

Zeitschrift: Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen = Bulletin suisse de minéralogie et pétrographie
Band: 70 (1990)
Heft: 3

Artikel: Analyse qualitative et quantitative empirique des corrélations entre les principales substitutions chimiques des micas dioctaédriques et l'intensité des pics 001 obtenus par diffraction RX
Autor: Leikine, Michel
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-53625>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 27.06.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Analyse qualitative et quantitative empirique des corrélations entre les principales substitutions chimiques des micas dioctaédriques et l'intensité des pics 00l obtenus par diffraction RX

par Michel Leikine¹

Abstract

It is empirically shown that three major chemical substitutions in dioctahedral micas contribute to the intensities of X-ray 00l reflections in micas: Al–(Fe + Mg) principally to the 001 intensity; Al–Fe essentially to the 002 intensity and to the relative 001/002 intensities; Al–Mg influences 005 and the relative 001/005 intensities.

Numerical models, set up from linear regressions based on the intensities of 001, 002, 005 peaks, allows quantitative estimations of Si, Al, Fe, Mg contents. These numerical models and qualitative estimations depend on external factors such as particle size; geometry of X-ray beam and conditions of sample preparation.

Keywords: Dioctahedral mica, X-ray diffraction, basal reflections, chemical composition, statistical methods.

Résumé

La contribution des constituants chimiques, des phengites et des muscovites à l'intensité des réflexions 00l obtenues par diffraction Rx, est analysée empiriquement à l'aide d'une analyse factorielle en composantes principales normées. Trois substitutions chimiques paraissent déterminer essentiellement l'intensité des pics 00l: la substitution Al–(Fe + Mg) influence l'intensité du pic 001; la substitution Al–Fe détermine particulièrement d'une part, l'intensité du pic 002 et d'autre part, l'intensité relative des pics 001 et 002; la substitution Al–Mg influence pour l'essentiel d'une part, l'intensité du pic 005 et d'autre part, l'intensité relative des pics 001 et 005.

Des modèles numériques basés sur les réflexions 00l (normées) peuvent être établis afin d'estimer les teneurs moyennes en Si, Al, Fe, Mg, des micas d'un échantillon. Ces modèles numériques, ainsi que les modèles qualitatifs sont soumis aux principales contraintes suivantes: géométrie du faisceau RX; dimensions des particules analysées; conditions de préparation des échantillons.

1. Introduction

Depuis que NAGUELSCHMIDT (1937) a noté l'existence d'une relation entre la composition chimique des micas et l'intensité relative des pics 00l de diffraction RX; quelques travaux ont permis de préciser les caractéristiques de cette relation. Ainsi GOWER (1957) estime-t-il empiriquement le rapport Fe/Mg dans les biotites à partir du rapport d'intensité des pics 004 et 005. ESQUEVIN (1969) note que le rapport d'intensité des pics 002 et 001 est en première approximation proportionnel au rapport Al/Fe + Mg dans les octaédres. Les obser-

vations de DUNOYER DE SEGONZAC et HICKEL (1972) portant sur deux lots de micas, l'un de muscovites l'autre de phengites, confirment globalement la relation mise en évidence par Esquevin. Ce rapport des pics 002 et 001 reste cependant d'un usage assez limité car il ne permet pas de différencier les illites des phengites. BROWN et BRINDLEY (1980) ont calculé les intensités des pics 00l d'une série théorique de minéraux dioctaédriques de composition: $(K,H_2O)_2(Al,Fe)_4(Si,Al)_8O_{20}OH_4$ en faisant varier les taux de substitution $(Al,Fe)_4$ et (K,H_{20}) (Tab. 1). Un examen rapide de ce tableau montre que pour une muscovite pure, les pics 002 et 005 présentent

¹ Laboratoire de Pétrologie éruptive et métamorphique; CNRS URA D0736; 4, place Jussieu; F-75252 Paris Cédex 05.

Tab. 1 Intensités relatives normalisées des réflexions 001 calculées par BROWN et BRINDLEY (1980) à partir d'une série théorique de micas dioctaédriques de composition: $(K, H_2O)_2 (Al, Fe)_4 (Si, Al)_8 O_{20} (OH)_4$.

	I1	I2	I4	I5	H1	H2	H4	H5	ALVI	ALIV	ALT	FE3	K	H2O
1	31.87	14.32	3.56	14.34	49.72	22.35	5.56	22.38	4.00	2.00	6.00	.00	2.00	.00
2	61.14	7.75	5.24	12.41	70.65	8.96	6.06	14.34	3.00	2.00	5.00	1.00	2.00	.00
3	100.59	3.38	7.27	10.64	82.54	2.77	5.96	8.73	2.00	2.00	4.00	2.00	2.00	.00
4	149.82	1.23	9.62	9.03	88.29	.72	5.67	5.32	1.00	2.00	3.00	3.00	2.00	.00
5	42.54	17.55	2.96	13.50	55.56	22.93	3.87	17.64	4.00	1.50	5.50	.00	1.50	.50
6	75.62	10.12	4.52	11.61	74.23	9.93	4.44	11.40	3.00	1.50	4.50	1.00	1.50	.50
7	118.95	4.91	6.42	9.92	84.84	3.50	4.58	7.08	2.00	1.50	3.50	2.00	1.50	.50
8	172.06	1.90	8.64	8.36	90.10	1.00	4.53	4.38	1.00	1.50	2.50	3.00	1.50	.50
9	54.47	21.12	2.43	12.69	60.05	23.28	2.67	13.99	4.00	1.00	5.00	.00	1.00	1.00
10	91.64	12.86	3.84	10.90	76.85	10.79	3.22	9.14	3.00	1.00	4.00	1.00	1.00	1.00
11	138.85	6.78	5.60	9.25	86.52	4.23	3.49	5.76	2.00	1.00	3.00	2.00	1.00	1.00
12	195.83	2.93	7.71	7.75	91.42	1.37	3.60	3.62	1.00	1.00	2.00	3.00	1.00	1.00
13	68.19	25.01	1.95	11.90	63.70	23.36	1.82	11.12	4.00	.50	4.50	.00	.50	1.50
14	109.20	15.86	3.23	10.17	78.87	11.46	2.33	7.35	3.00	.50	3.50	1.00	.50	1.50
15	160.28	8.95	4.86	8.58	87.75	4.90	2.66	4.69	2.00	.50	2.50	2.00	.50	1.50
16	221.14	4.26	6.84	7.15	92.38	1.78	2.86	2.99	1.00	.50	1.50	3.00	.50	1.50
17	82.77	29.23	1.51	11.14	66.40	23.45	1.21	8.94	4.00	.00	4.00	.00	.00	2.00
18	128.29	19.25	2.67	9.47	80.34	12.06	1.67	5.93	3.00	.00	3.00	1.00	.00	2.00
19	182.76	11.48	4.17	7.95	88.57	5.56	2.02	3.85	2.00	.00	2.00	2.00	.00	2.00
20	247.42	5.96	5.99	6.58	93.03	2.24	2.25	2.47	1.00	.00	1.00	3.00	.00	2.00

leur maximum d'intensité alors que le pic 001 a une intensité minimale. Ce tableau fait également apparaître que la substitution de Al^{vi} par Fe, (à K ou Si constants) provoque: une diminution de l'intensité des pics 002 et 005; une augmentation de l'intensité du pic 001 et une très faible augmentation de l'intensité du pic 004. A titre d'exemple, le passage d'une muscovite pure ($Al^{vi} = 4$) à une muscovite (Al_3Fe) se traduit par une diminution relative de l'ordre de 2,49 pour le pic 002 et de 1,56 pour le pic 005; alors que le pic 001 subit une augmentation relative d'intensité de l'ordre de 1,42. La somme des pics 002 et 005 est alors trois fois moindre que l'intensité du pic 001. Par contre, lorsque ($Al^{vi}-Fe$) reste constant, les substitutions (K, H_2O) ou $(Si, Al)_8$ influencent plutôt les variations d'intensité des pics 001 et 005; mais dans des proportions bien plus faibles puisque «l'illitisation» d'une muscovite ($K_{1,5}; (H_2O)_{0,5}$) provoque une légère augmentation relative du pic 001 de l'ordre de 1,1 et une diminution du pic 005 de l'ordre de 1,27. REY et KUBLER (1983), s'inspirant en partie des

résultats de Brown et Brindley, ont proposé de déterminer la nature des micas à l'aide d'un diagramme ternaire basé sur l'intensité des pics 001, 002 et 005. Dans ce diagramme, les phengites occupent une aire intermédiaire entre celle des illites et celle des muscovites; la discrimination entre ces groupes s'effectuant suivant une direction parallèle aux pôles 001 et 005. HUON et al. (1988) interprètent la disposition des points relatifs aux minéraux di- et trioctaédriques dans ce diagramme ternaire, en fonction des trois substitutions suivantes: $Al-Fe$; $K-H_2O$; $K-Na$; mais ne prennent pas en compte la substitution $Al-Mg$. Dans l'optique des auteurs, la disposition des points relatifs aux minéraux dioctaédriques suivant une direction parallèle aux pôles 001 et 005 semble principalement dépendre de la substitution $K-H_2O$.

Dans le prolongement de ces travaux à partir de mesures effectuées sur des phengites et des muscovites, nous avons cherché empiriquement: a) à déterminer comment et quels constituants chimiques influencent l'intensité de chacun des pics 001

des micas dioctaédriques; b) à établir des modèles numériques à l'aide des pics 00l, permettant d'estimer d'une manière satisfaisante, la composition moyenne (d'une population de micas d'un échantillon) en Si, Al, Fe, Mg.

2. Conditions d'analyse

On sait que l'intensité relative des pics 00l des micas ne dépend pas uniquement de leur composition chimique. Elle est également influencée par des facteurs extérieurs tels que: l'absence ou au contraire l'orientation privilégiée des particules suivant les plans de clivages 00l (OTSU, 1966; REYNOLDS, 1986); l'irrégularité de la surface de la préparation soumise au rayon X; les désordres mécaniques introduits dans les minéraux par un broyage trop intensif ou trop prolongé de l'échantillon; la granulométrie; les effets de collimation des fentes du diffractomètre (BRINDLEY, 1980). L'intensité relative des pics 00l est également influencée: par les traitements chimiques destinés soit à décarbonater soit à solubiliser les oxydes de fer «libres»; par les défloculants et les tampons de PH; enfin, par le type du polytype.

2.1. CHOIX ET ORIGINE DES ÉCHANTILLONS

Afin que les analyses chimiques soient statistiquement représentatives des populations minérales analysées par diffraction RX, on a sélectionné des échantillons dépourvus de fraction fine ou argileuse; car ces fractions minérales fines, qui ne peuvent être analysées par la microsonde électronique, contribuent cependant à l'intensité des pics de diffraction. De plus, afin de faire abstraction des effets de structure, on a sélectionné uniquement des échantillons de Polytype 2M1 dominant.

La nature des gisements et l'origine géographique des échantillons (Tab. 2) sont dans l'ordre les suivantes: BEGM1, PDC11, PCOS1, KERZ2, PT3, VH2 schistes à mica blanc, grenat, chloritoïde, chorite, quartz et albite de la zone 2 définie par DJRO et al. (1989) dans l'Ile de Groix (France); K7F, PSS, K1F, K1OF schistes à mica blanc, chlorite, paragonite, albite, rutile et quartz du Silurien de l'unité d'Akaili (Rif septentrional, Maroc). Cette série a été analysée du point de vue microstructural par CHALOUAN (1986) et du point de vue métamorphique par CHAFIK (1989); MSM pegmatite de Jbilet (Haut Atlas, Maroc) GEG pegmatite de Géorgie (Etats-Unis). Ces deux derniers échantillons proviennent de la collection du Laboratoire de Géologie appliquée de l'Université P. et M. Curie (Paris).

2.2. ANALYSES CHIMIQUES

Conditions de mesure: Les analyses chimiques ont été réalisées sur une microsonde électronique Camebax. Les minéraux standards utilisés sont: l'orthoclase (K, Al, Si); le diopside (Mg); l'hématite (Fe); l'albite (Na) et un minéral de synthèse Mn,TiO₃ (Ti). Les conditions de réglage sont les suivantes: voltage d'accélération, 15 KV; temps de comptage, 6s; courant d'excitation 10 nA; programme de correction ZAFCOR; erreur maximale d'analyse $\pm 3\%$ du total.

Choix des points d'analyse et calcul de la valeur centrale des mesures: Les analyses chimiques ont été converties en formules structurales sur la base de 22 oxygènes (Tab. 2). Selon les échantillons, 8 à 35 points de mesures ont été effectués au hasard, à chaque fois sur un mica différent. La valeur centrale de la distribution a été calculée à l'aide de la moyenne empirique.

2.3. ANALYSES DIFFRACTOMÉTRIQUES

Préparation des échantillons: Afin d'obtenir des agrégats orientés granulométriquement homogènes les lames orientées ont été préparées de la manière suivante. Les poudres, obtenues après un broyage modéré dans un broyeur à anneaux, ont été lavées à l'eau distillée puis centrifugées durant 10 minutes à 7000 par minutes. L'opération a été renouvelée au minimum quatre fois afin d'obtenir une complète défloculation des particules. Chaque suspension a ensuite été placée dans un tube de 10 cm de hauteur et 5 cm de diamètre. Le niveau de chacune d'elle a été fixé à 3 cm du bord supérieur du tube. Après 230 minutes de sédimentation un dispositif simple placé successivement sur chaque tube, a permis de prélever 1 cm³ de chaque suspension à une profondeur fixe de 4 mm. Chaque prélèvement a ensuite été déposé sur une lame de verre de 5,76 cm² afin de sécher à l'air.

Réglage du diffractomètre: Les mesures ont été effectuées sur un diffractomètre Siemens D500, équipé d'un tube à anticatode de cuivre. Le jeu de fentes (1,1,1,0.05) est celui préconisé par le constructeur. Les comptages sont effectués par palier de 0.01 degré 2 θ avec un temps de comptage de 1.2 secondes par palier. Le générateur a été réglé à 50 KV, 20 Ma.

Le diffractomètre est équipé d'un porte échantillon tournant.

Choix des raies et normalisation: Nous avons utilisé les pics 00l d'ordre 1, 2, 4, 5. Le pic d'ordre 3 bien que très intense ne peut pas être pris en

Tab. 2 Intensités relatives des réflexions 00l normalisées, et composition chimique de phengites (dans l'ordre croissant, échantillons: BEGM1; PDC11; POCS1; KERZ2; PT3; VH2) et de muscovites (échantillons: K7F; PSS; K1F; K10F; MSM; GEG). $Al^I = Al^{IV} + Al^{VI}$; $Fe = Fe^{2+}$; $FM = Fe + Mg$; $In = K + Na + Ca$. Des éléments tels que Ti, Mn et sporadiquement Ba qui sont présents en petite quantité ont été pris en compte dans le calcul des formules structurales des micas.

	1 11	2 12	3 14	4 15	5 SiO2	6 Al2O3	7 FeO	8 MgO	9 K2O	10 Na2O	11 CaO
1	64.40	18.94	4.56	12.10	49.68	26.96	4.98	2.44	10.33	0.57	0.00
2	63.35	20.12	4.66	11.87	50.67	27.43	3.45	2.92	10.54	0.47	0.00
3	62.35	19.46	5.34	12.85	49.21	27.11	3.93	2.48	10.21	0.43	0.00
4	62.73	19.56	4.78	12.93	49.34	27.28	4.37	2.53	10.12	0.35	0.00
5	62.53	19.55	4.13	13.79	48.35	27.42	4.68	2.22	9.94	0.53	0.00
6	60.17	20.80	5.28	13.75	49.55	28.49	2.86	2.53	9.68	0.35	0.00
7	55.01	22.96	4.41	17.62	45.90	32.10	2.81	1.03	10.30	0.58	0.00
8	54.02	23.75	4.70	17.53	45.77	32.58	2.12	1.21	9.62	0.57	0.00
9	50.76	24.17	5.26	19.81	45.81	34.26	2.16	0.66	9.77	0.84	0.00
10	49.15	24.03	5.61	21.21	46.63	35.38	1.88	0.47	8.41	1.43	0.49
11	47.90	24.26	5.67	22.17	45.74	35.87	2.04	0.01	10.22	0.72	0.00
12	47.56	26.51	3.83	22.10	45.55	36.89	1.04	0.58	10.17	0.80	0.04

	12 Si4+	13 AlI	14 AlVI	15 Fe2+	16 Mg2+	17 FM	18 k+	19 Na+	20 Ca2+	21 In
1	6.72	4.28	3.00	0.57	0.52	1.09	1.78	0.15	0.00	1.93
2	6.75	4.33	3.08	0.42	0.59	1.02	1.79	0.12	0.00	1.91
3	6.74	4.38	3.11	0.48	0.51	0.99	1.78	0.12	0.00	1.90
4	6.71	4.39	3.10	0.50	0.51	1.01	1.76	0.12	0.00	1.88
5	6.67	4.45	3.12	0.53	0.47	1.00	1.75	0.14	0.00	1.89
6	6.70	4.54	3.24	0.32	0.51	0.83	1.68	0.10	0.00	1.78
7	6.25	5.21	3.46	0.30	0.20	0.50	1.78	0.20	0.00	1.98
8	6.28	5.26	3.54	0.24	0.25	0.49	1.68	0.16	0.00	1.84
9	6.22	5.47	3.68	0.24	0.13	0.37	1.68	0.22	0.00	1.90
10	6.20	5.55	3.75	0.21	0.09	0.30	1.50	0.27	0.11	1.88
11	6.14	5.67	3.81	0.23	0.00	0.23	1.75	0.19	0.00	1.94
12	6.04	5.76	3.80	0.14	0.12	0.26	1.72	0.20	0.00	1.92

compte, car dans les échantillons naturels il interfere presque toujours avec celui à 3,34 Å du quartz.

Afin que les mesures soient comparables d'un échantillon à l'autre il est nécessaire de normaliser les intensités des raies 00l. La normalisation a été effectuée par rapport à la somme des intensités des 4 pics; chaque ratio étant ensuite affecté d'un facteur 100. Dans la suite de ce travail les intensités normalisées seront représentées par les variables I_1 , I_2 , I_4 et I_5 .

3. Contribution des constituants chimiques à l'intensité des pics 00l

3.1. MÉTHODE

Cette contribution est analysée empiriquement à l'aide de l'analyse factorielle en composantes prin-

cipales normées (ACPN). Cette méthode permet de représenter graphiquement un tableau R de type n individus p caractères quantitatifs. Un exposé détaillé de la méthode est proposé par LEBART et al. (1982). Le programme de calcul pour micro-ordinateurs utilisé a été développé par FOUCART (1982). Rappelons que le tableau initial R est dissymétrique. De plus, les variables peuvent être hétérogènes quant à leur moyenne et leur dispersion (échelles de mesures différentes). De ce fait, la comparaison des mesures entre variables n'a pas grand sens. Le tableau de départ est donc transformé de telle sorte que chacun des points variables se trouve à la distance 1 du point moyen du nuage (qui est choisi comme nouvelle origine) et se trouve de ce fait sur une hypersphère de rayon 1. La proximité entre deux points variables est interprétée en terme de corrélation sur un cercle de corrélation

dont les axes correspondent aux composantes principales (ou axes factoriels). Les variables situées sur le cercle appartiennent au plan factoriel défini par deux axes factoriels donnés; alors que les variables placées à l'intérieur du cercle ne participent pas à ce plan. Les points variables sont très proches si leur corrélation est fortement positive (coefficient de corrélation $R \approx 1$) et diamétralement opposés si leur corrélation est fortement négative ($R \approx -1$). De plus, les coordonnées des points-variables sur le premier axe factoriel sont les coefficients de corrélation entre les diverses variables et le premier facteur considéré lui-même comme combinaison linéaire particulière des variables initiales. Ainsi, dans le plan factoriel (1,2) la contribution d'une variable au premier facteur est d'autant plus importante que le point-variable correspondant est proche du premier axe factoriel. De ce fait, deux variables parfaitement bien corrélées, mais liées uniquement à l'axe factoriel 2 sont «moins significatives», dans le système considéré, que deux variables parfaitement bien corrélées, mais uniquement liées à l'axe factoriel 1. Rappelons enfin, que les coordonnées des points variables sont définies au signe près sur chaque axe.

3.2. CORRÉLATION ENTRE INTENSITÉ DES PICS 001 ET CONSTITUANTS CHIMIQUES MAJEURS

Afin de faire ressortir les corrélations qui leurs sont communes, on a analysé de manière distincte le groupe des phengites et le groupe des muscovites (Fig. 1a, 1b). Seul les plans factoriels (1,2) ont été analysés, puisque qu'ils représentent respectivement 92 et 98% de la variance totale des variables analysées. La variance résiduelle est liée à I_4 (Fig. 1a et 1b) qui est mal représenté sur le plan factoriel. Pour les besoins du raisonnement, on a introduit sur chaque cercle de corrélation des points variables supplémentaires tels que: $I_1' = (-I_1)$; $Al' = (-Al)$; etc. Ces points variables n'ont pas été pris en compte dans le calcul des axes factoriels. Ils sont symétriques des points I_1 , Al , etc., par rapport au centre de chaque cercle.

Aucune des variables I_1 , I_2 et I_5 n'est corrélée de façon univoque à l'un des constituants chimiques des micas (la variable I_4 n'est pas prise en compte du fait de sa mauvaise représentation sur le plan factoriel 1,2). On observe par exemple (Fig. 1a et 1b) que le point variable I_1 , qui est pratiquement confondue avec le premier axe factoriel, se trouve placée entre les points variables FM et Al' , $(-Al)$ avec lesquels I_1 est positivement corrélée. I_1 est une fonction positive de $(Fm + [-Al])$. Mais comme $Al' > FM$, I_1 est donc une fonction négative de la substitution (Al' ; FM), cette substitution peut être

représentée sous la forme d'une nouvelle variable dont l'expression numérique peut être un rapport: FM/ Al' ou une différence $Al' - FM$. La généralisation de ce type de raisonnement permet de sélectionner facilement à l'aide des figures 1a et 1b, les couples de variables chimiques qui, dans chaque groupe de micas, influencent de la même manière les variables I_1 , I_2 et I_5 . Ainsi, la variable I_1 , outre la substitution (Al' ; FM), paraît également dépendre de la substitution (Al'' ; FM), de la substitution (Al' ; $[K + Na + Ca]$) (Fig. 1a). La variable I_5 est essentiellement déterminée par la substitution (Al' ; Mg); et par la substitution (Al'' ; Mg). Enfin, la variable I_2 dépend pour l'essentiel des substitutions (Al' ; Fe) et Al'' ; Fe).

3.3. RELATION DES CONSTITUANTS CHIMIQUES AVEC LES COMBINAISONS DEUX A DEUX DES VARIABLES I_1 , I_2 , I_5

On peut également, de manière réciproque, analyser la liaison de chaque constituant chimique avec les combinaisons par deux des variables I_1 , I_2 , I_5 . On observe par exemple (Fig. 1a et 1b) que la variable Al' est placée entre les variables I_2 et I_5 avec lesquelles elle est corrélée positivement. En conséquence, la variable Al' est également liée positivement avec la variable $(I_2 + I_5)$. La variable Al' est également placée entre I_5 et $I_1' = (-I_1)$. La variable Al' est donc liée positivement à la variable $(I_5; [-I_1])$. L'expression numérique de cette variable peut être un rapport ou une différence. Par transitivité on peut également montrer que: la variable Fe est corrélée à la variable $(I_1; [-I_2])$; la variable Mg est corrélée à la variable $(I_2; [-I_5])$.

Les cercles de corrélation (Fig. 1c et 1d) mettent en évidence les principales corrélations entre ce corpus de nouvelles variables et les substitutions chimiques par rapport à Al' (cf. *supra*). La variable Al' a également été prise en compte puisqu'elle représente un cas particulier dans l'expression générale des substitutions (Al' ; $[-X_n]$) lorsque $X_n = 0$. Quatre corrélations paraissent particulièrement significatives; 1) entre Al' et la variable $(I_1 + I_5)$; 2) entre la substitution ($Al' - [K + Na + Ca]$) et les variables $(I_1 - I_2)$, $(I_2 + I_5)$; 3) entre la substitution ($Al' - Fe$) et la variable $(I_1 - I_2)$; 4) entre la substitution ($Al' - Mg$) et la variable (I_5/I_1) .

3.4. ESTIMATION DES CONSTITUANTS CHIMIQUES DES MICAS

3.4.1. Représentations graphiques et calculs des régressions linéaires correspondantes

La linéarité des corrélations susceptibles d'être utilisées pour effectuer une estimation empirique de

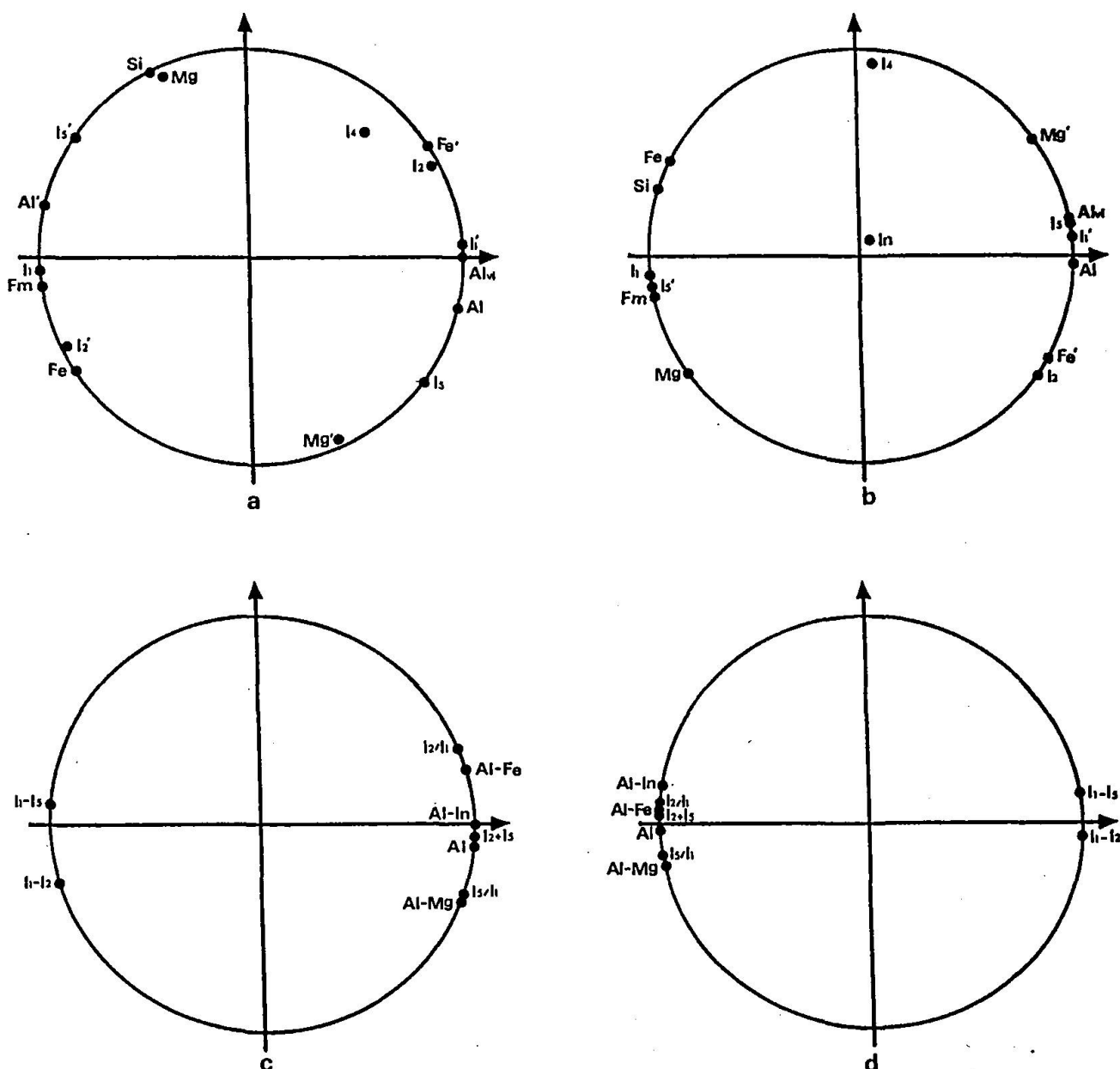


Fig. 1 Représentation des variables en analyse en composantes principales normées: cercle de corrélation, plan (1,2); axe 1: horizontal; axe 2: vertical. Chacun des plans explique respectivement: 92 et 98% (Fig. 1a et 1b) et 97 et 99% (Fig. 1c et 1d), de la variance totale des variables prises en compte. FM = Fe + Mg; In = K + Na + Ca; Alt = $Al^{vi} + Al^{iv}$; $Al^i = (-Al^i)$, etc.

la composition chimique des micas dioctaédriques est vérifiée à l'aide de leur représentation graphique (Fig. 2a à 2f) pour les cations et (Fig. 3a à 3d) pour les oxydes. Les équations de régressions correspondantes, relatives aux cations, sont données dans le tableau 3 pour les phengites et le tableau 4 pour les muscovites.

Dans le graphe: $I_1/(FM/Al^i)$; les points représentatifs d'une part des phengites et d'autre part des muscovites s'organisent suivant deux droites de pente différente (Fig. 2a). L'intersection des deux droites de régression, peut être calculée à partir des équations 1 (Tab. 3) et 1 (Tab. 4). Cette intersec-

tion correspond à $FM/Al^i = 0,102$. Cette valeur peut servir de limite approximative entre phengites et muscovites puisqu'elle est proche de celle que l'on peut par ailleurs calculer à partir de la composition chimique des muscovites et phengites mentionnées par BAYLEY (1980). A cette valeur limite de FM/Al^i correspond la valeur $I_1 = 55,26$ qui peut donc à son tour être considérée, dans nos conditions de mesure des pics de diffraction RX, comme une valeur limite séparant approximativement les phengites des muscovites.

Dans tous les autres graphes, les points relatifs aux phengites et aux muscovites se disposent

Tab. 3 Régressions linéaires relatives aux phengites.

VAR. EXPLIQUEE	VAR. X	COEF. REGR.	TERM. CONST.	PROB. %	COEF. CORR.	N°
phengites						
FM / Al ^{iv}	I1	0.0166	-0.8148	0.03	0.996	1
Al ^{vi} - FM	I1	-0.1141	9.2641	0.03	0.995	2
Al ^{iv}	I2+I5	0.0773	1.8737	0.02	0.996	3
Al ^{iv} - (K+Na+Ca)	I2+I5	0.0705	0.4518	0.19	0.974	4
Al ^{iv} - Fe	I1-I2	-0.0851	7.5754	0.02	0.997	5
Al ^{iv} - Mg	I5 / I1	6.5576	2.5261	0.05	0.991	6

Tab. 4 Régressions linéaires relatives aux muscovites.

VAR. EXPLIQUEE	VAR. X	COEF. REGR.	TERM. CONST.	PROB. %	COEF. CORR.	N°
MUSCOVITES						
FM / Al ^{iv}	I1	0.0077	-0.3230	0.03	0.996	1
Al ^{vi} - FM	I1	-0.0847	7.6212	0.01	0.999	2
Al ^{iv}	I2+I5	0.1155	-1.2541	0.08	0.997	3
Al ^{iv} - (K+Na+Ca)	I2+I5	-0.0580	5.0870	0.01	0.985	4
Al ^{iv} - Fe	I1-I2	-0.0628	6.9288	0.03	0.994	5
Al ^{iv} - Mg	I5 / I1	4.4306	3.5954	0.03	0.994	6

toujours respectivement suivant des droites distinctes.

3.4.2. Procédures d'estimation

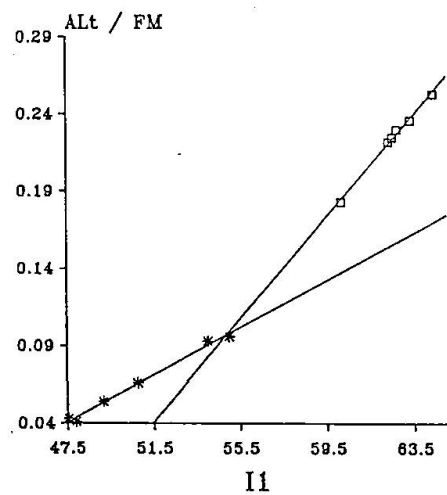
Seule la variable Al^{iv} peut être directement déduite des intensités des pics 001 à l'aide des équations 3 des tableaux 3 et 4. Les estimations ainsi calculées sont très proches des valeurs expérimentales puisque dans le graphe (valeurs nominales / valeurs estimées) les points se disposent pratiquement sui-

vant une droite passant par l'origine des axes (Fig. 4a).

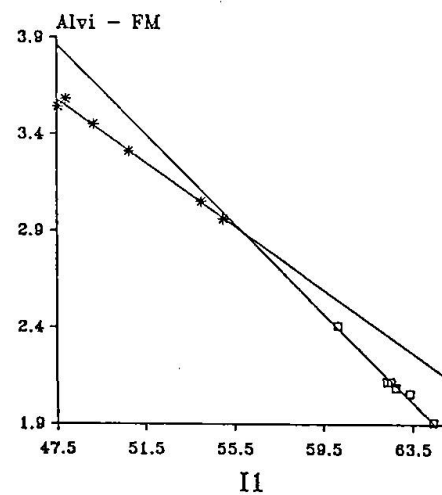
L'estimation de Al^{iv} étant effectuée, FM peut se déduire du rapport (Al^{iv}/FM) dont l'estimation est obtenue à l'aide des équations 1 des tableaux 3 et 4.

De la même manière, Al^{vi} se déduit de la différence Al^{vi}-Fm; elle-même estimée à l'aide des équations 2 des tableaux 3 et 4. Ces estimations de Al^{vi} sont très proches des valeurs nominales (Fig. 4b).

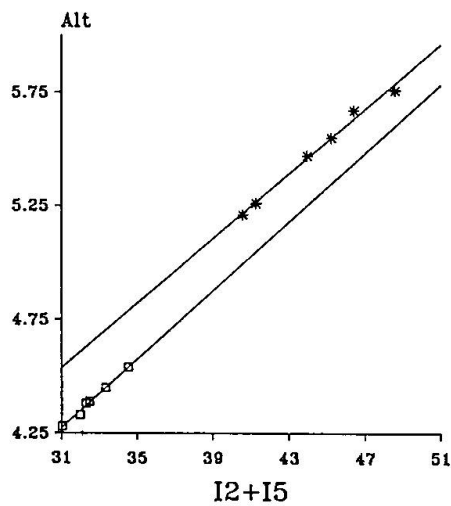
La valeur de la variable Si peut alors être facilement déduite à l'aide des deux relations suivantes:



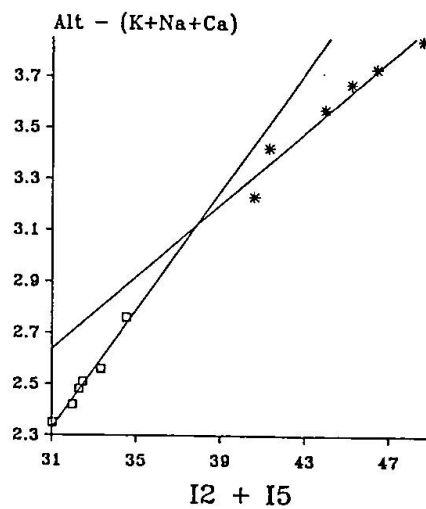
(a)



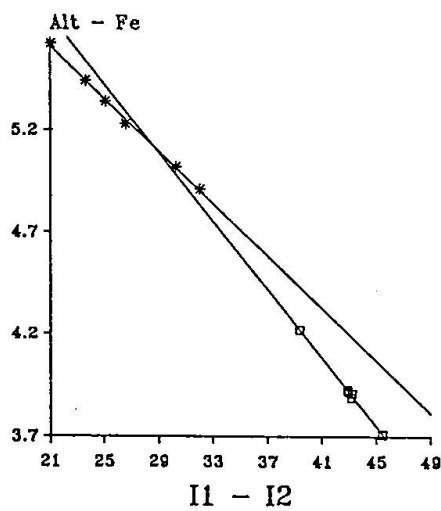
(b)



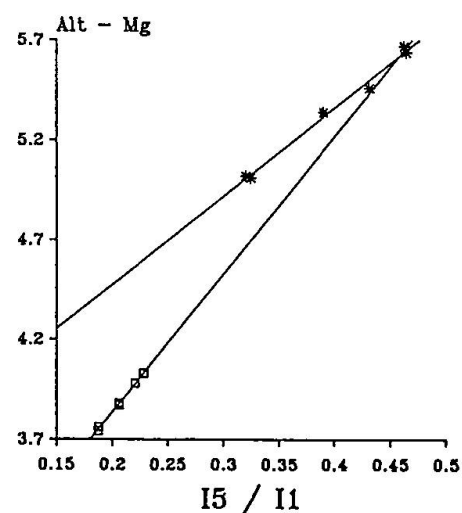
(c)



(d)



(e)



(f)

Fig. 2 Représentation graphique des relations entre d'une part, les combinaisons de variables I_1 , I_2 et I_5 et d'autre part, les substitutions de cations à Al^{IV} et Al^{VI} . Les régressions linéaires des tableaux 3 et 4 sont représentées par les droites en trait plein. L'ordre des échantillons est celui du tableau 2.

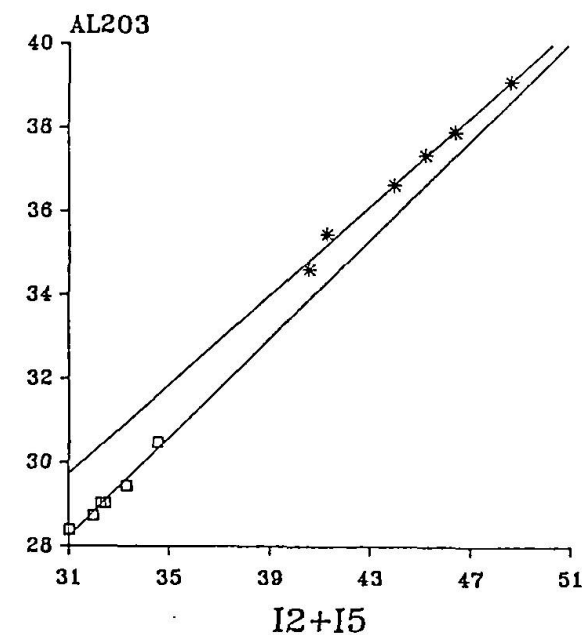
$Al^{iv} = Al^I - Al^{vi}$ et $Si = 8 - Al^{iv}$. Les estimations de Si, ainsi estimées, sont peu dispersées par rapport aux valeurs nominales (Fig. 4c).

Les estimations de Mg et (K + Na + Ca) sont respectivement déduites à partir des différences ($Al^I - Mg$) et ($Al^I - [K + Na + Ca]$), elles-mêmes estimées par l'intermédiaire des équations 4 et 6 des tableaux 3 et 4.

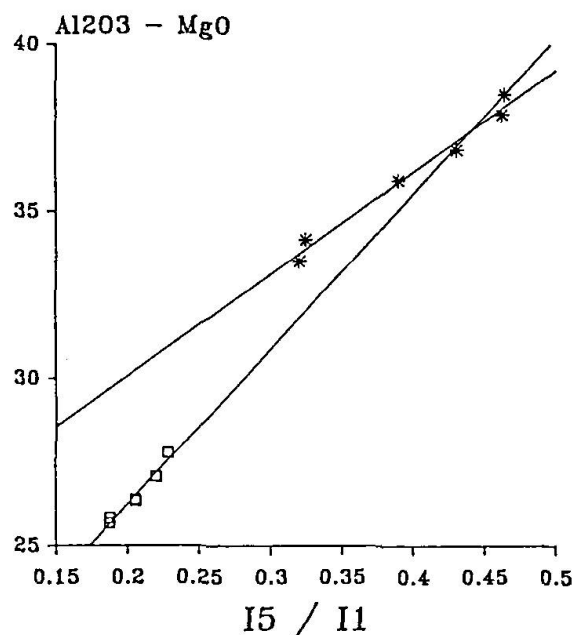
Les estimations de Fe peuvent se déduire de la différence ($Al^I - Fe$) estimée à partir des équations

5 (Tab. 3 et 4); ou encore, après avoir estimé FM et Mg, en effectuant la différence FM-Mg. Dans ce cas, la dispersion des estimations par rapport aux valeurs nominales est moindre que dans le cas précédent.

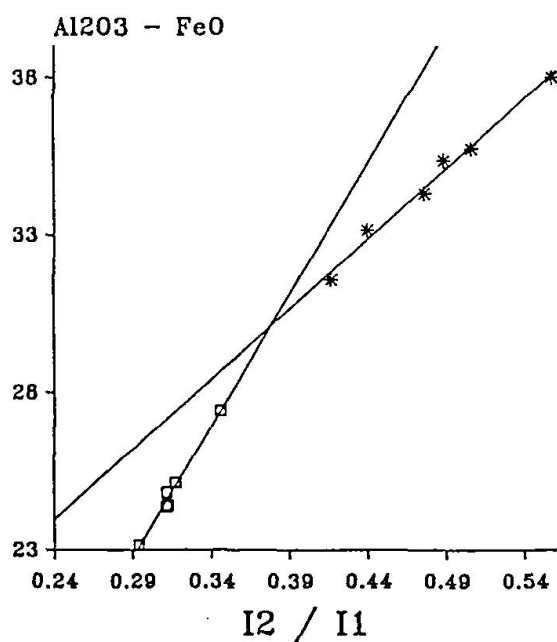
Les estimations de Mg et Fe sont assez voisines des valeurs expérimentales (Fig. 4d et 4e). Par contre, les estimations de (K + Na + Ca) (Fig. 4f) montrent une relative dispersion des valeurs et de plus, la droite de régression de passe pas par



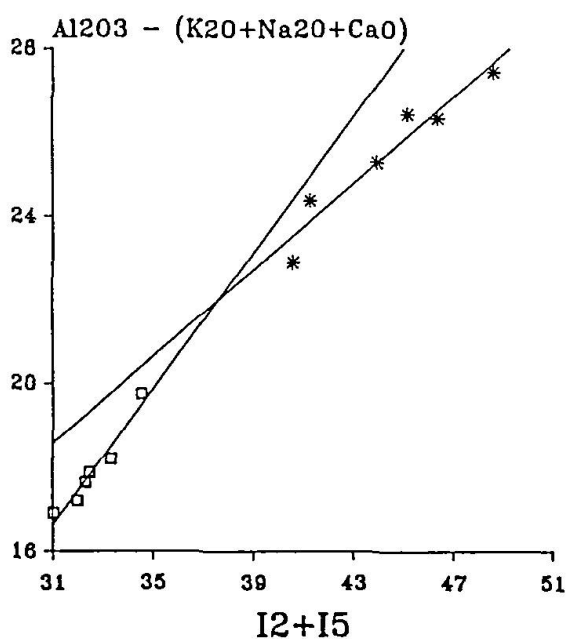
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 3 Représentation graphique des relations entre d'une part, les combinaisons de variables I_1 , I_2 et I_5 et d'autre part, les substitutions d'oxydes par rapport à Al_2O_3 . Les proportions d'oxyde ont été normalisées par rapport à la somme des oxydes du tableau 2.

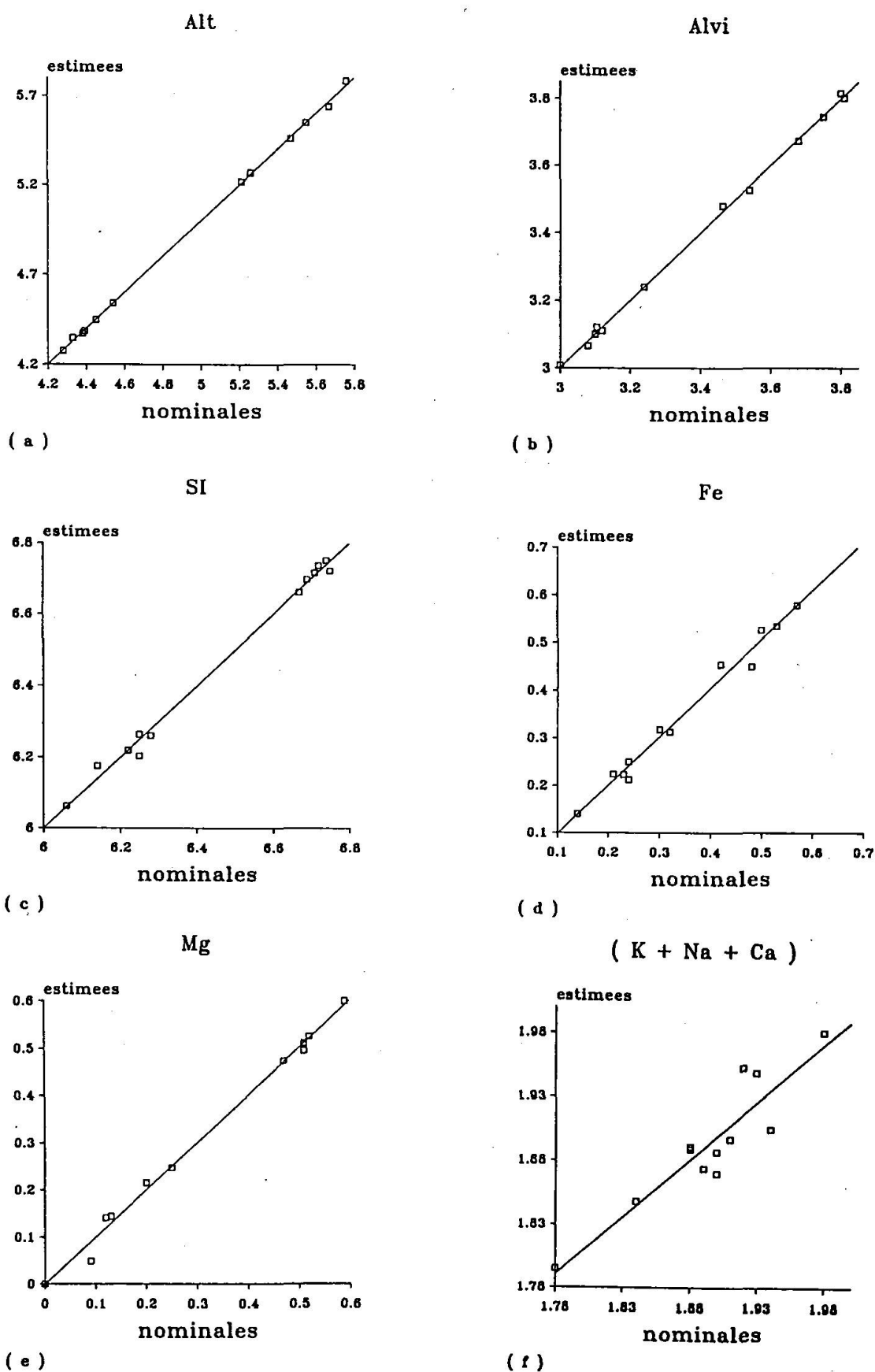


Fig. 4 Représentation graphique des corrélations entre valeurs estimées et valeurs expérimentales.

l'origine des axes. Les modèles numériques ne permettent donc pas une estimation satisfaisante de la somme des cations interfoliaires.

4. Conclusion

Dans les micas dioctaédriques qui ont été analysées, conformément au modèle numérique simplifié proposé par BROWN et BRINDLEY (*cf. supra*), la substitution (Al-Fe) déterminent d'une part, les variations de l'intensité du pic 002, et d'autre part, les variations relatives des intensités des pics 002 et 001. Le maximum d'effet lié aux variations de Al est enregistré par les intensités des pics 002 et 005. Par contre, les variations du rapport I_5/I_1 sont ici essentiellement déterminées par la substitution (Al-Mg) et non pas par les substitutions qui interviennent dans l'espace interfoliaire.

Remerciement

Je remercie particulièrement B. Kübler et S. Huon pour la critique attentive et constructive qu'ils ont apporté à une première version de ce travail.

Références

- BAILEY, S.W. (1980): Structures of layer silicates. In: Crystal structure of clay minerals and their X-ray identification, p. 2-124. Mineral Society of London, Ed.
- BRINDLEY, G.W. (1980): Order-disorder in clay mineral structures. In: Crystal structure of clay minerals and their X-ray identification, p. 126-165. Mineral Society of London, Ed.
- BROWN, G. and BRINDLEY, G.W. (1980): X-ray diffraction procedure for clay mineral identification. In: Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification, p. 305-356. Mineralogical Society of London, Ed.
- CHAFIK, K. (1989): Contribution à l'étude du métamorphisme anchi-épizonal. Estimation de la composition chimique des phyllites-K. Exemple régional: analyse d'un ensemble structural poly-métamorphique dans les Ghomarides (Rif septentrional, Maroc). Thèse de l'Université P. et M. Curie, Paris. no. 88-46. 191 p. (non publiée).
- CHALOUAN, A. (1986): Les nappes ghomarides (Rif septentrional, Maroc), un terrain varisque dans la chaîne alpine. Thèse de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg. 318 p. (non publiée).
- DJRO, C., TRIBOULET, C. et AUDREN, C. (1989): Les chemins pression-température-temps-déformation-espace (P-T-t-d-e) dans les micaschistes associés aux schistes bleus de l'Ile de Groix, Bretagne méridionale, France. Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt. 69, 73-90.
- DUNOYER DE SEGONZAC, G. et HICKEL, D. (1972): Cristallochimie des phengites dans les quartzites micacées métamorphiques du Permo-Trias des Alpes piémontaises. Sci Géol. Bull., 25, 201-209.
- ESQUEVIN, J. (1969): Influence de la composition chimique des illites sur leur cristallinité. Bull. Centre Rech. Pau-SNPA, 3, 147-154.
- FOUCART, T. (1982): Analyse factorielle. Programmation sur micro-ordinateurs. Masson Ed. Paris. 244 p.
- HUON, S., KÜBLER, B. et HUNZIKER, J. (1988): Identification de mélanges de micas blancs par diffraction des rayons X: application à des séries carbonatées faiblement métamorphisées. Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt. 68, 185-202.
- GOWER, J.-A. (1957): X-ray measurement of the iron-magnesium ratio in biotites. Amer. J. Sci., 225, 142-156.
- LEBART, L., MORINEAU, A. et FENELON, J.-P. (1982): Traitement des données statistiques. Méthodes et programmes. Dunod Ed. Paris. 510 p.
- NAGELSCHMIDT, G. (1937): X-ray investigations on clays. The differentiation of micas by X-ray powder photographs. Z. Kristallogr., 97, 514-521.
- OTSU, H. (1966): X-ray diffraction by oriented powder specimen. Mineral. J., Sapporo, 4, 438-464.
- REY, Ph. et KÜBLER, B. (1983): Identification des micas des séries sédimentaires par diffraction X à partir de la série harmonique (00l) des préparations orientées. Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt. 63, 13-36.
- REYNOLDS, R.C. (1986): The Lorentz-polarization factor and preferred orientation in oriented clay aggregates. Clays and Clay Minerals, 34, 359-367.

Manuscrit reçu le 5 mai 1989; manuscrit révisé accepté le 17 septembre 1990.