

50376
1975
91-2

N° d'ordre : 547

Exempl unique

50376
1975
91-2

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

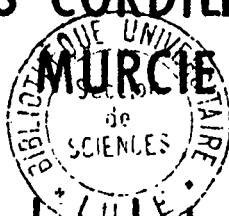
DOCTEUR DE TROISIÈME CYCLE

MENTION : GEOLOGIE APPLIQUEE

par

Marie - Claude DUTERAGE

EVOLUTION GEOCHIMIQUE
DE L'ALBIEN DES CORDILLERES BETIQUES
DE LA PROVINCE DE MURCIE (ESPAGNE DU SUD)



L'association glauconite-phosphate du Bétique de Malaga
Essai de corrélation géochimique
avec l'Albien du Subbétique méridional

Soutenu le 7 octobre 1975, devant la COMMISSION D'EXAMEN

Membres du Jury	MM.	A. BONTE	Président
		J. PAQUET	Examineur
		P. DEBRABANT	Rapporteur
		M. SLANSKY	Invité



Volume II

50376
1975
91-2

N° d'ordre : 547

50376
1975
91-2

THESE

A RETOURNER LE

présentée

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET

pour obtenir le

DOCTEUR DE TROISIEME

MENTION : GEOLOGIE

par

Marie - Claude BONTÉ

A RETOURNER LE		

EVOLUTION GEOCHIMIQUE DE L'ALBIEN DES CORDILLERES BETIQUES DE LA PROVINCE DE MURCIE (ESPAGNE DU SUD)



L'association glauconite-phosphate du Bétique de Malaga
Essai de corrélation géochimique
avec l'Albien du Subbétique méridional

Soutenue le 7 octobre 1975, devant la COMMISSION D'EXAMEN

Membres du Jury

MM. A. BONTE

Président

J. PAQUET

Examineur

P. DEBRABANT

Rapporteur

M. SLANSKY

Invité

Volume II

TABLE DES MATIERES : ANNEXE.

METHODES DE SEPARATION ET D'ANALYSE CHIMIQUE.

	Pages
I. TECHNIQUE DE SEPARATION.	3
A. Séparation des "insolubles".	3
B. Séparation de la glauconie.	6
C. Granulométrie.	8
II. TECHNIQUES D'ANALYSE CHIMIQUE.	9
III. PROGRAMME DE CORRELATION ENTRE LES ELEMENTS ET DE COMPARAISON ENTRE LES SERIES.	29
BIBLIOGRAPHIE.	45
TABLEAUX DE RESULTATS ANALYTIQUES.	49
PLANCHES DE MICROSCOPIE ELECTRONIQUE ET D'ANALYSES MICROCHIMIQUES.	76

LISTE DES FIGURES

Numéros		Pages
A 1	Courbes d'étalonnage comparées Fe(II) = 10 %.	24

LISTE DES TABLEAUX

Numéros		Pages
A 1	Influence de l'attaque acétique sur le dosage des "insolubles" .	5
A 2	Fractionnement densitométrique des échantillons de glauconie analysés.	7
A 3	Longueurs d'onde utilisées en absorption atomique pour le dosage des éléments traces.	13
A 4	Composition chimique des solutions de base B(II) et B(V)	14
A 5	Composition chimique de la solution complexe "insoluble".	15
A 6	Composition chimique de la solution complexe "glauconie-calcaire".	15

III

Numéros		Pages
A 7	Dosage de CO ₂ : valeurs du coefficient $x \times 10^{-3}$ en fonction de la pression et de la température.	17
A 8	Analyse du fer ferreux doublée sur quelques échantillons.	28
A 9	Analyse chimique de quelques échantillons de roche totale de la série 3. D'après P. Debrabant et J. Paquet (1975).	50-51
A 10	Analyse chimique des "insolubles" de la série 3.	52-53
A 11	Valeur de R coefficient de corrélation totale entre les concentrations des éléments chimiques des "insolubles" de la série 3, pour une probabilité supérieure à 0,95.	54-55
A 12	Valeur de R ² , donnée en % . R ² _{ab} % des variations d'un élément a sont imputables à celles de l'élément b.	54-55
A 13	Distribution des éléments pour les "insolubles" de la série 3.	56
A 14 à A 22	Analyse chimique des fractions granulométriques de 9 échantillons de la série 3.	57 à 65
A 23	Analyse chimique des "glauconomies".	67
A 24	Analyse chimique de quelques échantillons de la roche totale des séries 6 et 8, d'après M. C. Dutérage (1973).	68-69
A 25	Analyse chimique des "insolubles" des séries 6 et 8.	70-71
A 26	Valeur de R : coefficient de corrélation totale entre les concentrations des éléments chimiques des "insolubles" des séries 6 et 8, pour une probabilité supérieure à 0,95.	72-73

Numéros

Pages

- A 27 Valeur de R^2 , donnée en % . R_{ab}^2 % des variations d'un élément a sont imputables à celles de l'élément b. 72-73
- A 28 Distribution des éléments chimiques des "insolubles" des séries 6 et 8. 74

METHODES DE SEPARATION ET
D'ANALYSE CHIMIQUE



METHODES DE SEPARATION ET
D'ANALYSE CHIMIQUE

I. 'TECHNIQUE DE SEPARATION.

A. SEPARATION DES "INSOLUBLES".

La séparation des "insolubles" permettra une étude des fractions argileuses et phosphatées, indépendamment de l'influence des carbonates. Ainsi mettra-t-on en évidence des phénomènes pouvant échapper à l'étude de la roche totale.

J'entendrai par "insoluble" la fraction de la roche qui échappe à une attaque très ménagée de l'échantillon. Les phosphates appartiendront à cette fraction, ainsi que des éléments tels que Fe, K, Mg, Na, qui ont tendance à passer en solution lors de l'attaque par l'acide chlorhydrique normale (A. Bonte et P. Debrabant, 1973, B. Pomerol, G.S. Odin, 1974).

1. Technique de séparation.

1.1. Choix de la technique de séparation.

La phase carbonatée est mise en solution par un acide faible.

La méthode préconisée par N. H. Strakhov (1957), soit l'attaque par l'acide acétique N/20, lèse peu la glauconie.

1.2. Mode opératoire.

Le mode opératoire suivant vise à obtenir 5g d'"insoluble". Il convient à une roche contenant moins de 50 % de CaCO_3 . Si la roche est plus riche en carbonate, il suffit d'augmenter la quantité de roche totale pour obtenir 5g d'"insoluble" (ainsi l'attaque de la craie sénonienne du nord de la France demanderait une quantité initiale de 250g d'échantillon).

Ainsi, 10g de roche concassée mais non broyée sont introduits dans un bécher de 1 litre.

On remplit le bécher d'acide acétique N/20, et on maintient celui-ci à une température de 40-50° C. On maintient le volume de liquide à 1 litre dans le bécher en ajoutant de temps en temps de l'acide acétique N/20.

L'attaque a duré de 8 à 15 jours pour les marnes et les sédiments glauconieux qui ont fait l'objet de cette étude.

Quand il n'y a plus de dégagement de CO₂, on filtre au filtre lent. On lave le filtre, d'abord à l'acide acétique N/20, puis à l'eau distillée pour éliminer le réactif. On étuve les résidus à 105° C.

Pour vérifier si l'attaque est complète, on prélève 0,25 g du résidu, et on dose CO₂ par calcimétrie. Cette vérification est nécessaire pour chaque échantillon.

2. Eléments sensibles à l'attaque.

Bien que l'attaque acétique soit très ménagée, l'analyse de quelques filtrats (tabl. A 1) montre que certains éléments passent en solution. Ce sont surtout le manganèse et le strontium. Or, les analyses de la roche totale ont montré que Mn était lié au carbonate de calcium (P. Debrabant et J. Paquet, 1975, M. C. Dutéage, 1973).

Le magnésium passe en partie en solution pour les marnes, moins pour les glauconies, car Mg fait partie de leur formule structurale (W. A. Deer, R. A. Howie, J. Zussman, 1963). La mobilité du magnésium peut être due soit à son instabilité entre les feuillets, soit à une appartenance partielle à la phase carbonatée. Mg est de toute façon un élément soluble et facilement attaquable (B.H. Mahan, 1967).

	604	806	317	318	604	806	317	318
Si O ₂ %	44,2	48,1	15,6	27,7	nd	nd	nd	nd
Al ₂ O ₃ %	16,5	20,9	2,6	3,1	nd	nd	nd	nd
Mg O %	1,6	1,7	1,4	2,1	0,7	1,1	0,2	nd
Na ₂ O %	0,6	0,9	0,5	0,6	0,06	0,1	0,3	0,3
K ₂ O %	2,8	3,1	2,0	3,4	0,09	0,09	0,05	0,05
Ti O ₂ %	0,5	0,6	0,03	0,06	nd	nd	nd	nd
P ₂ O ₅ %	0,05	0,03	4,2	9,0	nd	nd	0,8	nd
Fe %	4,0	3,2	4,8	8,7	0,01	nd	nd	nd
Mn ppm	390	250	33	nd	250	110	30	nd
Zn ppm	140	120	33	56	nd	15	8	nd
Li ppm	39	55	8	17	nd	nd	nd	nd
Ni ppm	87	100	8	47	nd	nd	nd	7
Cr ppm	210	110	26	210	nd	nd	nd	nd
Sr ppm	47	13	190	270	26	15	100	150
Cu ppm	29	20	-	-	nd	nd	nd	nd
Co ppm	27	37	-	-	nd	nd	nd	nd

Tableau A 1 : Influence de l'attaque acétique sur le dosage des "insolubles".

Partie gauche du tableau : concentrations chimiques dans la roche totale.

Partie droite du tableau : perte relative (en % et en ppm) des éléments chimiques de la roche totale, au cours de l'attaque acétique.

nd = non décelable.



Environ 3 % de K_2O passe en solution. On pourra donc tenir compte de cet élément dans les résultats analytiques concernant les "insolubles".

Le sodium du sédiment glauconieux, phosphaté, est entraîné par l'attaque acétique.

Le phosphore de l'échantillon 317 est attaqué par l'acide acétique, alors que celui de l'échantillon 318 ne l'est pas. Or, ces deux échantillons ne diffèrent l'un de l'autre que par la teneur en $CaCO_3$.

Il est possible que le ciment carbonaté contienne un peu de phosphore, la sédimentation chimique serait alors carbonato-phosphatée.

Pour les calculs de corrélation, et de comparaison, on ne retiendra que dix éléments :

SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , Fe, P_2O_5 , K_2O , Zn, Li, Ni, Cr.

B. SEPARATION DE LA GLAUCONIE.

1. Echantillons 315 et 318.

Les échantillons 315 et 318 contiennent de nombreux grains de glauconie. Ils sont d'autre part représentatifs de la moitié inférieure de la série 3, où les grains de glauconie sont foncés et arrondis. Ils ont été fractionnés suivant la technique de G.S. Odin (1968).

Les échantillons sont lavés à l'eau sur un tamis 50 μ puis séparés en quatre fractions granulométriques.

O : supérieur à 500 μ .

A : entre 500 et 160 μ .

B : entre 160 et 100 μ .

C : entre 100 et 50 μ .

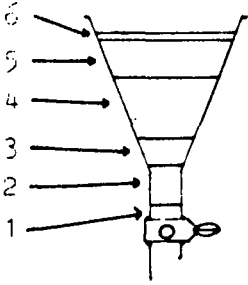
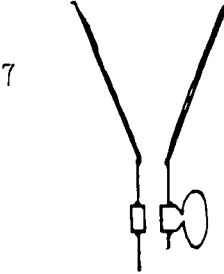
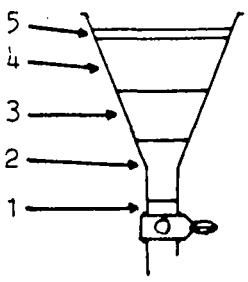
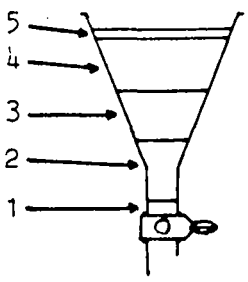
Échantillon	Comportement dans le bromoforme (2,98; 2,8)	numérotation
315 Br 1 315 Br 2 315 Br 3 315 Br 4 315 Br 5 315 Br 6	tombe se stabilise dans le bromoforme flotte	
318 Br 1 318 Br 2 318 Br 3 318 Br 4 318 Br 5 318 Br 6 318 Br 7	tombe se stabilise dans le bromoforme flotte colle à la paroi de l'entonnoir	
326 Br 1 326 Br 5	tombe flotte	
330 Br 1 330 Br 5	tombe flotte	

Tableau A 2 :

Fractionnement densitométrique des échantillons de glauconie analysés.



La glauconie se situe surtout dans la fraction A. Elle est séparée au séparateur magnétique Frantz. Elle est ensuite passée pendant 10 mn aux ultra-sons, qui désagrègent la gangue carbonatée ou phosphatée. Après un nouveau passage, elle est séparée au séparateur magnétique. Elle est alors prête à l'analyse et à l'observation.

2. Echantillons 326 et 330.

Les échantillons de la partie supérieure de la série 3, contiennent relativement peu de glauconie. Aussi, ai-je limité les extractions aux échantillons 326 et 330 qui seuls pouvaient fournir une quantité suffisante de grains de glauconie. La glauconie de ces échantillons, lavés à l'eau sur tamis 50 μ , est extraite à l'aide du séparateur magnétique. De petite taille, et peu abondante, elle n'a pas été fractionnée par granulométrie comme pour les échantillons 315 et 318. Elle n'a pas non plus été nettoyée aux ultra-sons.

Ils conserveront donc leur gangue phosphatée.

Les grains verts sont ensuite lavés à l'acide acétique N/20, puis à l'eau distillée.

3. Séparation au bromoforme.

Les quatre échantillons de glauconie sont fractionnés au bromoforme. On trouvera dans le tableau A 2 la dénomination de chaque ensemble de glauconie obtenu en fonction de sa densité et du numéro de l'échantillon prélevé sur la série 3.

C. GRANULOMETRIE.

1. Généralités.

La mise en oeuvre de techniques granulométriques permet d'étudier les variations de composition chimique des échantillons, en fonction de la taille des grains, et de déterminer dans chaque classe mise en évidence les phases minéralogiques dominantes.

2. Mode opératoire.

Cent grammes d'échantillons sont désagrégés doucement au mortier, ou, de préférence, avec les doigts.

L'échantillon est ensuite lavé sur tamis 50 μ à l'eau du robinet dont le pH, moins acide que celui de l'eau distillée, ne provoque pas la perte d'ions potassium.

La fraction fine est recueillie avec un dernier lavage à l'eau distillée, pour éviter l'introduction d'ions calcium.

L'échantillon est séché à l'étuve à 70° C, avant d'être tamisé à sec sur une colonne de tamis Afnor.

En général, ne pourront être totalement analysées que les fractions dont le poids dépasse 5 g.

II. TECHNIQUES D'ANALYSE CHIMIQUE.

1. Mise en solution des roches.

1.1. Attaque alcaline.

Cette attaque se fait par fusion aux carbonates alcalins, avec insolubilisation de la silice. Elle est calquée sur la méthode n° II de M. Pinta (1971).

1 ml de la solution d'attaque, correspond à 2 mg de roche.

Cette méthode a permis, outre le dosage de la silice par gravimétrie (J. Foulon, 1971), les dosages de Al, Ca, Mg par absorption atomique, et de Fe et P par absorption moléculaire.

1.2. Attaque acide.

C'est une attaque fluorhydrique-perchlorique, avec volatilsation du fluorure de silicium, selon la méthode n° V de M. Pinta (1971).

1 ml de la solution d'attaque correspond à 25 mg de roche.

A partir de cette attaque, outre les traces, on dose Na, K par émission dans la flamme, et Ti par absorption moléculaire. On peut aussi analyser Al s'il est faiblement concentré. Cependant la précision est moins bonne puisqu'en cours d'attaque une partie de cet élément peut précipiter sous forme de fluorure.

2. Spectrométrie d'émission dans la flamme.

2.1. Potassium.

La solution d'attaque acide est diluée 5 fois pour le dosage des échantillons des séries 8 et 6, et 10 fois pour le dosage des échantillons de la série 3

- Conditions d'analyse :

Spectromètre Jobin Yvon type Stand M V

Mélange gazeux : Air-Acétylène.

Longueur d'onde : 7650 Å

2.2. Sodium.

Les dilutions sont les mêmes que pour le potassium.

- Conditions d'analyse :

Spectromètre Bausch et Lomb.

Mélange gazeux : protoxyde d'azote-Acétylène

Longueur d'onde : 5890 Å

Pour le sodium ce spectromètre donne une grande sensibilité de mesure : mieux que 1 µg/ml .

3. Spectrométrie d'absorption moléculaire.

Les mesures ont été effectuées à l'aide du spectromètre Jobin-Yvon, type Stand M V.

3.1. Phosphore.

Pour les échantillons de la série 3, on dilue 25 fois la solution d'attaque alcaline pour les teneurs en phosphore supérieures à 5 %, 12,5 fois pour les teneurs en phosphore comprises entre 2 % et 5 %, et 5 fois pour les teneurs en phosphore inférieures à 2 %.

Pour les échantillons des séries 8 et 6, on dilue 2, 5 fois la solution d'attaque acide.

Le phosphore est dosé sous forme de phospho-molybdate réduit (M. T. Verriez, 1971). On détermine la densité optique de la solution à la longueur d'onde 6600 \AA .

3.2. Titane.

Les solutions d'attaque acide de la série 3, sont diluées 10 fois, celles des séries 6 et 8, 50 fois.

On dose un complexe de Ti(IV) formé avec l'acide chromotrope (M. T. Verriez, 1971), à un pH de 2 à 5. On mesure les densités optiques à la longueur d'onde 4700 \AA .

3.3. Fer total.

Les solutions d'attaque alcaline sont diluées 50 fois, sauf pour les échantillons de glauconie, où elles sont diluées 100 fois.

Le fer forme avec l'acide sulfosalicylique, un complexe stable en milieu ammoniacal (M. T. Verriez, 1971). Les densités optiques sont mesurées à la longueur d'onde 4200 \AA .

4. Spectrométrie d'absorption atomique.

On effectue les mesures à l'aide du spectromètre Baush et Lomb.

4.1. Calcium.

Les solutions d'attaque alcaline sont diluées 50 fois.

Conditions d'analyse :

Mélange gazeux : Air-Acétylène.

Longueur d'onde : 2842 \AA .

4.2. Aluminium.

La sensibilité du spectromètre étant de $25 \mu\text{g/ml}$, l'aluminium, peu concentré dans l'attaque alcaline n'est pas toujours dosable. On utilise alors l'attaque acide.

Pour les séries 6 et 8, l'attaque alcaline est diluée 1,25 fois. La solution d'attaque acide des échantillons de la série 3 est diluée 2,5 fois.

Conditions d'analyse :

Mélange gazeux : protoxyde d'azote-acétylène.

Longueur d'onde : 3093 \AA .

4.3. Magnésium.

La solution d'attaque alcaline est diluée 20 fois.

Conditions d'analyse :

Mélange gazeux : Air-Acétylène.

Longueur d'onde : 2852 \AA .

4.4. Traces.

Les mesures s'effectuent sur les solutions d'attaque acide. 8 éléments traces ont pu être analysés (tableau A 3).

Elément	Radiation (Å)
Li	6708
Cr	3579
Mn	2795
Co	2407
Ni	2320
Cu	3248
Zn	2139
Sr	4607

Tableau A 3 : Longueurs d'onde utilisées en absorption atomique pour le dosage des éléments traces.

Pour ces éléments, on a utilisé un mélange air-acétylène.

4.5. Etalonnage.

Pour l'absorption atomique, les étalons sont faits à partir d'une solution mère que l'on incorpore à un milieu imitant celui de la solution d'attaque.

4.5.1. Attaque alcaline.

Lorsque l'on utilise l'attaque alcaline pour les dosages de Ca, Mg, Al, on la dilue dans une solution de base B(II) (tableau n° A 4). Pour atténuer les interactions dans la flamme, on y ajoute 1% de lanthane pour les dosages de Ca et Mg ou

250 $\mu\text{g}/\text{ml}$ de Fe pour le dosage de Al.

La dilution des étalons se fait de la même manière.

4.5.2. Attaque acide.

Pour le dosage de l'aluminium à partir de l'attaque acide, on dilue la solution d'attaque dans une solution de base B V (tableau n° A 4) et on ajoute, si cela est nécessaire une quantité de Fe telle que l'on aie 250 $\mu\text{g}/\text{ml}$ de Fe dans la solution.

Solution de base**	Réactif	Quantité
B (II)	Na Cl	4,8 g
	K Cl	5,1 g
	H Cl	50 ml
	H ₂ O	qsp 1000 ml
B (V)	H Cl	100 ml
	H ₂ O	qsp 1000 ml

Tableau A 4 : Composition chimique des solutions de base B (II) et B (V).

** On prépare en fait des solutions quadruples à diluer 4 fois au moment de l'emploi.

Réactif	Quantité
Al	2 g
Fe	1,25 g
Mg SO ₄	1,25 g
Ca CO ₃	0,75 g
Na Cl	0,30 g
K Cl	1,25 g
H Cl	100 ml
H ₂ O	qsp 1000 ml

Tableau A 5 : Composition chimique de la solution complexe "insoluble".

On prépare une solution double à diluer 2 fois au moment de l'emploi.

Réactif	Quantité
Al	0,5 g
Fe	1,5 g
Mg SO ₄	1,5 g
Ca CO ₃	12,5 g
Na Cl	0,125 g
K Cl	2,5 g
H Cl	100 ml
H ₂ O	qsp 1000 ml



Tableau A 6 : Composition chimique de la solution complexe "glaucanie-calcaire".

On prépare une solution double à diluer 2 fois au moment de l'emploi.

4.5.3. Solutions complexes.

On obtient les étalons pour les traces, en diluant une solution mère dans une solution de base complexe.

Cette solution synthétise la matrice de la roche mère diluée dans la solution d'attaque. Elle est effectuée après dosage des éléments majeurs, et calcul de leur concentration moyenne.

En ce qui concerne les étalons des "insolubles" et de la glauconie, on trouvera la composition de la solution complexe dans le tableau A 5.

Pour les étalons des roches de la série 3 fractionnées par granulométrie, la composition chimique de la solution complexe est mentionnée sur le tableau A 6.

5. Dosage du Soufre.

On a utilisé la méthode d'oxydation par combustion (J. G. Sen Gupta, 1962) avec titrage en retour du sulfate par la soude et l'acide sulfurique (M. C. Dutéra 1973). Les dosages ont été effectués à partir de 1 g d'échantillon.

On a utilisé un four Herrmann-Moritz de type Cr 10. Sa température maximale d'emploi atteint 1550° C. Il fonctionne avec une tension de 220 volts et une intensité de 10 ampères. L'élément chauffant est formé d'un tube spiralé en carbure de silicium.

L'échantillon introduit dans le four est balayé par un courant d'oxygène épuré et sec ayant un débit de 2l/mn. Le mélange gazeux sortant du four passe dans un bac récepteur où se trouve de l'eau oxygénée et de la soude N/40 colorée par le rouge de méthyle. Le soufre à l'état de sulfate, est alors titré en retour par de l'acide sulfurique N/40.

Cette méthode a l'avantage d'être rapide et de ne pas passer par une mise en solution de la roche, ce qui évite toute pollution.

Mais, elle n'est pas utilisable pour des échantillons contenant plus de 4 de K ou de Na qui augmenteraient le pH de la solution. Aussi, le soufre n'a-t-il

P mm Hg \ θ °C	15	16	17	18	19	20	21
742	1,86	1,85	1,85	1,84	1,84	1,83	1,82
744,5	1,87	1,86	1,85	1,85	1,84	1,84	1,83
747	1,87	1,87	1,86	1,86	1,85	1,84	1,83
749	1,88	1,87	1,87	1,86	1,86	1,85	1,84
751	1,88	1,88	1,87	1,87	1,86	1,86	1,85
753,5	1,89	1,88	1,88	1,88	1,87	1,87	1,86
756	1,90	1,89	1,89	1,88	1,88	1,87	1,87
758	1,90	1,90	1,89	1,89	1,88	1,88	1,87
760	1,91	1,90	1,89	1,89	1,88	1,88	1,87
762,5	1,91	1,91	1,90	1,89	1,89	1,88	1,88
765	1,93	1,91	1,90	1,90	1,89	1,89	1,88
767	1,93	1,91	1,91	1,90	1,90	1,89	1,89
769	1,93	1,93	1,91	1,91	1,90	1,90	1,89
771	1,94	1,94	1,93	1,91	1,91	1,90	1,89
774	1,94	1,94	1,93	1,93	1,91	1,90	1,90

Tableau A 7 : Dosage de CO₂ : valeur du coefficient x en fonction de la pression et de la température. Valeurs calculées d'après le tableau de A. Vatan (1967) $m_{CO_2} = x \times 10^{-3} \sqrt{CO_2}$

Le coefficient x permet de calculer la masse de CO₂ (en g) en fonction de son volume (en cm³).

pas été dosé dans les glauconies et dans les "insolubles" de la série 3.

6. "Calcimétrie".

CO₂ est dosé à l'aide du "calcimètre de Bernard" à partir de 0,5 g d'échantillon contenant moins de 30 % de CO₂, et à partir de 0,25 g d'échantillon pour des teneurs plus élevées.

Il est nécessaire pour ce dosage de tenir compte de la pression et de la température (tableau n° 7).

$$m_{\text{CO}_2} = x \sqrt{v_{\text{CO}_2}} \times 10^{-3}$$

m_{CO_2} = masse de CO₂ en gramme dans l'échantillon.

v_{CO_2} = volume de CO₂ en Cm³ dégagé par l'attaque à l'acide chlorhydrique de l'échantillon.

x : le tableau n° A 7 donne la valeur du coefficient x en fonction de la pression et de la température.

7. Dosage du fer ferreux.

Etant donné l'importance du degré d'oxydation du fer dans la glauconie, il s'est avéré nécessaire de mettre au point l'analyse du fer ferreux par l'analyse potentiométrique classique.

L'analyse quantitative du fer ferreux dans une roche, s'effectue en deux étapes :

La mise en solution du fer ferreux (C.E. A., 1963)

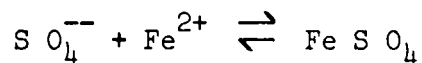
Le titrage de Fe²⁺ dans la phase obtenue (B. H. Mahan, 1967).

A ces deux étapes, correspondent deux difficultés. Le fer ferreux s'oxyde facilement, et les méthodes d'attaque classiques ne peuvent pas être employées. En effet, l'attaque acide utilise l'acide perchlorique qui est un oxydant puissant, et l'attaque alcaline utilise le carbonate double de sodium et de potassium comme fondant, qui met les ions sous leur forme la plus oxydée. Par ailleurs, la teneur en Fe (II) est faible, en général inférieure à 1 % dans la roche. Le dosage doit être précis.

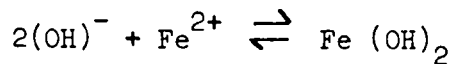
7.1. Attaque de l'échantillon.

7.1.1. Principe de l'attaque, choix des réactifs.

Le but de l'attaque est de mettre Fe (II) en solution, sous forme de sulfate ferreux.



La solution réactionnelle doit être acide. En milieu basique il faudrait tenir compte de la formation de l'hydroxyde ferreux :



et de sa précipitation : $[\text{Fe}][\text{OH}]^2 = 10^{-15}$.

On utilisera le mélange fluo-sulfurique.

D'autre part, l'attaque ne doit pas être oxydante. On diluera donc l'acide sulfurique, pour éviter la décomposition de l'ion sulfate en gaz sulfureux.

L'acide fluorhydrique servira à détruire les édifices silicatés.

7.1.2. Attaque.

Dans une coupelle en téflon, contenant 0,1 g de l'échantillon broyé et séché, on ajoute 20 cm² de H₂ SO₄ (3,6 N) et 5 cm³ de HF (d = 1,155). L'attaque

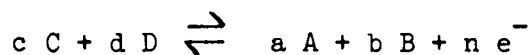
s'effectue à chaud sur bain de sable à 50° C, pendant une heure, environ, pour un silicate. Pour un sel et pour un carbonate, l'attaque est plus rapide, on peut pratiquement commencer le dosage immédiatement après avoir effectué l'attaque.

A la fin de l'attaque, on ajoute 4 g de H₃ B O₃, pour protéger le verre des électrodes.

7.2. Titrage potentiométrique.

7.2.1. Principe du titrage potentiométrique, choix de l'oxydant.

Soit la réaction d'oxydo-réduction :



l'équation de Nernst permet d'écrire :

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln_e \frac{A_A^a A_B^b}{A_C^c A_D^d}$$

T = température en degré kelwin.

R = 8,31489 en unités CGS.

F = 96 467 coulombs.

n = nombre d'électrons échangés dans la réaction.

E = potentiel redox de la réaction.

E° = potentiel redox normal.

A = activité.

La réaction d'oxydo-réduction du fer ferreux s'écrit :



On assimile les concentrations aux activités à 25° C :

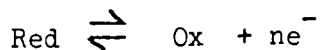
$$\frac{RT}{F} \times L_e 10 \approx 0,06$$

$$E_1^{\circ} \text{Fe(III)/Fe(II)} = 0,77 \text{ volt}$$

$$n = 1$$

$$E_1 = 0,77 + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

Pour oxyder Fe^{2+} , on utilise un oxydant tel que :



Ox étant la forme oxydée.

Red étant la forme réduite.

$$E_2 = E_2^{\circ} + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

Les réaction d'oxydation et de réduction n'existent simultanément qu'au point d'équivalence, et le potentiel à l'électrode peut s'écrire sous la forme des deux équations.

$$E = E_1 = E_2$$

$$(1 + n) E = 0,77 + n E_2^{\circ} + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{Ox}]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{Red}]}$$

En ce point, tout le fer est oxydé, et le réactif est entièrement réduit :

$$[\text{Fe}^{2+}] \approx 0$$

$$[\text{Ox}] \approx 0$$

$$[\text{Red}] \approx [\text{Fe}^{3+}]$$

Le rapport $\frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{Ox}]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{Red}]}$ est égal à 1.

l'équation au point d'équivalence s'écrit :

$$(1 + n) E = 0,77 + n E_2^{\circ}$$

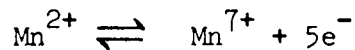
$$E = \frac{0,77 + n E_2^{\circ}}{1 + n}$$

Pour avoir un pallier marqué, il faudra choisir un oxydant tel que E soit le plus grand possible.

Deux réactifs sont aussi valables l'un que l'autre :
le bichromate $(Cr_2O_7)^{2-}$ et le permanganate $(MnO_4)^{-}$.

A pH \approx 0

$$E_{Mn}^{\circ} = 1,51, \quad E_{Cr}^{\circ} = 1,33$$



$$E_{Mn} = \frac{0,77 + 5(1,51)}{6}$$

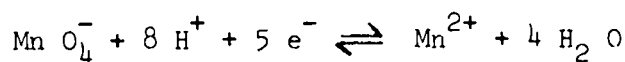
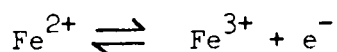
$$E_{Mn} = 1,39$$

$$E_{Cr} = \frac{0,77 + 5(1,33)}{6}$$

$$E_{Cr} = 1,24$$

J'ai choisi le permanganate puisque le potentiel correspondant au point équivalent de cet oxydant dans les mêmes conditions d'analyse est supérieur à celui du bichromate.

D'autre part, lorsque l'oxydation du fer est terminée, le permanganate colore la solution en rose, et sert d'indicateur d'oxydo-réduction.



d'où



Au point d'équivalence, le potentiel à l'électrode est donné par :

$$E = 0,77 + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$E = 1,51 + \frac{0,06}{5} \log \frac{[\text{Mn O}_4^{-}] [\text{H}^{+}]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

$$6 E = 0,77 + 7,55 + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}] [\text{Mn O}_4^{-}] [\text{H}^{+}]^8}{[\text{Fe}^{2+}] [\text{Mn}^{2+}]}$$

$$E = 1,39 - 0,08 \text{ pH}$$

est d'autant plus grand que le milieu est acide. On travaillera en $\text{pH} \leq 1$.

7.2.2. Etalonnage, courbes.

7.2.2.1. Concentration du permanganate.

Pour permettre un dosage assez sensible, nous avons dilué la permanganate le telle sorte qu'à 10 % de Fe(II) dans 0,1 g de roche, corresponde 100 cm³ de réactif. Sachant que la masse d'une mole M de fer est de :

$$\text{Fe} = 53,94 \text{ g}$$

Il vient :

$$M_{\text{Fe(II)}} = \frac{0,01}{53,94}$$

$$M_{\text{Fe(II)}} = 1,86 \times 10^{-4} \text{ mole}$$

A 0,01 g de Fe(II), correspond $1,86 \times 10^{-4}$ mole de sulfate ferreux.

Une quantité M/5 de permanganate de potassium oxydera une quantité M de sulfate ferreux hydraté :

$$M_{\text{K Mn O}_4} = \frac{1,86 \times 10^{-4}}{5}$$

$$M_{\text{K Mn O}_4} = 3,72 \times 10^{-5} \text{ mole dans } 100 \text{ cm}^3$$

Un litre de permanganate contiendra : $3,72 \times 10^{-4}$ mole de KMn O_4
sachant que la masse d'une mole de K Mn O_4 est de :

$$\text{K Mn O}_4 = 151,04 \text{ g.}$$

$$\text{La quantité nécessaire est : } 3,72 \times 10^{-4} \times 151,04 \text{ g} = 0,0588 \text{ g}$$

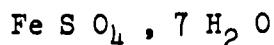
On dissoudra donc 0,0588 g de permanganate de potassium dans un litre d'

7.2.2.2. Etalonnage.

Il n'est pas nécessaire, en principe, de faire un étalon. Cependant, le permanganate est dissout dans de l'eau distillée légèrement acide (pH = 4,5). Il partiellement se réduire dans ce milieu.

Aussi, est-il prudent de faire un étalon à partir d'un sel ferreux équivalent à 10 % Fe(II).

On utilise le sulfate ferreux hydraté :



$$\text{masse moléculaire} = 278,05 \text{ g}$$

Cet étalon équivaut à 10 % de Fe(II) dans la roche, soit à $1,86 \times 10^{-4}$ de $\text{Fe S O}_4 \cdot 7 \text{ H}_2 \text{ O}$ dans la solution.

$$1,86 \times 10^{-4} \times 278,05 = 0,0517 \text{ g}$$

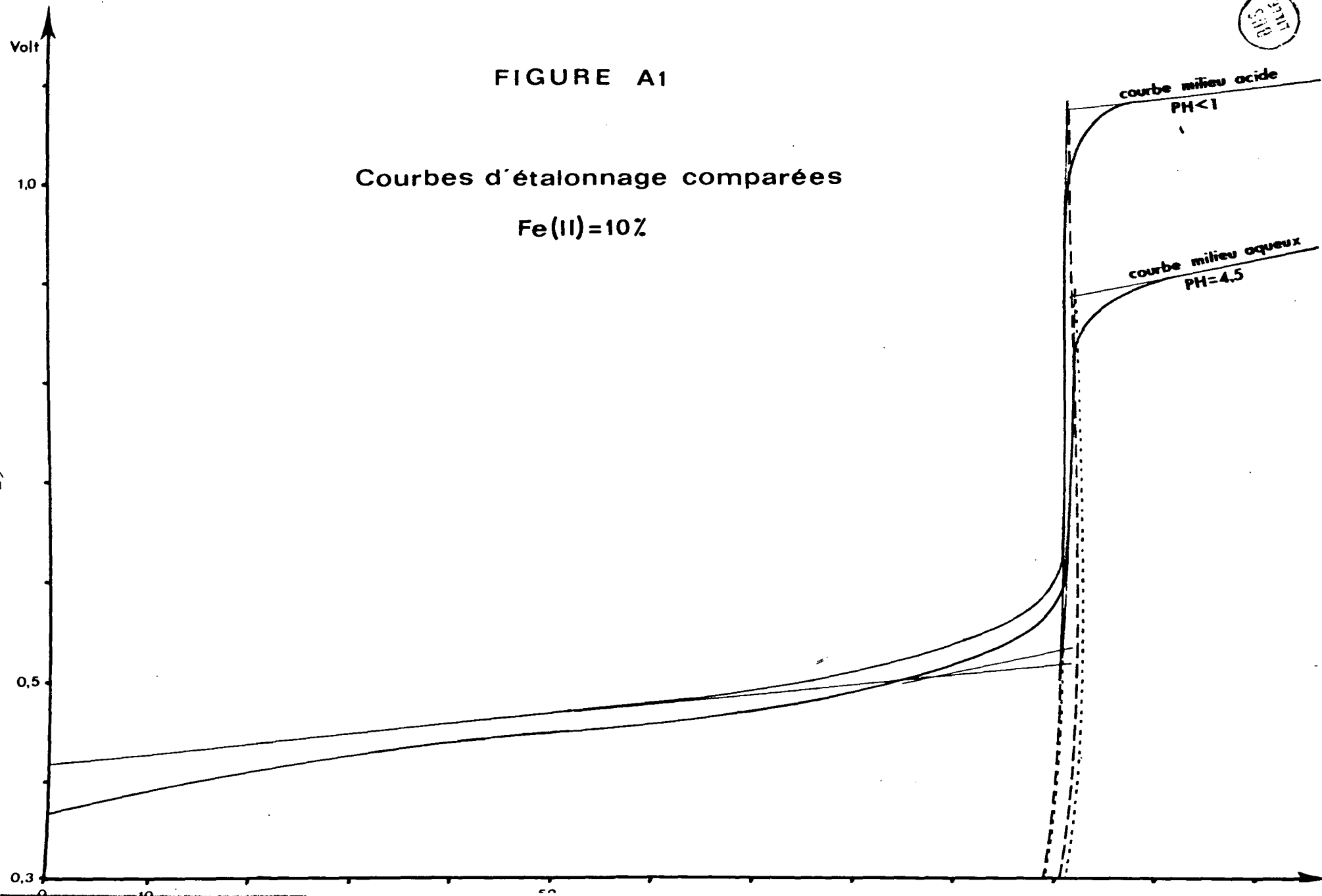
cc. KMnO_4



FIGURE A1

Courbes d'étalonnage comparées

Fe(II) = 10%



On dissoudra 0,0517 g de sulfate ferreux hydraté pour obtenir l'étalon à 10 % Fe(II).

Il est bon de diluer l'étalon dans de l'acide sulfurique, pour avoir un milieu acide à pH < 1. Le palier supérieur de la couche potentiométrique est en effet plus net que si l'on diluait le fer ferreux dans de l'eau distillée (figure n° A 1).

7.2.3. Calcul d'incertitude, limite de dosage.

7.2.3.1. Incertitude sur l'étalonnage.

Les erreurs s'effectuent lors de la pesée et du dosage de l'étalon Fe(II) et non à la pesée du permanganate, lorsque l'on utilise un étalon.

Incertitude sur la pesée : 2×10^{-4} g

Incertitude relative sur la pesée : $\frac{2 \times 10^{-4}}{517 \times 10^{-4}} \approx \frac{4}{1000}$

Incertitude sur le dosage (graduations de la burette) : 0,2 cm³

Incertitude relative sur le dosage : $\frac{0,2}{100} = \frac{2}{1000}$

Incertitude relative sur l'étalon : $\frac{2 + 4}{1000} = \frac{6}{1000}$

7.2.3.2. Incertitude sur l'échantillon.

De même que pour l'étalon, l'erreur se fait à la pesée et au dosage.

Incertitude sur la pesée : 2×10^{-4} g

Incertitude relative sur la pesée : $\frac{2 \times 10^{-4}}{10^{-1}} = \frac{2}{1000}$

Incertitude sur le dosage : 0,2 cm³ soit $\frac{0,2 \times 10}{100} = 0,02$ % de Fe(II)

Si l'on a x % de Fe(II), l'incertitude relative sera $\frac{0,02}{x}$

7.2.3.3. Incertitude totale, limite de dosage.

L'incertitude relative totale e_r , est égale à la somme des incertitudes relatives sur l'étalon et sur l'échantillon

$$e_r = \frac{6+2}{1000} + \frac{0,02}{x}$$

$$e_r = \frac{8}{1000} + \frac{0,02}{x}$$

incertitude absolue $e_a = x e_r$ pour un échantillon est :

$$e_a = 0,02 + \frac{8x}{1000}$$

soit
$$e_a = 0,02 + \frac{x}{100}$$

Entre 0 et 10 % de Fe(II), l'incertitude absolue variera de 0,02 à 0,12 %.

Si l'on prend un seuil de dosage cinq fois plus grand que l'incertitude absolue 0 %, ce seuil est de 0,1 % de Fe(II). 1 cm³ de permanganate oxyde 0,1 % de Fe(II) l'incertitude est :

$$0,02 + \frac{1}{1000} \approx 0,02 \%$$

7.3. Valeur de la méthode.

7.3.1. Reproductibilité du dosage.

Quelques échantillons ont été dosés deux fois et ont donné les résultats portés sur le tableau n° A8.

3.2. Oxydation lors de l'attaque.

L'étalon de Fe(II) 10 % nécessite 100 cm³ de K Mn O₄ pour atteindre le point équivalent.

Un étalon identique ayant subi une attaque H F + H₂ S O₄, laissé environ

Echantillons	1er dosage	2ème dosage	
Insolubles {	310	0,90	0,89
	325	0,68	0,70
	326	0,63	0,64
	336	0,55	0,53
Granulométrie {	318 - 0	0,43	0,43
	325 - 0	0,42	0,43
	326 - 0	0,34	0,33
	330 - 0	0,35	0,34
	339 - 0	0,33	0,33
	342 - 0	0,26	0,25

Tableau A8 : Analyse du fer ferreux doublée sur quelques échantillons.

La reproductibilité des résultats est en accord avec les calculs d'incertitude.

une heure à 50°C, nécessite 97 cm³ de ce même permanganate pour atteindre le point équivalent. Il y a eu 0,3 % d'erreur absolue sur le dosage.

On peut considérer que la quantité de Fe(II) dosée par le titrage potentiométrique, est inférieure à la quantité réelle dans la roche (une partie ayant été oxydée au cours de l'attaque).

L'erreur causée par l'oxydation n'est pas mesurable. Elle est considérablement diminuée si l'on maintient la température de chauffe à 50° C, et si l'on effectue le dosage immédiatement à la fin de l'attaque.

I. PROGRAMMATION DE L'ETUDE DES CORRELATIONS ENTRE LES ELEMENTS, ET DE COMPARAISON ENTRE LES SERIES.

A. LES DONNES STATISTIQUES.

1. Corrélations totales.

Le but du programme est de calculer les coefficients de corrélation totale entre les éléments pris deux à deux dans les analyses chimiques d'une série d'échantillons.

L'expression arithmétique utilisée est :

$$(1) \quad R_{x,y} = \frac{\sum [(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})]}{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 \sum (y_i - \bar{y})^2}} \quad (\text{G. Ataman, 1967})$$

x et y sont les deux éléments comparés.

x_i et y_i sont les valeurs que prennent les variables liées à X et Y pour chaque échantillon.

\bar{x} et \bar{y} sont les moyennes des variables liées à X et Y .

$R_{x,y}$ est le coefficient de corrélation le plus grand en valeur absolue quatre couples :

$$x_i \text{ --- } y_i$$

$$x_i \text{ --- } \log y_i$$

$$\log x_i \text{ --- } y_i$$

$$\log x_i \text{ --- } \log y_i$$

$R_{x,y}$ varie de -1 à +1.

$R_{x,y}^2$ représente le pourcentage des variations de x dans le même sens, dans le sens opposé à y.

Lorsque $R_{x,y}$ est nul, cela signifie que les variations des teneurs en éléments x et y sont indépendantes l'une de l'autre. Il n'y a pas de corrélation entre les deux éléments.

Pour savoir à partir de quelle valeur de R la corrélation est significative on effectue le test statistique de Student Fischer :

$$(2) \quad E = \sqrt{\frac{1 - R_{x,y}^2}{n - 2}}$$

E = erreur type

n = nombre d'échantillons dans la série

n - 2 = seuil de confiance.

$$(3) \quad t_{\text{exp}} = \frac{R_{x,y}}{E}$$

t_{exp} est une variable expérimentale que l'on compare à la variable t, sur la table de Student-Fischer, qui dépend du seuil de confiance (n - 2) et de probabilité désirée (on prendra une probabilité de 0,95).

t_{exp} doit être supérieure ou égale à t pour que l'on puisse affirmer qu'y a 95 % de chance pour que la corrélation du couple (x,y) soit significative.

2. Comparaison de deux séries d'échantillons.

Pour contrôler l'identité statistique de deux séries, on calcule :

la variance totale

$$(4) \quad v = \frac{\sum (x_1 - \bar{x}_1)^2 + \sum (x_2 - \bar{x}_2)^2}{(n_1 - 1) + (n_2 - 1)}$$

est la valeur que prennent les variables liées à la première série pour chaque élément.

est la moyenne de ces variables.

est la valeur que prennent les variables liées à la deuxième série pour chaque élément.

est la moyenne de ces variables.

est le nombre d'échantillons de la première série.

est le nombre d'échantillons de la deuxième série.

La différence entre les moyennes :

$$(5) \quad d = \bar{x}_1 - \bar{x}_2$$

L'écart type de la différence

$$(6) \quad \sigma = \sqrt{\frac{v}{n_1} + \frac{v}{n_2}}$$

La variable t_{exp}

$$(7) \quad t_{\text{exp}} = \frac{d}{\sigma}$$

t_{exp} est comparée à la variable t de la table de Student-Fischer.

Pour le nombre de degré de liberté $n - 2$, si n_1 est différent de n_2 , n sera la plus petite des deux.

$t_{\text{exp}} < t$: les deux séries sont identiques.

$t_{\text{exp}} > t$: les deux séries sont différentes.

On compare ensuite les coefficients de corrélation. Si R est trop faible, on lui attribue la valeur 0.

Quand le produit $R_1 R_2$ des coefficients des séries 1 et 2 est positif, les corrélations sont identiques. Si ce produit est nul, les corrélations sont différentes, si ce produit est négatif, les corrélations sont inversées.

B. ALGORITHME.

La programmation se fait en deux temps :

- corrélation et mise en mémoire sur disque.
- comparaison des deux séries.

1. Corrélation et mise en mémoire sur disque.

1.1. Les sous programmes.

On utilise cinq sous programmes :

1.1.1. $M \emptyset Y (X, I, M)$

Ce sous programme donne la moyenne de chaque élément

$$M \emptyset Y = \frac{\sum [(X(I, J))] }{M}$$

$X(I, J)$ est la teneur en un élément pour un échantillon.

M est le nombre d'échantillons dans une série.

1.1.2. $V A R I (Z, X, I, N, V, C)$

On effectue le calcul de la variance et de l'écart type de chaque élément

$$V = \frac{\sum [X(I, J) - Z(I)]^2}{N}$$

$$C = \sqrt{V}$$

V est la variance

$X(I, J)$ est la teneur d'un élément pour un échantillon

Z(I) est la teneur en moyenne d'un élément pour une série d'échantillons

N est le nombre d'échantillons dans une série.

X
me
me
pr

R
T
TA

1.1.3. T Ø T A L (X, Y, I, M, ZI, ZK, NI).

Le programme calcule le coefficient de corrélation totale (Cf expression (1))

$$T Ø T A L = \frac{\Sigma[X(I,J) - ZI](Y(NI,J) - ZK)}{\sqrt{\Sigma[Y(NI,J) - ZK]^2 \Sigma[X(I,J) - ZI]^2}}$$

X(I,J) et Y(NI,J), sont les variables des deux éléments comparés ZI et ZK sont les moyennes respectives de ces deux éléments.

1.1.4. F I S H E R (R, I, T, B, M).

Les calculs de ce sous programme donnent les valeurs de la variable expérimentale de Student-Fischer, et de carré du coefficient de corrélation (voir expressions (2) et (3)).

$$T = \left| \frac{R}{\sqrt{|(1-R^2)/(M-2)|}} \right|$$

$$B = R^2 .$$

1.1.5. C H Ø I X (R, T, TA).

Le programme correspond au test de Student-Fischer :

$$T \geq TA \Rightarrow CHØIX = R$$

$$T < TA \Rightarrow CHØIX = 0 .$$

- R est le coefficient de corrélation totale.
- T est la variable expérimentale de Student-Fischer.
- TA est la variable de Student-Fischer donnée par les tables.

1.2. Programme principal de corrélation et de mise en mémoire sur le disque.

1.2.1. Données.

Ce sont respectivement :

M : le nombre d'échantillons.
N : le nombre d'éléments.
TA : la variable de Student donnée par les tables.
P : le numéro de la série.
X(I,J) : les teneurs en éléments pour chaque échantillon.

La première carte donne dans l'ordre TA, M, N, P. Chacune des autres cartes représente un échantillon. L'ordre de rangement de teneurs en élément est le même sur toutes les cartes de toutes les séries à comparer.

1.2.2. Eléments pris un à un.

I est le numéro de chaque élément, variant de 1 à N.
J est le numéro de chaque échantillon, variant de 1 à M.

On calcule le logarithme décimal pour chaque variable.

$$V(I,J) = \log X(I,J)$$

Le sous programme M Ø Y donne la moyenne Z(I) de chaque élément.

Le sous programme VARI donne la variance W et l'écart type C pour chaque élément.

1.2.3. Eléments pris deux à deux.

I est le numéro du premier élément.
K est le numéro du second élément.

Le sous programme M Ø Y donne :

ZI : moyenne du premier élément.

ZK : moyenne du deuxième élément.

VI : moyenne du logarithme du premier élément.

VK : moyenne du logarithme du deuxième élément.

Le sous programme T Ø T A L donne les coefficients de corrélation

A : coefficient entre $X(I,J)$ et $X(K,J)$

B : coefficient entre $X(I,J)$ et $V(K,J)$

C : coefficient entre $V(I,J)$ et $X(K,J)$

D : coefficient entre $V(I,J)$ et $V(K,J)$.

De chacun des quatre coefficients possibles, on ne retient que le plus grand. On lui fait subir le test de Student-Fischer à l'aide des sous programmes FISHER et CHØIX. Le coefficient de corrélation est alors appelé $R(I,K)$ et son carré $R^2(I,K)$. $R(I,K) = 0$. Si la valeur est trop faible.

1.2.4. Mise en mémoire sur disque.

On fait inscrire en mémoire sur disque :

$Y(I)$: produit de la variance W par le nombre d'échantillons M .

$$Y(I) = \sum [X(I,J) - Z(I)]^2$$

$Z(I)$: les moyennes pour chaque élément.

P : le numéro de la série. P est un nombre entier entre 1 et 9.

$R(I,K)$: les valeurs des coefficients de corrélation.

2. Comparaison des deux séries.

2.1. Données.

2.1.1. Carte.

Sur une carte de donnée on inscrit :

et F : nombre d'échantillons respectif des deux séries à comparer.

A : variable du test de Student Fischer pour le degré de liberté le plus petit.

N : nombre d'éléments.

2.1.2. Disque.

Z1(I) et Z2(I) sont les moyennes respectives des deux séries à comparer.

Y1(I) et Y2(I) sont respectivement le produit des variances et du nombre d'échantillons de chacune des deux séries à comparer.

P1 et P2 sont les numéros respectifs des deux séries.

R1(I,K) et R2(I,K) sont respectivement les coefficients de corrélation de la première et de la seconde série entre deux éléments de numéro I et K.

2.2. Comparaison élément par élément.

On calcule la variance totale (voir expression (4)).

$$\phi = \frac{Y1(I) + Y2(I)}{[(E-1.)+(F-1.)]}$$

et la variable de Student expérimentale (expressions (5), (6), (7)).

$$U = \frac{|Z1(I) - Z2(I)|}{\sqrt{(\phi/E) + (\phi/F)}}$$

On compare cette variable U à la variable théorique TA.

U < TA \Rightarrow 'séries identiques'

U > TA \Rightarrow 'séries différentes'

2.3. Comparaison entre coefficient de corrélation.

On teste le produit :

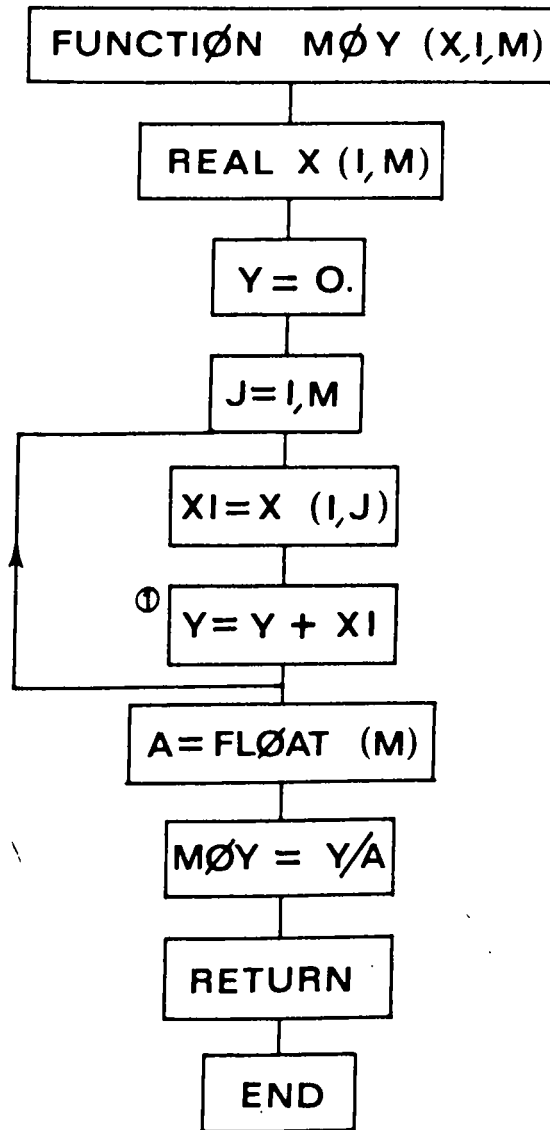
$$S = R1(I,K) * (R2(I,K))$$

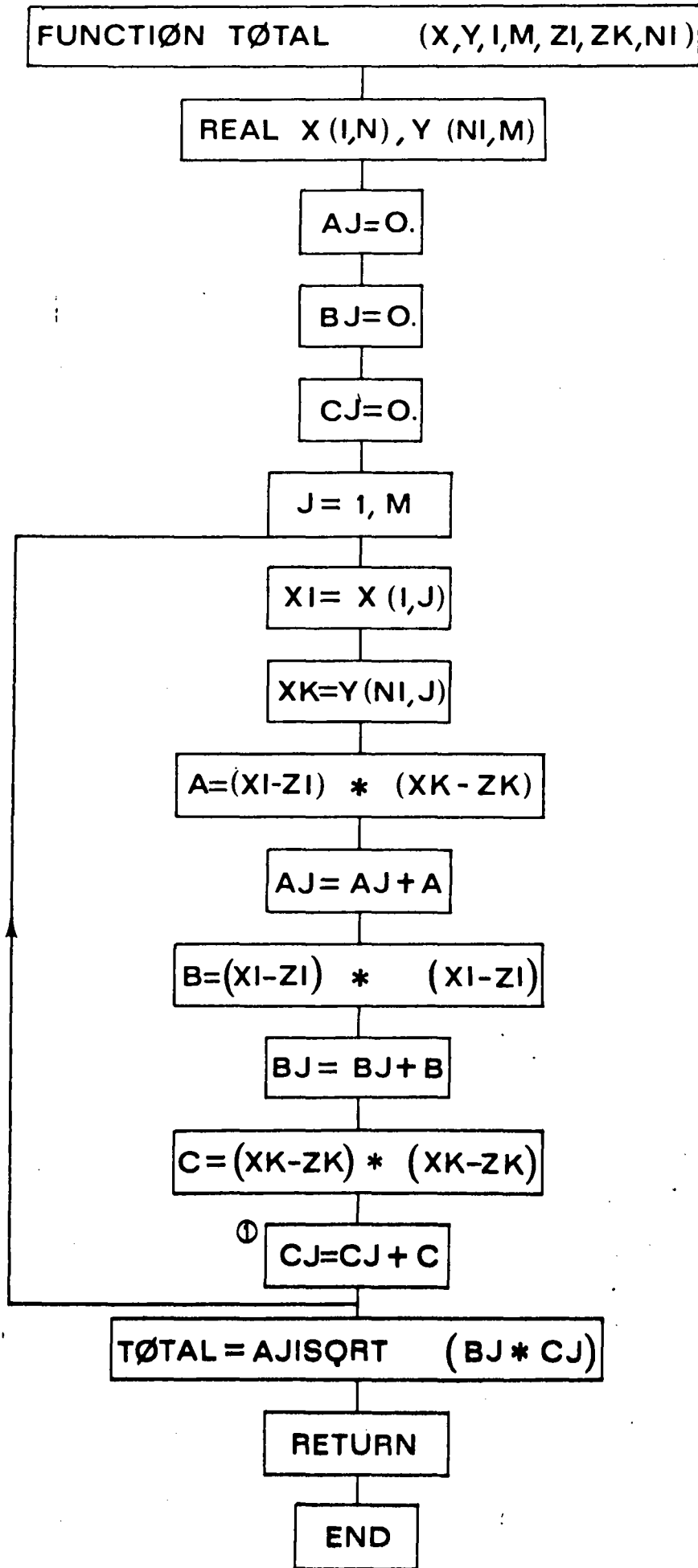
S > 0 \Rightarrow 'corrélations identiques'

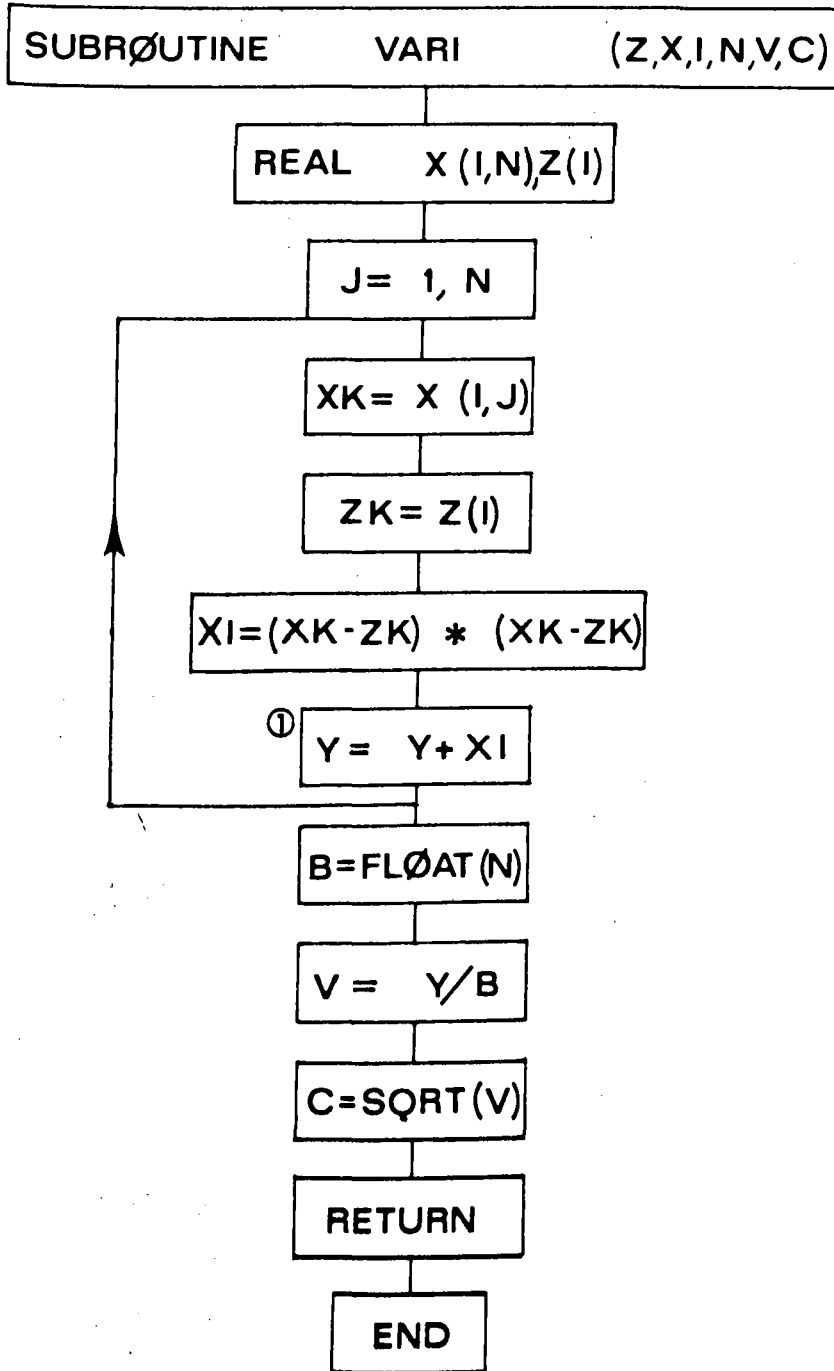
S = 0 \Rightarrow 'corrélations différentes'

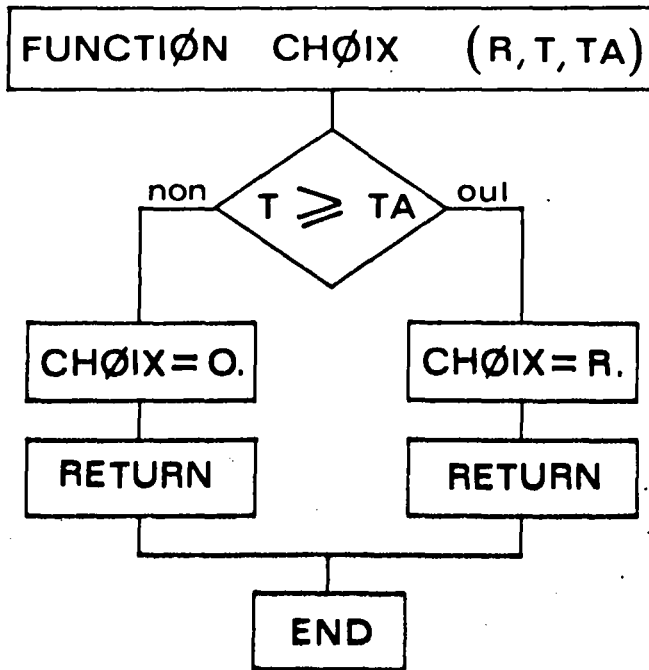
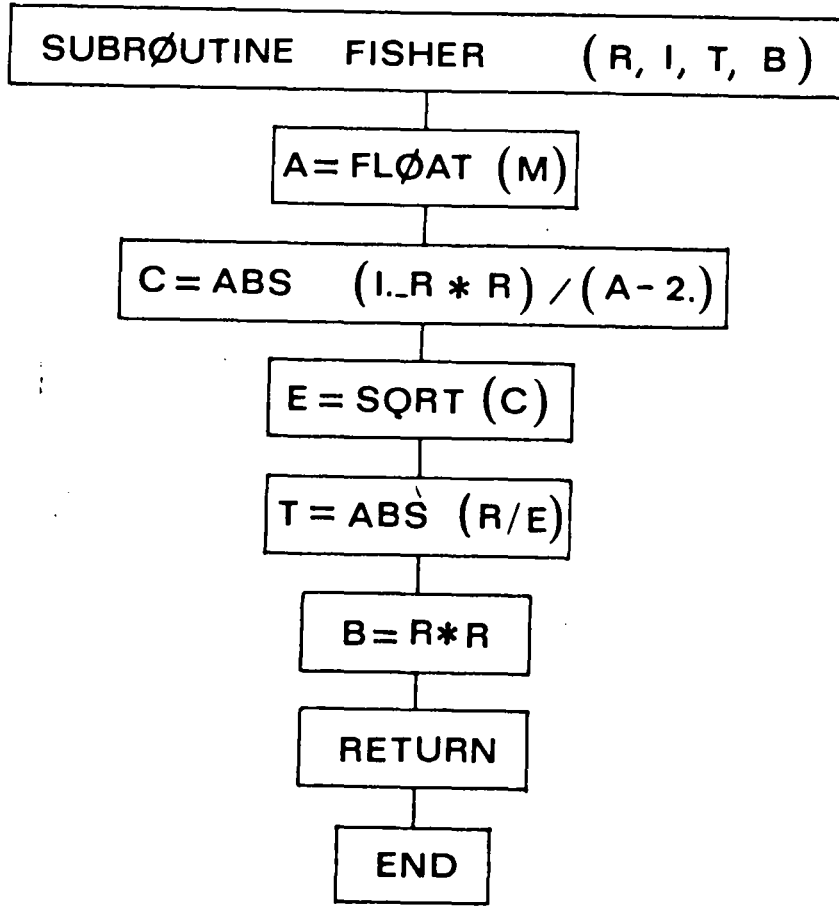
S < 0 \Rightarrow 'corrélations contraires'

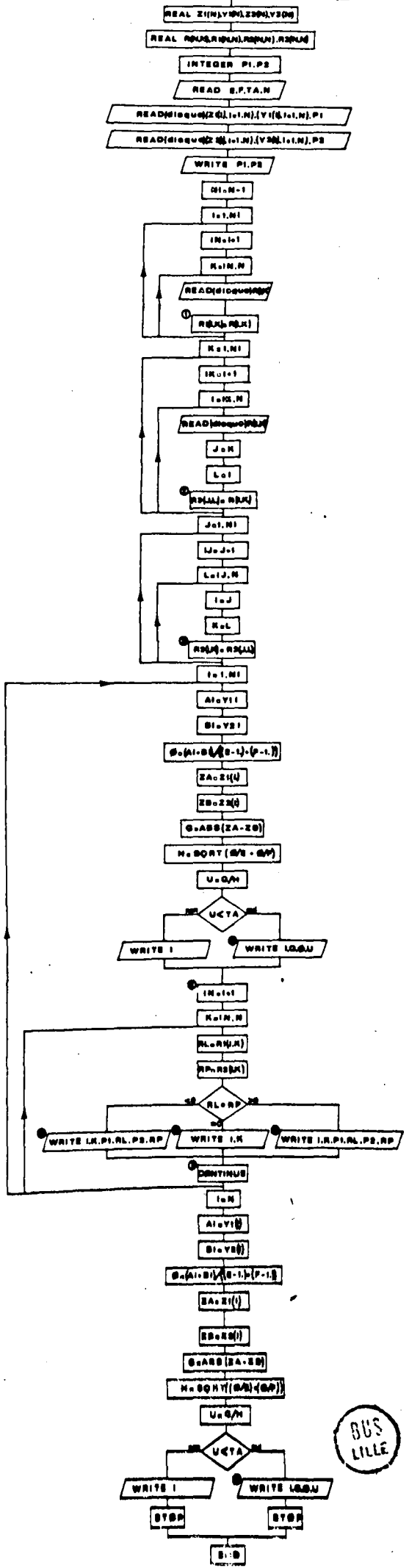
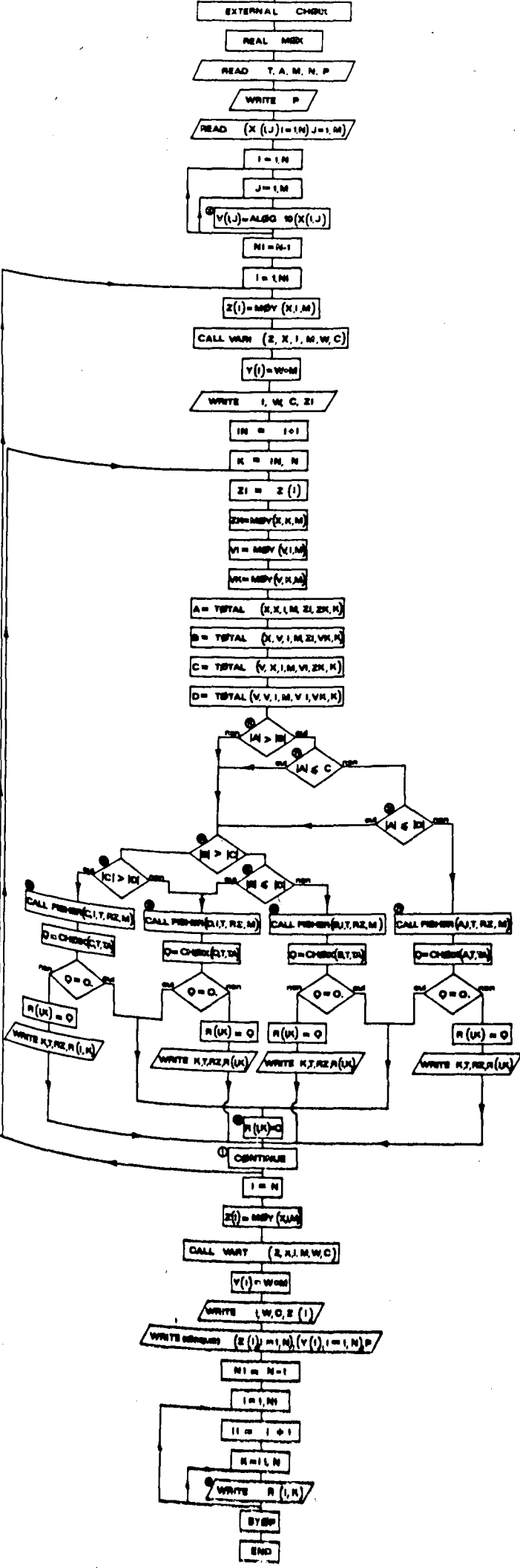
C. ORGANIGRAMME, LISTING.











BUS LILLE

```
REAL FUNCTION MOY(X,I,M)
REAL X(18,19)
Y=0.
DOIJ=1,M
XI=X(I,J)
Y=Y+XI
A=FLOAT(M)
MOY=(Y/A)
RETURN
END
```

```
SUBROUTINE VARI(Z,X,I,N,V,C)
REAL X(18,19),Z(18)
Y=0.
DOIJ=1,N
XK=X(I,J)
ZK=Z(I)
XI=(XK-ZK)*(XK+ZK)
Y=Y+XI
B=FLOAT(N)
V=Y/B
C=SQRT(V)
RETURN
END
```

```
FUNCTION TOTAL(X,Y,I,M,ZI,ZK,NI)
REAL X(18,19),Y(18,19)
AJ=0.
BJ=0.
CJ=0.
DOIJ=1,M
XI=X(I,J)
XK=Y(NI,J)
A=(XI-ZI)*(XK+ZK)
AJ=AJ+A
B=(XI-ZI)*(XI-ZI)
BJ=BJ+B
C=(XK+ZK)*(XK+ZK)
CJ=CJ+C
TOTAL=AJ/SQRT(BJ+CJ)
RETURN
END
```

```
SUBROUTINE FISHER(R,I,T,B,M)
A=FLOAT(M)
C=ABS((1.-R*R)/(A-2.))
E=SQRT(C)
T=ABS(R/E)
R=R*R
RETURN
END
```

```
FUNCTION CHOIX(R,T,TA)
IF(T.GE.TA)GOTO1
CHOIX=0.
RETURN
CHOIX=R
RETURN
END
```


CORRELATION ET MISF EN MEMOIRE SUR DISQUE

```

EXTERNAL CHOIX
REAL MOY
REAL X(10,10),Z(10),V(10,10),R(10,10)
REAL Y(10)
INTEGER P
READ(3,10)TA,M,N,P
10 FORMAT(F4.2,2I2,11)
WRITE(4,100)P
100 FORMAT(10X,' COEFFICIENT DE CORRELATION TOTALE',3X,' SERIE',11)
READ(3,20)((X(I,J),I=1,N),J=1,M)
20 FORMAT(10F5.2,/,2F5.2)
DO 2 J=1,M
DO 2 I=1,N
IF(X(I,J).EQ.0.)V(I,J)=ALOG10(X(I,J))
IF(X(I,J).EQ.0.)V(I,J)=3.
2 CONTINUE
N=N-1
DO 1 I=1,N
Z(I)=MOY(X,I,P)
CALL VARI(Z,X,T,M,N,C)
Y(I)=M
WRITE(4,200)Y,N,C,Z(I)
200 FORMAT(///,3X,12,/,3X,' VARIANCE=',F9.3,3X,' ECART TYPE=',F7.3,3X,
+ ' MOYENNE=',F7.3)
J=I+1
DO 1 K=J,N
ZI=Z(I)
ZK=Z(K)
VI=MOY(V,I,M)
VK=MOY(V,K,M)
A=TOTAL(X,X,J,M,ZI,ZK,K)
B=TOTAL(X,V,I,M,VI,VK,K)
C=TOTAL(V,X,I,M,VI,ZK,K)
D=TOTAL(V,V,T,M,VI,VK,K)
11 IF(A*B).GT.A*C)GOTO21
41 IF(A*B).GT.A*C)GOTO51
61 IF(A*B).GT.A*C)GOTO81
91 CALL FISHER(C,T,T,R2,M)
C=CHOIX(O,T,TA)
IF(C.EQ.0.)GOTO131
R(I,K)=0
WRITE(4,300)K,T,R2,R(I,K)
300 FORMAT(/,10X,12,3X,' LOGX1=LOGX2',/,12X,' T=',F7.3,3X,' R2=',F7.3,
+ 3X,' R=',F7.3)
GOTO1
91 CALL FISHER(C,I,T,R2,M)
C=CHOIX(C,T,TA)
IF(C.EQ.0.)GOTO131
R(I,K)=0
WRITE(4,400)K,T,R2,R(I,K)
400 FORMAT(/,10X,12,3X,' LOGX1= X2',/,12X,' T=',F7.3,3X,' R2=',F7.3,
+ 3X,' R=',F7.3)
GOTO1
51 IF(A*B).LE.A*C)GOTO91
111 CALL FISHER(B,T,T,R2,M)
C=CHOIX(B,T,TA)
IF(C.EQ.0.)GOTO131
R(I,K)=0
WRITE(4,500)K,T,R2,R(I,K)
500 FORMAT(/,10X,12,3X,' X1=LOGX2',/,12X,' T=',F7.3,3X,' R2=',F7.3,
+ 3X,' R=',F7.3)
GOTO1
71 IF(A*B).LE.A*C)GOTO41
31 IF(A*B).LE.A*C)GOTO41
71 CALL FISHER(A,T,T,R2,M)
C=CHOIX(A,T,TA)
IF(C.EQ.0.)GOTO131
R(I,K)=0
WRITE(4,600)K,T,R2,R(I,K)
600 FORMAT(/,10X,12,3X,' X1=X2',/,12X,' T=',F7.3,3X,' R2=',F7.3,
+ 3X,' R=',F7.3)
GOTO1
131 R(I,K)=0
CONTINUE
J=N
Z(I)=MOY(X,I,M)
CALL VARI(Z,Y,I,M,N,C)
Y(I)=M
WRITE(4,800)Y,N,C,Z(I)
WRITE(20)(Z(I),I=1,N),(Y(I),I=1,N),P
N=N-1
DO 3 I=1,N
DO 3 K=I+1,N
3 WRITE(20)R(I,K)
STOP
END

```



BIBLIOGRAPHIE



BIBLIOGRAPHIE

Le signe (β) indique les ouvrages qui sont déjà cités dans le volume I, mais qui figurent aussi comme référence dans le texte de l'annexe.

ATAMAN G. (1967) - Géochimie des minéraux argileux dans les bassins sédimentaires marins, étude sur le bassin triassique du Jura - *Thèse Fac. Sc.*, 343 p. STRASBOURG.

MONTE A., DEBRABANT P. (1973) - Etude géochimique de l'argile résiduelle de la craie - *Ann. Soc. Géol. Nord*, T. XCIII, n° 2, pp. 95-115. LILLE.

DEBRABANT P. (1963) - Analyse des silicates, dosages du fer par titrages - *Fiche n° 145*, 3 p. C.E.A. Ed.

DEBRABANT P. et PAQUET J. (1975) - L'association glauconite-phosphates-carbonates (Albien de la Sierra Espuña, Espagne méridionale) - *Chem. Géol.*, Vol. 15, n° 1, pp. 61-74. ELSEVIER. AMSTERDAM.

DEBRABANT P., HOWIE R.A., ZUSSMAN J. (1962) - Rock forming minerals. Sheet silicates - Vol. 3, 270 p. LONGMANS, edit. LONDON.

DEBRABANT P. (1973) - D.E.A. mention géologie appliquée. Univ. Sc. Tech. 56 p. LILLE.

DEBRABANT P. (1971) - D.E.A. mention géologie appliquée. Univ. Sc. Tech. 41 p. LILLE.

DEBRABANT P. (1967) - Chimie - University chemistry - *Bilingua*, Addison Wesley Edition. 653 p. READING, MASSACHUSETTS.

- ODIN G.S. (1969) - Méthode de séparation des grains de glauconie. Intérêt de l'étude morphologique et structurale - *Rev. Géogr. Phys. et Géol. Dynam.* vol. XI, fasc. 3, pp. 171-174. PARIS.
- PINTA M. (1971) - Spectrométrie d'absorption atomique. Application à l'analyse chimique. *Masson et Cie, éd. O.R.S.T.O.M.* 2 T., 750 p. PARIS.
- POMEROL B. et ODIN G.S. (1974) - Sur l'altération expérimentale d'une phyllite (la glauconite) lors de l'attaque acide destinée à mettre en solution les éléments des carbonates - *B. S. G. F. 7e série*, T. XVI, n° 3, pp. 324-331. PARIS.
- SEN GUPTA J.G. (1963) - Détermination of microgram amounts of Total Sulfur in Rocks. Rapid and accurate analysis by a Combustion Method. *Anal. Chem.* vol. 35, n° 12, pp. 1971-1973. OTTAWA.
- STRAKHOV N.M. (1957) - Méthodes d'étude des roches sédimentaires - *Ann. Serv. Bur. rech. Géol. Géoph. et min.*, n° 35, 2 T., 1065 p. MOSCOU.
- VATAN A. (1967) - Manuel de sédimentologie - *Techniq. Edit.* 397 p. PARIS.
- VERRIEZ M.T. (1971) - D.E.A. géologie appliquée. *Univ. des Sc. et Tech.* 29 p. L.

TABLEAUX DE
RESULTATS ANALYTIQUES



	305	310	312	315	316	317	318	32
Si O ₂ %	40,4	30,3	26,5	18,2	31,1	15,6	27,7	29,
Al ₂ O ₃ %	3,1	3,1	4,1	2,2	3,1	2,6	3,1	2,
Ca O %	32,4	25,9	25,7	31,2	21,1	37,0	21,4	21,
Mg O %	1,76	2,25	2,06	1,49	2,21	1,41	2,10	2,
Na ₂ O %	0,28	0,60	0,58	0,51	0,54	0,48	0,63	0,
K ₂ O %	2,80	3,29	3,30	2,14	3,51	1,98	3,43	3,
Ti O ₂ %	0,04	0,05	0,05	0,06	0,05	0,03	0,06	0,
P ₂ O ₅ %	7,39	8,23	7,40	4,22	7,56	4,15	8,96	8,
C O ₂ %	16,4	6,8	9,5	21,6	8,2	23,4	6,4	8,
Fe %	5,70	9,09	8,50	5,28	9,27	4,83	8,71	9,
S %	0,43	0,39	0,25	0,17	0,17	0,11	0,23	0,
Li ppm	14	16	16	10	17	8	17	16
Cr ppm	170	390	140	200	150	26	210	360
Mn ppm	37	nd	nd	20	nd	33	nd	nd
Ni ppm	37	58	8	30	95	8	47	64
Zn ppm	90	71	48	44	66	33	56	66
Sr ppm	310	250	230	240	250	190	270	240

BU
FILE

Tableau A 9 : Analyse chimique de quelques échantillons de roche totale de la série 3 d'après P. Debrabant et J. Paquet (1975), non publié sous cette forme.

	322	325	326	330	332	336	339	342	
32	11,85	24,4	31,8	29,6	28,4	26,7	9,2	23,6	Si O ₂ %
29,	1,95	2,3	4,8	4,3	3,9	5,1	2,1	6,7	Al ₂ O ₃ %
2,	42,0	25,8	23,1	23,5	28,6	25,4	43,2	34,5	Ca O %
21,	1,12	1,92	1,85	2,06	1,89	1,87	0,86	1,21	Mg O %
2,	0,32	0,70	0,18	0,24	0,27	0,22	0,27	0,26	Na ₂ O %
0	1,33	3,06	3,78	3,03	2,68	3,30	0,71	1,08	K ₂ O %
3	0,03	0,05	0,08	0,07	0,06	0,11	0,06	0,19	Ti O ₂ %
0	3,28	9,49	2,43	3,23	2,75	4,28	1,70	1,26	P ₂ O ₅ %
8	29,56	10,0	14,5	14,6	18,4	14,0	32,7	23,9	C O ₂ %
8	3,45	7,76	8,85	9,50	8,25	8,35	2,13	3,25	Fe %
9	0,19	0,19	0,15	0,09	0,08	0,19	0,20	0,07	S %
0	5	14	15	9	8	10	3	7	Li ppm
16	59	300	230	140	120	280	27	40	Cr ppm
160	49	4	27	28	39	38	115	54	Mn ppm
nd	10	45	22	13	10	37	11	49	Ni ppm
64	20	88	62	56	45	76	24	170	Zn ppm
66	190	310	160	190	180	260	190	130	Sr ppm



240
a
ou

	Si O ₂	Al ₂ O ₃	Ti O ₂	Fe	P ₂ O ₅
Si O ₂		+	+		-
Al ₂ O ₃	0,88		+		-
Ti O ₂	0,93	0,86			-
Fe					
P ₂ O ₅	- 0,94	- 0,77	- 0,88		
K ₂ O		- 0,73		0,64	
Zn	0,70	0,95	0,71		- 0,7
Li					- 0,7
Ni		0,80		- 0,67	
Cr				0,68	

Tableau A 11 : Valeurs de R : coefficient de corrélation totale entre les concentrations des éléments chimiques des "insolubles" de la série 3, pour une probabilité supérieure à 0,95.

Si O ₂	Al ₂ O ₃	Ti O ₂	Fe	P ₂ O ₅
	78	86		86
		74		60
				77

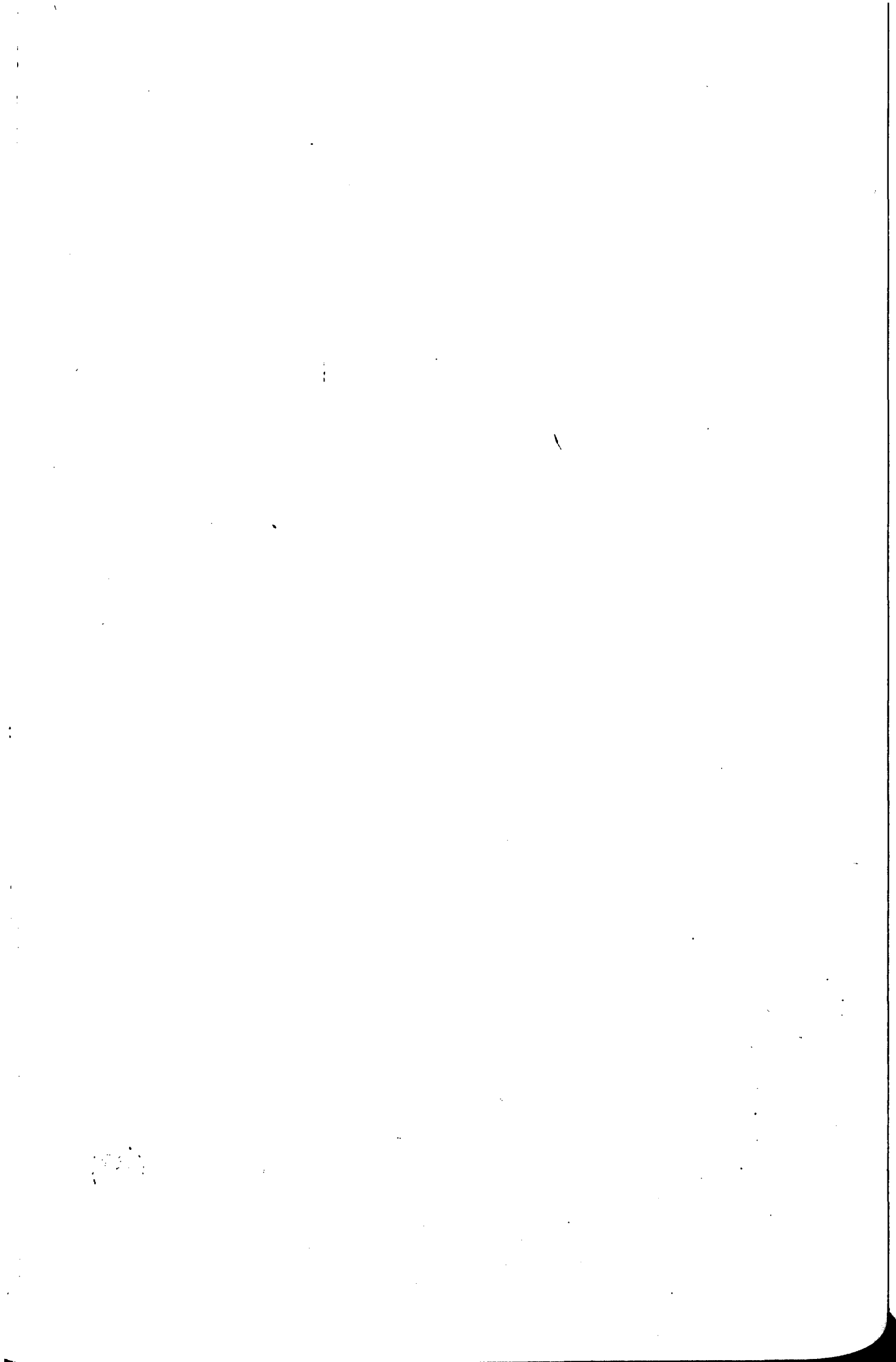


Tableau A 12 : Valeurs de R², donnée en %. R²_{ab} % des variations d'un élément a imputables à celles de l'élément b.

K ₂ O	Zn	Li	Ni	Cr	
	+				Si O ₂
-	+		+		Al ₂ O ₃
	+				Ti O ₂
+			-	+	Fe
	-	+			P ₂ O ₅
	-	+	-		K ₂ O
- 0,84			+		Zn
0,58					Li
- 0,71	0,91			-	Ni
			- 0,72		Cr

K ₂ O	Zn	Li	Ni	Cr	
	49				Si O ₂
53	90		64		Al ₂ O ₃
	51				Ti O ₂
38			45	46	Fe
	34	34			P ₂ O ₅
	70	34	50		K ₂ O
			83		Zn
					Li
				50	Ni
					Cr





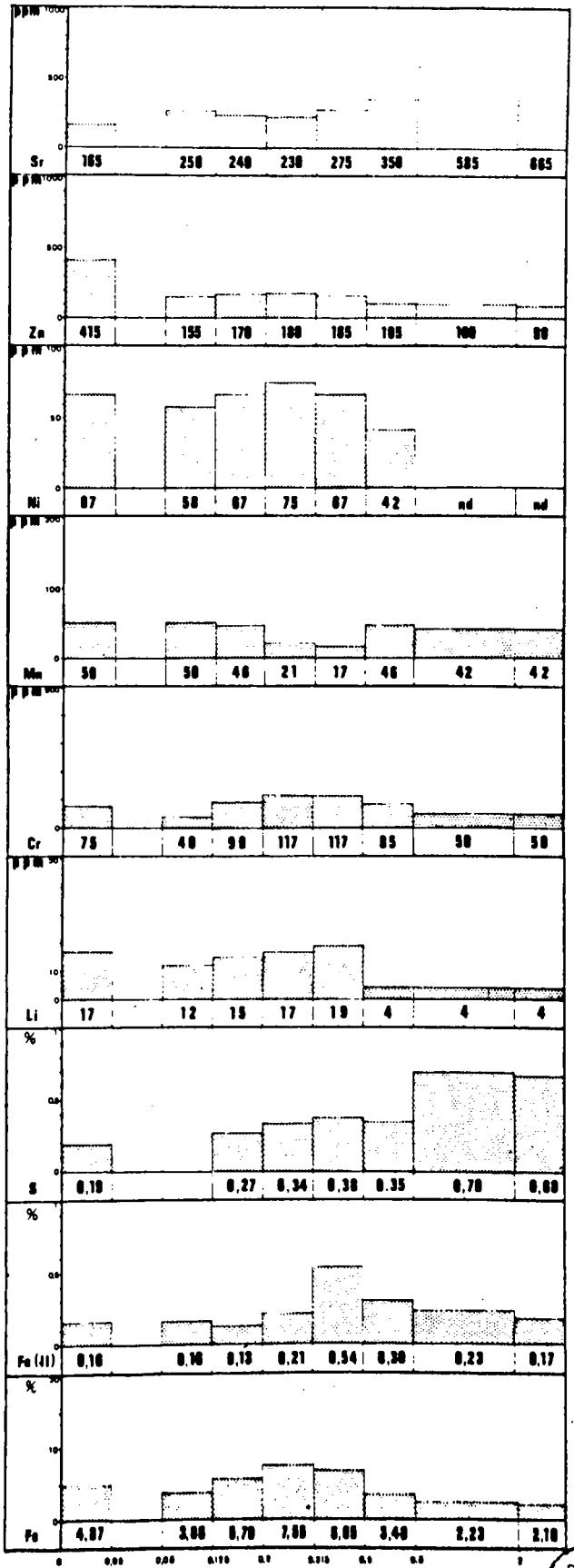
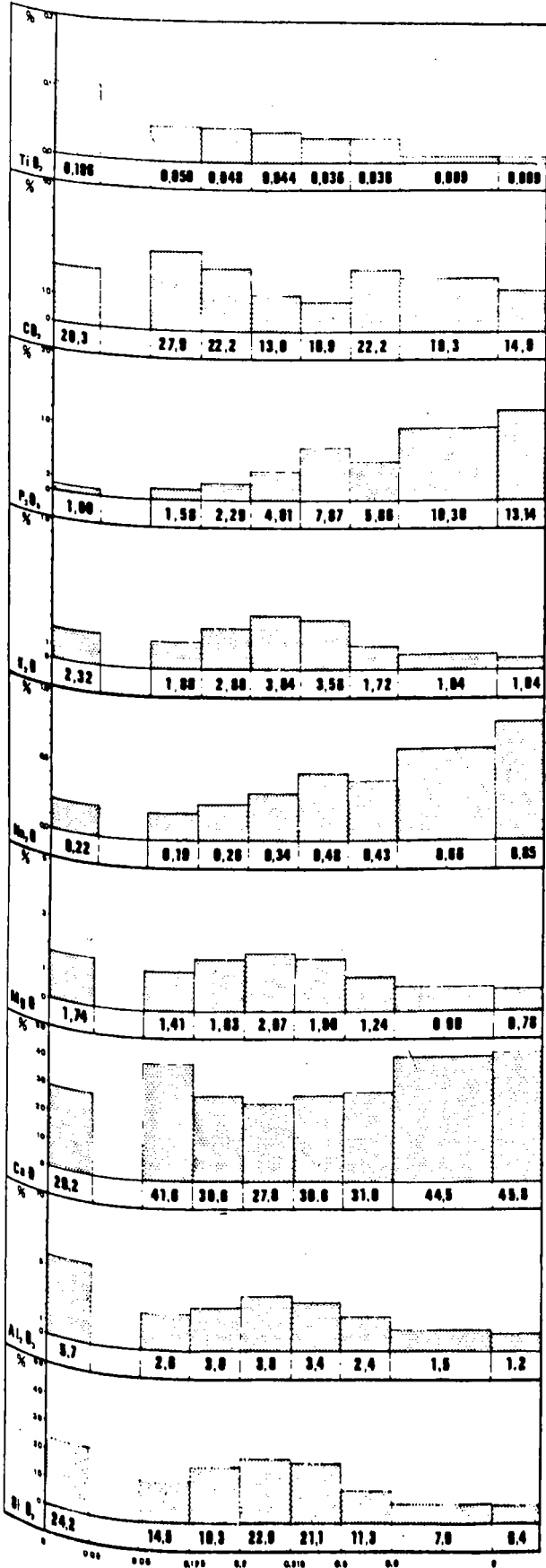


TABLEAU A14

Echantillon 308 ; analyse chimique des fractions granulométriques



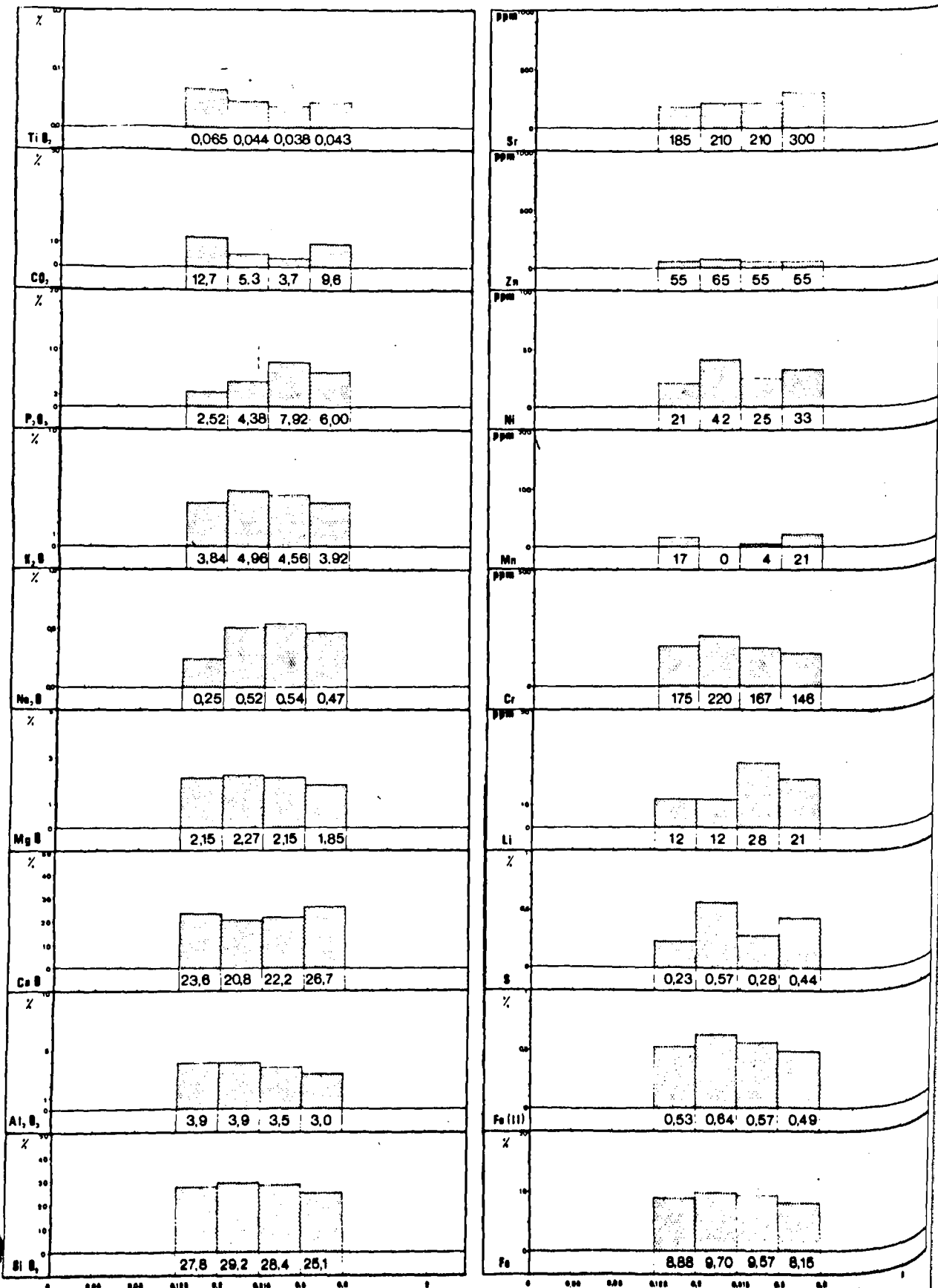


TABLEAU A15

Echantillon 310 : analyse chimique des fractions granulométriques

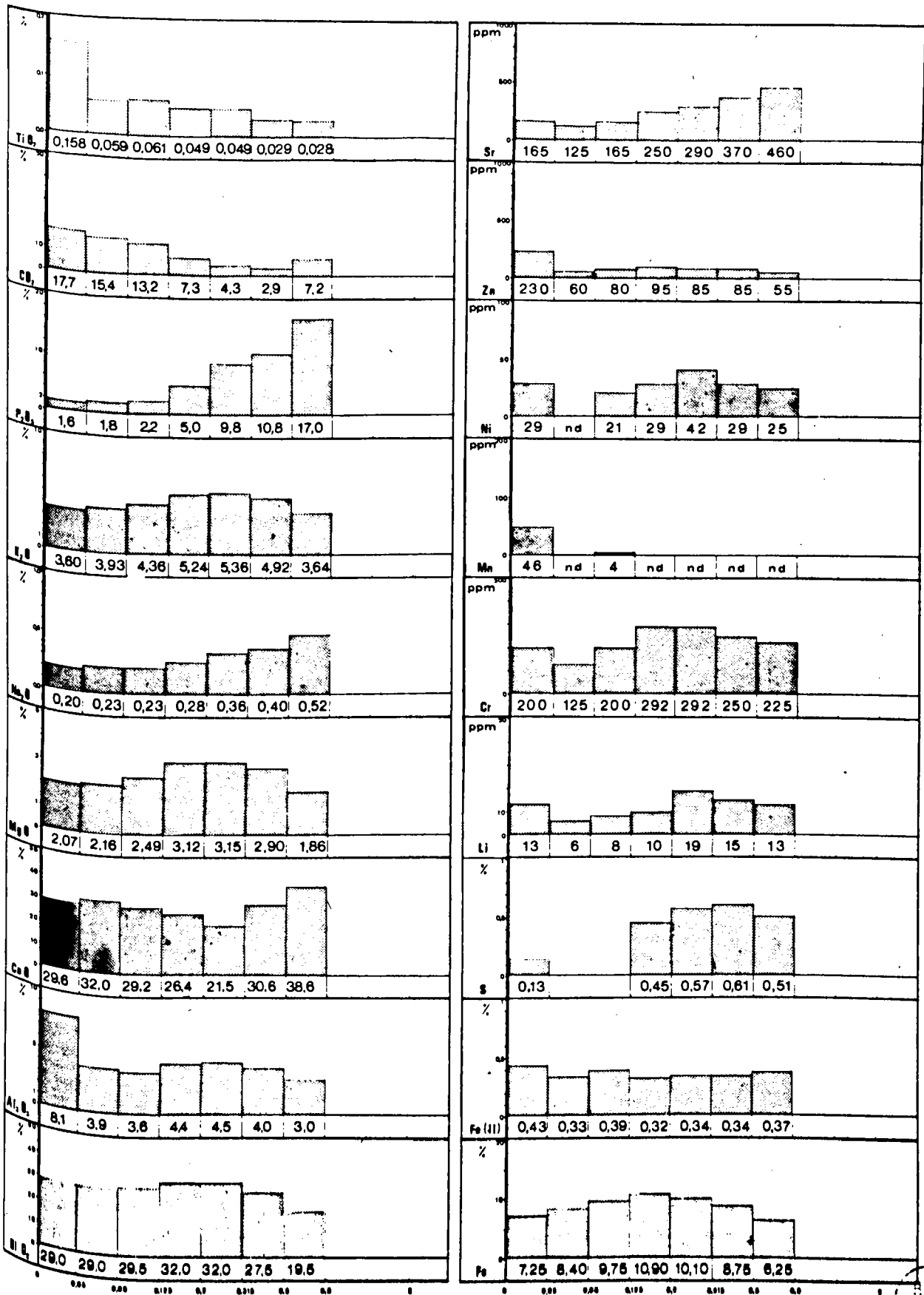


TABLEAU A16

Echantillon 318 : analyse chimique des fractions granulométriques



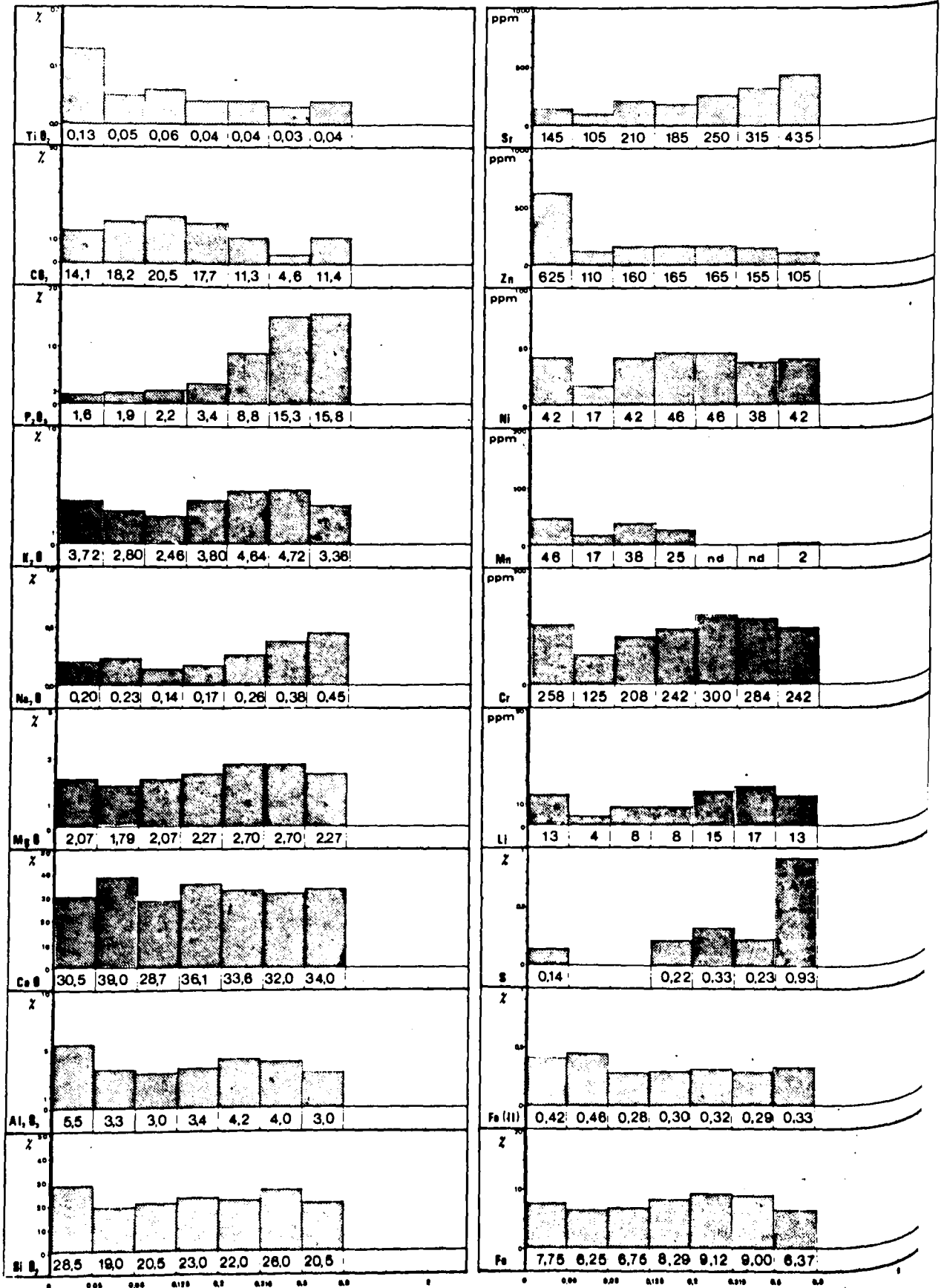


TABLEAU A17

Echantillon 328 : analyse chimique des fractions granulométriques

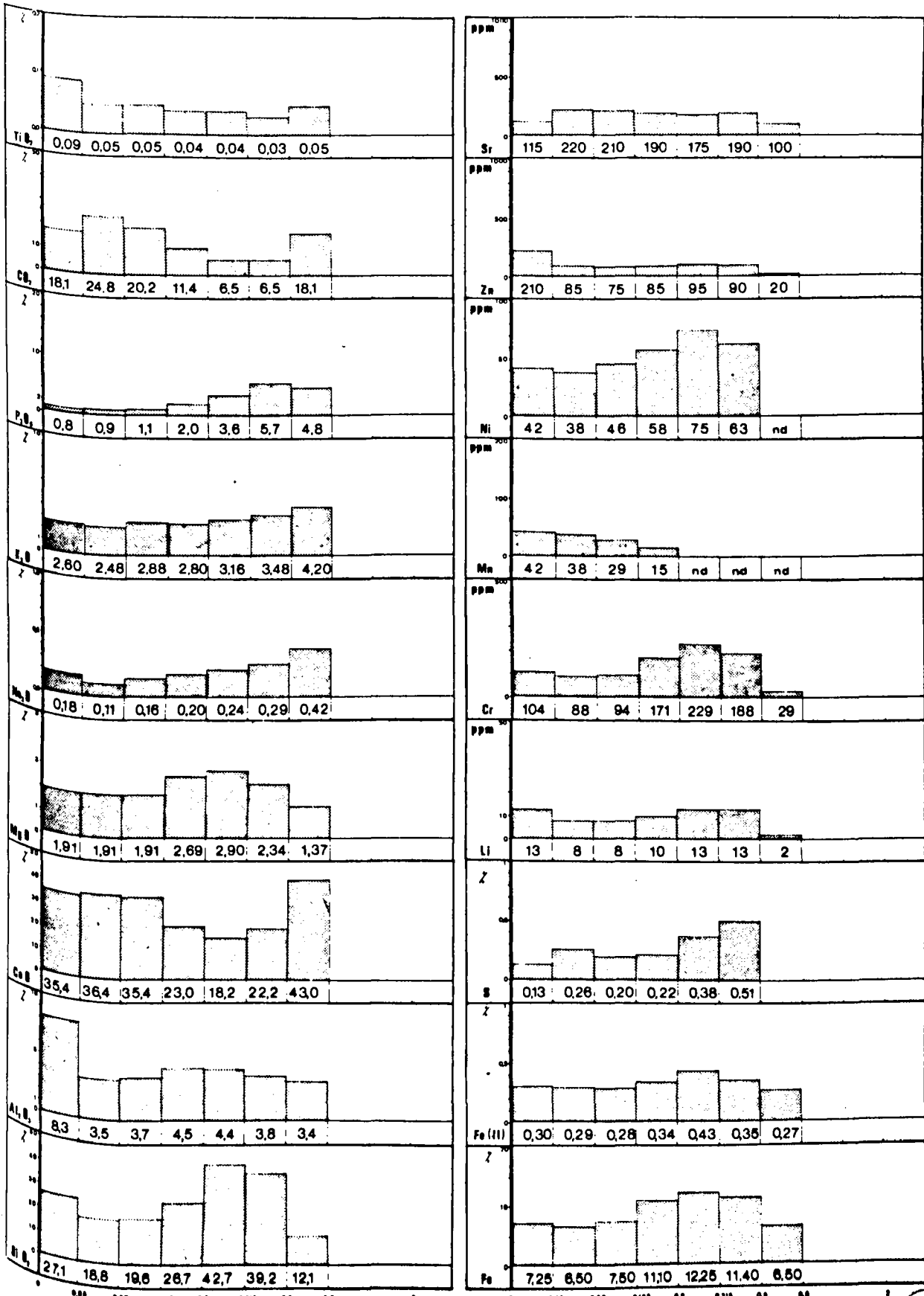
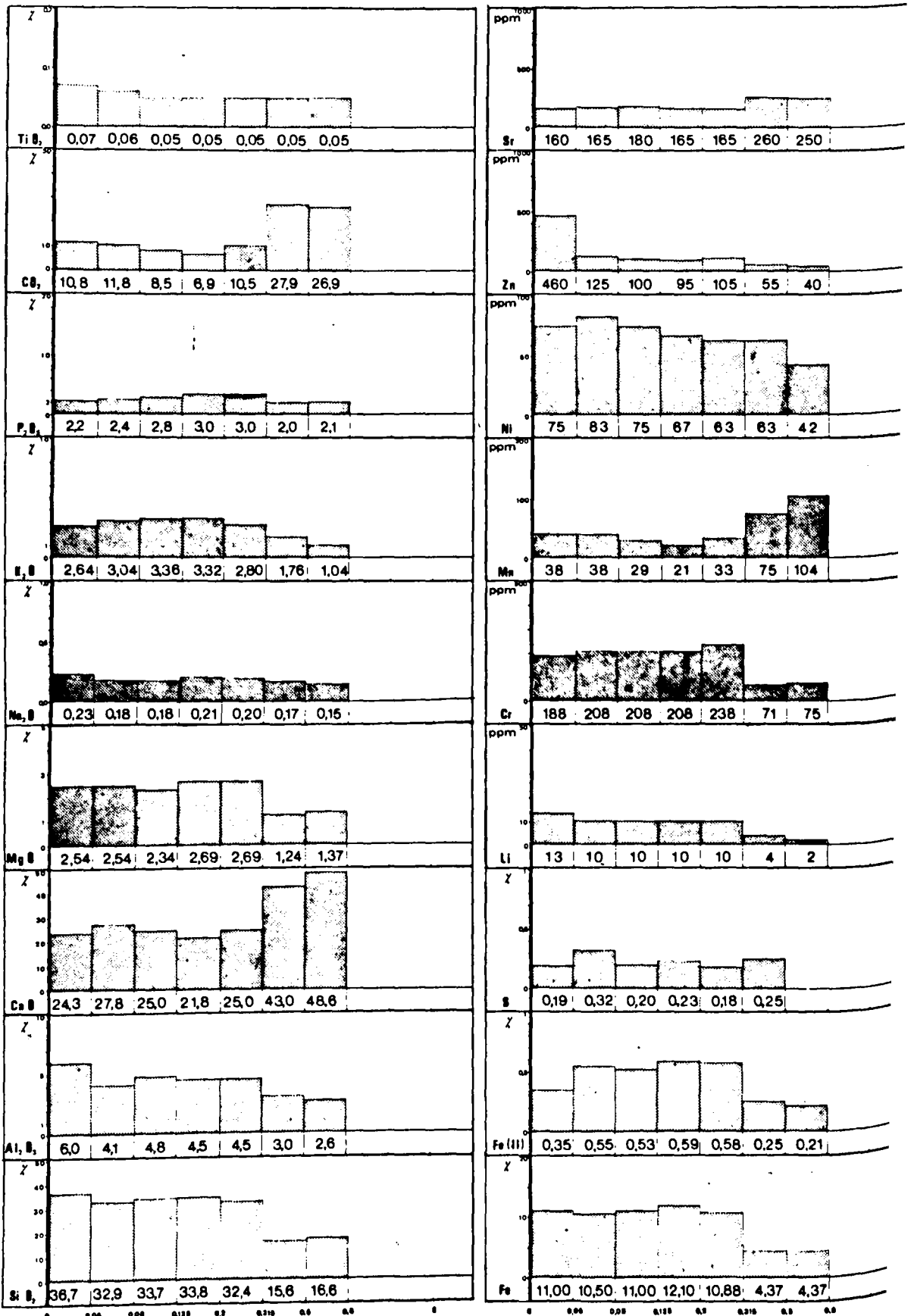


TABLEAU A18

Echantillon 328 : analyse chimique des fractions granulométriques





BUS
LILLE

TABLEAU A19

Echantillon 338 : analyse chimique des fractions granulométriques

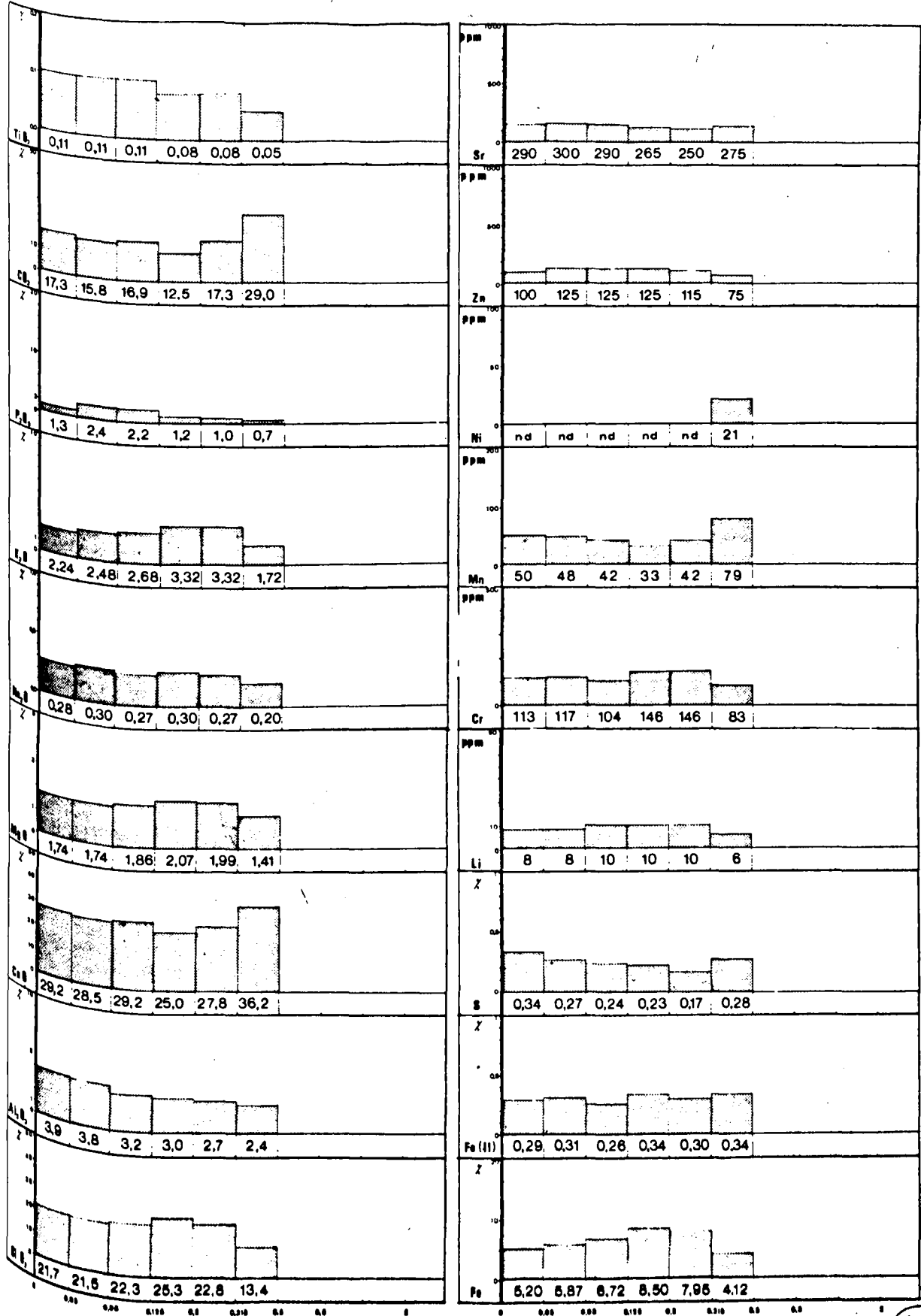


TABLEAU A20

Echantillon 838 : analyse chimique des fractions granulométriques



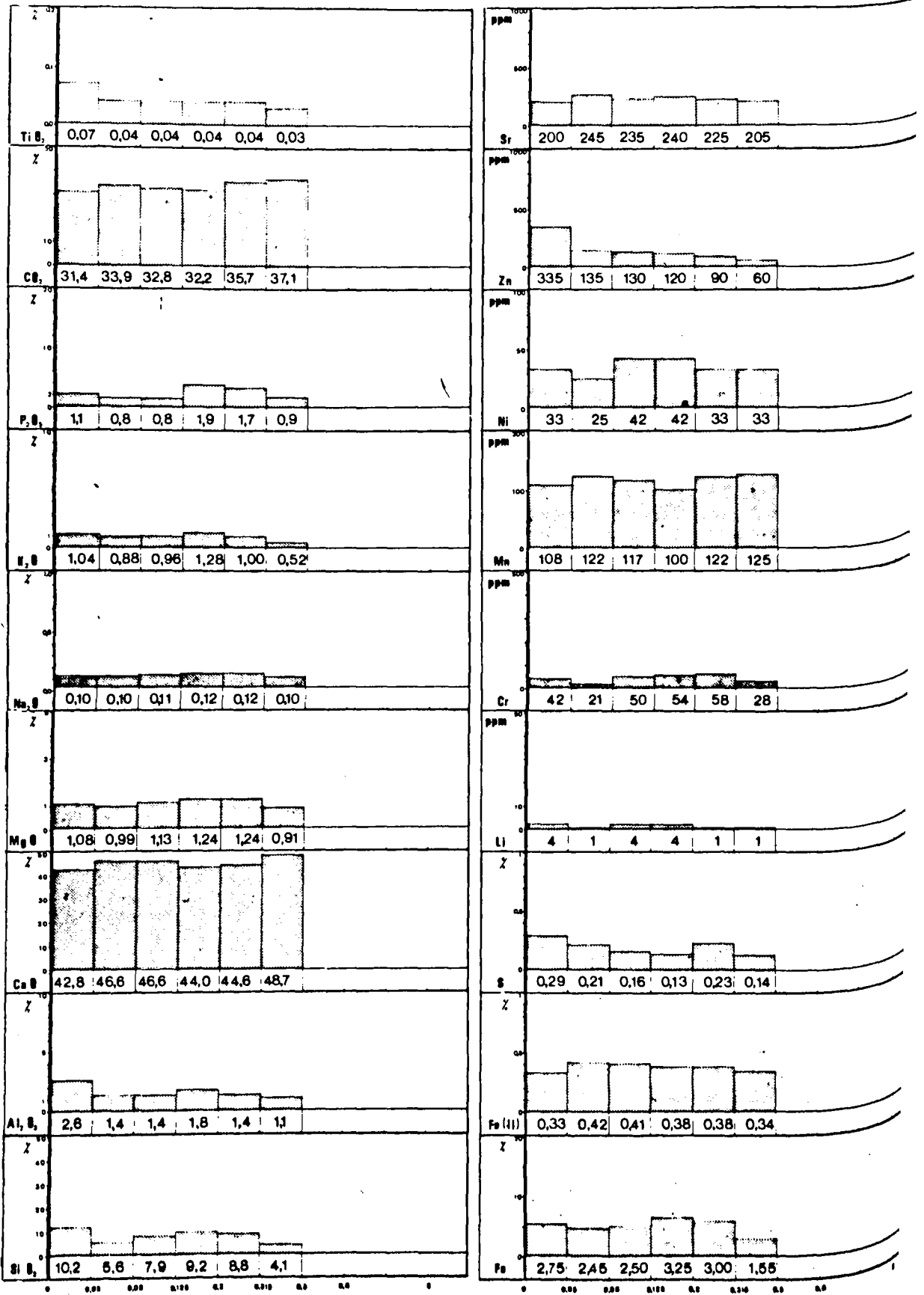


TABLEAU A21

Echantillon 338 : analyse chimique des fractions granulométriques

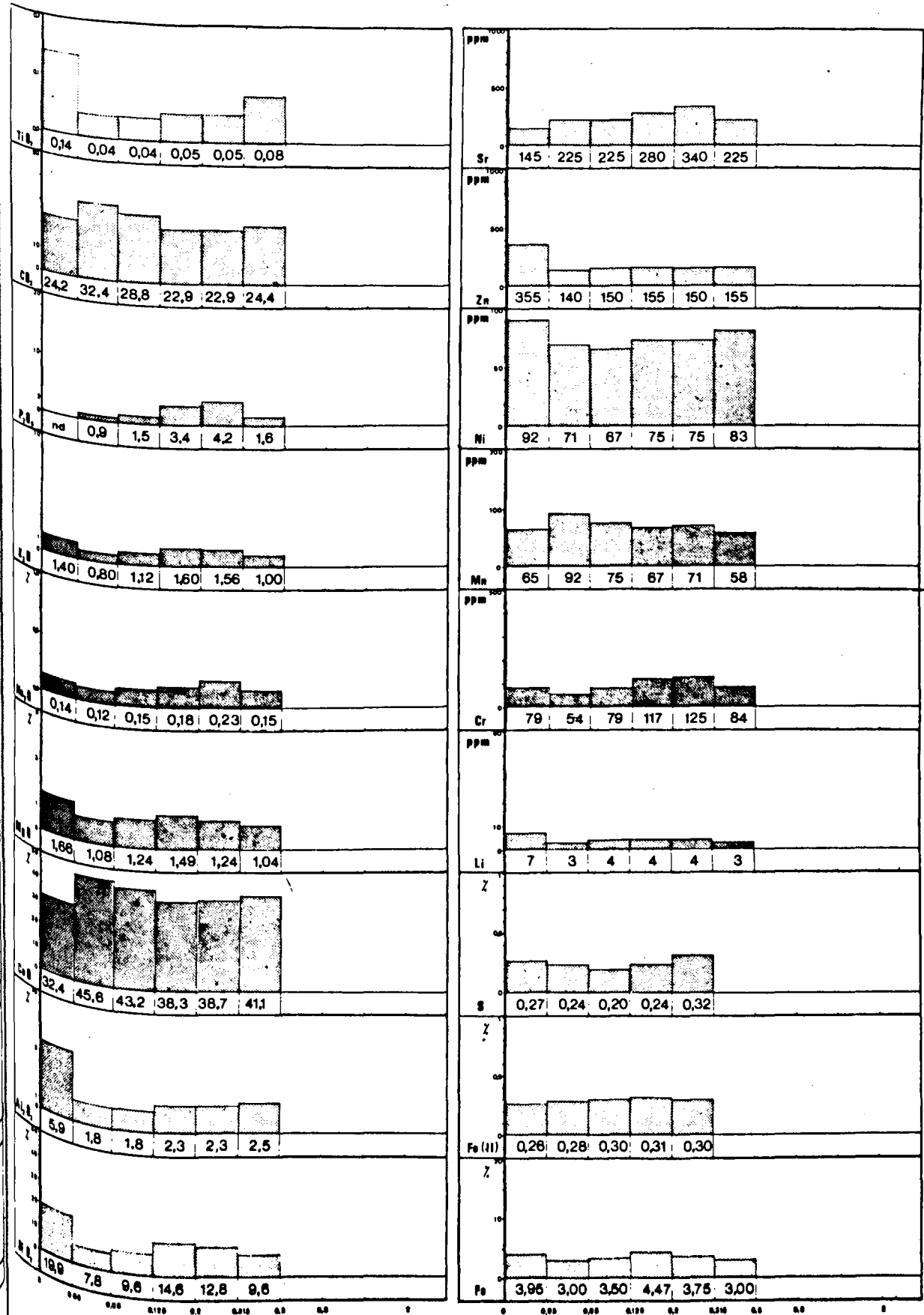
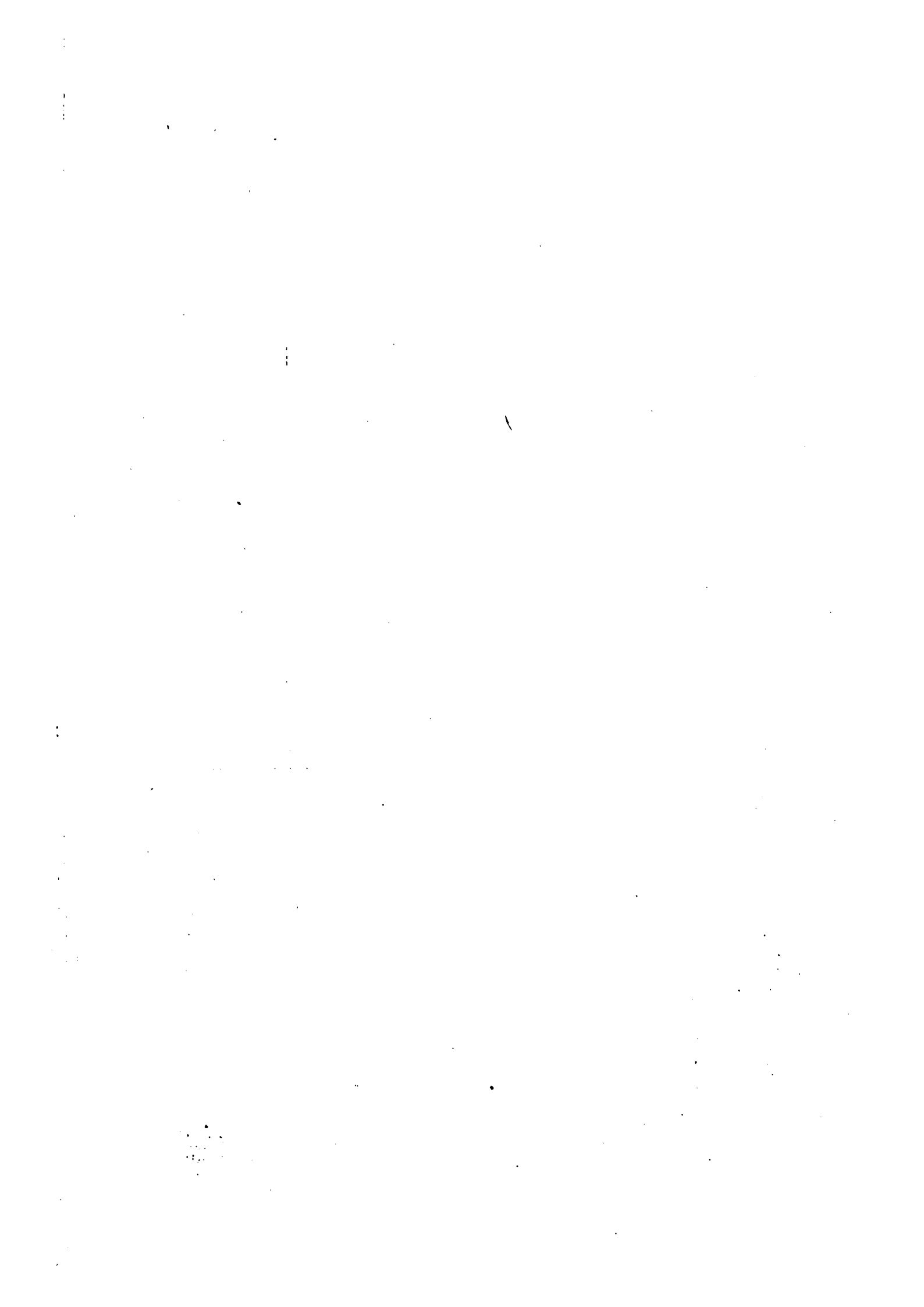


TABLEAU A22

Echantillon 342 : analyse chimique des fractions granulométriques





	315			318				326		330
	Br 1-2-3	Br 4-5	Br 6	Br 1-2-3	Br 4-5	Br 6	Br 7	Br 1	Br 5	Br 5
	d>2,9	d=2,9	d<2,9	d>2,9	d=2,9	d<2,9	d<2,9	d>2,9	d<2,9	d<2,9
	lourde		légère	lourde		légère	légère	lourde	légère	légère
Si 0,2%	-	-	-	-	-	45	-	37	45	46
Al 0,3%	5,1	6,1	6,1	5,7	6,6	6,1	5,9	4,3	5,4	5,4
Ca 0%	13,9	6,3	3,6	9,5	6,3	3,3	3,1	11,7	2,2	2,5
Mg 0%	3,37	3,90	4,11	3,33	3,98	4,15	4,06	3,32	3,40	3,48
Na 0,2%	0,30	0,15	0,15	0,20	0,40	0,17	0,15	0,25	0,12	0,11
K 0,2%	6,05	7,24	7,30	6,40	7,20	7,45	7,25	5,32	7,08	6,92
Fe 0,5%	0,03	0,06	0,03	0,07	0,07	0,03	0,01	4,84	0,25	0,78
Si 0,2%	0,03	0,04	0,04	0,04	0,02	0,04	0,04	0,03	0,05	0,05
Fe %	12,4	14,9	14,5	13,2	14,7	16,0	15,5	14,0	17,5	16,5
Fe(II)%	1,01	-	0,98	-	0,92	1,04	1,13	0,96	0,75	0,68
Si ppm	16	21	21	-	21	21	21	17	13	13
Al ppm	286	338	349	-	406	416	442	250	312	292
Ca ppm	10	15	10	-	10	5	21	16	8	8
Mg ppm	94	89	89	-	73	94	104	84	88	88
Na ppm	117	169	169	-	99	122	130	177	216	208
Fe(II)/Fe	0,08	-	0,07	-	0,06	0,07	0,07	0,07	0,04	0,04
Si 0,5%	463	105	120	135	90	110	310	2,42	8,8	3,2



Tableau A 23 : Analyse chimique des glauconies.

	601	604	605	606	607	608
Si O ₂ %	47,5	44,2	46,8	41,9	44,3	43,0
Al ₂ O ₃ %	16,0	16,5	17,2	15,8	16,1	17,7
Ca O %	7,7	12,6	10,4	11,7	12,2	11,4
Mg O %	1,66	1,62	1,62	1,61	1,53	1,45
Na ₂ O %	0,49	0,55	0,69	0,48	0,46	0,44
K ₂ O %	2,68	2,76	2,83	2,70	2,70	2,76
Ti O ₂ %	0,29	0,45	0,38	0,40	0,12	0,36
P ₂ O ₅ %	0,05	0,05	0,03	0,04	0,07	0,04
CO ₂ %	7,5	9,0	8,6	11,2	11,4	8,8
Fe %	3,29	3,98	3,75	4,39	3,76	4,98
S %	0,22	0,12	0,20	0,05	0,07	0,06
Li ppm	31	39	41	36	37	47
Cr ppm	140	210	180	230	210	290
Mn ppm	373	390	306	430	343	408
Co ppm	36	27	20	22	30	31
Ni ppm	97	87	77	94	85	115
Cu ppm	35	29	26	38	39	32
Zn ppm	110	140	110	110	110	130
Sr ppm	20	47	28	30	45	23
Si O ₂ / Al ₂ O ₃	2,97	2,68	2,72	2,65	2,75	2,43
Mg O/Fe	0,50	0,41	0,43	0,37	0,41	0,29
Na ₂ O/K ₂ O	0,18	0,20	0,24	0,18	0,18	0,18



Tableau A 24 : Analyse chimique de quelques échantillons de roche totale des séries 6 et 8, d'après M. C. Dutérage (1973).

609	610	801	805	806	810	
34,5	43,0	51,8	42,7	48,1	52,4	Si O ₂ %
12,7	17,0	12,8	16,7	20,9	17,8	Al ₂ O ₃ %
17,3	9,4	13,9	12,4	7,5	8,3	Ca O %
1,33	1,49	1,83	1,50	1,70	1,85	Mg O %
0,40	0,46	1,00	0,69	0,86	0,90	Na ₂ O %
2,21	2,76	2,56	2,68	3,12	3,00	K ₂ O %
0,16	0,38	0,50	0,45	0,56	0,56	Ti O ₂ %
0,42	0,05	0,03	0,04	0,03	0,04	P ₂ O ₅ %
17,0	9,0	8,7	9,8	5,1	6,1	C O ₂ %
3,98	5,52	3,50	3,37	3,20	3,62	Fe %
0,04	0,04	0,13	0,41	0,23	0,06	S %
29	41	30	44	55	40	Li ppm
200	200	76	88	110	150	Cr ppm
720	346	150	315	250	220	Mn ppm
29	31	13	32	37	34	Co ppm
73	124	75	110	100	90	Ni ppm
30	40	24	14	20	50	Cu ppm
70	120	90	120	120	105	Zn ppm
35	26	20	270	13	15	Sr ppm
2,72	2,53	4,05	2,56	2,31	2,94	Si O ₂ / Al ₂ O ₃
0,33	0,33	0,52	0,45	0,53	0,62	Mg O/Fe
0,18	0,17	0,39	0,26	0,28	0,30	Na ₂ O/K ₂ O



	601	604	605	606	607	608
Si O ₂ %	59	55	57	56	55	49
Al ₂ O ₃ %	17,7	16,3	20,1	17,7	17,1	18,9
Ca O %	1,3	1,3	1,5	1,4	2,1	1,5
Mg O %	1,66	1,64	1,59	1,72	1,81	1,76
Na ₂ O %	0,59	0,67	0,67	0,62	0,62	0,52
K ₂ O %	2,00	3,10	3,10	3,18	2,24	3,10
Ti O ₂ %	0,64	0,64	0,64	0,65	0,66	0,67
P ₂ O ₅ %	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Fe %	3,9	4,6	4,6	5,6	4,9	7,1
Fe(II) %	0,34	0,56	0,57	0,59	0,53	0,28
S %	0,08	0,12	0,15	0,06	0,05	0,03
Li ppm	33	42	44	45	49	43
Cr ppm	67	63	42	71	75	67
Co ppm	8	3	3	5	4	5
Ni ppm	67	79	67	75	71	79
Cu ppm	25	19	31	38	33	31
Zn ppm	125	169	125	135	135	163
Si O ₂ / Al ₂ O ₃	3,33	3,00	2,83	3,16	3,22	2,66
Mg O / Fe	0,43	0,36	0,35	0,31	0,37	0,25
Na ₂ O / K ₂ O	0,21	0,22	0,22	0,20	0,28	0,16
Fe(II) / Fe	0,09	0,12	0,12	0,11	0,11	0,04
Fe(II) / S	4,25	4,66	3,80	9,66	10,60	9,36



Tableau A 25 : Analyse chimique des "insolubles" des séries 6 et 8.

609	610	801	805	806	810	
54	53	57	53	56	57	Si O ₂ %
20,7	17,7	20,1	17,7	20,7	22,4	Al ₂ O ₃ %
1,8	1,2	1,4	1,4	1,0	1,7	Ca O %
1,67	1,48	1,49	1,66	1,64	1,66	Mg O %
0,54	0,60	0,59	0,67	0,78	0,51	Na ₂ O %
3,12	3,20	2,88	3,36	3,60	3,10	K ₂ O %
0,60	0,67	0,64	0,75	0,78	0,68	Ti O ₂ %
nd	nd	nd	nd	nd	nd	P ₂ O ₅ %
6,1	6,4	4,4	4,8	3,8	4,3	Fe %
0,48	0,32	0,49	0,54	0,74	0,44	Fe(II) %
0,11	0,08	0,16	0,28	0,25	0,03	S %
42	46	31	50	54	38	Li ppm
67	75	54	58	50	42	Cr ppm
7	3	2	3	3	3	Co ppm
67	75	33	63	42	46	Ni ppm
40	42	31	27	21	38	Cu ppm
104	146	104	152	125	133	Zn ppm
2,61	3,00	2,83	2,99	2,70	2,54	Si O ₂ / Al ₂ O ₃
0,27	0,23	0,34	0,35	0,43	0,39	Mg O/Fe
0,17	0,19	0,20	0,20	0,22	0,17	Na ₂ O / K ₂ O
0,08	0,05	0,11	0,11	0,20	0,10	Fe(II) / Fe
4,37	4,00	3,06	1,93	2,96	14,69	Fe(II)/S



	Si O ₂	Al ₂ O ₃	Ti O ₂	Fe	P ₂ O ₅
Si O ₂				-	
Al ₂ O ₃					
Ti O ₂					
Fe	- 0,83				
P ₂ O ₅					
K ₂ O					
Zn	- 0,61				
Li					
Ni		- 0,65		0,62	
Cr		- 0,77			

Tableau A 26 : Valeurs de R : coefficient de corrélation totale entre les concentrations des éléments chimiques des "insolubles" des séries 6 et 8, pour une probabilité supérieure à 0,95.

Si O ₂	Al ₂ O ₃	Ti O ₂	Fe	P ₂ O ₅
			69	

Tableau A 27 : Valeurs de R², donnée en % . R²_{ab} % des variations d'un élément a, sont imputables à celles de l'élément b.



K_2O	Zn	Li	Ni	Cr	
	-				Si O ₂
			-	-	Al ₂ O ₃
		+			Ti O ₂
			+		Fe
					P ₂ O ₅
					K ₂ O
			+		Zn
					Li
	0,62			+	Ni
			0,65		Cr

K_2O	Zn	Li	Ni	Cr	
	37				Si O ₂
			42	60	Al ₂ O ₃
		41			Ti O ₂
			38		Fe
					P ₂ O ₅
					K ₂ O
			38		Zn
					Li
				42	Ni
					Cr



	Si O ₂	Al ₂ O ₃	Ti O ₂	Fe	P ₂ O ₅	K ₂ O	Zn	Li	Ni	Cr	
Si O ₂				LN			LN				Si
Al ₂ O ₃									N	N	Al
Ti O ₂								N			Ti
Fe	N								LN		Fe
P ₂ O ₅											P ₂
K ₂ O											K ₂
Zn	N								N		Zn
Li			N								Li
Ni		N		N			N			N	Ni
Cr		LN							N		Cr



Tableau A 28 : Distribution des éléments chimiques des "insolubles" des séries 6

N : distribution normale ou arithmétique;
 LN : distribution lognormale ou logarithmique.

PLANCHES DE MICROSCOPIE ELECTRONIQUE
ET
D'ANALYSES MICROCHIMIQUES

LISTE DES PLANCHES

Numéros

- 1 Echantillon 315 Br 1. Glauconie : grain complet.
- 2 Echantillon 315 Br 1. Glauconie : bord du grain.
- 3 Echantillon 318 Br 6. Glauconie : grain complet.
- 4 Echantillon 318 Br 6. Glauconie : bord du grain.
- 5 Echantillon 326 Br 1. Glauconie : grain complet.
- 6 Echantillon 326 Br 1. Glauconie : bord du grain.
- 7 Echantillon 326 Br 5. Glauconie : grain complet.
- 8 Echantillon 326 Br 5. Glauconie : bord du grain.
- 9 Echantillon 315 Br 1. Glauconie : grain complet.
- 10 Echantillon 318 Br 6. Glauconie : bord du grain.
- 11 Echantillon 318. Grain de phosphate.
- 12 Echantillon 317. Contact grain-ciment.

PLANCHE 1

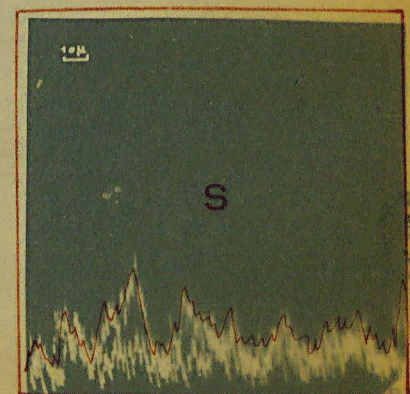
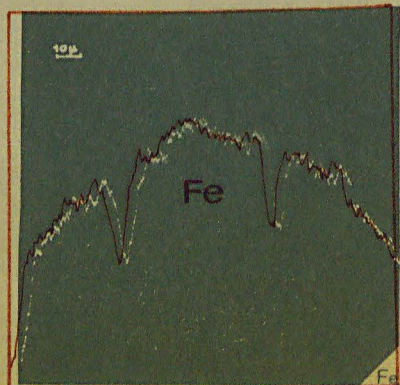
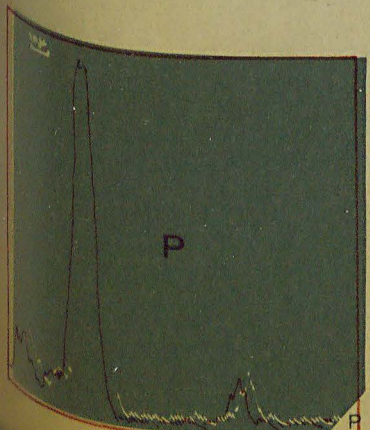
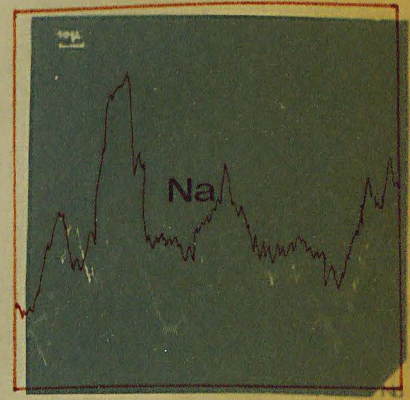
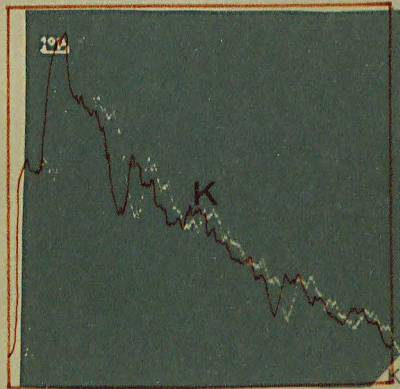
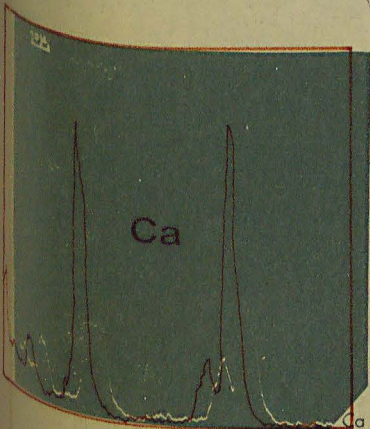
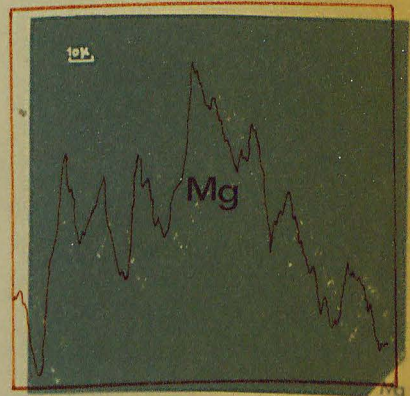
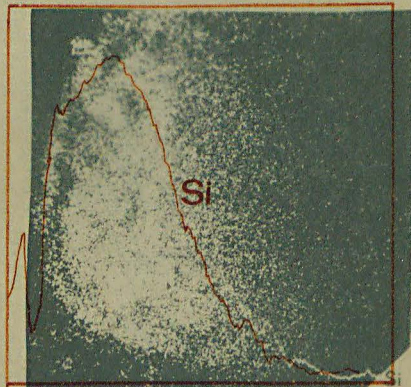
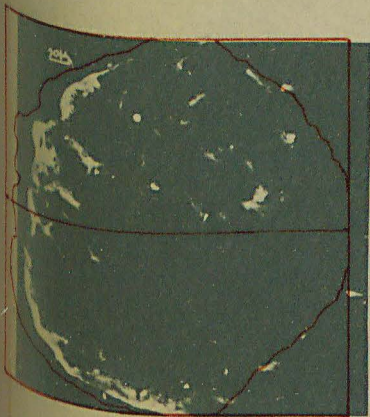
Echantillon : 315 Br 1

Glauconie : Grain complet

Cartes de microsonde pour les éléments : Si Mg Ca K P Fe .

Profils pour les éléments : Si Mg Ca K Na P Fe S

Pour Na et S , le bruit de fond et le profil sont représentés .



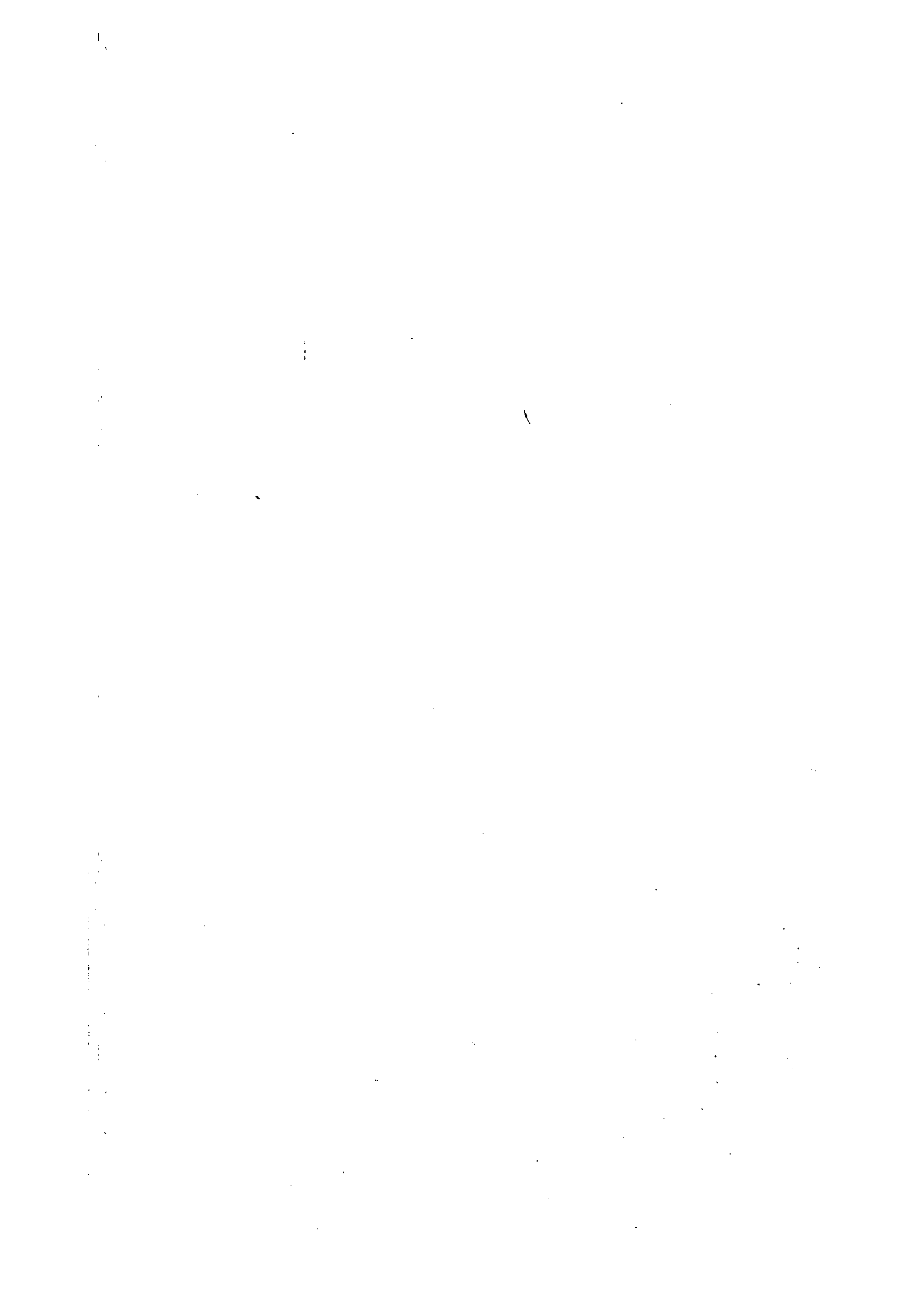


PLANCHE 2

Echantillon : 315 Br 1

Glauconie : Bord du grain

Cartes de microsonde pour les éléments : Si Mg Ca K P Fe
Profils pour les éléments : Si Mg Ca K Na P Fe
Pour Na, le bruit de fond et le profil sont représentés

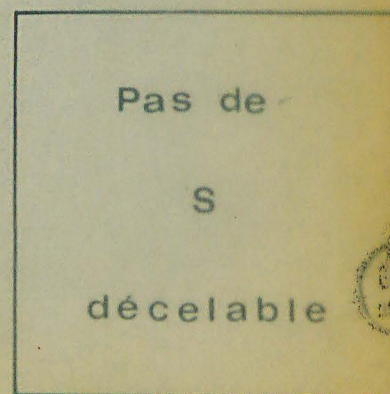
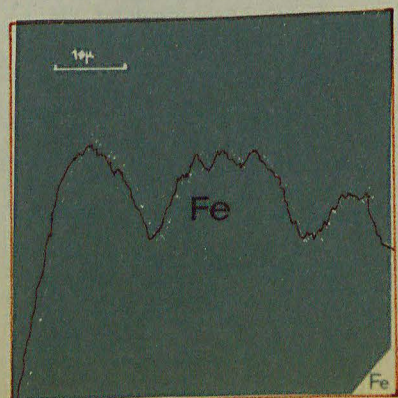
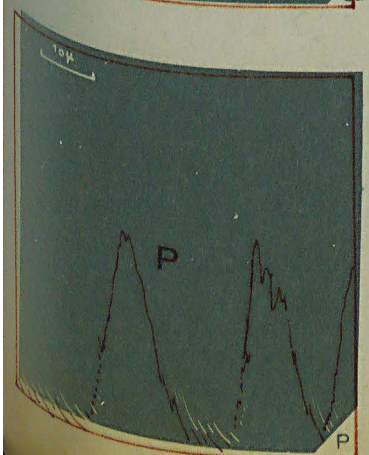
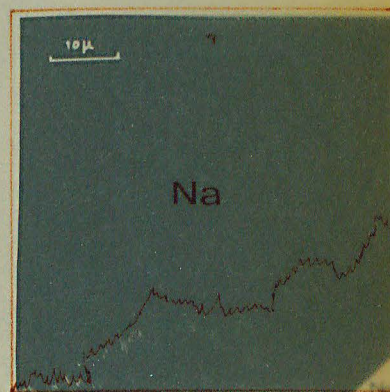
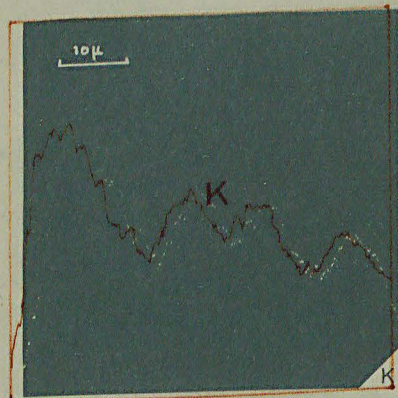
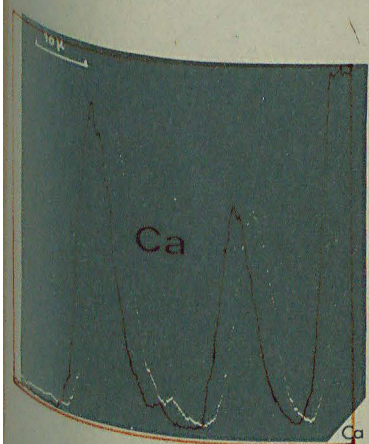
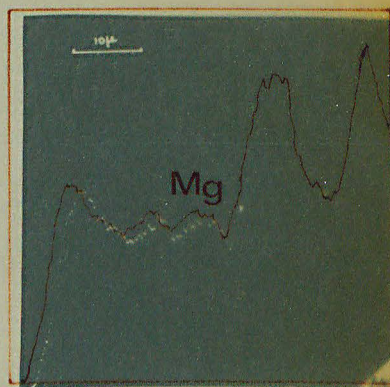
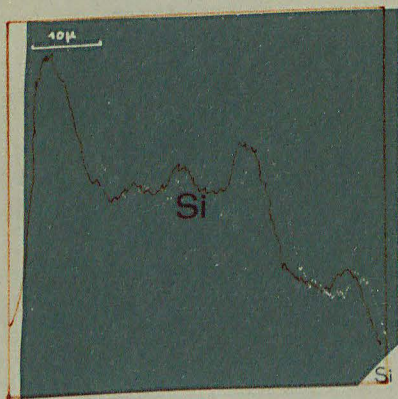
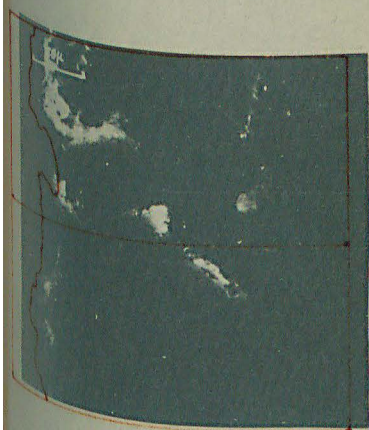




PLANCHE 3

Echantillon : 318 Br 6

Glauconie : Grain complet

Cartes de microsonde pour les éléments : Si Mg Ca K P Fe

Profils pour les éléments : Si Mg Ca K Na P Fe S

Pour Na et S, le bruit de fond et le profil sont représentés

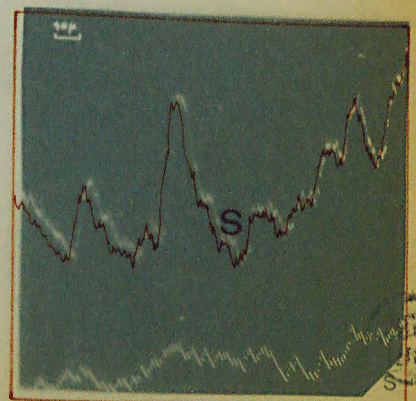
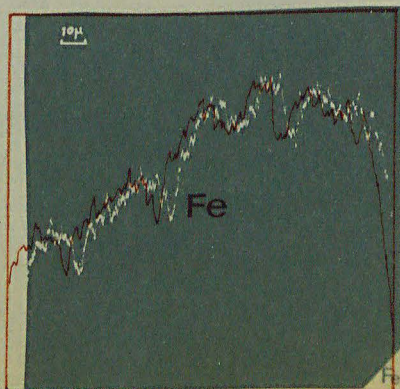
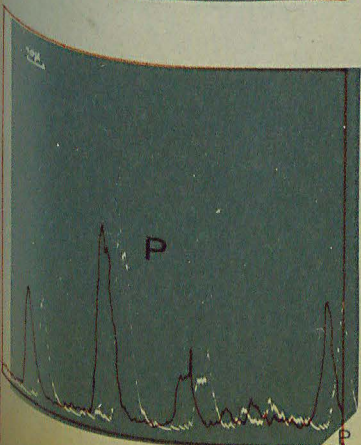
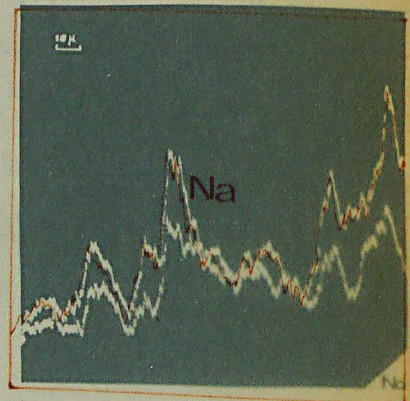
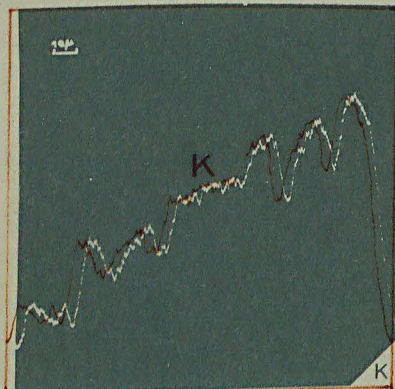
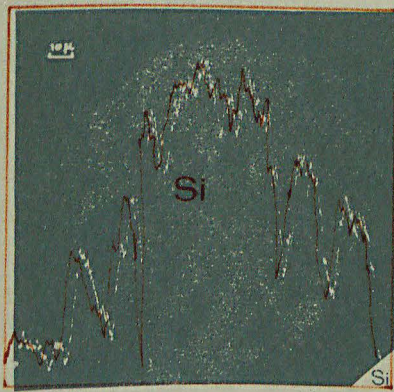
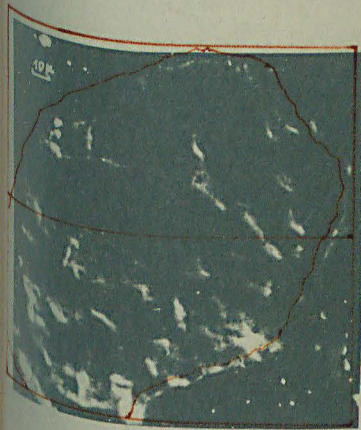


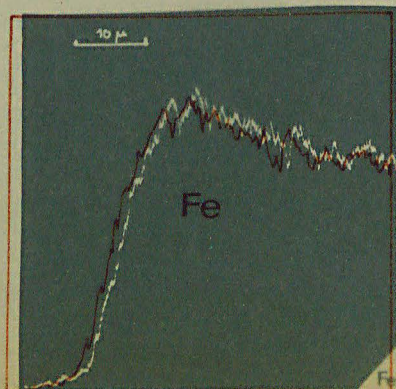
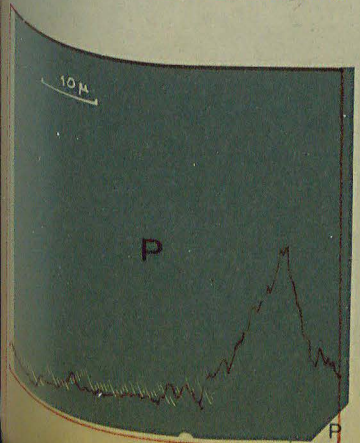
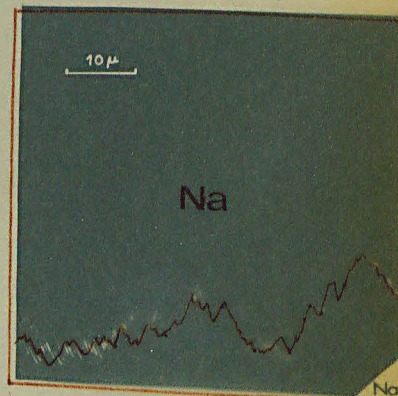
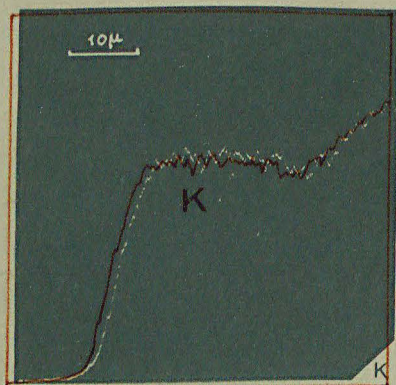
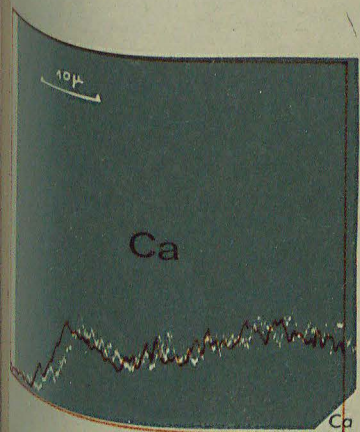
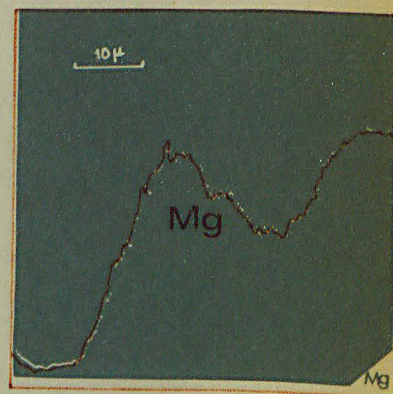
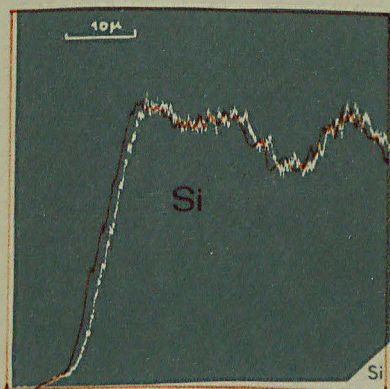
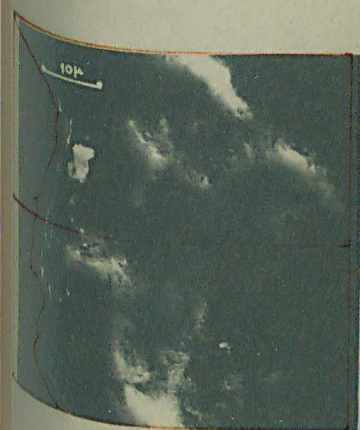


PLANCHE 4

Echantillon : 318 Br 6

Glauconie : Bord du grain

Cartes de microsonde pour les éléments : Si Mg Ca K P Fe .
Profils pour les éléments : Si Mg Ca K Na P Fe .
Pour Na , le bruit de fond et le profil sont représentés .



pas de
S
décelable



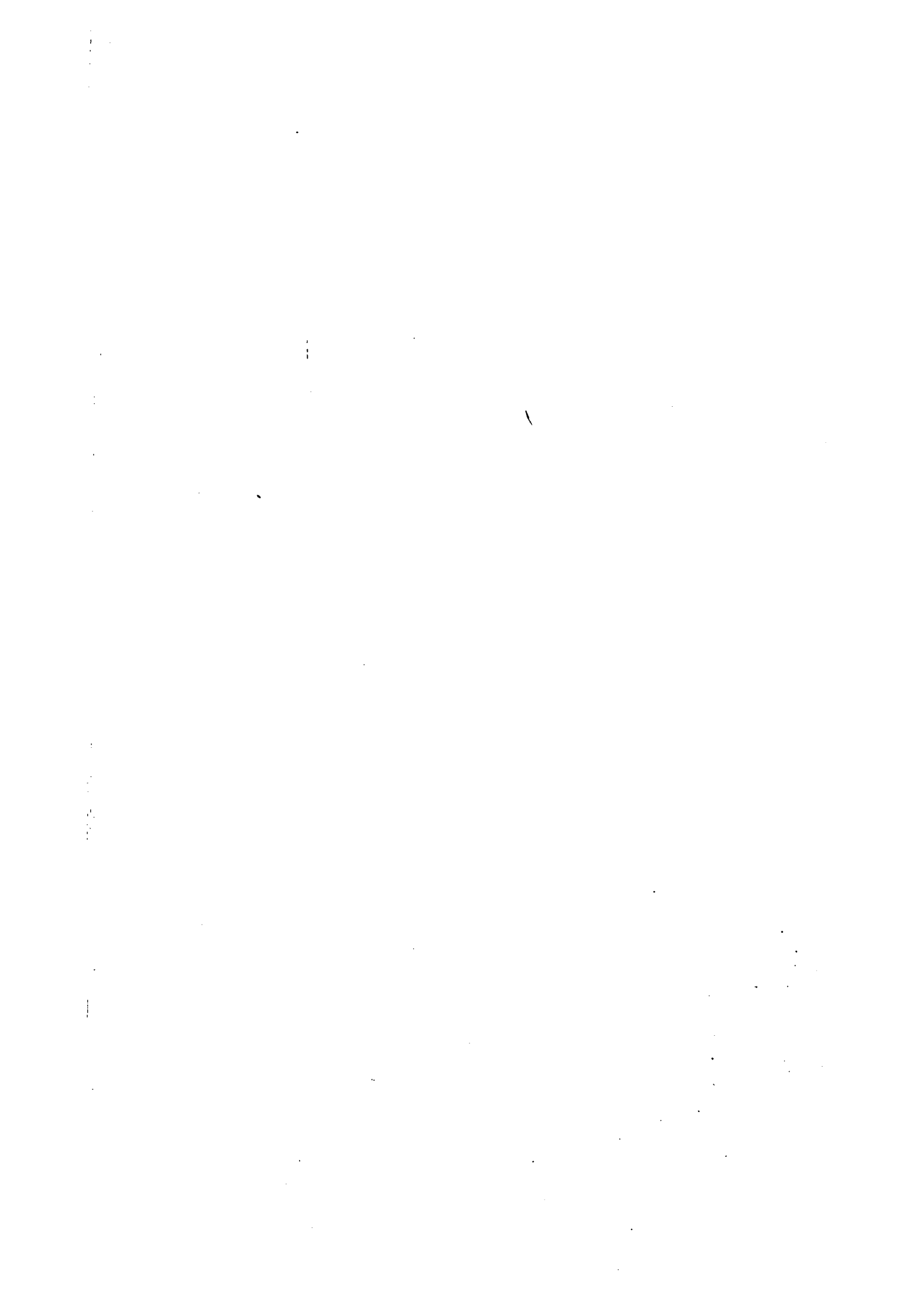


PLANCHE 5

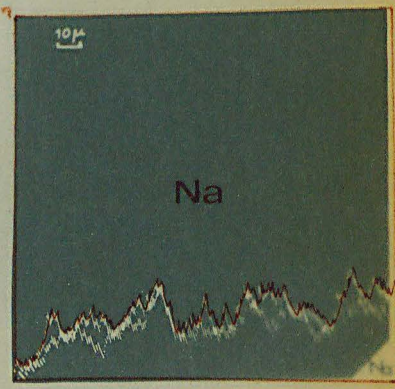
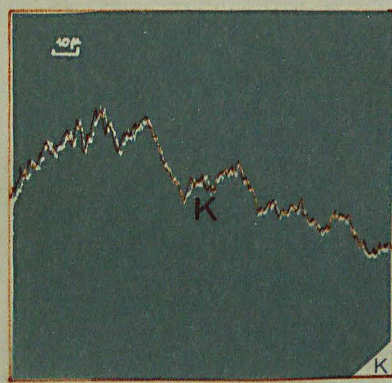
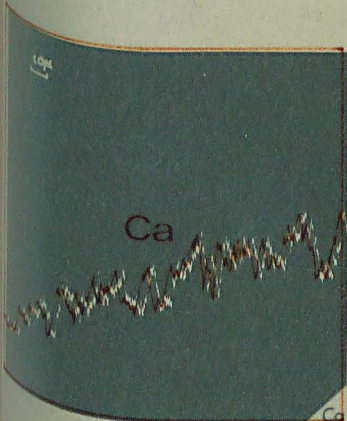
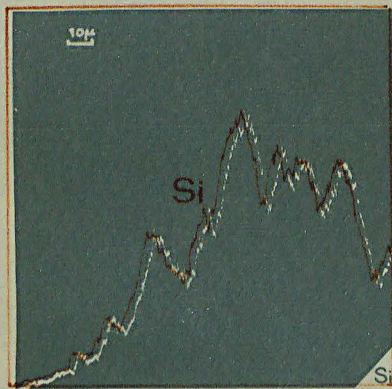
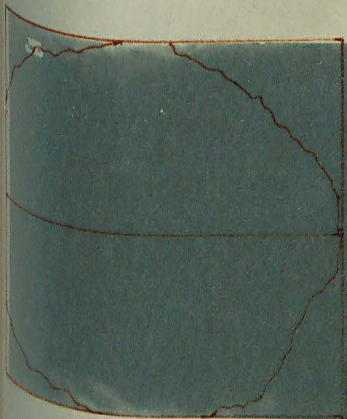
Echantillon : 326 Br 1

Glauconie : Grain complet

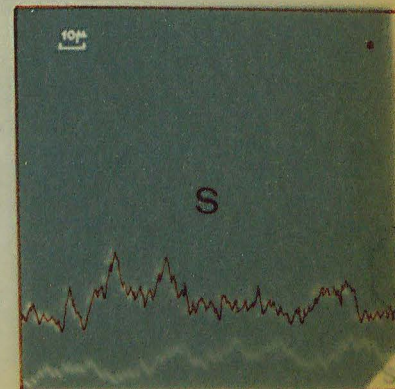
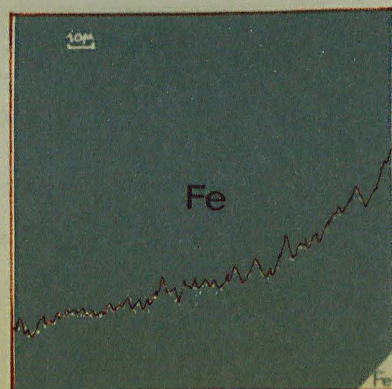
Cartes de microsonde pour les éléments : Si Mg Ca K Fe .

Profils pour les éléments : Si Mg Ca K Na Fe S .

Pour Na et S , le bruit de fond et le profil sont représentés .



pas de
P
décelable



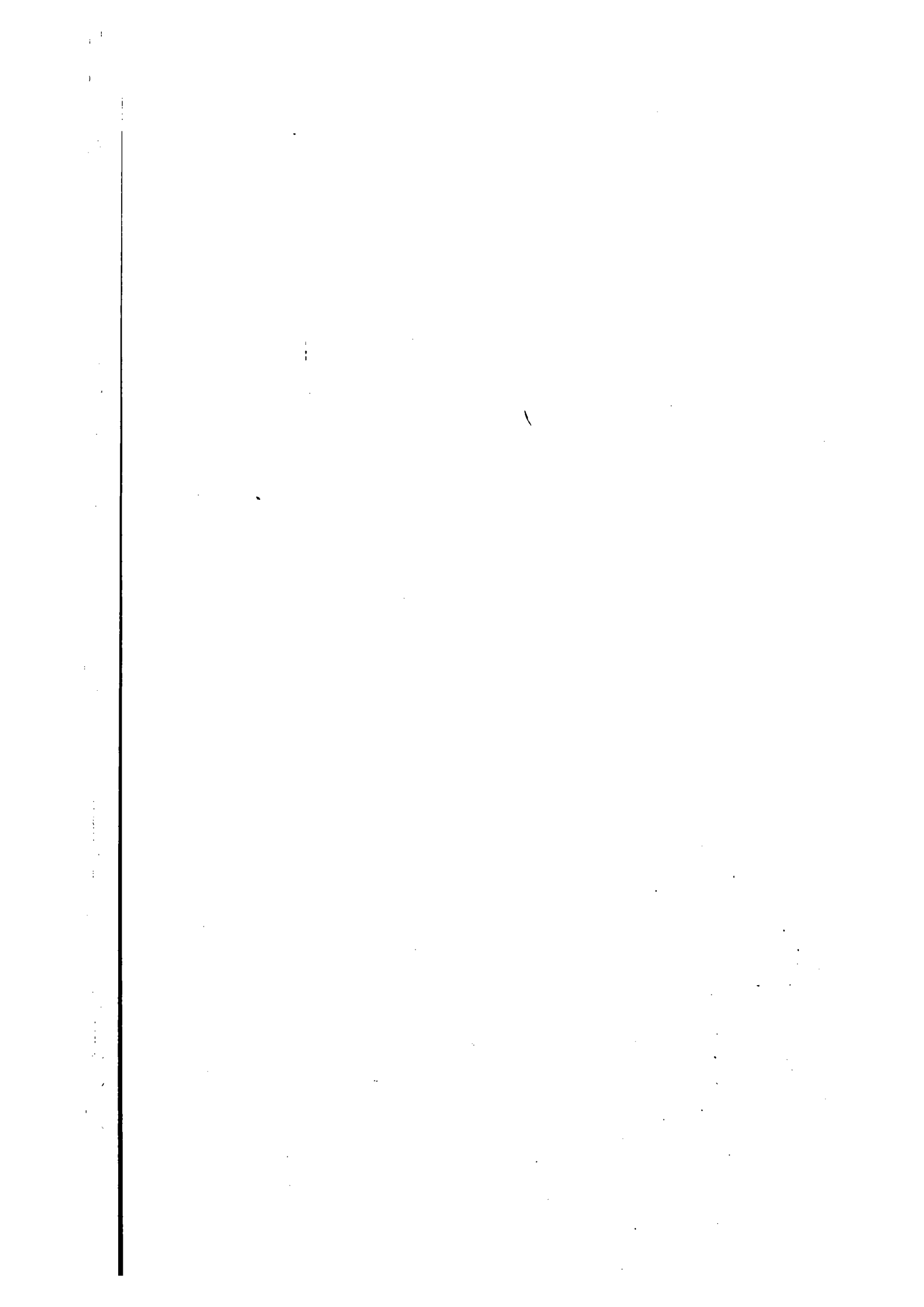
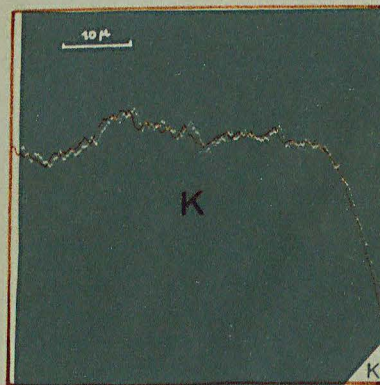
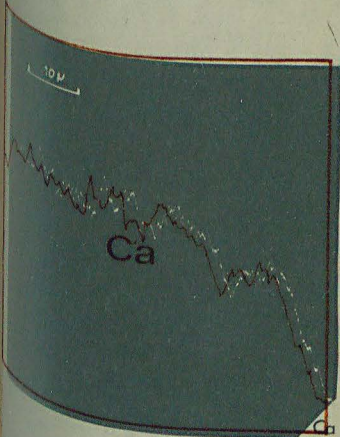
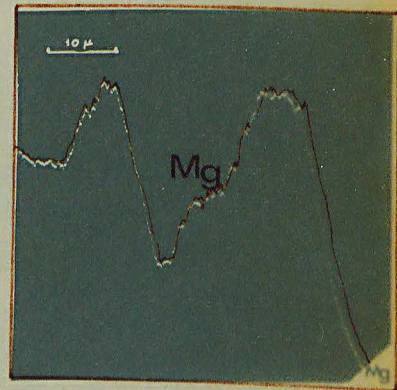
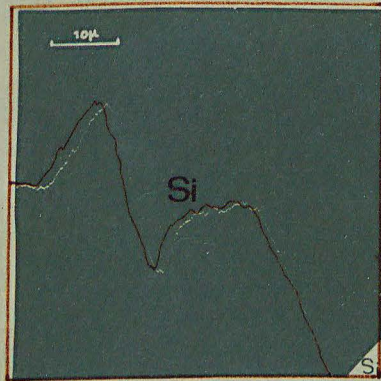
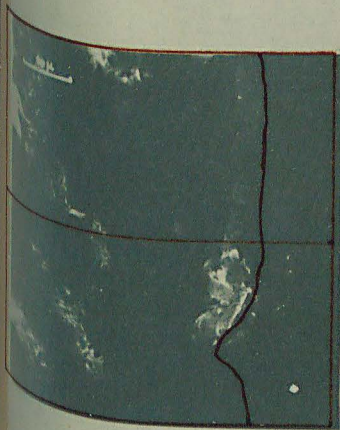


PLANCHE 6

Echantillon : 326 Br 1

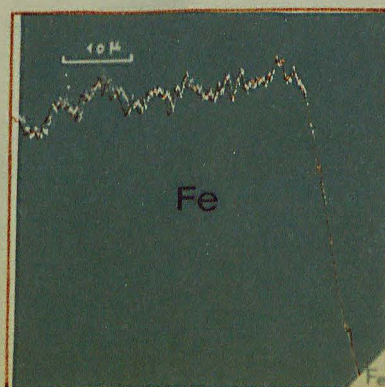
Glauconie : Bord du grain

Cartes de microsonde pour les éléments : Si Mg Ca K Fe .
Profils pour les éléments : Si Mg Ca K Fe .



pas de
Na
décelable

pas de
P
décelable



pas de
S
décelable



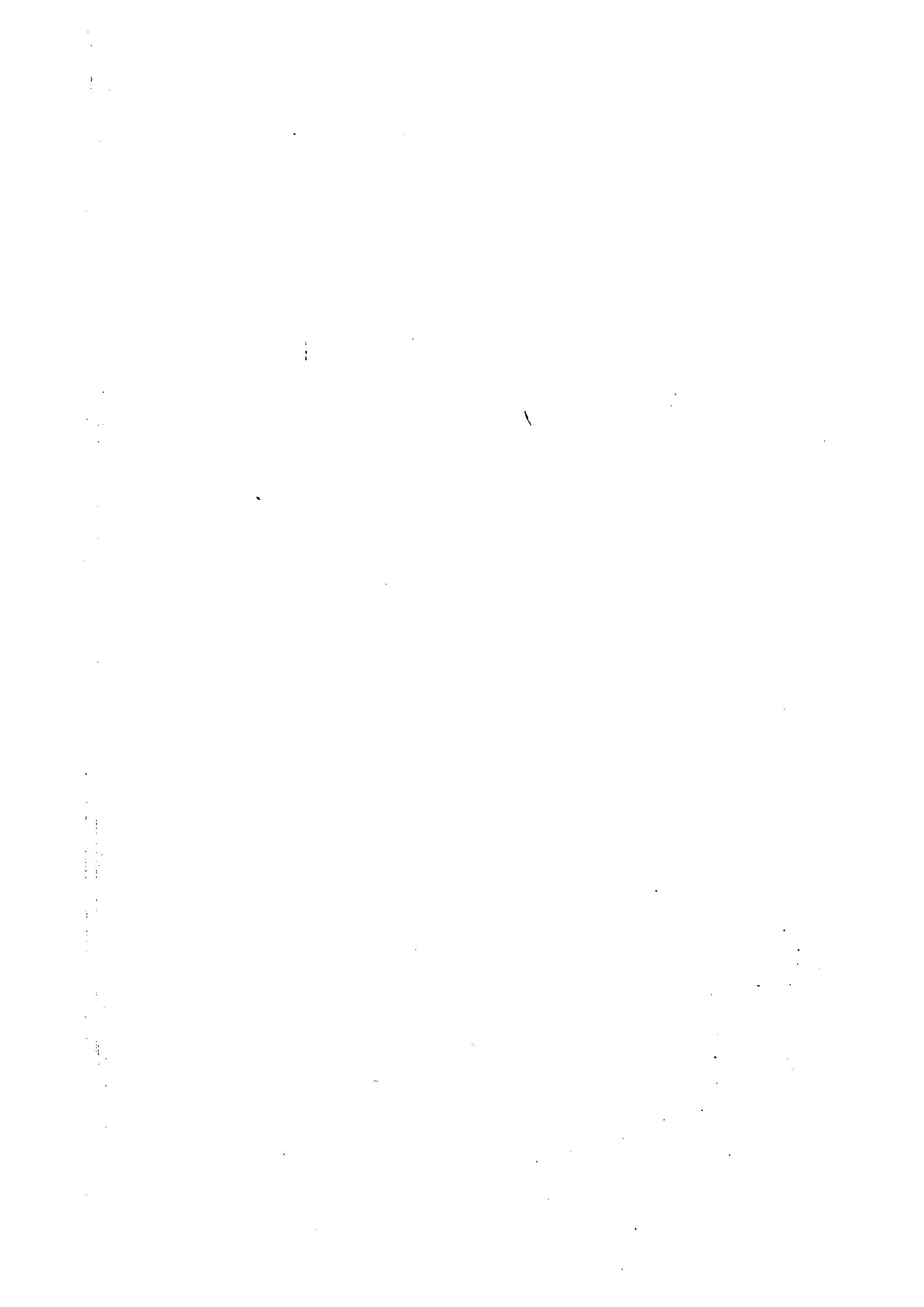


PLANCHE 7

Echantillon : 326 Br 5

Glauconie : Grain complet

Cartes de microsonde pour les éléments : Si Mg Ca K P Fe

Profils pour les éléments : Si Mg Ca K Na P Fe S

Pour les éléments Na et S, le bruit de fond et le profil sont représentés

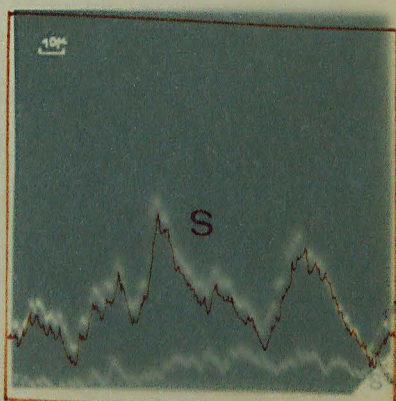
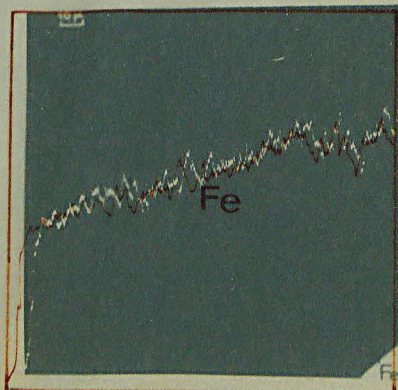
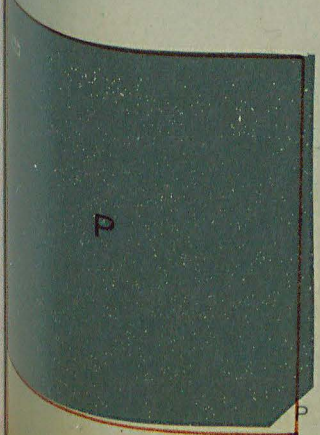
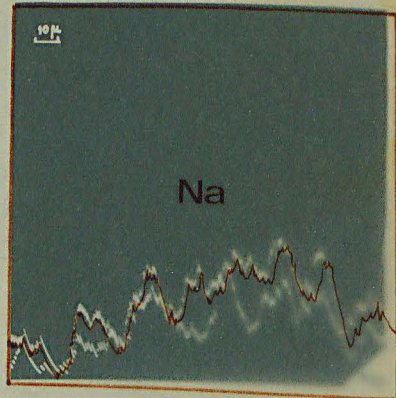
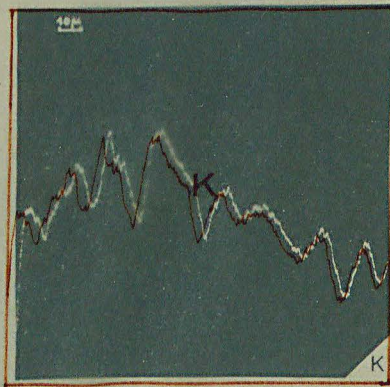
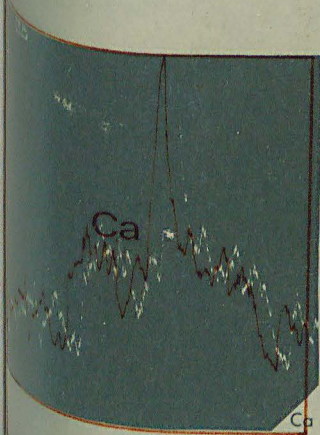
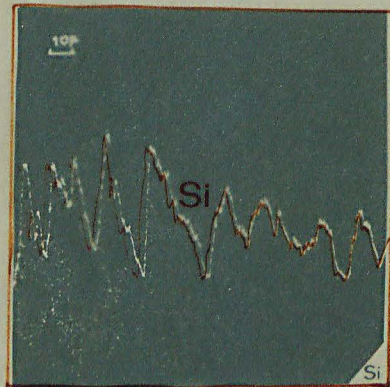
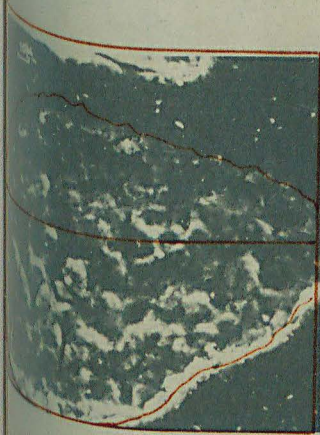


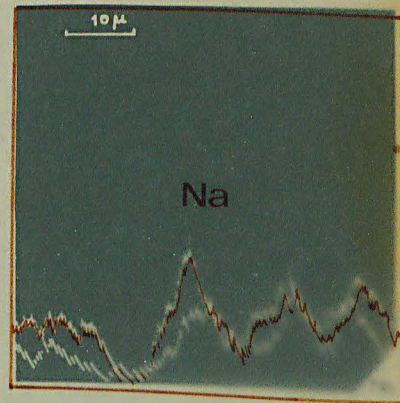
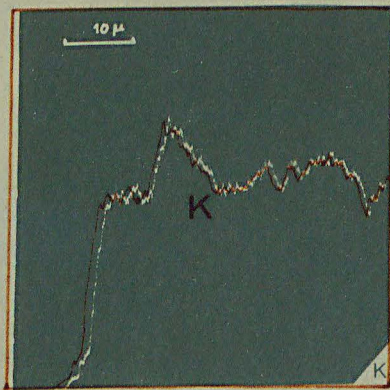
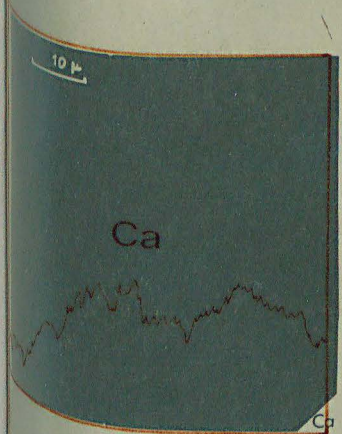
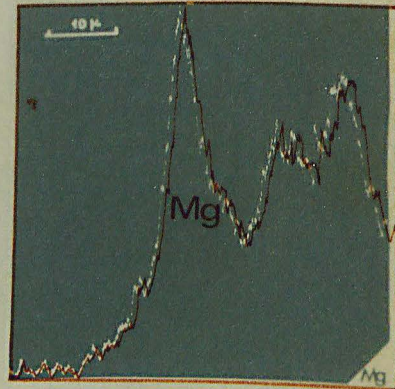
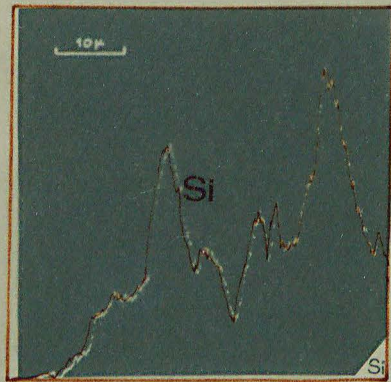
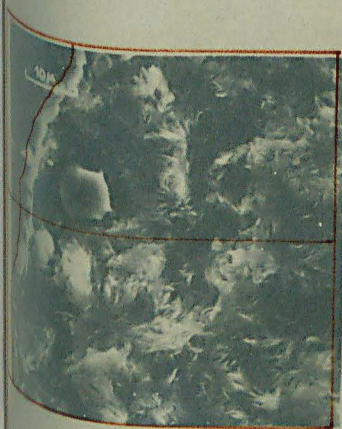


PLANCHE 8

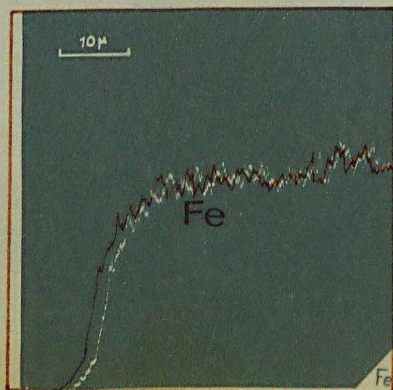
Echantillon : 326 Br 5

Glauconie : Bord du grain

Cartes de microsonde pour les éléments : Si Mg Ca K Fe .
Profils pour les éléments : Si Mg Ca K Na Fe .
Pour Na , le bruit de fond et le profil sont représentés .



pas de
P
décelable



pas de
S
décelable

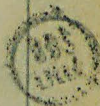




PLANCHE 9

Echantillon : 315 Br 1

Glauconie : Grain complet

Cartes de microsonde pour les éléments : Si Mg Ca K P Fe .
Profil pour les éléments : Si Mg Ca K Na P Fe S .
Pour Na et S , le bruit de fond et le profil sont représentés .

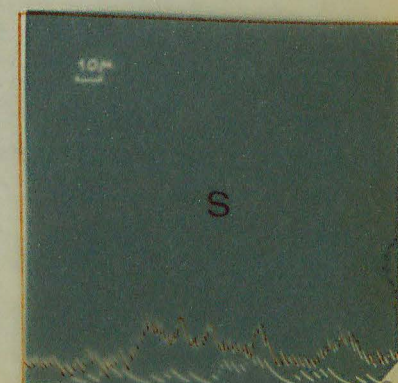
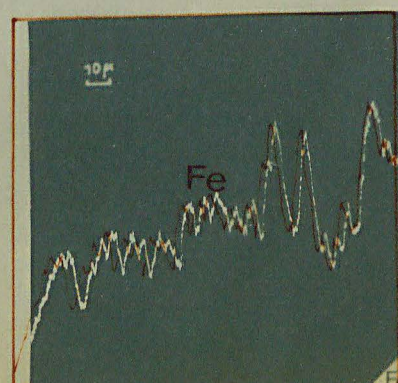
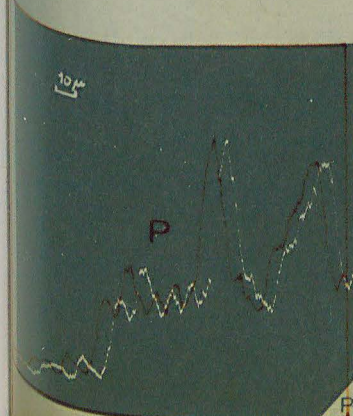
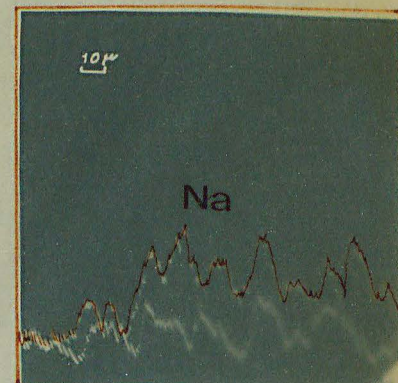
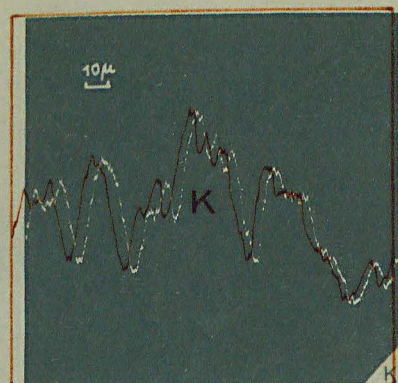
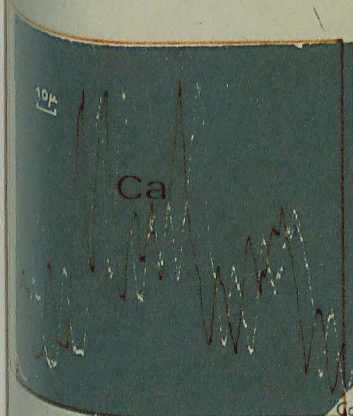
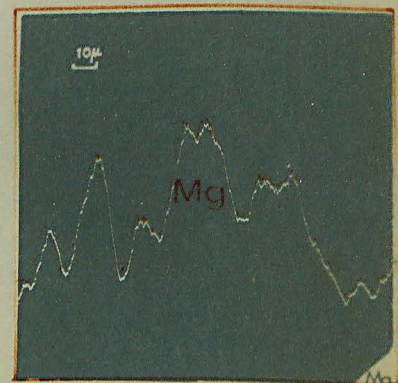
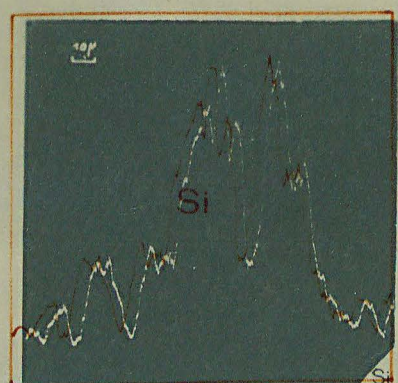
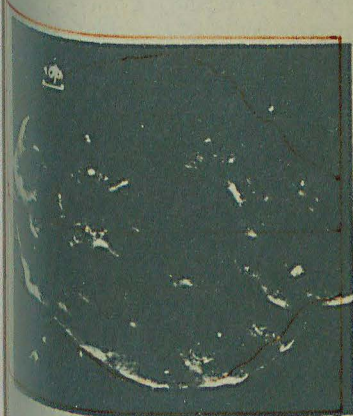




PLANCHE 10

Echantillon : 318 Br 6

Glauconie : Bord du grain

Cartes de microsonde pour les éléments : Si Mg Ca K P Fe .

Profils pour les éléments : Si Mg Ca K Na P Fe S .

Pour Na et S , le bruit de fond et le profil sont représentés .

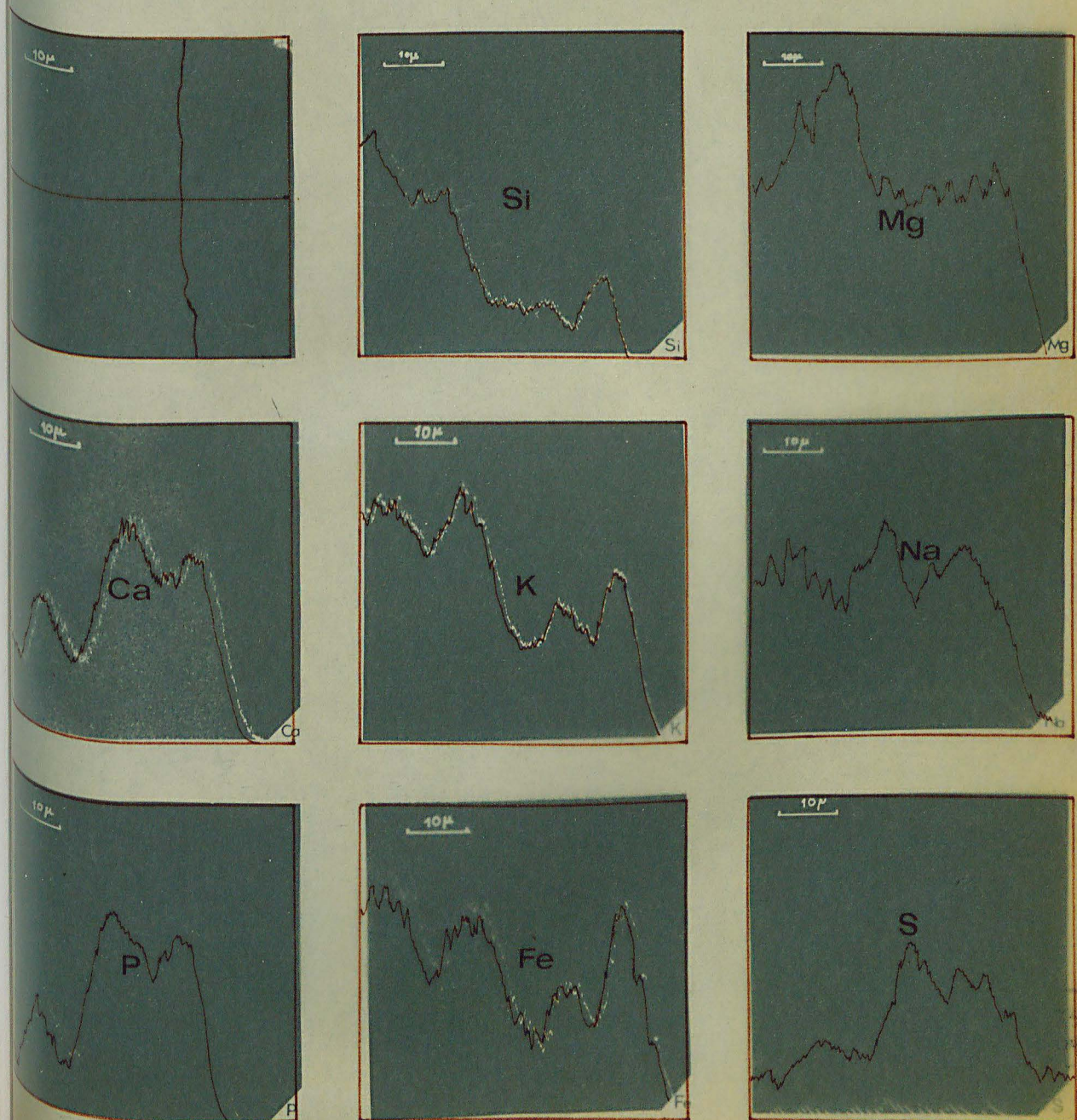


PLANCHE 11

Echantillon : 318

Grain de phosphate

de microsonde et profil de balayage pour : Si Mg Ca K Na P Fe S .

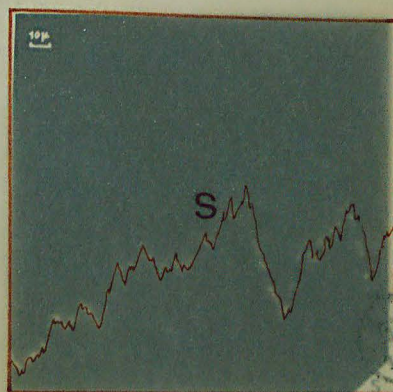
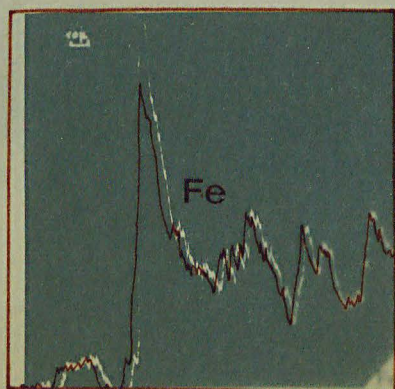
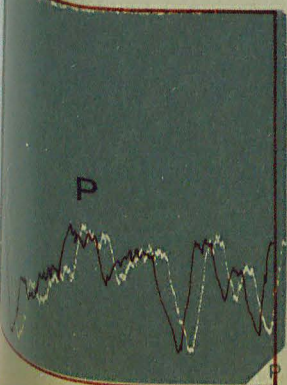
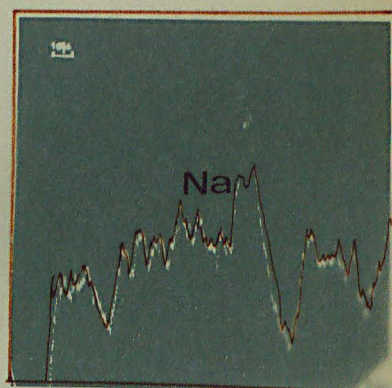
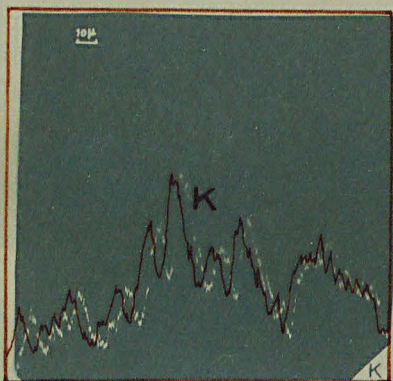
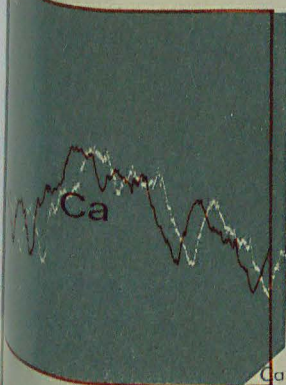
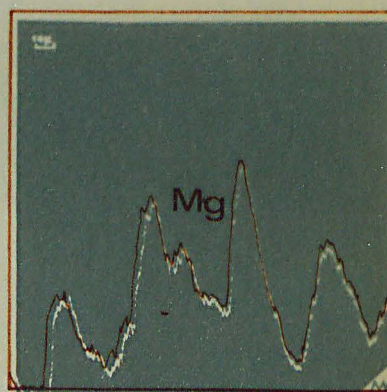
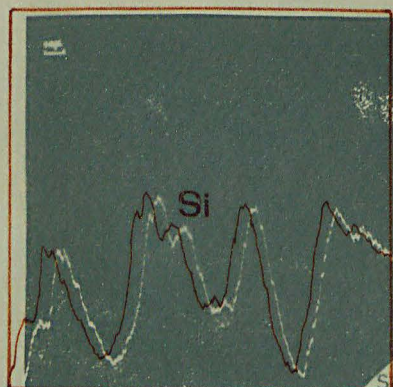
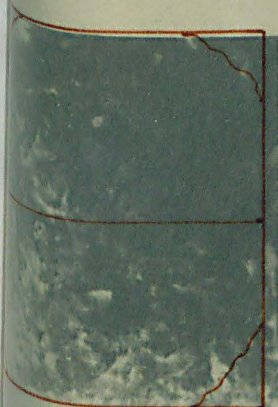
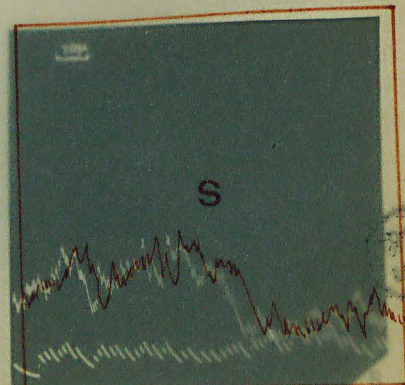
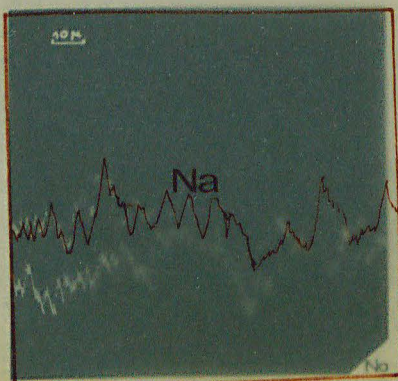
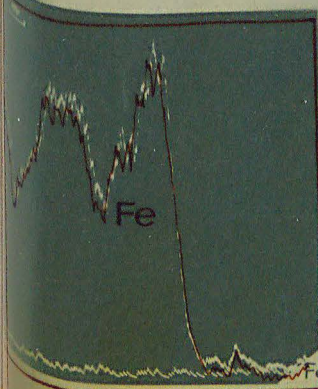
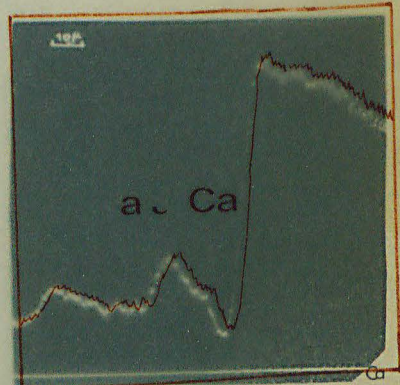
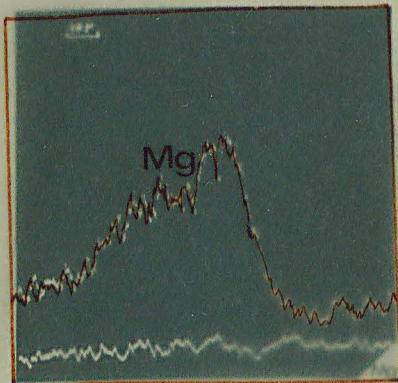
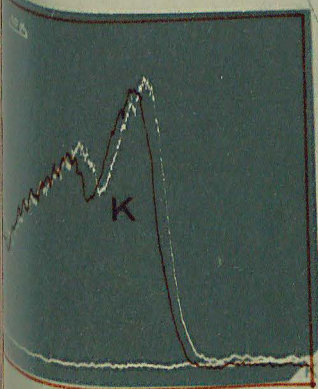
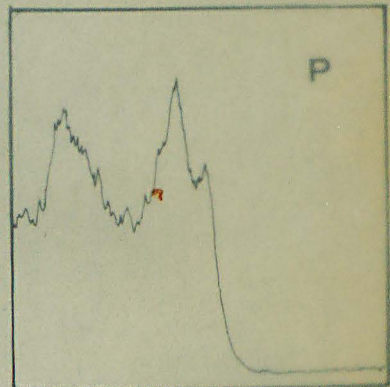
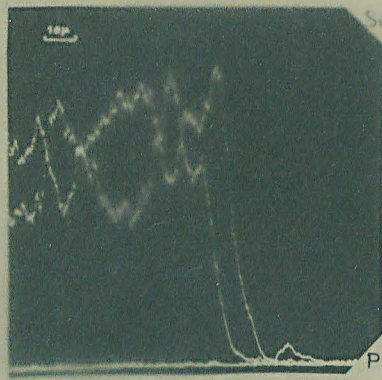
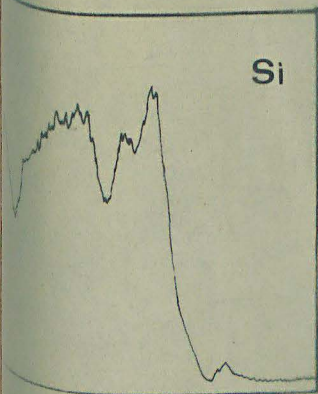
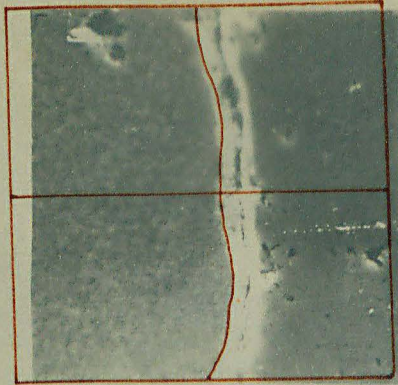




PLANCHE 12

ECHANTILLON 317 : CONTACT GRAIN-CIMENT

cartes et profils de Si et P sont groupés sur une même photo .
cartes , profils et bruits de fond de K Mg Ca Fe sont représentés .
Na et S , les cartes ne sont pas représentées .



	310	312	316	317	318	320
Si O ₂ %	30	32	34	35	34	36
Al ₂ O ₃ %	4,15	3,78	4,91	4,72	4,72	5,1
Ca O %	17,7	22,3	19,0	16,0	20,0	17,5
Mg O %	1,91	2,48	2,65	2,72	2,58	2,7
Na ₂ O %	0,34	0,38	0,31	0,38	0,40	0,3
K ₂ O %	5,36	5,12	4,84	5,84	5,60	6,0
Ti O ₂ %	0,05	0,05	0,06	0,06	0,08	0,0
P ₂ O ₅ %	11,0	11,0	8,5	9,6	10,0	8,5
Fe %	10,6	10,3	11,0	11,7	9,5	11,1
Fe(II) %	0,90	0,62	0,61	0,59	0,60	0,6
Li ppm	15	15	15	19	17	17
Cr ppm	171	187	187	158	158	187
Co ppm	20	17	4	8	12	4
Ni ppm	46	42	42	63	67	54
Cu ppm	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Zn ppm	73	79	88	113	83	94
Si O ₂ / Al ₂ O ₃	7,2	8,5	6,9	7,4	7,2	7,1
Na ₂ O / K ₂ O	0,06	0,07	0,06	0,07	0,07	0,0
K ₂ O / Si O ₂	0,18	0,17	0,14	0,17	0,16	0,1
K ₂ O / Al ₂ O ₃	1,23	1,36	0,99	1,24	1,19	1,1
K ₂ O / Fe	0,51	0,50	0,44	0,50	0,59	0,5
Na ₂ O / P ₂ O ₅	0,03	0,03	0,04	0,03	0,04	0,0
Na ₂ O / Ca O	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,0
Ca O / P ₂ O ₅	1,61	2,03	2,24	1,67	2,00	2,3
Fe(II) / Fe	0,10	0,06	0,06	0,06	0,06	0,0



Tableau A 10 : Analyse chimique des "insolubles" de la série 3,

325	326	330	332	336	342	
28	44	40	42	39	46	Si O ₂ %
3,58	6,41	6,04	5,66	7,92	13,20	Al ₂ O ₃ %
25,0	8,4	10,2	10,9	15,3	9,2	Ca O %
2,81	2,98	2,90	2,81	2,65	2,73	Mg O %
0,35	0,22	0,18	0,18	0,26	0,20	Na ₂ O %
4,40	5,20	5,72	5,39	4,72	3,30	K ₂ O %
0,05	0,14	0,08	0,12	0,12	0,15	Ti O ₂ %
10,3	2,3	3,0	2,3	5,4	2,3	P ₂ O ₅ %
9,8	13,0	12,8	13,6	11,1	8,4	Fe %
0,68	0,63	0,44	0,41	0,55	0,30	Fe(II) %
10	15	10	10	10	10	Li ppm
187	183	208	208	187	156	Cr ppm
8	13	nd	8	4	nd	Co ppm
54	50	46	42	42	136	Ni ppm
nd	nd	nd	nd	nd	13	Cu ppm
104	115	96	104	146	364	Zn ppm
7,8	6,9	6,6	7,4	4,9	3,5	Si O ₂ / Al ₂ O ₃
0,08	0,04	0,03	0,03	0,06	0,06	Na ₂ O / K ₂ O
0,16	0,12	0,14	0,13	0,12	0,07	K ₂ O / Si O ₂
1,23	0,81	0,95	0,95	0,60	0,25	K ₂ O / Al ₂ O ₃
0,45	0,40	0,45	0,40	0,43	0,39	K ₂ O / Fe
0,03	0,10	0,06	0,08	0,05	0,09	Na ₂ O / P ₂ O ₅
0,01	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	Na ₂ O / Ca O
2,43	3,63	3,40	4,72	2,83	4,00	Ca O / P ₂ O ₅
0,07	0,05	0,03	0,03	0,05	0,04	Fe(II)/Fe

