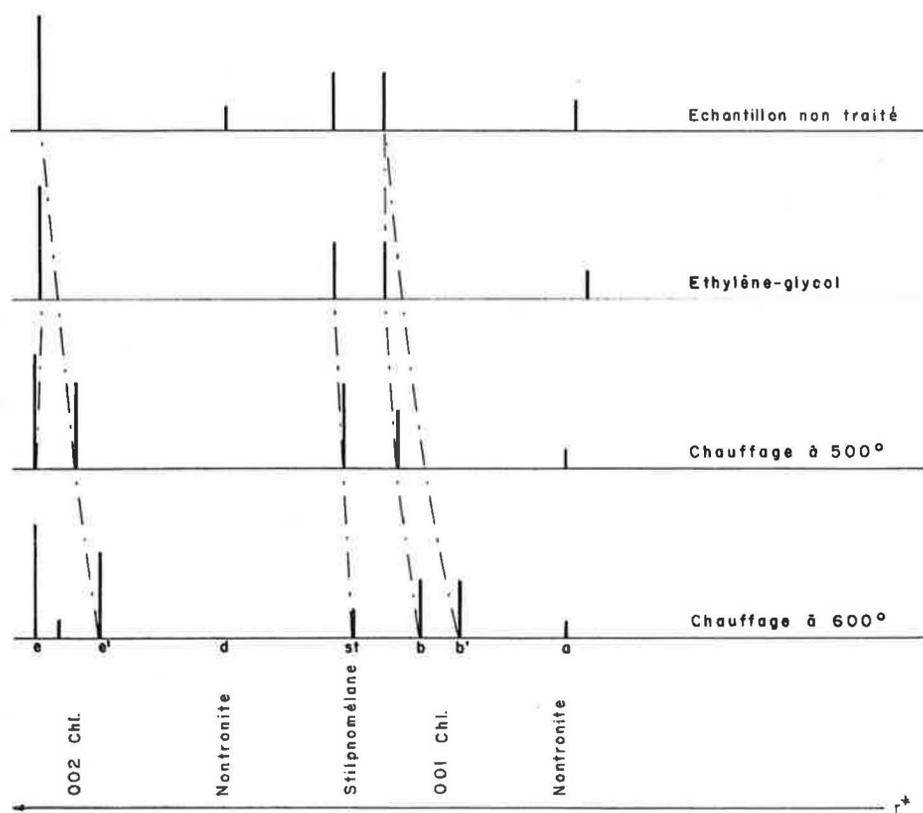


Fig. 14. Evolution d'un diffractogramme après divers traitements de la préparation orientée.

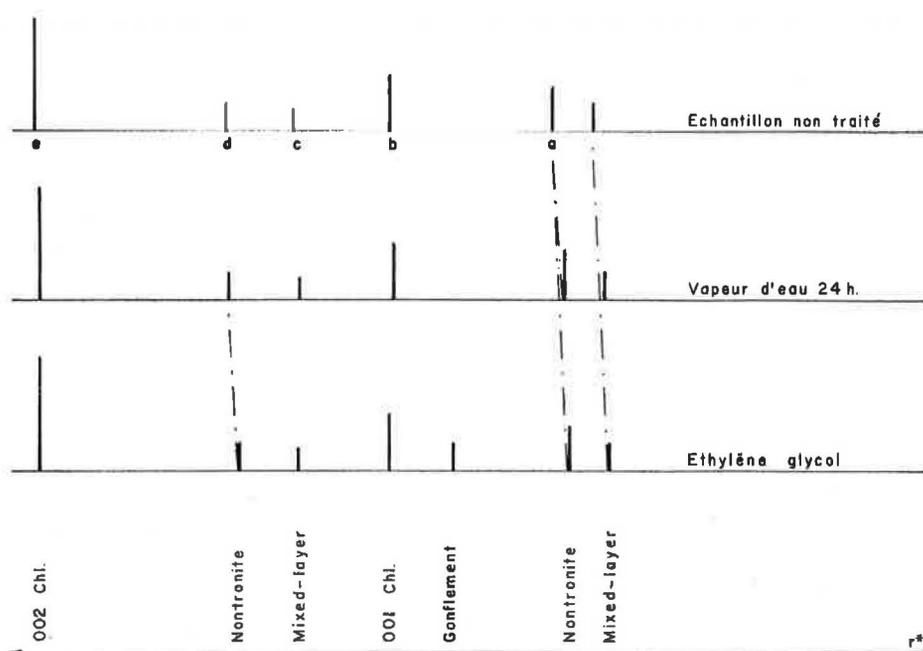


Fig. 15. Diffractogrammes après traitements à la vapeur d'eau et à l'éthylène-glycol.

Il est ici manifeste que le pic à 7 Å du matériel brut représente plusieurs minéraux. Le pic subsistant à 7,01—7,02 Å correspond à la réflexion 002 de la ferrochlorite; en effet, jusqu'à 600° C, la structure chloritique est plus stable, tandis que la structure kaolinitique commence à se dégrader dès 450° C. Le pic migrant de 7 Å à 7,68 Å (e') augmente d'intensité jusqu'à 450° C, puis diminue progressivement tout en s'étalant; avant de disparaître définitivement, il prend l'aspect d'un dôme très aplati; seul le ferrokaolin présente une expansion selon c_0 lors du chauffage à 600° C; c'est donc à ce minéral que j'attribue ce pic.

Pour pouvoir identifier les réflexions correspondant aux plans à grands espacements réticulaires, soit supérieurs à 14 Å, il faut faire des diffractogrammes sur des préparations orientées traitées à la vapeur d'eau et au glycol, et les comparer au diffractogramme de l'échantillon brut.

Décrivons donc les trois diagrammes 80, 84 et 85 représentés dans la figure N° 15.

Diagramme N° 80

L'échantillon utilisé pour obtenir ce diffractogramme n'a subi aucun traitement et ne diffère de l'échantillon 50a que par le fait que le diffractomètre a été réglé pour enregistrer les réflexions aux petits angles. Remarquons la réflexion caractéristique (b) de la ferrochlorite et un large épaulement voisin de 30 Å. Les deux réflexions à 9,6 et 11,0 Å peuvent appartenir à un minéral du groupe des montmorillonites.

Diagramme N° 84

L'échantillon est resté pendant 4 périodes de 4 heures dans une atmosphère de vapeur d'eau à 50° C. Après chaque période de 4 heures, nous avons fait un diagramme. Nous avons constaté les faits suivants:

a) Les réflexions de la ferrochlorite ne se sont pas déplacées.

b) Les pics à 9,6 et 11,0 Å n'ont, eux aussi, pas migré; cependant l'intensité de la réflexion à 11,0 Å a augmenté, tandis que celle de la réflexion à 9,6 Å a diminué. Ce phénomène est probablement dû à une hydratation. La somme des deux intensités, mesurée par comptage des impulsions, reste très constante, ce qui laisse supposer une interdépendance des deux réflexions.

Les travaux de MOONEY (1952) sur les montmorillonites ont donné des résultats très semblables, bien que le minéral étudié ici soit nettement plus riche en fer. Notons encore, à 5,80 Å, l'apparition d'un pic très intense qui doit être la réflexion 002 de la montmorillonite.

Aux très petits angles, nous pouvons observer deux maxima, à 26 et 34 Å. C'est l'épaulement à 30 Å du diagramme N° 80 qui est mieux résolu. Celui de 26 Å correspond à une montmorillonite, mais nous ne pouvons encore expliquer l'autre pic. Si l'on prolonge encore de 4 × 24 heures le traitement à la vapeur d'eau, aucun nouveau phénomène n'apparaît.

Diagramme N° 85D

L'échantillon est resté 4 × 24 heures dans la vapeur d'éthylène-glycol. Remarquons en premier lieu l'apparition d'un pic d'intensité moyenne à 17 Å environ. Ce maximum peut avoir deux significations: soit que la chlorite ait adsorbé une couche de molécules orga-

niques ayant une épaisseur de 3 Å, ce qui porte la hauteur de la maille élémentaire à $14 + 3 = 17$ Å; soit que la montmorillonite ait admis deux couches de molécules organiques dans sa structure, ce qui porte la distance interréticulaire à $11 + 6 = 17$ Å. Les deux cas sont possibles, mais ROSS et HENDRICKS (1945) ont montré que les variétés de montmorillonites riches en fer ne présentaient que faiblement les caractères habituels d'adsorption de molécules polaires, car les forces de liaison intercouches sont notablement augmentées par la présence de ces cations. Les observations de ROSS et HENDRICKS expliquent l'intensité modérée du pic à 17 Å. Les chlorites riches en fer, pour les mêmes raisons, ne montrent jamais de dilatations dues à l'adsorption d'éthylène-glycol. Ces considérations nous font donc opter pour la présence de nontronite.

Par la méthode de Méring, nous pouvons expliquer les deux réflexions à 11,1 et 34 Å dont l'interprétation était restée en suspens dans la description des trois diffractogrammes ci-dessus. Ce sont les réflexions basales du «mixed layer» chlorite-montmorillonite. Par la même méthode, on peut déterminer la teneur en montmorillonite: elle est de 68%.

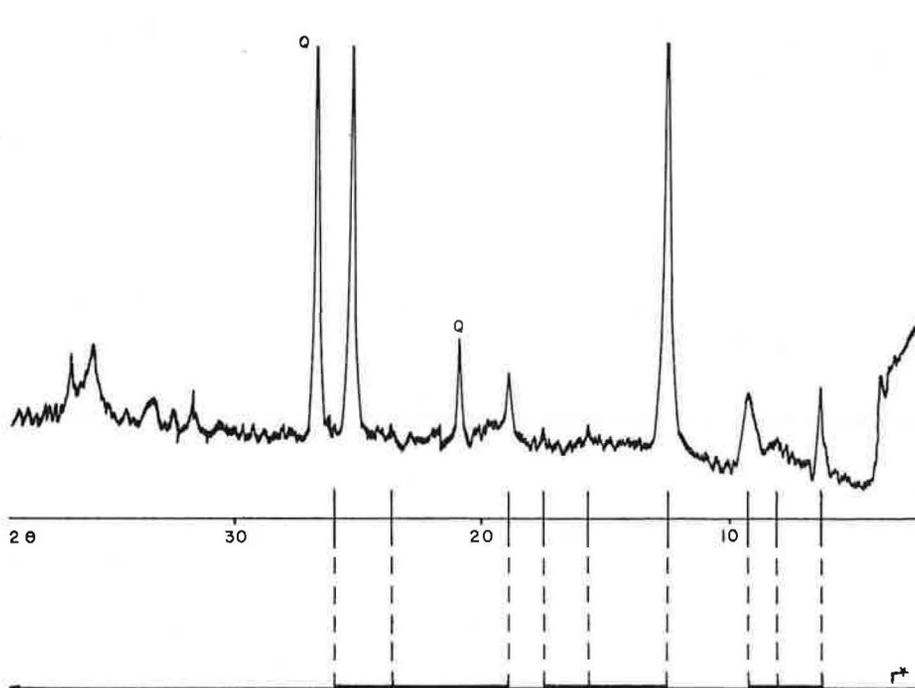


Fig. 16. Diffractogrammes de l'échantillon N° 80 et diagramme de Méring.

En résumé, l'analyse par diffraction des rayons X démontre que la «chamosite» des auteurs anciens se trouve être un mélange intime de plusieurs minéraux qui sont toutefois très voisins les uns des autres. Ils sont souvent associés, particulièrement dans les sédiments actuels de grande profondeur, mais sans montrer cette forte teneur en fer. Ils se sont formés ici en fonction d'un équilibre physico-chimique qui semble avoir été précaire lors de la formation des oolithes. Nous verrons, dans le prochain chapitre, que les conditions de genèse du ciment liant ces oolithes entre elles sont tout autres. Un chapitre spécial traitera du milieu de formation de ces minéraux.

Comme je l'ai mentionné au début de ce travail, plusieurs voies d'approche sont

nécessaires pour tenter de discerner la réalité; les conclusions obtenues jusqu'ici ne sont, pour une grande part, que des hypothèses qu'il faut maintenant étayer par d'autres méthodes d'investigation décrites dans les deux paragraphes suivants.

§ 3. Analyse thermique différentielle

Le matériel oolithique ayant servi aux expériences de diffraction des rayons X a également été étudié par l'analyse thermique différentielle (DTA) et par thermogravimétrie (TG). Les courbes obtenues sont reproduites dans la figure N° 17.

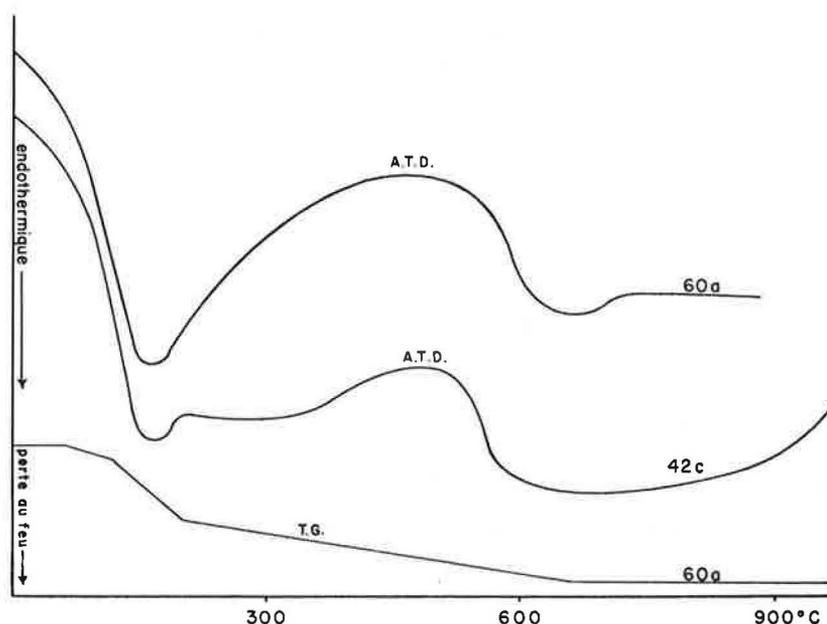


Fig. 17. Courbes de DTA et de TG des silicates constituant les oolithes.

Le premier pic endothermique à 160° C représente la déshydratation de strates du type montmorillonite. Cette première réaction est suivie d'une longue période d'inertie. La réaction suivante, également endothermique, débute à 600° C environ et se poursuit jusque vers 900° C. Dans cet intervalle de 300 degrés, se produisent non seulement les différentes transformations thermiques des chlorites mais aussi celles des montmorillonites du type nontronite (MACKENZIE, MELDAU et ROBERTSON, 1952). Les deux effets se superposent pour dessiner un grand dôme très étalé.

En conclusion, nous voyons qu'à part l'effet endothermique à 160° C, l'analyse thermique différentielle n'apporte que peu de précisions. Cependant, cet effet étaye fortement l'hypothèse, formulée lors de l'étude par diffraction des rayons X, de la présence de minéraux du groupe des montmorillonites dans les chamosites.

L'analyse thermogravimétrique n'a guère fourni d'informations supplémentaires au sujet de ces silicates primaires. La courbe exprime une lente perte de poids débutant à la même température que le premier pic endothermique et se terminant à 900° C environ. Au delà de cette température, l'échantillon est de nouveau stable (voir figure N° 17).

La perte de poids est de 5,99% dans l'intervalle de 20° à 900° C. La courbe ne possède pas de paliers très nets, mais on peut cependant remarquer que la perte au feu est importante au début de l'expérience, précisément lors de la déshydratation des strates de montmorillonite. Elle faiblit ensuite, mais garde un gradient constant. La proportion de nontronite devrait donc être assez importante, confirmant notre interprétation du diagramme de répartition de Méring.

§ 4. Analyse chimique

L'analyse par diffraction des rayons X nous a amené à considérer la présence de plusieurs espèces minérales de sorte que l'analyse chimique est celle d'un mélange.

Les valeurs obtenues sur l'échantillon 60d, déjà utilisé pour de nombreux diffractogrammes X, et qui est représentatif du matériel constituant les oolithes non évoluées du gisement de Chamoson, sont les suivantes :

SiO ₂	38,67 % pondéraux
Al ₂ O ₃	16,00
FeO	32,94
Fe ₂ O ₃	0,00
CaO	0,07
MgO	2,45
H ₂ O ⁺	8,69
Total	98,82

Quelques remarques préliminaires sont à faire :

a) La chaux provient d'un reliquat de calcite ou de sidérite, constituants accessoires de la roche. Il est donc logique de l'éliminer de l'analyse chimique des silicates.

b) Tout le fer est à la valence 2. Dans les autres analyses de ce groupe (cf. Tableau IV), le fer trivalent n'est pas toujours absent, mais il n'excède pas 4%.

Il suffit de comparer les chiffres ci-dessus avec ceux du «mixed layer» présent dans la pâte et les filonets de la roche (ils figurent au chapitre VI), pour se rendre compte que les phyllosilicates des oolithes sont différents de ceux de la pâte. Ils sont, en particulier plus riches en silice. Cette forte teneur en silice s'explique par la présence de montmorillonite.

Tableau IV. Analyses des silicates primaires de Chamoson

	N° 93	N° 44	N° 94	N° 60d
SiO ₂	35,29	34,22	34,41	38,67
Al ₂ O ₃	16,96	14,67	16,00	16,00
FeO	32,87	33,56	33,49	32,94
Fe ₂ O ₃	1,12	0,00	3,97	0,00
CaO	0,79	8,22	0,63	0,07
MgO	2,98	2,71	2,39	2,45
H ₂ O ⁺	9,05	6,00	8,89	8,69
Total	99,06	99,38	99,78	98,82

Analyste: Mme G. KRUMMENACHER.

En effet, en comparant les analyses chimiques publiées par les auteurs tels que BRINDLEY, GRIM et d'autres, nous voyons que le rapport Si : Al + Fe, dans les minéraux du groupe des montmorillonites, est très élevé et voisin de 1,6, tandis qu'il est de 0,5 pour une kaolinite et de 0,4 pour une chlorite. Or ce rapport est de 0,8 dans le minéral analysé.

On peut aussi calculer le rapport Si : Al des phyllosilicates; ce rapport est de 2 pour une montmorillonite, de 1,5 pour une chlorite, de 0,5 pour une kaolinite et de 1,2 pour le minéral des oolithes. L'examen de ces deux rapports permet de penser que la montmorillonite est présente en proportion non négligeable, ce qui est en accord avec les résultats de la diffraction des rayons X.

La teneur en MgO est faible. La raison en est l'abondance de FeO; le fer, comme l'ont remarqué de nombreux auteurs, remplace le magnésium.

En résumé, l'analyse chimique n'a pas apporté de preuves définitives. Ceci tient au fait que nous sommes en présence de plusieurs minéraux très étroitement liés les uns aux autres, qu'aucune méthode ne peut séparer, et qui diffèrent plus par la disposition des atomes dans la maille élémentaire que par la composition chimique.

§ 5. Analyse par fluorescence des rayons X

Les éléments en traces, mis en évidence par la fluorescence X, sont nombreux et se répartissent en deux groupes bien distincts:

a) Le premier peut être qualifié de majeur, en ce sens que les éléments qui le constituent sont toujours présents et en quantités très constantes. Leur dosage a été fait par comparaison avec un standard d'argile analysé spectrographiquement, provenant de «U.S. Bureau of Standards» de Washington.

Ti	0,40 %
Mn	0,13
Cr	0,06
Ni	0,10

Ce sont tous des éléments proches du fer, qui est le principal cation de ces phyllosilicates. Le nickel mérite cependant une mention spéciale du point de vue instrumentation: son pouvoir catalytique très puissant et bien connu modifie les températures des réactions thermiques, spécialement en analyse thermique différentielle.

b) Le second groupe est, lui, mineur; il comprend des éléments qui ne sont pas toujours présents et dont les teneurs sont très variables:

Cu	0,01—0,05 %
W	max. 0,05 %
As	0,01—0,10 %
V	max. 0,10 %
Rb	max. 20 ppm
Sr	max. 20 ppm
Y	max. 50 ppm
Zn	10—20 ppm
Zr	20—30 ppm

La géochimie de ce genre de dépôt n'est pas suffisamment connue pour pouvoir tirer des conclusions de ces analyses.

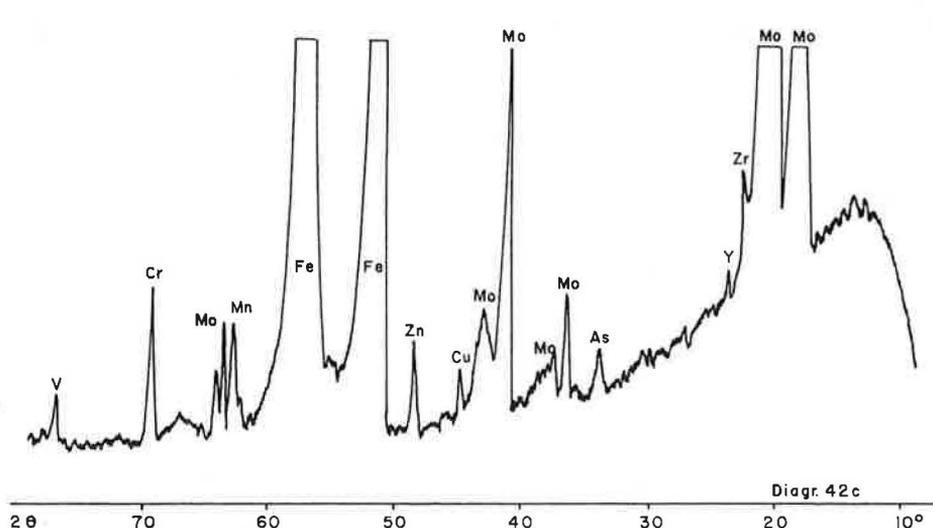


Fig. 18. Diagramme de fluorescence X du matériel oolithique. Rayonnement du Mo.

§ 6. Conclusions et discussion

En conclusion de ce chapitre consacré aux minéraux constituant les oolithes, résumons les résultats obtenus par les différentes méthodes utilisées.

Sous le microscope, nous avons reconnu deux silicates verts, l'un constituant les oolithes, l'autre la pâte qui les entoure. L'examen optique permet d'assurer que nous sommes en présence d'un phyllosilicate, probablement de chlorite — minéral biaxe, de signe non déterminable avec certitude, de biréfringence et d'indice faibles. L'habitus, la couleur et le pléochroïsme du minéral formant les oolithes sont cependant différents de ceux du minéral de la matrice et des fissures. Les auteurs ont toujours nommé «chlorite» le silicate des oolithes; en fait, cette appellation est inexacte, mais le microscope polarisant ne permettait pas une identification plus précise.

En revanche, la diffraction des rayons X sur les échantillons bruts, préchauffés ou glycolés, a fourni un grand nombre de précisions qui ont permis de modifier les anciennes déterminations. Le point le plus important est certainement l'existence, à côté de la chlorite, de plusieurs espèces minérales: montmorillonite et ferrokaolin. Les trois constituants sont riches en fer. La chlorite et la montmorillonite sont, dans les oolithes, très étroitement liées l'une à l'autre; il n'est pas possible de les dissocier physiquement, elles forment des empilements plus ou moins réguliers: un «mixed layer» à deux composants (WEAVER, 1956) avec un rapport caractéristique de 67% de montmorillonite et 33% de chlorite. Le déplacement des maxima dus aux réflexions 002, lors du chauffage, est une indication précieuse à l'appui de l'hypothèse sur la présence d'une structure intermédiaire entre la chlorite et le kaolin; les chlorites vraies ne montrent en effet jamais ce phénomène.

Il est possible de spécifier l'espèce de montmorillonite présente: son diagramme, très semblable à celui d'une nontronite, permet de la placer dans la série beidellite-nontronite. Les auteurs qui ont proposé cette série (ROSS et HENDRICKS, 1945) précisent qu'elle ne présente pas de lacune entre les deux termes extrêmes.

Le kaolin, dont l'existence est partiellement masquée aux rayons X par les réflexions

paires de la chlorite, représente certainement une fraction importante des phyllosilicates. Cela ressort de l'analyse chimique, puisque la teneur en SiO_2 n'est que de 38,6%.

A l'appui de ce que nous venons de dire, l'analyse thermique différentielle a montré que les réactions endothermiques de la nontronite n'ont qu'une faible intensité; ce minéral ne peut donc être abondant dans les oolithes; il y aurait encore deux fois moins de chlorite, d'après l'interprétation des diagrammes de rayons X.

En conclusion, on peut classer dans un ordre d'abondance croissante les trois minéraux participant à la constitution des oolithes:

ferrochlorite,
nontronite,
ferrokaolin.

CHAPITRE VI

Les silicates secondaires

Dans presque tous les gisements, mais en particulier à Chamoson, de nombreuses fissures de la roche ont été remplies par des silicates de fer que j'appelle secondaires par opposition aux silicates constituant les oolithes. Entre les oolithes se sont également formés des silicates verts qui, nous le verrons, présentent les mêmes caractères structuraux que les silicates des diaclases et qui, de ce fait, rentrent dans le même groupe.

§ 1. Pétrographie

Décrivons quelques coupes minces prises exclusivement dans le gisement de Chamoson, afin d'expliquer les faciès de ces silicates secondaires.

Coupe N° 8

L'échantillon dans lequel cette coupe a été faite est vert très foncé à brun; les oolithes, plus claires, sont bien visibles. De nombreux éléments détritiques: grains de carbonates, tests d'organismes et esquilles d'opale sont mélangés aux oolithes. Cette chamosite est traversée par un filonnet vert plus clair de 2 à 3 cm d'épaisseur. Les épontes du filon sont tapissées de gros cristaux de calcite.

En coupe mince, le phyllosilicate secondaire est vert clair, peu pléochroïque, très finement divisé et parsemé de grains de carbonate ayant, approximativement, la même taille que les grains de silicate. Remarquons, au centre de la veine, une zone de carbonate parallèle aux épontes, ayant des limites asymétriques: un des bords est franc, l'autre flou, formé de grains de plus en plus disséminés.

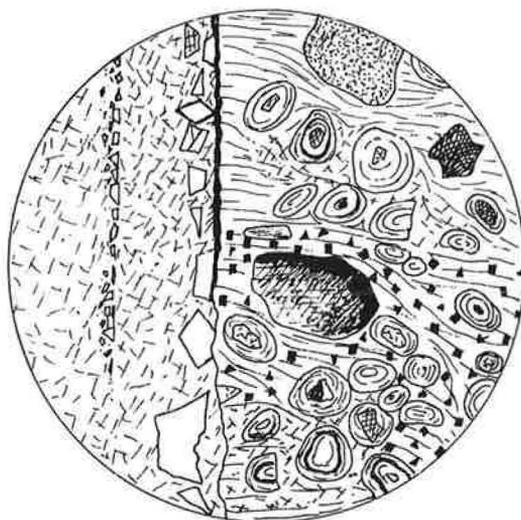


Fig. 19. Oolithes et ciment silicaté en bordure d'un filon. L.N. Grossissement 30 × .

Dans cette coupe, certains nuclei d'oolithes sont constitués du même matériel que le filonnet lui-même: un silicate vert finement divisé.

Lorsqu'on s'éloigne de filons tels que celui qui vient d'être décrit, le silicate forme une part beaucoup plus grande de la pâte entourant les oolithes. Il n'y a pas eu transport ou migration vers les fissures et l'on peut supposer que la roche est restée dans son état primitif.

Coupe N° 17

Le silicate se trouve tant dans la pâte que dans les oolithes dont la structure concentrique est soulignée par une pigmentation brune d'oxydes de fer. Ce silicate a cristallisé en grains extrêmement fins, disposés en mosaïque ou en faisceaux fibroradiés, parfois même en lamelles entrelacées, montrant un fort pléochroïsme vert à incolore. On peut déjà remarquer que le minéral phylliteux de la pâte a le même aspect et les mêmes caractères optiques que celui rencontré dans les filons.

Le noyau des oolithes peut aussi être constitué par un silicate de fer vert, pléochroïque, presque toujours finement cristallisé et ressemblant, lui aussi, beaucoup à celui des filons. Le reste de la coupe est constitué de grains de carbonate et de débris de crinoïdes, soit calcaires, soit épigénisés en silicate de fer. Le quartz détritique est absent.

Coupe N° 60

Dans cette section, les oolithes sont vert pâle, rarement avec nucléus, sans zones concentriques et à pléochroïsme très faible. La transformation est pratiquement nulle. Elles ont été pressées les unes contre les autres et légèrement déformées. On ne trouve le silicate secondaire que dans la pâte où il est très fin, mélangé à du quartz et à de la calcite en grains submicroscopiques. Cette particularité nous a permis de séparer, sous le binoculaire, les oolithes du ciment et de constituer ainsi deux fractions pour nos analyses structurales.

Entre les coupes N° 17 et N° 60 qui sont les faciès extrêmes, on peut observer tous les termes de passage.

La relation qui existe entre les oolithes et la pâte ont donné lieu à plusieurs hypothèses. La première serait que la pâte silicatée est secondaire, provenant de la transformation des oolithes. Dans la seconde, la pâte, également secondaire, aurait rongé et digéré les oolithes. La dernière enfin voudrait que les deux silicates aient cristallisé simultanément, une partie sous forme de paillettes extrêmement fines, formant le ciment, l'autre participant à la construction des oolithes.

L'hypothèse la plus plausible est que le silicate secondaire s'est formé au détriment de celui constituant l'oolithe, par migration à l'extérieur de cette dernière et recristallisation. Nous appuyons cette hypothèse sur des données cristallographiques obtenues principalement au moyen des rayons X et qui seront discutées dans le paragraphe suivant.

En résumé, les silicates secondaires qui se rencontrent, soit dans les fissures de la roche, soit dans la pâte entourant les oolithes, se ressemblent beaucoup, par leur habitus et leurs caractères optiques. Mais cette identité minéralogique ne suffit pas pour affirmer que les conditions physiques et chimiques présentes lors de leur cristallisation aient été les mêmes. La seule chose qui soit certaine, c'est que, même si ces processus de formation sont identiques, ils doivent être séparés dans le temps, les veinules recoupant le ciment.

§ 2. Analyse par diffraction des rayons X

C'est par ce silicate secondaire que j'ai abordé l'étude aux rayons X du gisement de Chamoson, car son mode de cristallisation, particulièrement dans les filonets, permettait une concentration rapide. En effet, en choisissant un filon de 2 cm d'épaisseur, il est aisé d'en détacher des morceaux monominéraux, qui sont tout au plus pollués par quelques fragments de calcite facilement éliminables.

Echantillon brut

Le diffractogramme de ces préparations orientées présente une suite de pics correspondant à la réflexion 001 ($d = 14,2 \text{ \AA}$) et aux harmoniques 00 l . En dessous de $2,82 \text{ \AA}$ (005), on voit apparaître des réflexions qui ne sont plus du type 00 l mais du type hkl. Sur le même échantillon, j'ai mesuré très précisément la valeur de d pour les plans 001 et 002, en faisant une moyenne sur 10 lectures: 5 lorsque le goniomètre est en marche ascendante et 5 en marche descendante. Ces valeurs sont:

$$\begin{aligned}d_{001} &= 14,25 \text{ \AA}, \\d_{002} &= 7,10 \text{ \AA}.\end{aligned}$$

Si l'échantillon était rigoureusement monominéral, d_{001} devrait être égal à deux fois d_{002} . Dans le cas présent, cette égalité n'est pas parfaite. Lorsqu'on regarde les choses de près, on s'aperçoit que la forme des deux pics en question n'est pas la même. Tandis que 001 est symétrique, 002 possède une asymétrie marquée. Il est probable que le pic 002 correspond à deux réflexions qui se chevauchent presque parfaitement et dues à deux espèces minérales différentes. L'échantillon ne serait donc pas monominéral.

L'intensité des réflexions 00 l varie considérablement et d'une façon discontinue. Les pics 00 l où l est impair ont une intensité plus faible que les pics où l est pair. Cette répar-

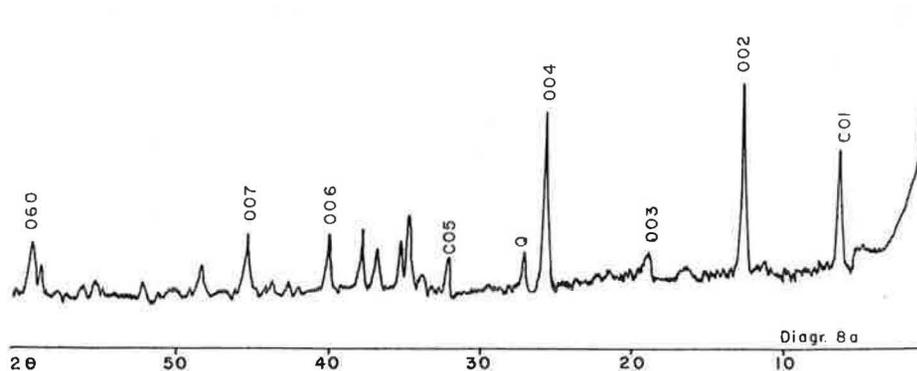


Fig. 20. Diffractogramme des silicates d'une fissure.

tition des réflexions $00l$ en deux sous-familles est, comme nous l'avons déjà vu, caractéristique des phyllosilicates riches en fer.

Le tableau ci-dessous résume les données de diffraction des rayons X du diagramme 8/11 qui est représentatif de tout ce groupe d'échantillons (voir Tableau V).

Seules les structures du type kaolinite ou du type chlorite peuvent donner un tel diagramme.

Mais il ne faut pas perdre de vue que les deux minéraux peuvent être présents simultanément, ce qui pose un cas d'indétermination particulièrement délicat. Nous avons vu quels sont les traitements propres à résoudre ce problème.

Tableau V

d_{hkl}	τ mesuré	hkl (chlorite)
14,250	40	001
7,103	100	002
4,681	10	003
3,537	50	004
2,981	5	005
2,684	3	200
2,610	20	$131; 20\bar{2}$
2,570	10	$13\bar{2}; 201$
2,461	10	$13\bar{2}; 20\bar{3}$
2,401	15	$13\bar{3}; 20\bar{2}$
2,272	12	006
2,074	1	$134; 20\bar{5}$
2,008	15	007
1,886	5	$13\bar{5}; 20\bar{6}$
1,659	2	$13\bar{7}; 20\bar{6}$
1,552	15	060
1,518	5	$06\bar{2}; 331$

Echantillon préchauffé

Le chauffage progressif des préparations orientées, avec contrôle aux rayons X après chaque élévation de température de 50° , a fourni quelques observations intéressantes.

Nous voyons en effet (Fig. 20), sur du matériel qui a été préalablement très bien déflo-

culé, que la réflexion 004 est la seule qui ne diminue pas d'intensité à mesure que la température augmente. Au-dessus de 550° C, 004 s'effondre à son tour; la réflexion 001 subsiste, elle est même un peu plus intense que vers 400° C. Quant aux autres réflexions, elles continuent à s'effacer. En examinant de plus près le pic 001, on remarque qu'il paraît être multiple, avec un maximum étalé entre 14,36 et 14,54 Å en plus de deux maxima à 13,76 et 14,92 Å. Même en comparant plusieurs diagrammes, où les conditions d'expérience ont changé, il n'a pas été possible de déterminer avec certitude si le pic à 14 Å est réellement

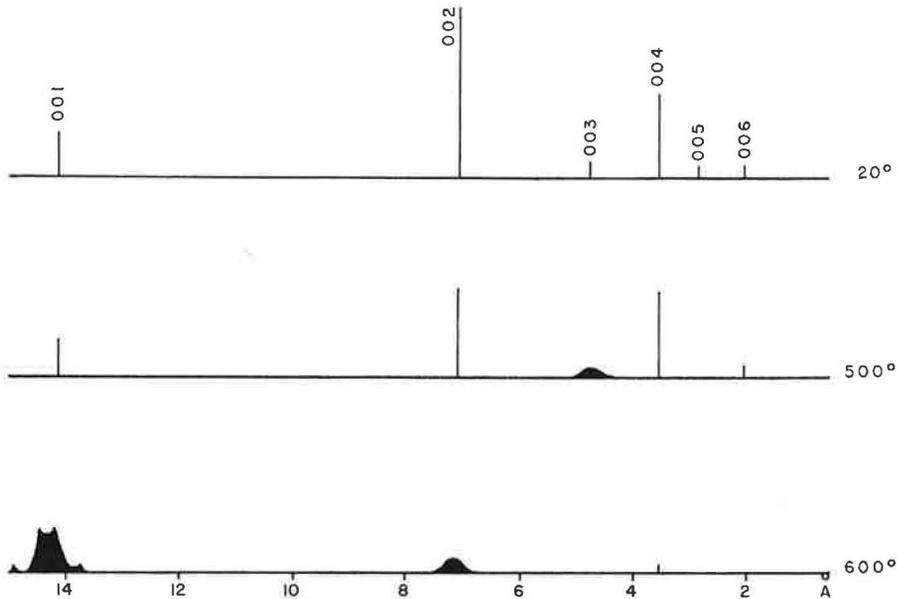


Fig. 21. Tableau de trois diffractogrammes de préparations orientées préalablement chauffées (éch. 8/22).

multiple ou s'il est simplement étalé du fait de défauts de cristallinité. J'opte pour la seconde hypothèse en considérant les deux faits suivants:

1. A cause de leur forte teneur en ions hydroxydes, ces espèces minérales ont tendance à perdre très rapidement leur cristallinité lors d'un chauffage.
2. Entre 550 et 650° C, le fer bivalent devient trivalent; l'atome diminue donc de taille, ce qui contribue à désorganiser le réseau cristallin.

Lors des tests de Rivière, les raies caractéristiques ne sont pas déplacées, ce qui permet d'exclure tous les phyllosilicates autres que la chlorite et la kaolinite.

Ces diverses observations: position et amplitude des pics, comportement au chauffage et tests de Rivière permettent de tirer quelques hypothèses et conclusions:

1. Seules les structures du type kaolin ou du type chlorite sont à envisager.
2. La raie à 14 Å est toujours présente ainsi que son cortège complet de réflexions 00*l*; donc un minéral à structure chloritique existe en tout cas dans cet échantillon.
3. Lors du chauffage jusqu'à 500° C, tous les pics 00*l*, sauf 004, se comportent de la même façon: plus la température augmente, plus ils deviennent faibles et le rapport des intensités de deux pics reste pratiquement constant tout au long de l'élévation de température. Il n'y a pas de hiatus en ce sens qu'un pic s'effondrerait beaucoup plus rapidement que les autres. Ceci exclut l'existence de structures foncièrement différentes de celles de la chlorite ou de la kaolinite.

4. Il n'existe aucun pic correspondant à des valeurs de d supérieures à 14 Å qui pourrait indiquer des structures plus complexes, telles que certains «mixed layers».

Calcul de la densité électronique

Sur le diagramme de la plaquette orientée 8/22a, j'ai mesuré E en intégrant la surface de chaque réflexion du type $00l$ et en attribuant une valeur arbitraire de 100 au pic d'intensité maximale, en l'occurrence 002.

Le calcul de F en valeur absolue, c'est-à-dire sans tenir compte de son signe, est résumé dans le tableau ci-après.

Pour pouvoir calculer la densité électronique d'après la formule (3) (p. 27) ou une formule équivalente, le facteur de structure F doit être utilisé en valeur relative. Il faut donc faire une hypothèse sur la structure puisque le contenu de la maille élémentaire n'est pas connu avec précision. Lors de l'étude des diffractogrammes, traités ou non, la structure chloritique semble bien être présente et l'on peut essayer de construire la courbe en utilisant les signes de $|F|$ publiés dans la littérature pour l'étude structurale d'une chlorite. Seul le signe de $F_{(008)}$ reste indéterminé. On remarque en effet que les auteurs utilisent soit le signe + soit le signe - suivant la variété de chlorite qu'ils ont analysée. En choisissant le signe +, la courbe ρ est absolument fantaisiste, sans relations avec l'épaisseur des sous-couches propres aux phyllosilicates ni avec les lois régissant leur empilement. En revanche, l'emploi de $F_{(008)}$ négatif donne une courbe excellente, tout à fait en accord avec les idées admises sur la structure des phyllosilicates.

Tableau VI. Tableau du calcul de F , à partir du diffractogramme de l'échantillon 8/22a

$00l$	E mes.	2θ	$\sin \theta$	$\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta}$	$ F ^2$	$ F $	signe de F
001	29	6° 25	0,054	18,44	1,575	1,255	+
002	100	12° 60	0,109	9,013	11,109	3,332	+
003	11	18° 90	0,164	5,858	1,878	1,371	-
004	46	25° 22	0,218	4,275	10,780	3,284	+
005	7	31° 72	0,273	3,282	2,135	1,462	+
006	1	38° 54	0,329	2,597	0,388	0,197	-
007	10	45° 10	0,383	2,119	4,720	2,173	-
008	1	54° 18	0,455	1,658	0,600	0,245	-
00.10	2	66° 33	0,547	1,268	1,580	1,257	+

La taille des intervalles séparant les points de l'axe c_0 pour lesquels la densité électronique est calculée dépend de deux facteurs: la crainte de laisser échapper des détails importants en prenant des intervalles trop grands et le désir de ne pas allonger démesurément le calcul en prenant des intervalles trop courts.

La limite de résolution d'un goniomètre à rayons X est $R = \frac{0,6\lambda}{\sin 2\theta_m}$ où λ est la longueur d'onde utilisée et θ_m l'angle de Bragg maximum observé. Pour une anticathode de cuivre, cette valeur R est de 0,45 Å si toutes les réflexions jusqu'à $\theta = \pi/2$ sont enregistrées. Un intervalle de cette valeur serait trop grand pour définir avec précision la courbe ρ . Pratiquement, la distance maximale entre deux points de mesure a été déterminée expéri-

mentalement, en construisant la fonction ϱ pour $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. On obtient une bonne résolution de tous les maxima en choisissant un intervalle de 0,2 R.

A cette première méthode de calculer la taille des intervalles, les auteurs en préfèrent généralement une autre. Le nombre d'intervalles nécessaires « n » peut aussi être déterminé en fonction du plus grand indice de Miller observé l_m , de λ et de θ_m . Au moyen des formules suivantes :

$$n = \frac{c_0 \sin \theta_m}{0,12 \lambda} \quad \text{et} \quad l_m = \frac{2 c_0 \sin \theta_m}{\lambda},$$

on tire $n \cong 4 l_m$.

Dans le cas présent, $c_0 = 14 \text{ \AA}$, $\text{Cu} = 1,5405$ et $\sin \theta_m = 0,547$; donc $n = 50$.

Pour ma part, j'ai tout d'abord effectué une première série de calculs portant sur 26 niveaux, puis une seconde série de 28 niveaux répartis dans les zones où les valeurs de la première série étaient trop espacées pour qu'une courbe puisse être dessinée avec suffisamment de sécurité.

Dans le tableau ci-dessous figurent toutes les valeurs de la densité électronique calculée au moyen des formules (3) et (4) et utilisées pour dessiner la courbe de la figure N° 22.

Avant d'examiner plus en détail la fonction calculée, il est nécessaire de préciser qu'avec le petit nombre de réflexions à disposition, les pics faibles sont masqués par les plus forts. Les petits pics intermédiaires ne sont peut-être pas à leur place exacte, du fait que nous sommes partis d'une structure chloritique, mais ce phénomène est fréquent à cause des interférences dues aux deux composés qui, comme nous allons le voir, sont effectivement présents.

Tableau VII

z/c ₀		z/c ₀		z/c ₀	
0,000	13,334	0,205	9,426	0,440	-2,507
0,005	13,126	0,210	9,493	0,460	5,146
0,010	12,876	0,215	8,994	0,480	12,872
0,020	12,456	0,220	7,943	0,500	16,528
0,040	9,823	0,240	0,951		
0,060	7,949	0,260	-5,615		
0,065	7,684	0,270	-7,843		
0,070	7,241	0,272	-8,137		
0,075	6,689	0,274	-8,396		
0,080	6,586	0,276	-9,054		
0,082	5,568	0,278	-8,837		
0,084	5,221	0,280	-1,111		
0,086	4,780	0,300	-10,785		
0,090	3,819	0,320	-10,701		
0,095	2,380	0,340	-12,684		
0,100	0,891	0,360	-8,385		
0,105	-1,098	0,380	-9,420		
0,120	-6,914	0,400	-2,059		
0,125	-8,472	0,405	-2,272		
0,130	-9,799	0,410	-1,501		
0,135	-10,727	0,415	1,472		
0,140	-9,802	0,420	0,192		
0,160	-6,156	0,425	-1,387		
0,180	1,522	0,430	-1,179		
0,200	8,181	0,435	-0,770		

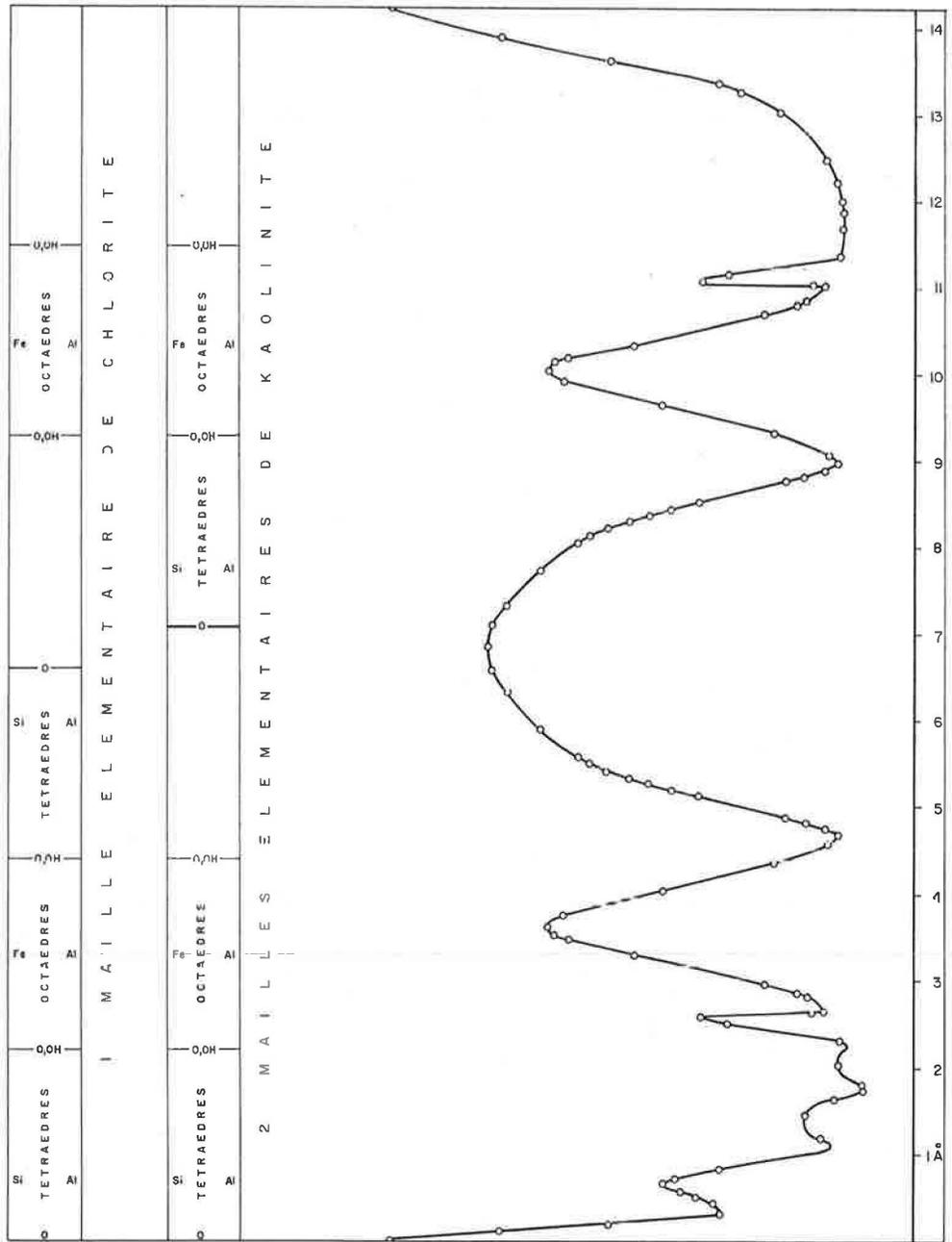


Fig. 22. Courbe $q(z)$ construite à partir du diffractogramme N° 8/22a.

La courbe construite sur la base des calculs précédents est représentée dans la figure N° 22.

L'interprétation de cette courbe présente une difficulté car elle ne correspond ni à une vraie structure de chlorite, ni à une vraie structure de kaolinite. Cette courbe ressemble à celle publiée par G. W. BRINDLEY (BROWN, 1962) et calculée à partir d'un monocristal de chlorite, sauf pour le maximum à $c_0/2$. Ce maximum, dans la courbe de BRINDLEY,

est asymétrique et beaucoup moins important que dans le cas présent, où il est très marqué et symétrique.

En mettant en parallèle les deux types de structures kaolinitique et chloritique, on observe que, par un simple déplacement des atomes de silicium, on peut aisément passer d'une structure à l'autre et que si les deux types de structures sont représentés, la fonction devient presque symétrique par rapport à $c_0/2$.

Dans la figure N° 23 sont représentées, l'une à côté de l'autre, les deux structures avec une flèche montrant le déplacement possible des atomes de silicium et la fonction ρ théorique correspondant à une répartition statistique de ces atomes de silicium dans les deux positions.

Il faut noter que ces deux positions sont quasi équivalentes du point de vue énergétique puisqu'elles sont, dans les deux cas, au centre de tétraèdres dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygène ou des groupes hydroxyles. Si l'on veut envisager les influences énergétiques au delà de la sous-couche de tétraèdres, il faut remarquer que l'environnement de cette sous-couche est identique non seulement pour la première sphère de coordination, mais aussi si l'on considère les sous-couches immédiatement voisines.

Entre 0 et 2,5 Å, nous voyons les pics correspondant aux différentes couches d'oxygène, de silicium et d'hydroxyles constituant les tétraèdres. Au-dessus, entre 2,5 et 4,2 Å, vient la sous-couche octaédrique représentée par un fort maximum au droit des atomes de fer et d'aluminium. A ce pic succède le grand maximum très étalé, ayant son sommet à 7 Å et correspondant au niveau d'oxygène, avec, de part et d'autre, les silicium. Plus haut encore, nous trouvons le dernier niveau d'octaèdres, bien marqué par un fort maximum dû au fer et à l'aluminium.

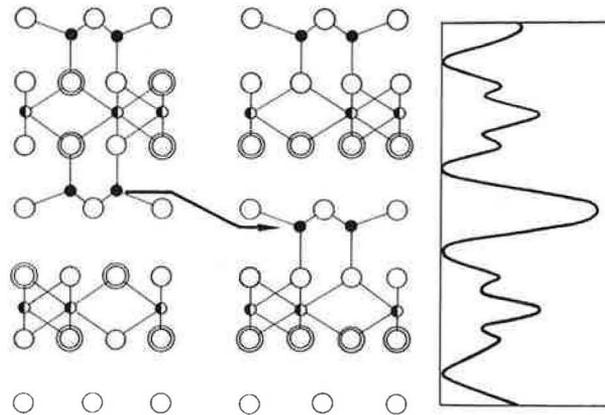


Fig. 23. Maille élémentaire d'une chlorite et d'une kaolinite et fonction ρ résultante des deux mailles superposées. La flèche indique le déplacement possible des ions Si^{4+} .

Dans plusieurs groupes de phyllosilicates, de telles migrations d'atomes ont été décrites, en particulier par BRINDLEY et GILLERY (1954), dans le groupe des chlorites, pour expliquer certaines anomalies constatées dans les diffractogrammes de serpentines complexes, et par YOEEL (1953), pour interpréter les données acquises, par la diffraction des rayons X, sur les chamosites anglaises.

On peut donc résumer ce paragraphe en disant que le phyllosilicate secondaire de ce gisement de chamosite est un mélange intime de ferrochlorite et de ferrokaolin. Il est donc vain de vouloir séparer ces deux composants par des méthodes physiques.

§ 3. Analyse chimique

Il convient d'être très prudent en employant ce mode d'investigation pour les phyllosilicates secondaires. Les précautions à prendre ont été mentionnées au chapitre de la préparation des échantillons. Comme pour les minéraux primaires, une combinaison des méthodes de RILEY et de JAKOB a été utilisée. Les analyses effectuées sur le matériel de la pâte et des fissures figurent dans le tableau VIII. A de très légères différences près, toutes les analyses sont semblables et nous en choisissons une qui nous semble représentative de toutes celles qui ont été faites.

En pourcentage pondéral cette analyse a fourni les résultats suivants :

SiO ₂	24,42 %
Al ₂ O ₃	15,65
FeO	30,89
Fe ₂ O ₃	1,22
MgO	4,01
CaO	9,63
H ₂ O ⁺	8,42
CO ₂	6,57
Total	<u>100,81 %</u>

Les premières constatations que l'on peut faire, au vu de ces chiffres, sont les suivantes :

1. Le 94% du fer se trouve à l'état bivalent, fait que nous pouvions prévoir par la couleur vert clair du minéral.
2. L'échantillon analysé contient de la calcite mais pratiquement pas de sidérite, car un simple calcul montre que le CaO présent se combine à tout le CO₂ pour former du carbonate de chaux qui constitue environ le 15% de l'échantillon.

Sur la base des chiffres ci-dessus, nous pouvons calculer la composition chimique du silicate en éliminant le carbonate de calcium et en ramenant à 100 les proportions des différents oxydes; nous trouvons :

SiO ₂	28,86 %
Al ₂ O ₃	18,49
FeO	36,51
Fe ₂ O ₃	1,44
MgO	4,73
H ₂ O ⁺	9,95
Total	<u>99,98 %</u>

Dans les analyses de silicates de fer anglais, les teneurs sont les suivantes :

$$\text{SiO}_2 \text{ 22,5\% ; } \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ 21,8\% ; } \text{FeO} \text{ 37,2\% .}$$

Les teneurs en FeO sont très voisines, tandis que nos échantillons sont nettement plus riches en SiO₂ et plus pauvres en Al₂O₃. Il est presque impossible de décider si ces variations sont normales dans ce groupe de minéraux ou si l'histoire géologique différente subie par les échantillons en est la cause.

Les remplacements isomorphes Fe ↔ Al peuvent être très importants mais il n'est pas possible de remplacer Si par Al au delà d'une certaine limite sans introduire un déséquilibre dans le bilan ionique ainsi que des distorsions au sein de la couche. La pré-

sence possible de silice amorphe ou de sidérite mal cristallisée pourrait aussi expliquer ces différences de teneur. Dans le cas où les échantillons ne seraient pas absolument purs, l'interprétation des résultats serait évidemment sujette à caution.

Tableau VIII. Analyse des silicates secondaires de Chamoson

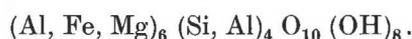
	N° 8a	N° 32	N° 31
SiO ₂	25,88	26,20	27,50
Al ₂ O ₃	16,58	20,12	19,14
FeO	32,74	35,36	33,20
Fe ₂ O ₃	1,29	2,39	5,9
CaO	10,20	0,21	
MgO	4,25	4,93	
H ₂ O ⁺	8,92	10,33	10,00
Total	99,86	99,54	

Analyste: Mme G. KRUMMENACHER

Calcul de la formule structurale

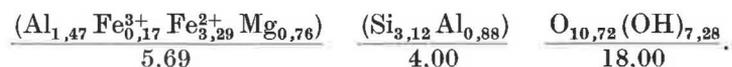
Remarquons, en premier lieu, que ce calcul est basé sur une structure de chlorite, bien que nous ayons vu, dans le paragraphe précédent, que cette structure n'était pas seule présente. Le déplacement des atomes de silicium ne modifie toutefois pas le calcul stoechiométrique; ce calcul reste donc entièrement valable, ce qui n'était pas le cas pour le matériel des oolithes où plusieurs espèces minérales coexistaient.

Théoriquement, la formule stoechiométrique de la chlorite peut s'écrire :



Sur la base de cette formule, nous effectuons le calcul structural en utilisant la marche à suivre préconisée par M. D. FOSTER (1962) et expliquée en appendice de ce travail.

Le tableau IX représente les calculs effectués à partir des résultats de l'analyse de l'échantillon N° 8. La formule structurale pour la demi-maille est la suivante :



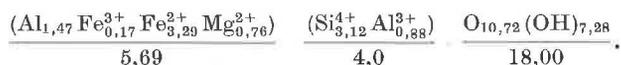
Il faut remarquer que la somme des cations en position octaédrique ne dépasse pas 6; ce qui est en accord avec le total des places disponibles dans une structure théorique idéalisée. Il en va de même pour les groupes hydroxyles qui ne peuvent pas être plus nombreux que 8. Le bilan des charges positives et négatives joue à 1,2% près.

Sur toutes les analyses effectuées, le calcul du tableau IX a été fait. Il est possible de placer les échantillons analysés dans un diagramme triangulaire SiO₂-Al₂O₃-RO où RO = Mg, Fe. Cette représentation graphique, de signification purement chimique, a été proposée par TAYLOR en 1949 et utilisée plus tard par YOEELL (1958), pour classer les phyllosilicates de fer. Le report, sur ce diagramme, d'un grand nombre d'analyses chimiques de phyllosilicates bien déterminés du point de vue structural a fait apparaître deux domaines très étroits. L'axe du premier domaine joint le point B (sommet RO) à

Tableau IX. Tableau du calcul de la formule stoechiométrique

	% Pond.	PM/val. +	éq-gr/ maille	val./ maille	cations/ maille	6,235 1,765
SiO ₂	28,86	(60,04 : 4)	= 1,923 : 0,0771	= 24,94 : 4	= 0,235	8,000
Al ₂ O ₃	18,49	(101,96 : 6)	= 1,088 : 0,0771	= 14,11 : 3	= 4,703	2,938
FeO	36,51	(71,85 : 2)	= 1,016 : 0,0771	= 13,18 : 2	= 6,590	6,590
Fe ₂ O ₃	1,44	(159,70 : 6)	= 0,057 : 0,0771	= 0,70 : 3	= 0,233	0,233
MgO	4,73	(40,32 : 2)	= 0,234 : 0,0771	= 3,04 : 2	= 1,520	1,520
			4,315 : 56 = 0,0771			
H ₂ O ⁺	9,95	(18,016 : 2)	= 1,096 : 0,0752	= 14,57 : 1	= 14,57	14,57
			+ 4,315			
			5,411 : 72 = 0,0752			
O ²⁻	=	18 - 7,28	=	10,72		

La formule stoechiométrique pour la demi-maille élémentaire est donc la suivante:



un point D où le rapport Si : Al = 1; c'est dans ce domaine que se placent toutes les analyses de minéraux ayant une structure de kaolin. Le second relie la position de l'antigorite en E à celle de l'amésite en F. C'est le domaine des structures du type chlorite. La zone BD coupe la zone EF au point M où, avec une même formule stoechiométrique, les deux structures kaoliniques et chloritiques sont réalisables. En ce cas, on aura généralement un mélange structural ou un «mixed layer».

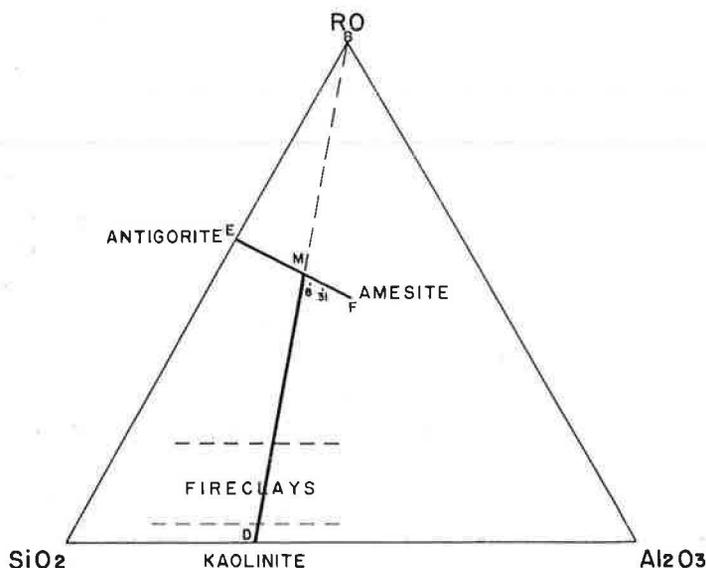


Fig. 24. Diagramme triangulaire permettant la disposition des analyses de silicates, d'après TAYLOR (1949).

C'est autour du point M que l'on rencontre une région où la stabilité de l'une de ces structures par rapport à l'autre est précaire, si bien que l'équilibre est réalisé par déplacement des atomes de Si, ce qui permet la coexistence intime des deux types structuraux.

Le segment DM du premier domaine est intéressant, car il présente une lacune. Dans la région proche du point D où $Si : Al = 1$, la structure est très stable, c'est la kaolinite pure, sans substitutions. Mais dès que quelques cations, le fer en particulier, car c'est lui qui est le plus fréquemment rencontré comme impureté, se substituent à Al, cette structure de la kaolinite n'est plus stable, elle est trop déformée, et l'équilibre est généralement réalisé par un groupe de minéraux encore peu connus : les minéraux des fireclays.

Lorsque la teneur en RO devient supérieure à 15% environ, le nombre de positions octaédriques occupées par de gros cations tels que Fe^{2+} , Mg^{2+} comparés aux petits ions Al^{3+} est suffisamment grand pour que la structure du type kaolin soit à nouveau stable. En fait, en comparant l'état de cristallinité des ferrokaolins avec la position qu'occupe dans le diagramme leur analyse chimique respective, on s'aperçoit que la cristallinité augmente proportionnellement à la quantité de substitutions dans la sous-couche octaédrique (R. F. YOEELL, communication orale).

Notons cependant que ni l'antigorite, ni l'amésite ne cristallisent suivant la structure d'une vraie chlorite et que les termes extrêmes de la série ne sont ainsi pas définis. De ce fait, les dénominations des points E et F du tableau de TAYLOR ne sont valables que du point de vue chimique.

Nous avons vu que, pour la famille des kaolins, la teneur en cations a une importance primordiale, ce qui donne toute son importance au milieu de formation. Les principaux minéraux qui apparaissent dans les gites oolithiques de fer sont la calcite, la sidérite et le phyllosilicate, parfois la kaolinite pure. De tous ces minéraux, le seul dont la structure soit compatible avec des substitutions variées est le phyllosilicate. Nous avons remarqué que la composition de la kaolinite (s. stricto) est très peu variable, celles de la calcite et de la sidérite ne le sont pas plus. C'est donc le phyllosilicate qui doit refléter dans sa composition les variations chimiques des bassins de sédimentation. Lorsque le milieu est riche en fer, la sidérite et le phyllosilicate à haute teneur en fer précipiteront; lorsque le milieu est pauvre en fer, mais riche en silice et en alumine, on peut s'attendre à la précipitation de calcite, de kaolinite et d'un phyllosilicate peu ferrifère.

La structure chloritique, elle non plus, ne permet pas une grande adaptation aux variations de la teneur en fer du milieu de formation, car la droite EF a une pente faible.

L'échantillon que nous avons analysé se place, dans le diagramme triangulaire, très près du point M, mais cependant assez nettement dans le domaine des structures chloritiques. Est-ce à dire que les conclusions partielles obtenues par les rayons X — coexistence de la kaolinite et de la chlorite — sont fausses? Je ne le crois pas, car si l'on place, sur ce diagramme, un grand nombre d'analyses, on peut remarquer que le domaine des structures du type kaolin s'évase en s'approchant de ce point M. Ce qui a été dit concernant la relation entre la cristallinité et la teneur en fer peut être complété par l'observation suivante: la fréquence du déplacement des atomes de silicium permettant d'obtenir simultanément les deux structures augmente proportionnellement à la teneur en oxydes RO.

On peut étudier les variations des paramètres de la maille élémentaire lorsque la composition chimique change. Des trois constantes réticulaires a_0 , b_0 et c_0 celle qui varie le plus est b_0 . Elle est spécialement facile à mesurer car la réflexion correspondant aux plans 060 a une intensité moyenne à forte; pour les structures chloritiques, elle se situe entre 1,53 et 1,55 Å. Il faut cependant prendre garde de ne pas la confondre avec une réflexion très voisine qui peut être presque aussi intense et qui correspond au plan 20 $\bar{8}$.

D'une part, le paramètre b_0 mesure mieux la variation de dimensions dans le plan ab que a_0 et d'autre part les réflexions pouvant donner la valeur de a_0 sont difficiles à observer

et à mesurer avec précision. La valeur de b_0 peut être calculée théoriquement à partir de l'analyse chimique. Nous empruntons à BRINDLEY et McEWEN (1953) la formule suivante :

$$b_0 = 9,18 + 0,06x - 0,12p - 0,06q + 0,06s$$

- où x = nombre d' Al^{3+} en position tétraédrique,
 p = nombre d' Al^{3+} en position octaédrique,
 q = nombre de Fe^{3+} en position octaédrique,
 s = nombre de Fe^{2+} en position octaédrique.

Le paramètre b_0 , calculé à partir de l'analyse de l'échantillon N° 8, prend la valeur de 9,243 Å. Si, en outre, on tient compte de la teneur en Mg^{2+} , qui est un cation assez gros, b_0 sera égal à 9,288 Å. Sur une série de diagrammes, j'ai obtenu pour b_0 à partir du pic 060 la valeur de 9,300 Å, valeur ne différant que de 1% du résultat théorique.

Nous avons déjà donné un premier aperçu de la classification des chlorites (chapitre II); il nous faut maintenant approfondir ce sujet.

Si nous utilisons la classification de HEY (1954), nous remarquons, en premier lieu, que l'échantillon type de phyllosilicate secondaire doit être placé dans le tableau où Fe_2O_3 est inférieur à 4%; elle ne peut donc figurer dans le domaine réservé aux «chamosites» qui, pour cet auteur, contiendraient plus de 4% de Fe_2O_3 . Le point représentatif se trouve dans le champ des brunsvigites. Le caractère arbitraire de la division utilisée par HEY entre chlorites oxydées et chlorites non oxydées est évident. Cette classification nous semble avoir le défaut d'un manque de corrélation entre la composition chimique et la structure, ainsi que l'a remarqué M. D. FOSTER (1962, p. 17).

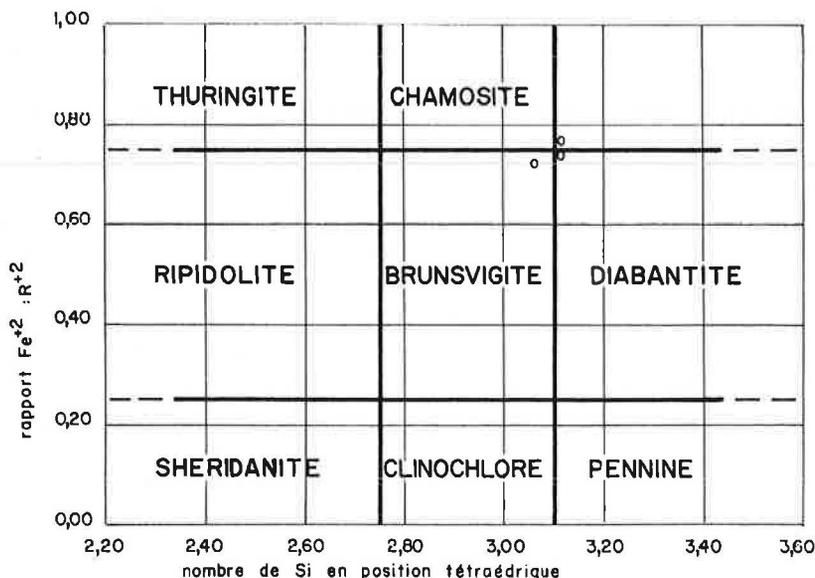


Fig. 25. Nomenclature en fonction des interstices occupés; d'après FOSTER.

Cet auteur met l'accent sur la nécessité de bien paralléliser le concept chimique et le concept structural: «In this classification, no discrimination is made between chlorites in which Fe^{3+} is required for structural balance, and those in which Fe^{3+} is *not* required for structural balance.»

FOSTER propose une autre classification (Fig. 25), basée sur les remplacements des cations dans les différentes positions octaédriques et tétraédriques, qui permet, au moyen d'un diagramme orthogonal, de subdiviser avec plus de rigueur la famille des chlorites. Dans ce diagramme, on porte en abscisse le nombre d'atomes en position tétraédrique et, en ordonnée, le rapport Fe^{2+}/R^{2+} où R représente l'ensemble des cations bivalents. En plaçant les paramètres de l'échantillon N° 8 ($Si = 3,12$ $Fe^{2+} = 3,92$ $R^{2+} = 4,20$ $Fe^{2+}/R^{2+} = 0,78$), nous remarquons que le point représentatif tombe à la limite de trois domaines, ceux des chamosites, des brunsvigites et des diabantites.

Je pense qu'il est intéressant de situer les analyses que nous avons faites, non seulement dans le graphique de FOSTER, mais aussi dans un diagramme comparant (Fig. 26) : en abscisse, les cations en position octaédrique R_{VI} et en ordonnée l'excès ($R_{VI}^{3+} - R_{IV}^{3+}$) des cations trivalents placés en position octaédrique R_{VI}^{3+} sur ceux placés en position tétraédrique R_{IV}^{3+} . Les points représentatifs des phyllosilicates ayant une structure de chlorite se situent sensiblement sur une droite. Les chlorites ferreuses se groupent entre A et B et les chlorites magnésiennes entre C et D.

Enfin, dans la figure 27, établie par G. W. BRINDLEY d'après les données de ENGELHARDT (1942) et McMURCHY (1934) et SHIROZU (1958), qui exprime la variation de b_0 en fonction

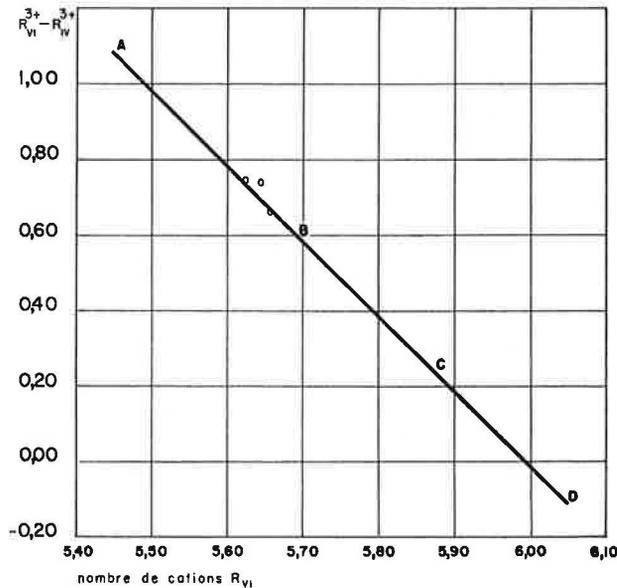


Fig. 26.

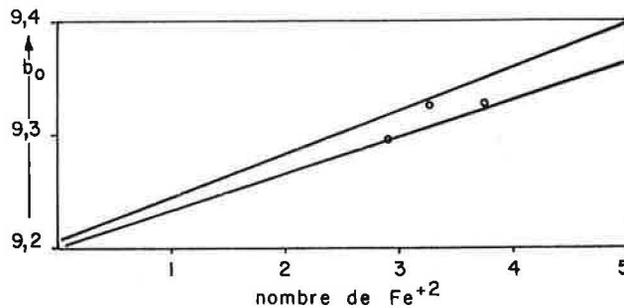


Fig. 27.

du nombre d'atomes de fer bivalent, nos échantillons se placent dans les limites assignées par l'auteur.

En conclusion, nous constatons que les résultats des analyses chimiques des phyllosilicates secondaires concordent avec les données de la littérature et sont en accord avec les déductions que nous avons déjà pu tirer de l'étude diffractographique.

§ 4. Fluorescence des rayons X

Les phyllosilicates secondaires ont été analysés par fluorescence X pour déterminer les éléments en trace qu'ils pourraient contenir.

La teneur en Sr de l'échantillon brut, avant l'élimination de la calcite, est assez importante (0,5‰). En comparaison avec la teneur en calcite, environ 10%, la proportion de Sr est normale, voisine de celle que l'on trouve dans un sédiment calcaire.

Il est cependant intéressant de remarquer que dans les diagrammes de l'échantillon débarrassé de toute calcite — absence des raies du Ca — il reste encore environ 100 ppm de Sr, qui doit être adsorbé par les feuillettes des phyllosilicates présents.

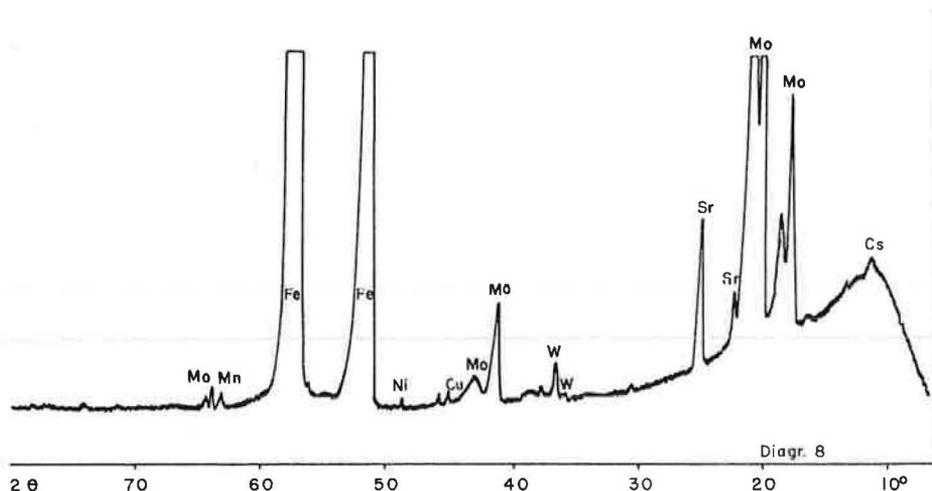


Fig. 28. Diagramme de fluorescence X de la pâte entourant les oolites. Rayonnement du Mo.

Les autres éléments peuvent, comme dans les oolites, se répartir en deux groupes :

- le premier comprend Ti, Mn, Cr et Ni. Ils sont omniprésents et en proportions constantes. Notons cependant que les teneurs trouvées sont dix fois plus faibles que dans les oolites ;
- le second groupe est constitué par Cu, Zn, W et parfois Cs, éléments dont la teneur ne dépasse pas quelques dizaines de ppm.

Le fait le plus important à remarquer est l'identité qualitative des deux groupes majeurs, dans les oolites et dans les phyllosilicates de la pâte. Cette observation ne permet cependant pas d'apporter d'éléments nouveaux pour appuyer l'une des trois hypothèses sur la relation génétique existant entre les oolites et la pâte qui les entoure.

§ 5. Analyse thermique différentielle

Nous avons aussi soumis certains échantillons de silicate secondaire à l'analyse thermique différentielle et à l'analyse thermopondérale.

Dans la figure 29 on trouvera deux courbes d'ATD et une de TG. La première courbe d'ATD correspond à un échantillon brut provenant d'une diacalse et qui contient, d'après l'analyse aux rayons X, de la ferrochlorite, du ferrokaolin et de la calcite. La seconde courbe correspond au même échantillon, débarrassé de la calcite selon la méthode indiquée à la page 23.

Nous ne commenterons pas en détail la courbe correspondant à l'échantillon brut. En effet, elle est très semblable à celle de l'échantillon traité, à l'exception d'un pic endothermique à 900° C et d'un pic exothermique à 650° C. Le pic à 900° C traduit la dissociation de la calcite. Notons cependant que la forme de ce pic diffère de celle de pics analogues reproduits dans la littérature; son flanc « basse température » a une pente trop faible. La signification de ce détail sera donnée ci-dessous.

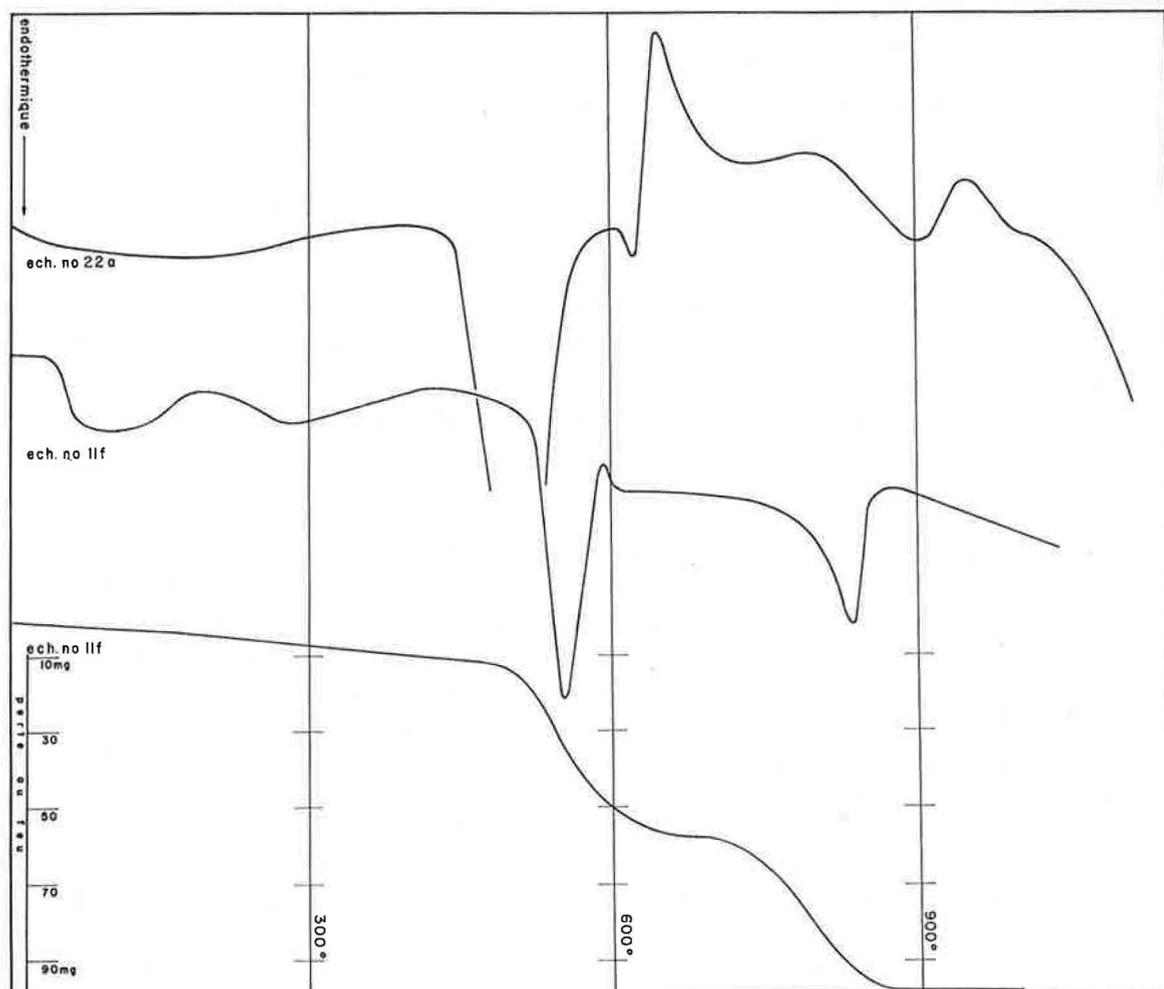


Fig. 29. Diagramme d'analyse thermique différentielle et d'analyse thermopondérale de phyllosilicates secondaires.

La courbe de la substance purifiée (11f) présente quatre réactions endothermiques à 60°—200°, 550°, 615° et 770° C et une réaction exothermique à 650° C. Nous allons tenter d'expliquer ces effets.

Le premier effet endothermique, entre 60° et 200° C, correspond à un départ d'eau adsorbée par l'échantillon, principalement lors de la décarbonatation. Le second effet endothermique, le plus important de tout le diagramme, à 550° C environ, représente un premier départ de groupes OH⁻ (eau de constitution).

Cet effet est immédiatement suivi, à 615° C, par un autre effet, du même type, mais beaucoup moins important. Il s'agit probablement d'un deuxième départ d'eau de constitution, correspondant à des groupes hydroxyles plus fortement liés à la structure des phyllosilicates présents. Seul le flanc «basse température» de ce pic est bien dessiné. La réaction débute en fait à 600° C et se poursuit régulièrement, masquant l'effet exothermique que nous observons à 650° C, dans la courbe de l'échantillon brut, et qui provient de l'oxydation du Fe²⁺ en Fe³⁺. Cette réaction est accompagnée d'une légère désorganisation de la structure, comme le démontrent les diagrammes de rayons X. Par suite de cette transformation, les constantes thermiques de l'éprouvette changent, la ligne zéro, correspondant à un courant nul dans les thermocouples, se déplace par rapport à sa position au début de l'expérience. Cette dérive du zéro est habituelle pour les minéraux ferrifères. A 770° C, apparaît un pic endothermique de moyenne grandeur, qui ne se marquait pas dans la courbe précédente, et traduisant, lui aussi, un départ de groupes OH⁻. Dans la courbe de l'échantillon non traité, cet effet était masqué par celui dû à la dissociation de la calcite. Ceci explique la faible pente du flanc «basse température» du pic à 900° C.

Peu après, débute la dégradation générale des minéraux, de sorte que le flanc «haute température» du dernier maximum est parfois assez mal défini. En outre, les oxydes de fer libres font leur apparition.

Les trois effets endothermiques qui correspondent à la perte de l'eau de constitution proviennent du départ de groupes OH⁻ répartis de la façon suivante dans les structures du type chlorite et du type kaolin :

- 1er effet: (550° C) couche brucite de la chlorite,
- 2e effet: (615° C) sous-couche octaédrique du kaolin,
- 3e effet: (770° C) couche talc de la chlorite.

L'intensité du second effet est de loin la plus faible, mais il reste tout de même très bien individualisé; il suggère, d'une façon très approximative, que la quantité de ferrokaolin est beaucoup plus faible que celle de ferrochlorite. Le rapport des intensités entre les effets 1 et 3 correspond bien au rapport des quantités de groupes OH⁻ dans les deux couches octaédriques de la structure chloritique; les hydroxyles sont en effet deux fois plus abondants dans la couche brucite que dans la couche talc. En comparant ces analyses aux travaux de NUTTING (1943), il est donc raisonnable d'attribuer à la ferrochlorite les pics endothermiques 1 et 3.

L'ordre dans lequel apparaissent les trois effets mentionnés ci-dessus reflète fidèlement le degré des forces de liaison des radicaux hydroxyles avec le reste de la structure. Dans la chlorite, la couche octaédrique type brucite est à 2 Å des couches talc voisines; dans le kaolin, une des faces de la sous-couche octaédrique est liée à une sous-couche tétraédrique et dans la couche du type talc de la chlorite, la sous-couche octaédrique est intercalée entre deux sous-couches de tétraèdres SiO₄ (voir la partie gauche de la figure 22).

Enfin, les diagrammes de rayons X des échantillons ayant servi à l'analyse thermique différentielle, donc chauffés à 1100° C, permettent d'identifier l'hématite, un spinel, l'oli-

vine et la cristobalite α . Ce sont, en accord avec les auteurs, les produits de transformation par chauffage des chlorites et des kaolins.

L'analyse thermopondérale faite sur le même échantillon purifié fournit une courbe (Fig. 29) à deux marches correspondant aux départs de groupes OH^- . Les départs de radicaux OH^- des premier et deuxième effets ne sont, en général, pas différenciés, surtout lorsque la montée de température est lente.

En résumé, l'analyse thermique différentielle permet de tirer des conclusions qui corroborent celles que nous a données la diffraction des rayons X: soit la présence de ferrochlorite et de ferrokaolin. En plus, nous obtenons une donnée semi-quantitative sur le rapport chlorite/kaolin: il est supérieur à 1.

§ 6. Discussion des résultats

Les silicates verts remplissant les diaclases de la roche et les vides entre les oolites que nous venons d'analyser par cinq méthodes différentes sont, en réalité, un mélange intime de deux phyllosilicates, l'un ayant une structure de chlorite, l'autre celle d'un kaolin.

La microscopie et l'analyse chimique permettent d'approcher la vérité mais n'autorisent pas à lever certaines indéterminations; la microscopie à cause de la limite du pouvoir de résolution du microscope et des caractères optiques semblables de ces deux minéraux dont les structures sont presque identiques, l'analyse à cause de la destruction de l'édifice cristallin et du fait que les compositions chimiques des deux espèces sont très voisines.

La diffraction des rayons X, qui permet de localiser les atomes ou les groupes d'atomes eux-mêmes, et l'analyse thermique différentielle, qui nous renseigne sur la situation des radicaux hydroxyles et des molécules d'eau dans la structure, apportent beaucoup plus de précisions et donnent le moyen de résoudre les indéterminations mentionnées ci-dessus.

Résumons donc les observations recueillies grâce à ces différentes méthodes.

Le microscope nous a montré un minéral vert clair, en fines paillettes; les caractères optiques sont les mêmes pour les chlorites et les kaolins; la distinction n'est pas possible. Notons aussi que d'autres phyllosilicates possèdent des caractères très voisins. Certains auteurs ont considéré que les chamosites étaient des chlorites, en se fondant, semble-t-il, principalement sur l'allure générale du minéral et sa ressemblance avec des spécimens bien déterminés de chlorites.

L'analyse chimique indique que nous sommes en présence d'un phyllosilicate riche en fer, contenant cependant un peu de magnésium. Les résultats de l'analyse ont été utilisés pour calculer les coefficients d'une formule structurale de chlorite. Cet essai s'est révélé concluant, puisque nous sommes arrivés à une formule chimique comparable avec celles de chlorites. Ce résultat est une condition nécessaire mais non suffisante pour que nous ayons vraiment une chlorite; un ferrokaolin donnerait les mêmes résultats. Nous avons cependant pu, de ce fait, éliminer les autres silicates en couches.

Les diagrammes de diffraction des rayons X ont presque la même allure que ceux de vraies chlorites ferrifères. La position des maxima correspond bien à ce type de structure, mais nous avons vu que la présence de kaolin ne pouvait être exclue. Les diffractogrammes d'échantillons préchauffés ont montré des phénomènes plus exactement en accord avec la structure chloritique. Le calcul de la fonction $\varrho(z)$, à partir de l'intensité des pics qui semblait aberrante, a permis d'affirmer la présence de deux minéraux différents, en

mélange intime, avec possibilité de passage d'une structure à l'autre. La diffraction n'a pas montré, dans cette série d'échantillons, l'existence d'autres phyllosilicates.

L'analyse thermique différentielle et l'analyse thermopondérale de ces échantillons ont fourni des indications aussi voisines que possible de celles établies par la diffraction X. Ces résultats découlent de l'observation de trois effets endothermiques correspondant à trois départs successifs de groupes hydroxyles dans deux sous-couches d'une chlorite et dans une sous-couche de kaolin.

Nous voyons donc que la «chamosite» des fissures et de la matrice des oolithes ferrugineuses est constituée par un mélange intime de deux minéraux :

- la ferrochlorite genre diabantite,
- le ferrokaolin, sans nom de genre, puisque

ce groupe forme une famille continue où les remplacements isomorphes sont graduels entre 20 et 54% de cations bivalents.

Ces deux minéraux forment une association structurale encore plus intime que celle des «mixed layers» ordinaires.

CHAPITRE VII

Etude minéralogique d'autres gisements suisses

§ 1. Situation des gisements

De sa collection très complète de minerais de fer suisses, le Laboratoire de Minéralogie de l'Université de Lausanne nous a donné de nombreux échantillons provenant de trois localités importantes :

a) Le gisement de la *Windgälle* est situé dans le Maderanertal, canton d'Uri, sur la commune de Silenen. Du point de vue tectonique, il s'agit de la couverture sédimentaire du massif de l'Aar. L'oolithe ferrifère apparaît dans le Bathonien et monte jusque dans le Callovien. Aucun autre gisement suisse du Jurassique inférieur ne présente de déformations aussi intenses, dues aux efforts tectoniques. Le plissement alpin s'est manifesté d'une manière spécialement forte, jusque dans les constituants intimes de la roche.

b) L'*Urbachtal* est une petite vallée qui débouche dans le flanc ouest de la vallée de l'Aar, à un kilomètre en amont de Innertkirchen (Oberland bernois). Le Bathonien, riche en oolithe ferrifère dans sa partie supérieure, affleure au pied du versant gauche de la vallée, dans la série normale de la nappe du Drusberg (unité supérieure de la nappe du Wildhorn), formant la Rote Wand. Le niveau contenant les oolithes est constitué par des assises schisteuses très friables. Par place, il devient un peu gréseux. Latéralement, les bancs qui furent exploités passent très rapidement à des schistes stériles, de sorte que le gisement n'a que peu d'envergure.

c) La région d'*Erzegg-Planplatte* est située à la frontière entre les cantons de Berne et d'Unterwald, à cinq kilomètres à l'est de Meiringen. Du point de vue géologique, ce gise-

ment se trouve dans un synclinal très pincé de la nappe du Drusberg, donc dans la même unité que celui de Rote Wand. Le niveau oolithique ferrifère est ici callovien. La gangue est un calcaire à la base et un schiste au sommet de l'étage. Celui-ci est encadré par les deux séries schisteuses du Bathonien et de l'Oxfordien.

§ 2. Descriptions minéralogiques

a) *Windgälle*. La roche est un schiste très dur et compact, parfois gréseux, contenant des galets de quartz. De nombreuses fissures, colmatées par un matériel monominéral vert foncé, recourent la stratification qui est soulignée par de fins rubans de la même couleur. Ces rubans ont une épaisseur de quelques dixièmes de millimètre à 5 mm au maximum, tandis que les fissures peuvent avoir 1 à 2 cm de puissance. La gangue schisteuse a une couleur violacée et de nombreux octaèdres de magnétite y scintillent. La proportion d'oxydes de fer bruns, dans la pâte, est importante. Les oolithes sont abondantes, réparties en nuages plus ou moins denses. Elles sont très étirées, parfois brisées.

Du point de vue minéralogique, l'analyse par diffraction des rayons X a permis d'identifier les minéraux suivants :

1. Deux carbonates sont présents : la calcite et la sidérite. Le premier est beaucoup plus abondant que le second, mais les deux ensemble ne représentent que quelques pourcents de la roche totale.
2. Un peu de quartz apparaît dans quelques échantillons. Il n'y en a guère plus de 1%.
3. Les phyllosilicates sont abondants et variés. Par ordre d'importance décroissante, nous avons :

Une chlorite. La famille de réflexions 00l est typique d'une chlorite riche en fer. En calculant le rapport des intensités des deux réflexions 002 et 001, on remarque dans les spectres de chlorites donnés par la littérature, que, lorsque les teneurs en fer croissent, ce rapport croît également de 2,0 à 3,3. Deux de nos échantillons ont un rapport supérieur à 3,3. On peut donc raisonnablement penser que, dans ce cas, la réflexion 002 de la chlorite coïncide avec la réflexion 001 de la kaolinite. La teneur en kaolinite peut, de cette façon, être grossièrement estimée, pour autant que la présence de ferro- ou ferrichlorite soit sûre. Nous sommes, à la Windgälle, presque dans les mêmes conditions qu'à Chamoson. Les diffractogrammes faits sur les échantillons des deux localités se ressemblent, tant par l'allure générale des diagrammes que par l'intensité des pics. On peut donc affirmer que les conclusions obtenues à Chamoson sont aussi valables ici.

Un phyllosilicate à 10 Å. Tous les échantillons de la Windgälle, à l'exception d'un seul, contiennent ce silicate déterminé comme illite.

4. De la magnétite idiomorphe, provenant de la transformation du minerai primaire.

En conclusion, l'analyse par diffraction des rayons X montre que le phyllosilicate est essentiellement de la chlorite, mélangée à très peu de kaolinite et d'illite.

b) *Rote Wand*. Le Bathonien de cette région se présente sous deux faciès : a) des schistes lie-de-vin, très bien lités, friables et sillonnés de très nombreuses veinules de calcite blanche ; b) un calcaire vert foncé où les oolithes violacées sont agglomérées en nuages plus ou moins denses. Les zones de friction, entre les bancs, sont tapissées d'une croûte noire chloritique. Dans les zones riches en oolithes, la matrice est un calcaire schisteux, de couleur verte. Il n'y a pas trace de magnétite.

L'analyse par diffraction des rayons X des échantillons de la Rote Wand révèle la présence de beaucoup de calcite accompagnée d'une faible quantité de sidérite. Tous les diagrammes présentent une suite de réflexions 00 l correspondant aux spectres du ferro-kaolin et de la ferrochlorite superposés. Les deux phyllosilicates semblent être dans la même proportion. Dans quelques échantillons apparaît également la réflexion à 10 Å d'une illite.

Il est remarquable de voir que dans les roches peu transformées tectoniquement, la chlorite et la kaolinite apparaissent simultanément et dans des quantités assez voisines, tandis qu'à la Windgälle où le métamorphisme était plus fort, la chlorite prédomine nettement.

c) *Erzegg*. L'oolithe callovienne d'Erzegg se présente sous forme de calcaires vert foncé ou lie-de-vin. Les oolithes sont extrêmement abondantes mais irrégulièrement réparties. En certains points, elles sont si nombreuses qu'elles sont jointives; ailleurs, la gangue calcaire occupe la totalité du volume. Cette distribution indique une sédimentation très agitée, où les oolithes ont été fréquemment remises en mouvement. De l'avis des auteurs qui ont fait l'étude géologique de cette région, les bancs calcaires présentent un état de fraîcheur exceptionnel. Il semble qu'aucun métamorphisme ne se soit fait sentir dans ce niveau lors de la mise en place de la nappe. Cette observation nous a guidé pour choisir ce dernier échantillon et y rechercher les phyllosilicates de fer.

Aux rayons X, la kaolinite est le composant principal de tous les échantillons. Certains contiennent un peu de chlorite, mais en faible proportion (rapport des intensités 002/001 très grand). Les carbonates de fer et de calcium sont aussi présents; ils forment la gangue des oolithes. Notons encore la présence d'oxydes de fer tels que l'hématite.

Comme pour le gisement de Chamoson, les éléments en traces ont été déterminés qualitativement par fluorescence des rayons X sur l'échantillon global finement pulvérisé. Ce sont pratiquement les mêmes éléments qu'à Chamoson: Sr, Rb, Cu, Ni, Mn, Cr, V, Ti et Y; leur proportion est sensiblement la même. Dans deux échantillons, la présence de Zr, Pb et Zn a été observée, mais en quantité beaucoup plus faible.

§ 3. Conclusions

Cette brève étude de trois gisements suisses, choisis en fonction du métamorphisme qu'ils ont subi lors de l'orogénèse alpine, nous permet de tirer des conclusions intéressantes.

Rappelons, au préalable, que nous n'envisageons les effets de ce métamorphisme que dans le domaine très restreint du banc oolithique ferrifère faisant partie d'un étage géologique bien déterminé.

- a) Les échantillons de la Windgälle sont les plus affectés, ils contiennent surtout de la chlorite et un peu de kaolinite.
- b) Ceux de Rote Wand, où les séquelles du métamorphisme sont moins fortes, contiennent de la chlorite et de la kaolinite en proportions sensiblement égales.
- c) Ceux d'Erzegg, épargnés par le métamorphisme, contiennent principalement de la kaolinite et presque pas de chlorite.

En passant maintenant du domaine restreint des niveaux sédimentaires plus ou moins affectés ou plus ou moins épargnés par le métamorphisme alpin, à des régions beaucoup plus éloignées, s'étendant des Alpes à l'Angleterre, nous pouvons observer le phénomène suivant:

a) Dans les Alpes, les gisements de silicates de fer sont en majeure partie constitués par des chlorites, sauf par endroits, où les conditions locales sont telles que certains niveaux ont été protégés. Il peut y avoir deux possibilités: le banc ferrifère dur est compris entre deux séquences argileuses qui ont absorbé les contraintes ou bien ce sont des assises schisteuses ferrifères qui ont réagi très plastiquement.

b) En Lorraine (ORCEL, CAILLÈRE et HÉNIN, 1949), les gisements de fer contiennent, en parties égales, de la chlorite et de la kaolinite.

La bordure est du bassin de Paris, encadré par les Ardennes et les Vosges, n'a de loin pas été soumise à un plissement aussi fort que celui des nappes alpines. Le Secondaire est, soit isoclinal, soit affecté de plis très doux à grand rayon de courbure montrant la présence mais aussi la relative faiblesse des contraintes absorbées.

c) En Angleterre, le silicate riche en fer de tous les gisements est un ferrokaolin. La chlorite est extrêmement rare et n'a été citée qu'exceptionnellement. Tout le Jurassique est horizontal dans la région où il est exploité. Les failles, à faible rejet, n'influencent les roches que sur quelques mètres.

En conclusion, nous voyons que l'apparition simultanée de la chlorite aux dépens de la kaolinite est directement liée à l'intensité des mouvements tectoniques subis par les niveaux sédimentaires.

Cette dépendance se vérifie aussi bien à l'échelle de l'échantillon qu'à celle de gisements entiers.

CHAPITRE VIII

Les milieux de formation

Le mode de dépôt de formations riches en fer est beaucoup moins bien connu que celui d'autres types de sédiments. Actuellement, on ne peut encore faire que des hypothèses, car on n'a pas découvert de bassins de sédimentation où ces roches seraient en train de se former. Le préambule de TAYLOR (1949) rejoint les impressions de YUELL et de DÉVERIN (communications orales): «La sédimentation des minerais de fer est encore mystérieuse.»

Ce genre de dépôt fut cependant fréquent au cours des temps géologiques (Ordovicien, Dévonien, Jurassique, Crétacé, Eocène). Les périodes carbonifère, permienne et triasique semblent cependant en être dépourvues.

La formation des gisements sédimentaires de fer doit être très étroitement liée aux conditions climatiques régnant sur le continent qui alimente le bassin de sédimentation. Il est nécessaire d'avoir, en même temps, une altération latéritique importante et un réseau hydrographique très actif. Ces deux conditions peuvent se succéder dans le temps, lors d'un lessivage intense de sols latéritiques plus anciens.

Le transport du fer, depuis le rivage jusqu'au lieu de formation des oolithes, a soulevé, depuis L. CAYEUX, nombre de polémiques car deux modes très différents peuvent être envisagés:

1. sous forme de sels dissous dans l'eau;
2. sous forme de colloïdes en suspension.

Il est possible que ces deux modes se réalisent successivement ou simultanément dans un même bassin.

L'hypothèse du transport du fer, sous forme de sels dissous, présentait, jusqu'à maintenant, la difficulté suivante: quel anion, abondant dans l'eau de mer, se serait combiné au fer bivalent ou trivalent, puis s'en serait séparé facilement? Les sédiments transportés par les fleuves sont chargés d'oxydes, de sulfures et de silicates de fer. Ces trois groupes de minéraux sont pratiquement insolubles dans le milieu marin. Ils vont donc se sédimenter tels quels dans les formations gréseuses et argileuses. La sidérite est, elle, plus soluble mais elle ne peut pas entrer en ligne de compte comme vecteur du fer, car elle ne représente qu'une très faible proportion des roches érodées; c'est surtout un minéral accessoire.

Les minéraux ferrifères arrivent donc sans transformation sur le fond marin. Là, à côté des autres minéraux détritiques ou précipités, se trouvent de très grandes quantités de matériel organique, que l'on peut diviser en deux groupes: d'une part les restes de la faune et de la flore marines, d'autre part des bactéries. Les ferrobactéries *Leptothrix*, *Clonotrix* et *Gallionellacea* sont capables de transformer les composés insolubles du fer et du manganèse en sels solubles de ces métaux. Certaines ferrobactéries possèdent une enveloppe gélatineuse presque exclusivement formée d'oxydes de fer. D'autres bactéries agissent par acidification du milieu, favorisant la solubilité des minéraux riches en fer. La prédominance d'une espèce sur l'autre, provoquée par les facteurs «température» et «aliment», peut déterminer des conditions physicochimiques totalement différentes; le milieu est oxydant ou réducteur. Ces changements peuvent intervenir très rapidement.

Nous voyons maintenant que les ions ferreux ou ferriques ont tout loisir de se recombiner avec les ions dissous dans l'eau de mer, pour former des silicates et un peu de carbonate. La présence très fréquente de tests calcaires dans les nuclei des oolithes s'explique par l'abondance des squelettes sur le fond marin.

L'alternance, dans les oolithes, de feuilletés où tantôt le fer ferreux, tantôt le fer ferrique prédomine, peut refléter ces variations du milieu biologique. Certaines oolithes ont un nucléus formé d'un éclat d'oolithe. C'est la preuve qu'elles ont subi de nombreuses vicissitudes avant de se sédimenter définitivement où nous les trouvons aujourd'hui. Les courants marins, plus ou moins violents, ont brassé et transporté ces oolithes de nombreuses fois; leur arrondi parfait, leur fragmentation et leur disposition en strates très fines sont la conséquence de ces remaniements. Puis ces oolithes ont été enfouies sous de nouveaux sédiments; elles devaient être encore molles à ce moment car elles se sont aplaties, prenant une forme elliptique. On ne peut cependant prouver à quel moment elles ont subi cet aplatissement, ces roches ayant été affectées, lors de l'orogénèse alpine, par un très léger métamorphisme dynamique.

Il faut aussi noter le rôle primordial des eaux de percolation dans la formation des ciments calcaires. L'étude au microscope polarisant montre bien que les carbonates sont postérieurs aux silicates; cette succession est aussi confirmée par l'analyse par fluorescence des rayons X. En effet, les silicates contiennent de nombreux éléments en traces, à l'encontre de la calcite du ciment; il n'y a pas de raisons majeures pour que ces éléments en traces, présents dans l'eau de mer sous forme ionique, aient précipité avec les silicates et non pas avec les carbonates.

Nous venons de voir de quelle manière le fer est transporté jusqu'au lieu de formation des oolithes et quels sont les agents permettant la dissolution des éléments détritiques (oxydes et silicates) pour reformer d'autres silicates.

De nombreux auteurs ont démontré que ces oolithes se sont sédimentées à un endroit différent de leur lieu de formation. Ce phénomène peut s'observer dans tous les gisements

sédimentaires oolithiques; il a été particulièrement bien mis en évidence en Angleterre, en Lorraine et en Suisse. En revanche, les observations faites sur les gisements de ces trois régions ont montré que la sédimentation des oolithes est littorale en Lorraine tandis qu'elle est plus profonde en Angleterre et dans le bassin des nappes helvétiques. De ce fait, les trois gisements ne sont pas directement comparables, comme le montrent les paragenèses qui y ont été décrites; en particulier, il faut noter l'abondance de grains de quartz roulés que l'on peut observer en Lorraine et remarquer leur absence quasi générale en Suisse et en Angleterre.

Au sujet de la formation même des oolithes, deux hypothèses génétiques s'opposent: d'une part celle de L. CAYEUX qui croit à l'épigénie des oolithes calcaires par les phyllosilicates et d'autre part celle de BICHELONNE et ANGOT qui propose la précipitation directe des silicates, soit sous forme d'oolithes, soit sous forme de ciment. Le récent mémoire de BUBENICEK (1963) sur la minéralisation oolithique de Lorraine apporte des données tout à fait nouvelles sur ce bassin. Les plus importantes concernent l'évolution diagénétique des constituants de la minette. D'après cet auteur, le fer ayant constitué le matériel oolithique initial aurait été trivalent; puis il aurait été réduit en Fe^{2+} lors de l'arrivée du sédiment dans un milieu fortement réducteur. Dans le cas du gisement lorrain, cette hypothèse concorde parfaitement avec la paragenèse qui y est décrite. En revanche, pour les gisements suisses et anglais, il ne semble pas que le fer ait pu subir une réduction quasi totale, l'analyse chimique ayant montré qu'il était presque entièrement bivalent, alors qu'il était déjà un constituant des phyllosilicates. Il est évident que, sur un fond marin, les conditions réductrices ou oxydantes ont pu alterner. Certains auteurs ont vu le reflet de ces alternances dans la succession de silicates ferreux et d'oxydes ferriques constituant les enveloppes concentriques des oolithes. Dans le cas des gisements du Jurassique inférieur du domaine helvétique, il semble plutôt que ces alternances soient le résultat d'une altération postgénétique des phyllosilicates. Nous avons en effet trouvé, dans les échantillons frais, un grand nombre d'oolithes qui ne présentaient pas cette répétition de zones oxydées et non oxydées, le fer étant presque totalement à l'état bivalent. Le gisement lorrain est caractéristique d'une sédimentation littorale où régnaient des conditions oxydantes tandis que le dépôt de Chamoson est plus profond, plus éloigné du rivage; dans cette dernière région du bassin de sédimentation, les conditions réductrices du milieu sont bien connues. Le fer contenu dans les phyllosilicates de la pâte entourant les oolithes est, lui aussi, en majeure partie bivalent; ce qui permet de penser que les conditions du milieu où s'est faite la sédimentation de l'ensemble de la roche étaient également réductrices. Pendant leur formation et durant leur transport, les oolithes et la pâte doivent donc être restées dans un milieu réducteur; sans cela, le fer aurait été presque totalement oxydé et nous ne trouverions plus, maintenant, des ferrochlorites et des ferrikaolins mais des ferri-chlorites et des ferrikaolins.

Enfin, la présence de pyrite, dans de nombreux échantillons, est importante à noter. Elle paraît être contemporaine du sédiment. Sa formation a dû être contrôlée par la présence de cuvettes, creusées dans le fond marin, où les sulfures abondaient, grâce au travail intense des bactéries. Ces cuvettes ont été vidées au gré des courants et de l'érosion sous-marine; la pyrite a pu être ainsi transportée, sans subir d'oxydation, dans les zones de formation et de dépôt des phyllosilicates.

En conclusion, nous pensons que le milieu de formation et le lieu de dépôt des oolithes et des phyllosilicates de la pâte avaient un caractère réducteur qui a préservé le fer de l'oxydation. Le fer trivalent que nous rencontrons maintenant dans la roche est un produit d'altération ou de transformation des phyllosilicates par le métamorphisme alpin.

Conclusions générales

Nous résumons maintenant les données nouvelles apparues au cours de cette étude.

1. Les échantillons de Chamoson ou des gisements ayant une position géologique équivalente sont essentiellement composés de silicates de fer. Les structures de ces silicates sont de types variés, présents dans tous les gisements étudiés.

2. Les échantillons sont formés de deux parties: les oolithes et leur matrice.

a) Les oolithes sont principalement constituées d'une ferrochlorite, de nontronite et d'un ferrokaolin. Ces minéraux sont mélangés les uns aux autres.

b) La matrice peut être soit un dépôt postérieur, soit un produit d'altération des oolithes. Elle contient de la ferrochlorite et du ferrokaolin.

3. Le fait que le ferrokaolin, toujours présent, n'est ni le seul ni le principal constituant des oolithes explique les différences de faciès et de composition des chamosites suisses, comparées à celles de Lorraine et d'Angleterre. La dureté et la couleur des échantillons suisses suggère qu'ils ont subi, après leur compaction, une altération mécanique et thermique beaucoup plus intense que les échantillons anglais similaires.

4. La teneur en SiO_2 , généralement forte, s'explique par la présence certaine de minéraux du type nontronite ou par la présence, non vérifiable, de silice amorphe comme constituant mineur.

5. La structure des silicates de fer se révèle difficile à préciser à cause du mélange intime de plusieurs espèces minérales ayant des propriétés voisines et à cause des difficultés de purification des échantillons.

Il est certain que des structures du type ferrochlorite et ferrokaolin sont présentes. Leur comportement au chauffage, leur mode d'oxydation et de déshydratation sont en accord avec ceux de minéraux de ce type.

6. Bien que la diffraction des rayons X sur un mélange de ferrochlorite et de ferrokaolin soit difficile à interpréter, à cause des nombreux maxima qui interfèrent, il est possible de conclure que les deux structures sont simultanément présentes.

Nous avons réuni un certain nombre de faits permettant de penser qu'une structure intermédiaire est réalisée, à mi-chemin entre une chlorite et un kaolin, par migration des atomes de Si des tétraèdres SiO_4 entre deux couches d'octaèdres réalisant deux types de structures très voisines.

7. Le degré d'oxydation de ces minéraux est faible. La majeure partie du fer est à l'état bivalent. Ce fait indique qu'après le dépôt, le milieu n'avait pas un caractère oxydant ou que la compacité de la roche a bien protégé les silicates. Une altération secondaire est observable dans les fractures de la roche qui ont permis à l'air et à l'eau de pénétrer.

8. Le rapport Si : Al est ici plus grand que dans les exemples donnés dans la littérature. Cette observation ne peut être que partiellement expliquée par un remplacement isomorphe dans la chlorite et le kaolin. La formation de nontronite a été facilitée par la forte teneur en SiO_2 du milieu et par l'existence probable de silice amorphe.

9. Il faut remarquer, au sujet des minéraux accessoires, l'absence de sidérite et la présence de calcite. Le stilpnomélano peut être parfois abondant. Le quartz, facilement détectable aux rayons X, ainsi que les autres formes cristallisées de la silice n'ont jamais été observés.

10. En général, les résultats obtenus sur les minéraux principaux et leurs structures concordent avec les observations faites sur d'autres minerais oolithiques ferrifères. Les différences de composition chimique, les structures relativement complexes et l'aspect des échantillons peuvent s'expliquer par les conditions de sédimentation et surtout par

l'histoire géologique subie par la roche, sans faire intervenir de nouvelles hypothèses sur l'origine de ce type de minéraux.

11. Il n'y a pas d'observation fondamentale à opposer aux résultats des minéralogistes ayant déjà étudié ces silicates de fer sédimentaires. Les données que nous avons apportées ici sont nouvelles, du fait que nous avons employé des méthodes qui n'avaient pas encore été utilisées dans l'étude des chamosites suisses.

En plus des conclusions que nous venons d'énoncer, cette étude a posé quelques problèmes nouveaux qui ne pourront être résolus qu'en poursuivant ces recherches, en essayant de séparer les différents minéraux ou tout au moins en augmentant notablement, par des méthodes qu'il s'agit de découvrir, la proportion d'un des constituants majeurs. A la fin de cette conclusion, il est certainement utile d'énoncer les trois problèmes les plus importants qui n'ont pas encore trouvé de solution.

1. Si la présence de silice amorphe est probable, quelle est alors son origine? S'agit-il d'un surplus lors de la cristallisation des phyllosilicates principaux ou d'un produit secondaire dû à l'altération des oolithes ou encore est-ce la cause de la sédimentation et de la cristallisation de la ferrochlorite, de la nontronite et du ferrokaolin?

2. La position alternée des tétraèdres SiO_4 , avec leur sommet dirigé tantôt vers la sous-couche octaédrique de la strate chlorite, tantôt vers la sous-couche octaédrique voisine, est un fait devenu certain. Ce phénomène peut-il expliquer quelques observations restées sans réponse dans les structures des phyllosilicates? Par exemple, ce phénomène se retrouve-t-il ailleurs que dans l'association chlorite-kaolin?

3. Les résultats de ce travail, comparés aux données publiées sur les minéraux de fer, peuvent-ils fournir des renseignements utiles sur l'origine de ces minéraux dans le cadre de l'orogénèse alpine? A cause du petit nombre de gisements étudiés, il n'est pas possible, actuellement, de préciser plus que nous l'avons fait les conditions exactes de leur formation.

Dans le même ordre d'idées, il ne nous est pas encore possible de fournir une preuve quelconque permettant d'affirmer que les silicates de fer du Jurassique alpin ont une origine très semblable ou identique à ceux de Lorraine ou d'Angleterre.

Appendice

Calcul de la formule structurale d'une chlorite d'après M. D. FOSTER (1962)

Ce calcul est basé sur la structure théorique idéale d'une chlorite, telle qu'elle a été proposée par L. PAULING en 1930 et maintes fois vérifiée par la suite. Il faut admettre que la maille élémentaire de la chlorite est neutre, c'est-à-dire que les valences positives et les valences négatives sont en nombre égal. Cette maille élémentaire idéale contient 20 atomes d'oxygène (O^{--}) et seize radicaux hydroxyles (OH^-); le nombre des valences négatives est donc de 56. D'après ce que nous venons d'admettre, il doit y avoir aussi 56 valences positives.

Le calcul complet de la formule structurale s'effectue en cinq étapes successives. Le point de départ est naturellement le résultat de l'analyse chimique exprimé en pour-cent pondéraux d'oxydes. Tous les oxydes de cations sont traités de la même façon; en revanche l'eau est calculée différemment.

a) La première étape consiste à transformer les pourcent d'oxydes en équivalents-

grammes (ég-gr). Pour ce faire, nous divisons le pour-cent d'oxyde par le poids moléculaire et multiplions ce quotient par le nombre de valences du cation.

Exemple: $\text{SiO}_2 = 30,44\%$; P.M. = 60,04;
 valence de Si = 4+
 $30,44 : (60,04 : 4) = 2,027$ ég-gr.

b) La seconde étape permet de calculer le nombre de valences positives que représentent les ég-gr déterminés précédemment. Auparavant, il est nécessaire de calculer les ég-gr de tous les oxydes présents (non compris H_2O) et d'en faire la somme. Par hypothèse, cette somme représente 56 valences positives. La division de la somme des ég-gr par 56 fournit un quotient permettant de transformer, par une nouvelle division, les ég-gr en valences par maille élémentaire.

Exemple: 2,027 ég-gr de SiO_2
 somme de tous les ég-gr (sauf H_2O) de l'analyse = 4,993
 d'où $4,993 : 56 = 0,0881$
 et $2,027 : 0,0881 = 32,008$ valences positives.

c) Connaissant le nombre de valences correspondant au silicium dans une maille élémentaire de chlorite, il est aisé de calculer le nombre de cations Si^{4+} présents dans cette maille.

Exemple: le silicium représente 23,008 valences positives
 $23,008 : 4 = 5,752$ cations Si^{4+} .

d) Nous savons que l'aluminium remplace toujours une partie des atomes de silicium au centre des tétraèdres afin de neutraliser l'ensemble de l'édifice de la chlorite. D'autre part, les huit interstices tétraédriques de la maille élémentaire doivent être occupés. Pour obtenir ce taux d'occupation maximum, il faut donc compléter, par des atomes d'Al, le déficit en atomes de Si. Les atomes d'aluminium restant sont alors placés en position octaédrique.

Exemple:	$4,033$ cations Al^{3+}	
cations Si^{4+}	$5,752$	
cations Al^{3+}	$2,284$	
cations en position IV	$8,000$	
		$\rightarrow 1,785$ cations Al^{3+} en position VI

Les douze interstices octaédriques présents dans la maille élémentaire idéale peuvent être occupés par les atomes de Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} et par les autres cations identifiés chimiquement. La somme de ces atomes en position octaédrique varie de 8 (minéral dioctaédrique) à 12 (minéral trioctaédrique).

e) Cette cinquième étape concerne le calcul à effectuer à partir de la teneur en eau de constitution H_2O^+ . Comme les atomes d'hydrogène sont toujours liés à ceux d'oxygène, et que ce sont ces derniers qui lient entre eux les cations, ce calcul doit être fait à part.

En premier lieu, il faut transformer les pourcent en ég-gr, comme sous a). Les atomes d'oxygène reliant les cations représentent, comme nous l'avons vu, 56 valences négatives auxquelles il faut ajouter les 16 valences restant libres sur le radical hydroxyle OH^- . La somme totale des valences négatives devient alors égale à 72. Il faut ensuite transformer les ég-gr de H_2O^+ en valences négatives par maille élémentaire, comme sous b); en remarquant cependant que le diviseur de la somme totale des ég-gr (y compris H_2O) est, cette fois, égale à 72.

Ce quotient représente directement le nombre d'atomes d'hydrogène, et partant le nombre de radicaux OH^- , la valence de l'hydrogène étant 1.

Nous avons posé, comme hypothèse de départ, que la maille élémentaire idéale con-

tenait 36 atomes d'oxygène. Nous venons de calculer le nombre de groupes hydroxyles; une soustraction fournit le nombre d'atomes d'oxygène reliant, par leurs deux valences négatives, les cations entre eux.

Enfin, à titre de contrôle, la somme des cations en position octaédrique doit être égale ou inférieure à 12; la somme des cations en position tétraédrique doit être égale à 8 et la somme des atomes d'oxygène et des radicaux hydroxyles doit valoir 36.

Bibliographie

- BANNISTER F. A. and WHITTARD W. F. (1945): A magnesian chamosite from the Wenlock limestone of Wickwar, Gloucester. *Mineral. Mag.* 27, p. 99—111.
- BERTHIER (1820): Sur la nature du minerai de fer magnétique de Chamoson (Valais). *Ann. Mines* 5, p. 395.
- BONNARD E. G. (1926): Monographie géologique du massif du Haut-de-Cry. *Mat. carte géol. suisse, nouv. sér. livr. 57*, Berne.
- BONTE A. (1939): Sur l'origine et la genèse du minerai de fer oolithique de Neuvizy (Ardennes). *C. R. Acad. Sc.* 208, p. 452, Paris.
- BONTE A. (1942): Sur l'évolution chlorite-limonite dans les minerais de fer oolithiques. *C. R. Acad. Sc.* 215, p. 165—166, Paris.
- BRADLEY W. F. (1953): X-Ray diffraction criteria for the characterization of chloritic material in sediments. *Proc. of second Nat. Confer. on Clays and Clay-Minerals*, p. 324—348.
- BRINDLEY G. W. (1948): Structural relationship in the Kaolin group of minerals. *Internat. Geol. Congr.*, part 13, p. 305, London.
- BRINDLEY G. W. (1949): Mineralogy and crystal structure of Chamosite. *Nature*, 164, p. 319—320.
- BRINDLEY G. W. (1951): Experimental Methods «X-Rays Identification and Crystal Structures of Clay Minerals». *Mineral. Soc. of Great Britain, Monograph*.
- BRINDLEY G. W. (1951): Les rayons X. A structural classification of minerals applied to lamellar silicates. *Bull. Gr. franç. des Argiles*, 3, p. 6—17.
- BRINDLEY G. W. (1953): La détermination des formules structurales des phyllites et leur interprétation. *Bull. Gr. franç. des Argiles*, 5, p. 73—83.
- BRINDLEY G. W. and ALI S. Z. (1950): An X-Ray study of thermal transformations in some magnesian Chlorite minerals. *Acta Crystallogr.* 3, p. 25—30.
- BRINDLEY G. W., EYLES V. A. and TAYLOR J. H. (1952): The crystal structure of some Chamosite minerals. *Mineral. Mag.* 29, p. 502—522.
- BRINDLEY G. W. and GILLERY F. H. (1953): A mixed-layer Kaolin-Chlorite structure. *Proc. second nat. Conf. on Clays and Clay Minerals*, p. 349—353.
- BRINDLEY G. W. and GILLERY F. H. (1956): X-Ray identification of Chlorite species. *Amer. Mineral.* 41, p. 169—186.
- BRINDLEY G. W. and KURTOSY S. S. (1961): Quantitative determination of Kaolinite by X-Ray diffraction. *Amer. Mineral.* 46, p. 1205—1215.
- BRINDLEY G. W., OUGHTON B. M. and ROBINSON K. (1950): Polymorphism of the Chlorites; 1° ordered structures. *Acta Crystallogr.* 3, p. 408—416.
- BRINDLEY G. W., OUGHTON B. M. and YUELL R. F. (1951): A chemical determination of IV and VI Al ions in a silicate. *Acta Crystallogr.* 4, p. 495—496.
- BRINDLEY G. W. and YUELL R. F. (1953): Ferrous Chamosite and ferric Chamosite. *Mineral. Mag.* 30, p. 57—70.
- BROWN B. E. and BAILEY S. W. (1962): Chlorite polytypism. *Amer. Mineral.* 47, p. 819—850.
- BROWN G. (1955): The effect of isomorphous substitutions in the intensities of 00l reflections of Mica and Chlorite-like structures. *Mineral. Mag.* 30, p. 657.
- BUCHS A. et autres (1962): Ages «Pb total» déterminés par fluorescence X sur les zircons de quelques roches des Alpes. *Bull. suisse Minéral. et Pétrogr.* 42, p. 295—308.
- BRYDON J. E., CLARK J. S. and OSBORNE V. (1961): Dioctahedral Chlorite. *Canadian Mineral.* 6, p. 595—609.
- CAILLÈRE S. (1951): Considérations sur l'étude thermique des argiles. *Bull. Gr. franç. des Argiles*, 3, p. 47—60.

- CAILLÈRE S., GUENNELON R. et HÉNIN S. (1949): Comportement thermique de quelques phyllites à 14 Å. C. R. Acad. Sc. Paris, 288, p. 933.
- CAILLÈRE S. et HÉNIN S. (1951): Observation of the Chlorites of the Iron ores. Bull. Gr. franç. des Argiles, 1, p. 134—138.
- CAILLÈRE S. et HÉNIN S. (1955): Etude chimique des phyllites des minerais de fer sédimentaires. Bull. Gr. franç. des Argiles, 4, p. 23—29.
- CHAUVEL J. J. (1961): Observations minéralogiques et pétrographiques sur le minerai de fer de l'Ordovicien inférieur du synclinal de Martigué-Ferchaud (I.-et-V.). Bull. Soc. franç. Minéral. et Crist. 84, p. 270—272.
- CAYEUX L. (1909 et 1922). Les minerais de fer oolithiques de France. Etude gîtes minéraux France, Paris.
- CAYEUX L. (1916): Introduction à l'étude des roches sédimentaires. Mém. carte géol. France, Paris.
- DEKEYSER W. et HOEBEKE F. (1955): Les minéraux micacés et argileux et leur détermination. C. R. Recherches IRSIA 14, p. 9—45.
- DEUDON M. (1955): La chamosite orthorhombique du minerai de Ste Barbe. Bull. Soc. franç. Minéral. et Crist. 78, p. 475—480.
- DÉVERIN L. (1938): Origine des ovulites chamositiques dans les minerais de fer de la Suisse. Migration de la chamosite. Bull. suisse Minéral. et Pétrogr. 18, p. 672.
- DÉVERIN L. (1940): Les minerais de fer oolithiques du Dogger des Alpes suisses. Bull. suisse Minéral. et Pétrogr. 20, p. 102.
- DÉVERIN L. (1945): Etude pétrographique des minerais de fer oolithiques du Dogger des Alpes suisses. Mat. pour la Géol. de la Suisse, série géotechn. livr. 13, vol. 2.
- DUNHAM C. K., EYLES V. A. and TAYLOR J. H. (1952): Geological and petrographical notes on the chamosit materials employed in the investigation. Mineral. Mag. 29, p. 522—525.
- EITEL W. (1954): The physical Chemistry of the Silicates. 3^d Ed. University of Chicago Press, Chicago.
- HENDRICKS S. B. (1939): Random structure of layer minerals as illustrated by Cronstedtite. Possible Iron content of Kaolin. Amer. Mineral. 24, p. 529—539.
- ENGELHARDT W. VON (1942): Die Strukturen von Thuringit, Bavalit und Chamosit und ihre Stellung in der Chloritgruppe. Z. Krist. 104, p. 142—159.
- EPPRECHT W. (1957): Unbekannte schweizerische Eisenerzgruben sowie Inventar und Karte aller Eisen- und Manganerz-Vorkommen der Schweiz. Bull. suisse Minéral. et Pétrogr. 37, p. 217.
- FEHLMANN H. and RICKENBACH E. (1962): Die eisenhaltigen Doggererze der Schweiz. Beitr. z. Geologie der Schweiz, Geotechnische Serie, XIII. Lief., 7. Bd.
- FOSTER M. D. (1962): Interpretation of the composition and a classification of the Chlorites. U.S. Geol. Surv. Prof. Pap. 414-A.
- FRONDEL C. (1962): Polyttypism in Cronstedtite. Amer. Mineral. 47, p. 781—783.
- GRIM R. E. (1947): DTA curves in Clay minerals. Amer. Mineral. 32, p. 493—501.
- GRIM R. E. (1953): Clay Mineralogy, McGraw Hill, New York.
- GRIM R. E. and ROWLAND R. A. (1942): DTA of Clay minerals and other hydrous materials. Amer. Mineral. 27, p. 746—761 et 801—818.
- GRUNER J. W. (1944): The Kaolinite structure of Amesite and additional data on Chlorites. Amer. Mineral. 29, p. 422—430.
- GÜNTHER F. (1962): Ein dem Greenalit nahestehendes Mineral der Serpentinegruppe. Beitr. z. Mineral. und Petrogr. 8, p. 189—198.
- HALLIMOND A. F., HARVEY C. O. and BANNISTER F. A. (1939): On the relation of Chamosite and Daphnite to the Chlorite group. Mineral. Mag. 25, p. 441—465.
- HEGEMANN F. und FRÖHLICH F. (1962): Eisenerzooide des Doggersandsteins des nordöstlichen Bayern. Beitr. z. Mineral. u. Petrogr., 8, p. 393—417.
- HEY M. II. (1954): A new revue of the Chlorites. Mineral. Mag. 30, p. 227—292.
- JAMES H. L. (1954): Sedimentary facies of Iron-formation. Economic Geol. 49, p. 234—293.
- LUCAS J., CAMEZ TH. et MILLOT G. (1959): Détermination pratique aux rayons X des minéraux argileux simples et stratifiés. Bull. Serv. Carte Géol. Alsace-Lorraine 12/2, p. 21—31.
- MACKENZIE R. C. (1957): The Montmorillonite differential thermal curve. Bull. Gr. franç. des Argiles 9, p. 7—16.
- MAREL H. V. (1956): Quantitative DTA of Clays and other minerals. Amer. Mineral. 41, p. 222—244.
- McMURCHY R. C. (1934): The crystal structure of chlorite minerals. Z. Krist. 88, p. 420—432.
- NELSON B. W. and ROY R. (1953): New data on the composition and identification of Chlorites. Proc. second Nat. Conf. on Clays and Clay Minerals, p. 335—348.

- NUTTING P. G. (1943): Some standard thermal dehydration curves of minerals. U.S. Geol. Surv. Prof. Pap. 197-E.
- ORCEL J. (1923): Sur la Bavalite de Bas-Vallon. C.R. Acad. Sc. Paris, 177, p. 271.
- ORCEL J. (1924): Sur la détermination des températures de départ de l'eau dans les silicates. C.R. Acad. Sc. Paris 179, p. 1056.
- ORCEL J. (1927): Recherches sur la composition chimique des chlorites. Thèse, Paris.
- ORCEL J. (1929): Analyse thermique des chlorites. Bull. Soc. franç. Minéral. 52, p. 194.
- ORCEL J., CAILLÈRE S. et HÉNIN S. (1949): Sur les silicates phylliteux des minerais de fer oolithiques. C.R. Acad. Sc. Paris 229, p. 134.
- ORCEL J., CAILLÈRE S. et HÉNIN S. (1951): Nouvel essai de classification des chlorites. Mineral. Mag. 29, p. 329—340.
- PAULING L. (1930): Structure of the Chlorites. Proc. nat. Acad. Sc. Wash. 16, p. 578—582.
- PETERSON M. N. A. (1961): Expendable chloritic Clay minerals from upper Mississippian carbonate Rocks of the Cumberland Plateau in Tennessee. Amer. Mineral. 46, p. 1245—1269.
- RADOSLOVICH E. W. and NORRISH K. (1962): The cell dimensions and symmetry of layer-lattice silicates. Amer. Mineral. 47, p. 599—636.
- RASTALL R. H. and HEMINGWAY J. E. (1959): Black Oolite of the Yorkshire Dogger. Geol. Mag. 76, p. 225.
- RILEY J. P. (1958): Analyse rapide des roches silicatées et des minéraux. Anal. chem. Acta 19, p. 413 à 428.
- RIVIÈRE A. (1946): Méthode simplifiée de diagnostic roentgenographique des argiles. Application à l'étude des bravaisites (illites). Bull. Soc. géol. France, sér. 5, t. 16, p. 463.
- RIVIÈRE A. et coll. (1955): Nouvelles recherches sur les argiles sédimentaires. Bull. Gr. franç. des Argiles 1, p. 13—18.
- ROBINSON K. and BRINDLEY G. W. (1949): A note on the crystal structure of the Chlorite minerals. Proc. Leeds Phil. Soc. 5/2, p. 102—108.
- ROSS C. S. and HENDRICKS S. B. (1945): Minerals of the Montmorillonite group. U.S. Geol. Surv. Prof. Pap. 205-B, p. 23—79.
- SCHIAFFINO L. (1962): L'effetto dell'orientazione preferenziale sulle intensità dei raggi X dei minerali micacei. Period. di Mineral. Roma 31/1, p. 7—99.
- SOULÉ J. L. (1952): Quantitative interpretation of DTA. J. Physic. Radium 13, p. 516—520.
- STAUFFACHER J. (1917): Chamosit-Eisenglanz-Pysolith in der oberen Kreide (Seewerkalk) an der Dent-du-Midi. Prakt. Geol. 25, p. 87—90.
- TAMURA T. (1957): Identification of 14 Å Clay mineral component. Amer. Mineral. 42, p. 107—110.
- VUAGNAT M. (1953): Aperçu sur la structure des corps solides. Bull. Inst. nat. genevois 61.
- WARNE S. St. (1961): L'analyse thermique différentielle de la sidérite. Bull. Soc. franç. Minéral. et Crist. 84, p. 234—237.
- WEAVER CH. E. (1956): The distribution and identification of mixed-layer Clays in sedimentary rocks. Amer. Mineral. 41, p. 202—221.
- WEIBEL M. (1961): Die Schnellmethoden der Gesteinsanalyse. Bull. suisse Minéral. et Pétrogr. 41, p. 285—294.
- YOUELL R. F. (1951): Transformations between Micas, Montmorillonites and Chlorites; a survey. Clay Minerals Bull. 1/6, p. 174—176.
- YOUELL R. F. (1955): Mineralogy and crystal structure of Chamosite. Nature 176, p. 560—561.
- YOUELL R. F. (1955): X-Ray Investigation of Iron bearing Layer Silicate Structures. Thèse, non publiée.
- YOUELL R. F. (1958): A Clay mineralogical study of the Ironstone at Easton Neston, Northamptonshire. Clay Minerals Bull. 3/19, p. 264.
- YOUELL R. F. (1958): Isomorphous replacement in the Kaolin group of minerals. Nature 181, p. 557 à 558.
- YOUELL R. F. and HEMINGWAY J. E. (1954): The upper magnesian Limestone near Sherburn-in-Elmet, Yorkshire. Trans. Leeds Geol. Assoc. 4, p. 249—261.
- YOUELL R. F. and STEADMAN R. (1957): Crystallography and thermal transformation of Cronstedtite. Nature 180, p. 1066—1067.
- YOUELL R. F. and STEADMAN R. (1958): Mineralogy and crystal structure of Greenalite. Nature 181, p. 45—46.
- ZALINSKY E. R. (1904): Untersuchungen über Thüringit und Chamosit aus Thüringen und Umgebung. Neues Jahrb. Mineral. BB 19, p. 40.

