

N^o d'ordre : 1004

50376

1982

229

50376
1982
229

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE TROISIÈME CYCLE

en Spectrochimie et méthodes d'analyse

par

LOUIS MOCEK



**SÉDIMENTATION CHIMIQUE EN MILIEU INTERTIDAL
ADSORPTION ET RÉPARTITION DES MÉTAUX
DANS LES SABLES**

Soutenue le 29 Novembre 1982 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :	Président	M.	M. BRIDOUX	Professeur
	Rapporteur	M.	B. VANDORPE	Professeur
	Examineurs :	MM.	H. CHAMLEY	Professeur
			A. RICHARD	Professeur
			M. WARTEL	Professeur

DOYENS HONORAIRES DE L'ANCIENNE FACULTE DES SCIENCES

MM. R. DEFRETIN, H. LEFEBVRE, M. PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES DES ANCIENNES FACULTES DE DROIT
ET SCIENCES ECONOMIQUES, DES SCIENCES ET DES LETTRES

MM. ARNOULT, Mme BEAUJEU, CANTE, BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER,
CORSIN, DECUYPER, DEHEUVEL, FICHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, GLACET,
GONTIER, HEIM DE BALSAC, HODGKINS, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE,
LASSERRE, LELONG, Mme LEUNG, LOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET,
MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARD, SCHILTZ, WATERLOT, WIEMAN,
ZAMANSKI.

PROFESSEUR EMERITE

M. A. LEBRUN.

ANCIENS PRESIDENTS DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET
TECHNIQUES DE LILLE

MM. R. DEFRETIN, M. PARREAU, J. LOMBARD, M. MIGEON.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE LILLE

M. J. COFFIS.

PROFESSEURS - CLASSE EXCEPTIONNELLE

M. DURCHON Maurice	Biologie expérimentale
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. HEUBEL Joseph	Chimie minérale
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. TRIDOT Gabriel	Chimie appliquée
M. VIVIER Emile	Biologie cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique atomique et moléculaire

PROFESSEURS - 1ère CLASSE

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean Pierre	Chimie physique
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BILLARD Jean	Physique du solide
M. BOILLY Bénoni	Biologie
M. BONNOT Ernest	Biologie végétale

M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CAPURON Alfred	Biologie animale
M. CARREZ Christian	Informatique
M. CHAPOTON Alain	Electronique
M. COQUERY Jean Marie	Psychophysiologie
Mme CORSIN Paule	Paléontologie
M. CORTOIS Jean	Physique nucléaire et corpusculaire
M. COUTURIER Daniel	Chimie organique
M. CRAMPON Norbert	Hydrogéologie et environnement
M. CROSNIER Yves	Electronique
Mlle DACHARRY Monique	Géographie
M. DAUCHET Max	Informatique
M. DEBRABANT Pierre	Géologie appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie animale
M. DEMUNTER Paul	Sociologie
M. DENEL Jacques	Informatique
M. DE PARIS Jean Claude	Analyse
M. DEPREZ Gilbert	Physique du solide et cristallographie
M. DERIEUX Jean Claude	Microbiologie
Mlle DESSAUX Odile	Spectroscopie de la réactivité chimique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie minérale
M. DHAINAUT André	Biologie animale
Mme DHAINAUT Nicole	Biologie animale
M. DORMARD Serge	Sciences économiques
M. DOUKHAN Jean Claude	Physique du solide
M. DUBOIS Henri	Spectroscopie hertzienne
M. DUBRULLE Alain	Spectroscopie hertzienne
M. DUBUS Jean Paul	Spectrométrie des solides
M. DYMENT Arthur	Mécanique
Mme EVRARD Micheline	Chimie appliquée
M. FONTAINE Hubert	Dynamique des cristaux
M. FONTAINE Jacques	Electronique, électrotechnique, automatique
M. FOURNET Bernard	Biochimie structurale
M. FRONTIER Serge	Ecologie numérique
M. GAMBLIN André	Géographie urbaine, industrielle et démographie
M. GERVAIS Michel	Gestion
M. GLORIEUX Pierre	Physique moléculaire et rayonnements atmosphériques
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GREMY Jean Paul	Sociologie
M. GREVET Patrick	Sciences économiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie animale
M. HENRY Jean Pierre	Génie mécanique
M. HERMAN Maurice	Physique spatiale
M. HOUDART René	Physique atomique et moléculaire
M. JACOB Gérard	Informatique
M. JACOB Pierre	Probabilités et statistiques
M. JACQUILLAT Bertrand	Gestion
M. JOURNEL Gérard	Spectroscopie hertzienne
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LAURENT François	Automatique
Mme LECLERCQ Ginette	Catalyse
M. LEFEVRE Christian	Pétrologie
Mlle LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle LEGRAND Solange	Algèbre

.../...

M. WATERLOT Michel
M. WERNER Georges
M. WOSNIAK Michel
Mme ZINN JUSTIN Nicole

Géologie générale
Informatique fondamentale appliquée
Hydrométallurgie
Algèbre

à Véronique , ma femme ,

à mes parents

Ce travail a été fait au laboratoire de Chimie Minérale et Méthodologie Analytique de l'Université des Sciences et Techniques de LILLE.

Monsieur le Professeur VANDORPE a bien voulu m'accueillir dans son service et assurer mon initiation à la recherche. Je tiens à lui adresser le témoignage de ma reconnaissance, à le remercier de la confiance qu'il n'a cessé de me témoigner et des encouragements qu'il m'a prodigués.

Monsieur le Professeur BRIDOUX a bien voulu me faire l'honneur de présider le jury de cette thèse. Je le prie de trouver ici l'expression de ma respectueuse reconnaissance.

Monsieur le Professeur CHAMLEY a montré beaucoup d'intérêt pour ce travail et a bien voulu me faire l'honneur de faire partie de ce jury. Qu'il veuille bien accepter ma déférente gratitude.

Messieurs les Professeurs RICHARD et WARTEL m'ont fait l'honneur de juger ce travail. Qu'ils veuillent trouver ici l'expression de mes remerciements respectueux.

Nous remercions Messieurs les Professeurs PONSOLLE et PROUVOST Monsieur MAILLEUX et la société I.B.M. d'avoir mis leur matériel à notre disposition.

Je tiens à remercier Monsieur DUBOIS et tous mes camarades chercheurs et techniciens du laboratoire. Qu'ils trouvent mention ici du plaisir que j'éprouve à travailler avec eux.

Mesdames MOCEK et MOREAU ainsi que Mademoiselle MOCEK m'ont aidé à la réalisation de ce mémoire. Je tiens à les en remercier très sincèrement.

Nous ne serions oublier Monsieur LHOYER qui a assuré la réalisation des photographies.

table des matières

INTRODUCTION

CHAPITRE I - METHODES D'ANALYSES ET MATERIEL D'ETUDES

I - TECHNIQUES D'ANALYSES

A - Principe de l'identification des éléments	4
1 - Spectromètre de fluorescence X	4
2 - Microsonde de Castaing	6
B - Application à l'analyse des sédiments	7
1 - Fluorescence X	7
2 - Analyses en microsonde	8

II- MATERIEL D'ETUDES

A - Paramètres sédimentologiques	8
B - Analyses chimiques	12
C - Exoscopie	13
1 - Observations	23
a - Echantillons 1 et 2	23
b - Echantillons 3, 4 et 5	23
2 - Interprétation	24

CHAPITRE II - ADSORPTION DANS LES SEDIMENTS ET TECHNIQUES D'EXTRACTION

I - GEOCHIMIE DU MILIEU LITTORAL

A - Adsorption	26
B - Comportement des colloïdes en milieu littoral	27

II- TECHNIQUES D'EXTRACTION

A - Méthodes d'attaque totale	28
1 - Les méthodes par fusion de perles	28

2 - Les méthodes par attaque acide	29
B - Méthodes d'attaque partielle	29
1 - Les méthodes par dissolution acide	29
2 - Les méthodes douces	30
III - EXTRACTION PAR ULTRASONS	
A - Généralités et premiers essais	32
B - Analyses par colorimétrie	33
1 - Analyses continues	33
2 - Analyses discontinues	36
a - Essais préliminaires	36
b - Influence de la granulométrie	43
c - Influence de la masse d'échantillon attaqué ...	45
d - Production d'échantillons	48

CONCLUSION

CHAPITRE III - EXTRACTION PAR ULTRASONS - ETUDE QUALITATIVE

I - EXAMEN DES RESIDUS D'ATTAQUE	
A - Observations au microscope électronique à balayage	49
1 - Sédiment initial	49
a - Observations	49
b - Interprétations	50
2 - Sédiments traités aux ultrasons	51
a - Observations	51
b - Interprétations	52
B - Analyses en microsonde de Castaing	52
1 - Préparation des échantillons	52
2 - Sédiment initial	
Observations et interprétations	53
3 - Sédiments traités par ultrasons	56
a - Observations	56
b - Interprétations	57

II - FRACTION EXTRACTIBLE	
A - Analyses minéralogiques par diffraction X	62
1 - Préparation des échantillons	62
2 - Résultats et discussion	63
B - Etude au microscope électronique à transmission	65
1 - Préparation des échantillons	65
2 - Observations et discussion	65

CONCLUSION

CHAPITRE IV - EXTRACTION PAR ULTRASONS - ETUDE QUANTITATIVE

I - MODE OPERATOIRE	
A - Préparation des échantillons	67
B - Analyses chimiques par fluorescence X	68
II- IDENTIFICATION DES PHASES I, II et III	
A - Résultats analytiques	68
B - Interprétations	70
1 - Estimations pondérales des fractions extractibles .	70
2 - Caractérisation chimique des fractions extraites ..	72
a - Composition chimique	72
b - Rendements et vitesses d'extraction	80
3 - Identification minéralogique des produits d'extraction	84
a - Principes d'une reconstitution minéralogique synthétique	84
b - Caractérisation des phases d'attaque par la composition minéralogique des matériaux extraits	85
c - Rendement d'extraction des différents minéraux.	88
III- ETUDE DETAILLE DE LA PHASE I	
A - Résultats analytiques	93

B - Interprétations	95
1 - Influence du temps d'extraction sur la nature chimique des matériaux séparés	95
2 - Comportement des minéraux	98

CONCLUSION

RESUME ET CONCLUSION

INTRODUCTION

L'influence de l'environnement sur les sédiments marins est d'autant plus sensible que l'on est proche de la côte. Les zones littorales et estuariennes sont très directement concernées; on y remarque un enrichissement en métaux, éléments auxquels nous nous sommes particulièrement intéressés.

Cette influence doit se manifester dans les processus d'adsorption, de précipitation et de floculation qui assurent l'ensemble de la sédimentation chimique. De nombreux travaux visant à préciser les mécanismes de piégeage d'éléments chimiques par les sédiments ont été réalisés ou sont en cours à l'heure actuelle. Dans tous les cas se pose le problème du choix de la technique d'extraction. De nombreuses procédures chimiques ont été proposées, visant à obtenir l'information recherchée en respectant l'intégralité des grains détritiques. En réalité, la fraction minérale héritée de roches préexistantes est toujours affectée par les attaques, et ceci dans des proportions inconnues

et difficilement contrôlables. L'exploitation des résultats d'analyses est de ce fait difficile et pose des problèmes d'interprétation.

Dans le cadre du présent travail, nous nous sommes intéressés et limités aux sédiments intertidaux, même s'ils semblent assez oubliés dans les données bibliographiques, cherchant ainsi à préciser les mécanismes de sédimentation chimique intervenant dans cette zone. Nous avons été confronté aux problèmes de l'attaque chimique et avons voulu dominer la procédure d'extraction dans le sens d'une meilleure maîtrise en vue d'améliorer la reproductibilité de cette étape préalable aux analyses. Plutôt que de chercher à maîtriser l'action des agents de lixiviation ou à standardiser les conditions de mise en oeuvre, nous avons développé une procédure qui respecte le plus possible la nature des minéraux détritiques. Ceci a été possible au moyen d'ultrasons et des matériaux ont pu être séparés de leurs grains supports.

Dans une première approche nous avons montré que cette technique d'extraction se déroule en plusieurs étapes correspondant à la progression du front de l'attaque.

L'empreinte laissée par des dépôts amorphes sur la paroi des cavités a permis de reconstituer un mode de précipitations sélectives et successives propre au milieu intertidal, et qui explique la répartition des métaux précipités.

Pour rendre compte de ces travaux, nous aborderons brièvement dans le chapitre I les techniques d'analyse chimique mises en oeuvre pour l'étude sédimento-géochimique.

Dans le chapitre II nous développerons les essais relatifs à la technique d'extraction par ultrasons en définissant les trois étapes qui ont été mises en évidence.

Des observations in situ sont effectuées puis interprétées au chapitre III à l'issue duquel on peut juger de la qualité de l'extraction par cavitation.

Le chapitre IV aborde l'aspect quantitatif et précise la nature des matériaux décrochés, ce qui constitue un élément important pour une exploitation ultérieure de la méthode.

Chapitre I

METHODES D'ANALYSES ET MATERIEL D'ETUDES

I - TECHNIQUES D'ANALYSES

La fluorescence X et la microsonde X ont permis d'identifier et de doser les éléments chimiques majeurs présents dans les sédiments. Nous donnons ci-dessous quelques informations générales à propos de leur mise en oeuvre. Les bilans chimiques et les observations minéralogiques ont nécessité l'utilisation d'autres techniques (absorption atomique, diffraction X, microscopie électronique à balayage et à transmission) dans les conditions habituelles de leur exploitation. Celles-ci ne seront pas détaillées.

A - Principe de l'identification des éléments

Un faisceau électronique accéléré produit dans la matière des délocalisations électroniques : des électrons situés sur les niveaux énergétiques internes sont éjectés. L'atome retrouve son état fondamental par transitions d'électrons périphériques aux positions quantiques vacantes; celles-ci s'effectuent avec émissions de photons X. Les longueurs d'onde émises sont caractéristiques des transitions concernées; leur détermination permet donc d'identifier l'atome excité.

La spectrométrie de fluorescence X et la microsonde de Castaing sont fondées sur ce principe.

1 - Spectrométrie de fluorescence X

Le spectromètre de fluorescence X utilise un mode d'excitation indirect : l'échantillon reçoit un rayonnement primaire (RX 1) produit par un tube à rayons X (figure 1-1).

Le rayonnement X de fluorescence (RX 2) est constitué de la superposition des spectres X caractéristiques des éléments constitutifs de l'échantillon. Le système dispersif assure une sélection, par diffraction selon la loi de

Bragg, au sein de ce rayonnement polychromatique. La nature purement géométrique d'une telle sélection sur un cristal analyseur impose le parallélisme du faisceau de RX 2 : cette exigence est remplie par les fentes de Soller. Le détecteur couplé au système amplificateur analyseur assure le comptage des photons X et résout l'aspect quantitatif de l'analyse chimique. Un montage sous vide est indispensable pour l'analyse d'éléments légers dont le rayonnement de fluorescence peu énergétique est fortement absorbé par l'air.

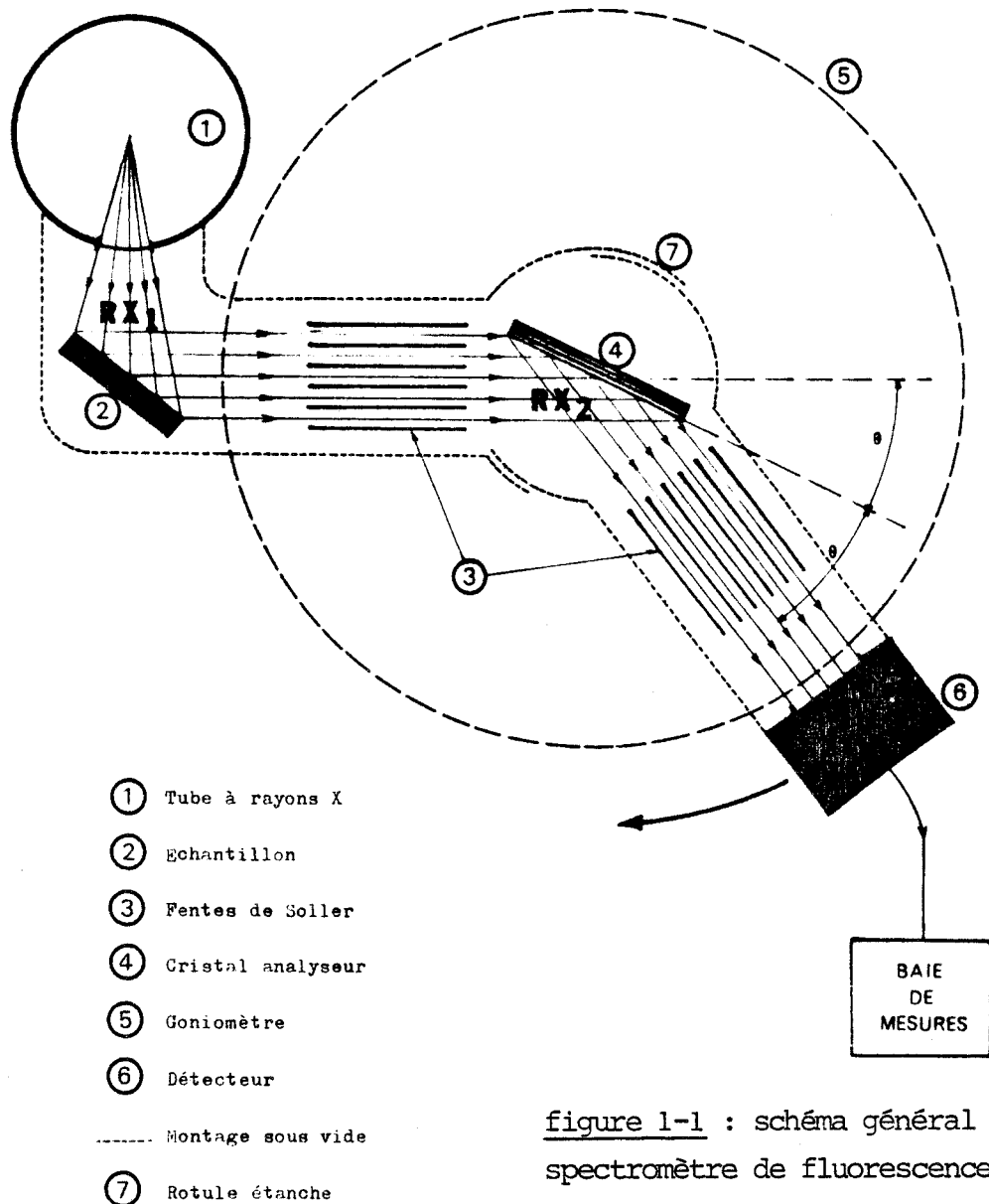
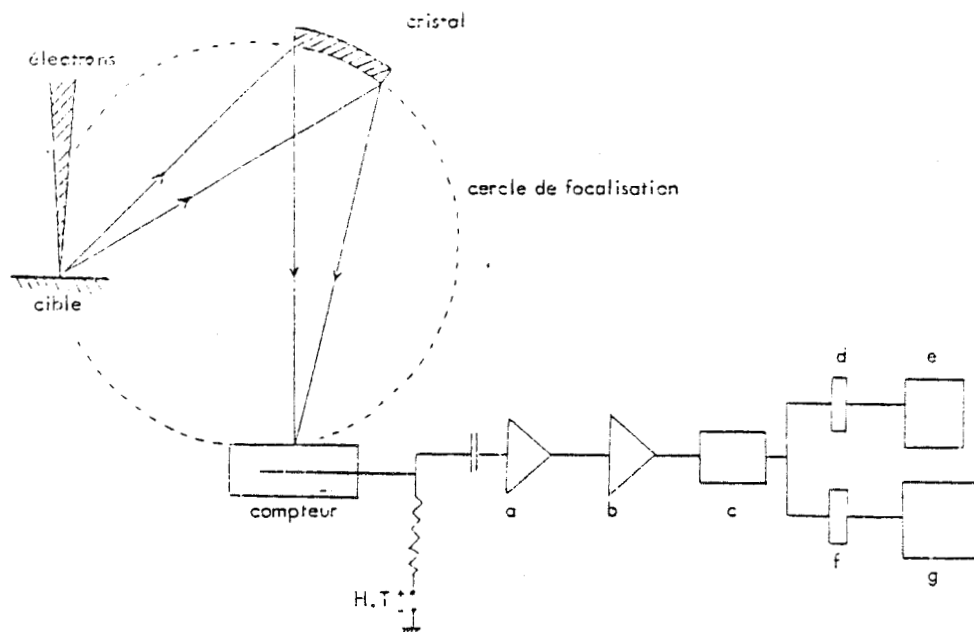


figure 1-1 : schéma général d'un spectromètre de fluorescence X

Les spectromètres de fluorescence X, actuellement disponibles, présentent une grande souplesse d'utilisation et permettent de réunir pour chaque dosage les conditions optimales de dispersion et de détection (1). L'appareil utilisé (Philips type P. W. 1400) appartient à cette génération.

2 - Microsonde de Castaing

Cette méthode utilise un mode d'excitation direct : un faisceau électronique accéléré est focalisé sur un échantillon (figure 1-2). La sélection et la détection des raies d'analyse sont réalisées de la même manière qu'en fluorescence X. La microsonde permet de procéder à des analyses chimiques ponctuelles.



a : préamplificateur ; b : amplificateur ; c : analyseur monocanal ; d : horloge ;
e : numérateur (échelle de comptage) ; f : intégrateur ; g : enregistreur.

figure 1-2 : principe de la microsonde de Castaing

B - Application à l'analyse des sédiments

1 - Fluorescence X

Les roches sédimentaires contiennent des minéraux de duretés différentes; un broyage, même poussé, introduit des hétérogénéités d'ordre granulométrique. Dans ces conditions, les échantillons préparés sous forme de poudre pressée sont impraticables sans précautions car les résultats sont inévitablement entachés d'erreurs dues à des effets physiques (2, 3 et 4). La technique des perles est mieux appropriée. Elle supprime les effets physiques par fusion des matériaux et assure une dilution qui peut nous affranchir des effets chimiques. Nous avons retenu cette façon de travailler qui s'adapte parfaitement à la préparation d'échantillons de sédiments.

Dès 1956, Claisse développe une technique de préparation des perles par fusion des échantillons dans le tétraborate de sodium (5). De nombreux fondants ont depuis été proposés : tétraborate de lithium (6, 7 et 8), métaborate de lithium (9), mélanges appropriés de carbonate de lithium et de métaborate de lithium. Des tampons absorbants ont été introduits dans les perles pour limiter les effets inter-éléments : ce sont LaO , La_2O_3 , SrO (10 et 11). Enfin LiF , LiBr (12) et NaBr , ajoutés en faible quantité, limitent l'adhérence du produit de fusion au creuset et facilitent la coulée des perles.

Le tétraborate de lithium a été le fondant que nous avons retenu. Les perles ont été réalisées dans les proportions suivantes : 0,4 gramme d'échantillon broyé ($<$ à 100 μ), 4,6 grammes de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ et 0,1 gramme de NaBr . La fusion du mélange a lieu dans un creuset en OPR pendant 20 minutes dans un four chauffé à 1000° C, puis la perle est coulée dans une coupelle du même alliage (OPR).

Nous avons choisi de doser Mg, Fe, Si, Ti, Ca, K et Al selon une

méthode de calibration linéaire, rendue possible par dilution et fusion des échantillons dans le tétraborate de lithium. Chaque courbe d'étalonnage a été réalisée au moyen de perles synthétiques (13) confectionnées par nos soins et contrôlées grâce à des standards géochimiques. La perte au feu a été déterminée pour chaque échantillon dans les conditions de formation des perles, ceci afin de compenser cette perte et de respecter la dilution.

2 - Analyses en microsonde

Dans le cadre de ce travail, seules des analyses chimiques qualitatives ont été exécutées. La préparation des échantillons sera traitée ultérieurement, dans le chapitre III.

II - MATERIEL D'ETUDES

Une analyse sédimentologique a permis de cerner les paramètres pouvant influencer le rendement des attaques partielles et a montré l'existence de dépôts précipités sur les sables intertidaux. Des analyses chimiques ont été réalisées et constituent une base de comparaison pour étudier la qualité des extractions qui seront pratiquées par la suite.

A - Paramètres sédimentologiques

- Cinq échantillons ont été prélevés en septembre 1980 dans la zone de battements des marées, à proximité de l'Hoverport de Calais ($50^{\circ} 59' - 1^{\circ} 53' E$). Ils ont été séchés pendant 48 heures dans une étuve chauffée à $110^{\circ} C$, puis stockés. Les sédiments 1 et 2 sont des sables propres alors que les échantillons 3, 4 et 5 sont enrichis en minéraux argileux.

- Des séparations granulométriques par tamisage à sec sur colonne de tamis (norme AFNOR) ont été réalisées sur les sables 1 et 2 ; les sédiments

3, 4 et 5 ont nécessité un tamisage sous filet d'eau capable de dissocier les grains agglomérés par les minéraux argileux. Les histogrammes des répartitions sont représentés dans les figures 1-3, 1-4, 1-5a, 1-6a et 1-7a, sur lesquelles nous avons adopté la numérotation suivante pour désigner les tamis:

n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
∅ tamis (μ)	500	400	315	250	200	160	100	80	63	40	0

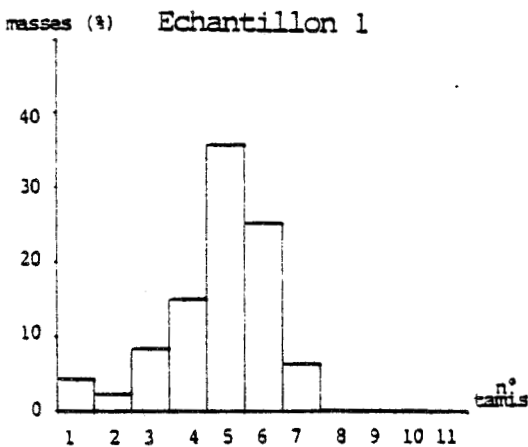


figure 1-3

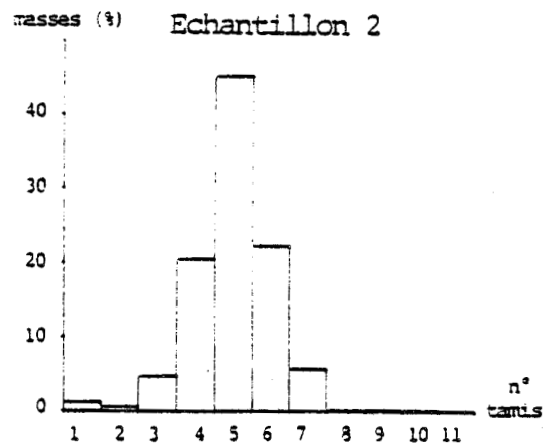


figure 1-4

Histogrammes des répartitions granulométriques des échantillons 1 et 2

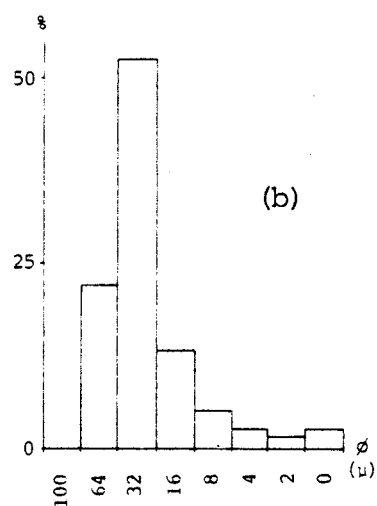
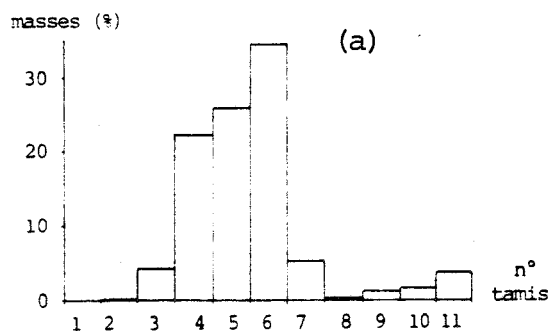


figure 1-5 : Echantillon 3

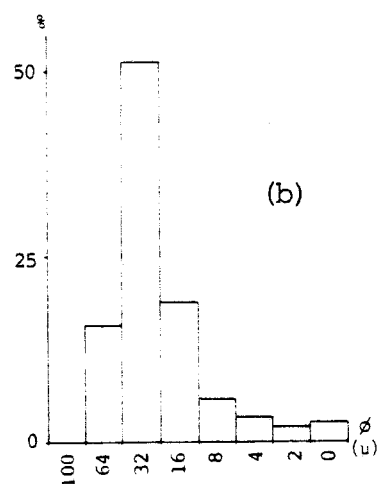
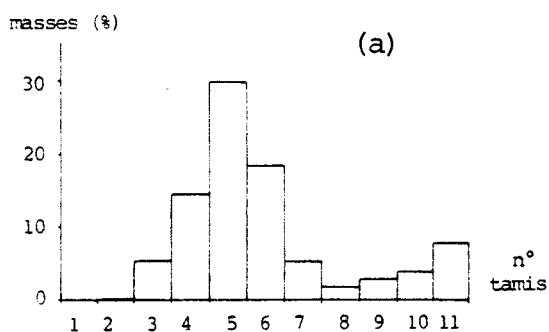


figure 1-6 : Echantillon 4

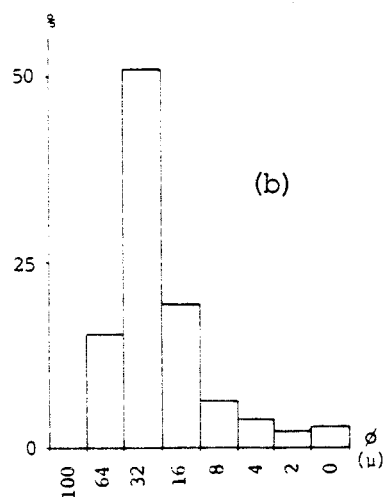
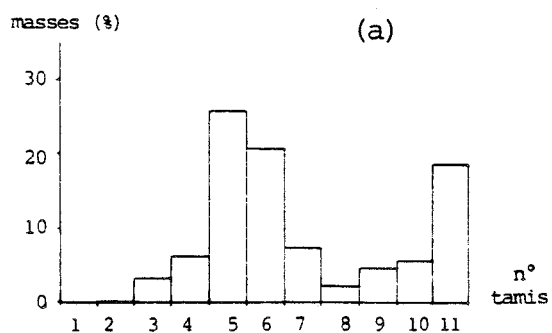


figure 1-7 : Echantillon 5

Histogrammes des répartitions granulométriques des échantillons 3,4 et 5

(a) granulométrie grossière

(b) fractions fines inférieures à 64 μ



La granulométrie des fractions fines inférieures à 80 μ a été précisée pour les échantillons 3, 4 et 5 selon une technique de séparation par densité (14). Les résultats ont été reportés sur les figures 1-5b, 1-6b et 1-7b.

- L'analyse minéralogique a été réalisée au microscope polarisant sur les sables propres (échantillons 1 et 2). De telles déterminations en lame mince sont impossibles pour les sédiments argileux. Les fractions granulométriques supérieures à 160 μ comportent presque exclusivement du quartz (figure 1-8), de la calcite (figure 1-9) et des feldspaths (plagioclases et microclines). La quantité de ces derniers augmente vers les granulométries plus fines.

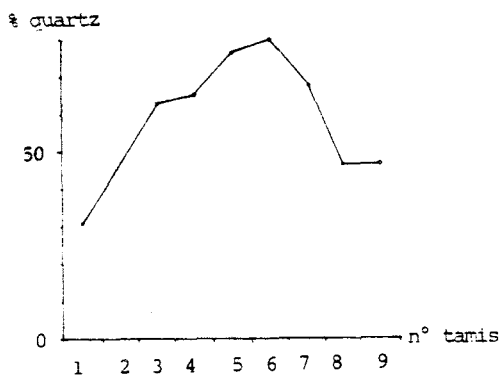


figure 1-8.: Répartition des quartz en fonction de la granulométrie (estimations réalisées sur 300 minéraux)

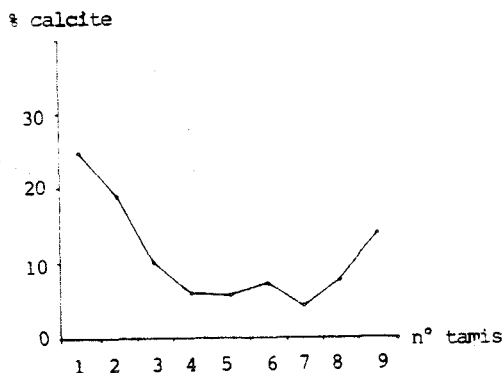


figure 1-9 : Répartition de la calcite en fonction de la granulométrie (estimation réalisées sur 300 minéraux)

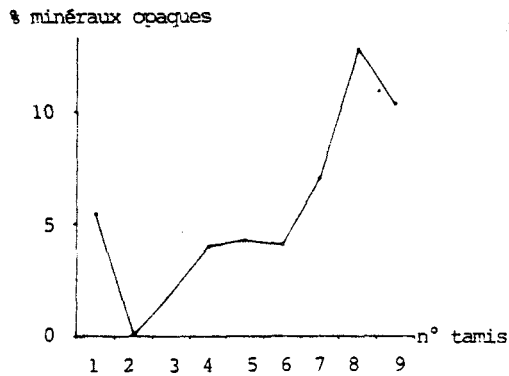


figure 1-10 : Répartition des minéraux opaques en fonction de la granulométrie (estimations réalisées sur 300 minéraux)

Des amas microcristallins, qui sont des débris de roches sédimentaires anciennes, sont localisés aux fractions grossières (tamis de 400 à 500 μ). Au dessous de 100 μ , les espèces minérales sont beaucoup plus variées : outre le quartz, la calcite et les feldspaths, nous avons identifié de la biotite, des grenats, des amphiboles vertes, des épidotes et quelques minéraux accessoires du type zircon ; tous ces minéraux ont parfois été décelés dans les fractions granulométriques supérieures à 100 μ , mais représentent alors des quantités très faibles. La matière organique, les minéraux opaques (figure 1-10) et la calcite sont surtout localisés dans les granulométries extrêmes. L'analyse minéralogique réalisée par diffraction X à propos des échantillons 3, 4 et 5 montre que ces trois sédiments sont identiques du point de vue minéraux argileux (tableau 1-1). On leur devine des sources terrigènes comparables et les petites différences observées tiennent sans doute aux conditions hydrodynamiques locales.

B - Analyses chimiques

Seules des attaques totales ont été réalisées dans le cadre de ce chapitre ; elles sont non sélectives et reproductibles puisqu'elles assurent

la dissolution complète de tous les minéraux.

Mg, Fe, Ti, Si, Ca, K et Al ont été dosés par fluorescence X selon la méthode qui a été proposée auparavant. Pb, Zn, Cd, Cu et Cr ont été analysés en absorption atomique à partir d'attaques fluorhydriques - perchloriques (15). Les essais ont été faits par ajouts dosés, en flamme pour Zn, Cu et Cr, au four pour Pb et Cd. Tous les résultats analytiques figurent dans les tableaux 1-2 à 1-8. Pour les sédiments 1 et 3, des représentations graphiques en fonction de la granulométrie montrent la répartition des niveaux métalliques dans les sédiments étudiés (figures 1-11 à 1-23). En toute logique, la perte au feu à 1000° C (qui est fonction de la teneur en matière organique et en carbonate (16)), ainsi que Mg et Ca (éléments constitutifs des tests d'organismes marins), évoluent ensemble, quelque soit l'échantillon. Leur répartition est inverse à celle de la silice ; la minéralogie montre d'ailleurs qu'un déficit en quartz se fait toujours au profit de la matière organique ou des minéraux carbonatés auxquels s'ajoutent des minéraux argileux dans les fractions fines.

Par leurs comportements analogues, Fe, Ti et Cr laissent croire à une association de ces trois éléments dans les minéraux opaques. Cu, Zn, Pb, Cd et Cr sont concentrés dans les fractions grossières (supérieures à 400 μ) et surtout dans les fractions fines (inférieures à 100 μ).

C - Exoscopie

L'exoscopie consiste à observer les grains constitutifs des sédiments au microscope électronique à balayage, afin d'y localiser, identifier, puis recenser des caractères qui marquent leur surface et témoignent de leur histoire. Les observations portent le plus souvent sur les grains de quartz qui en raison de leur grande dureté conservent longtemps ces marques fossiles.

Minéraux Ech	Chlorite	Illite	(10-14)	(14-14)	Smectite	Kaolinite
			(4)	(2)		
3	5	40	10	5	25	15
4	5	40	5	5	25	15
5	10	45	5	5	20	15

tableau 1-1 : Compositions minéralogiques des argiles des sédiments 3, 4 et 5

(1) (10-14) : Interstratifiés irréguliers 10-14 Å (Illite-Vermiculite
Illite-Smectite)

(2) (14-14) : Interstratifiés irréguliers 14-14 Å (Chlorite-Vermiculite
Chlorite-Smectite)

Ø Tamis (mm)	0,5	0,4	0,315	0,250	0,200	0,160	0,100	0,080	0,063	0,04 et 0
Élément										
Mg O (%)	1,76	0,98	0,71	0,41	0,25	0,19	0,46	1,32	1,44	1,58
Fe ₂ O ₃ (%)	0,81	0,58	0,54	0,51	0,42	0,40	0,64	4,17	3,27	1,45
Ti O ₂ (%)	0,094	0,034	0,049	0,072	0,039	0,096	0,101	2,52	2,16	0,674
Si O ₂ (%)	37,63	66,30	79,37	83,11	90,81	89,70	87,59	65,5	60,26	48,95
Ca O (%)	30,99	15,32	10,74	6,41	3,57	3,26	5,36	12,39	15,05	20,93
K ₂ SO ₄ (%)	0,44	0,69	1,04	1,66	1,69	1,55	1,46	1,40	1,41	1,36
Al ₂ O ₃ (%)	1,02	1,28	1,70	2,43	2,94	2,34	4,68	6,15	4,35	3

tableau 1-2 : Répartition des éléments majeurs dans l'échantillon 1



Ø Tamis (mm) Element	0,5	0,4	0,315	0,250	0,200	0,160	0,100	0,080	0,063	0,04 et 0
Mg O	1,9	0,32	0,68	0,52	0,46	0,32	0,44	1,25	1,31	1,62
Fe ₂ O ₃	0,94	0,63	0,51	0,54	0,51	0,38	0,62	5,12	4,56	1,50
Ti O ₂	0,033	0,050	0,083	0,011	0,025	0,131	0,084	3,30	3,15	0,533
Si O ₂	43,04	70,27	91,79	95,30	91,93	97,75	33,26	61,59	54,33	33,79
Ca O	30,56	13,64	3,93	7,59	4,47	3,24	5,36	11,92	14,29	21,56
K ₂ SO ₄	0,46	0,52	0,96	1,59	1,33	1,72	1,43	1,31	1,15	1,24
Al ₂ O ₃	1,07	1,50	1,96	2,3	2,95	2,76	3,64	5,32	3,79	2,62

tableau 1-3 : Répartition des éléments majeurs dans l'échantillon 2

Ø Tamis (mm) Eléments	0,5	0,4	0,315	0,250	0,200	0,160	0,100	0,080	0,063	0,040	0
Mg O (%)	1,60	0,79	0,25	0,27	0,24	0,31	0,74	2,18	1,99	2,08	2,90
Fe ₂ O ₃ (%)	0,97	0,68	0,37	0,43	0,41	0,45	1,09	2,50	2,17	1,83	2,12
Ti O ₂ (%)	0,022	0,151	0,056	0,15	0,109	0,064	0,192	0,326	0,361	0,336	0,39
Si O ₂ (%)	36,34	75,34	93,01	93,20	93,63	93,38	79,42	54,11	50,47	47,17	31,06
Ca O (%)	32,38	14,19	3,54	2,86	2,63	3,70	9,47	21,66	21,23	22,29	20,60
K ₂ SO ₄ (%)	0,38	0,43	0,82	1,46	1,54	1,51	1,33	2,35	2,12	1,91	2,48
Al ₂ O ₃ (%)	1,21	1,63	1,37	3,02	2,60	2,33	3,34	5,64	5,64	5,18	5,44

tableau 1-4 : Répartition des éléments majeurs dans l'échantillon 3



Ø Tamis (mm) Elément	0,5	0,4	0,315	0,250	0,200	0,160	0,100	0,090	0,063	0,040	0
Mg O (%)	1,52	0,61	0,21	0,33	0,29	0,35	1,38	2,16	2,13	2,23	2,74
Fe ₂ O ₃ (%)	0,74	0,67	0,42	0,54	0,52	0,52	1,76	2,63	2,26	1,99	2,12
Ti O ₂ (%)	0,043	0,112	0,110	0,105	0,121	0,056	0,254	0,373	0,34	0,308	0,43
Si O ₂ (%)	39,69	76,61	94,85	96,92	89,91	91,85	66,48	46,29	50,03	47,16	30,24
Ca O (%)	28,03	9,84	3,10	3,13	2,93	3,48	13,82	20,96	20,62	21,82	19,52
K ₂ SO ₄ (%)	0,43	0,53	0,90	1,58	1,51	1,37	1,81	2,24	2,15	1,96	2,26
Al ₂ O ₃ (%)	1,49	1,20	1,56	3,02	2,70	2,69	4,73	6,01	5,69	5,46	5,75

tableau 1-5 : Répartition des éléments majeurs dans l'échantillon 4

Ø Tamis (mm) Elément	0,5	0,4	0,315	0,250	0,200	0,160	0,100	0,090	0,063	0,040	0
Mg O (%)	1,94	1,03	0,24	0,29	0,32	0,34	1,64	2,41	4,45	2,49	2,49
Fe ₂ O ₃ (%)	1,61	1,04	0,37	0,42	0,41	0,42	1,96	2,75	3,77	2,74	2,21
Ti O ₂ (%)	0,125	0,114	0,071	0,051	0,132	0,069	0,309	0,432	0,391	0,485	0,56
Si O ₂ (%)	31,22	64,43	93,29	95,08	93,17	94,03	62,11	44,44	47,91	32,33	41,22
Ca O (%)	33,61	15,90	2,24	3,54	2,34	3,13	15,19	21,16	3,54	24,16	22,43
K ₂ SO ₄ (%)	0,64	0,65	1,27	0,85	1,57	1,46	1,92	2,34	0,17	2,36	2,16
Al ₂ O ₃ (%)	2,07	1,84	2,90	1,34	2,59	2,72	5,22	6,23	18,23	6,97	7,18



tableau 1-6 : Répartition des éléments majeurs dans l'échantillon 5

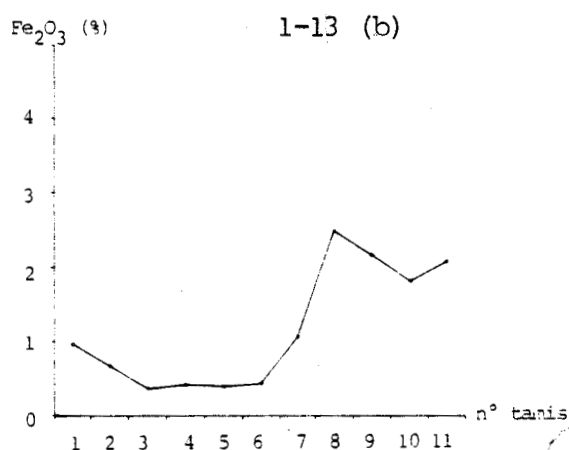
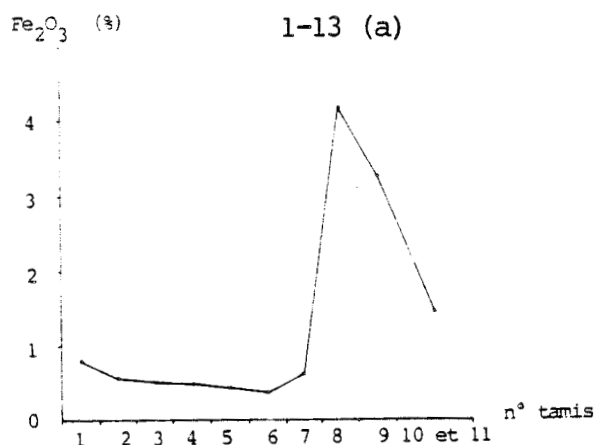
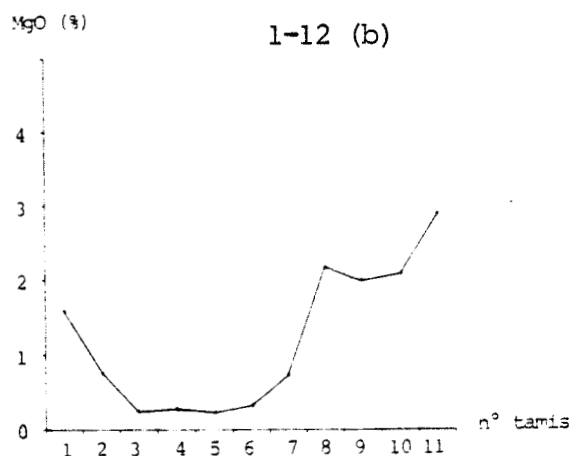
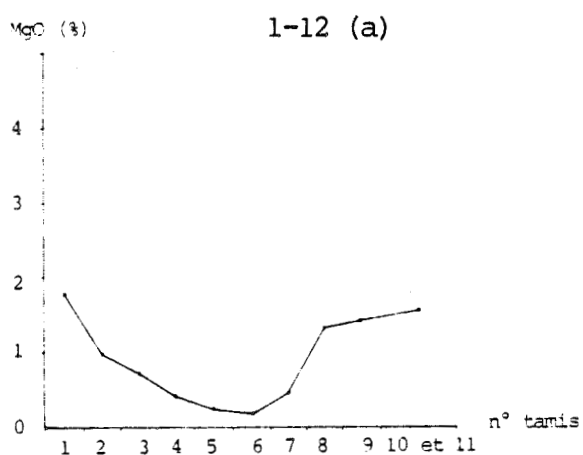
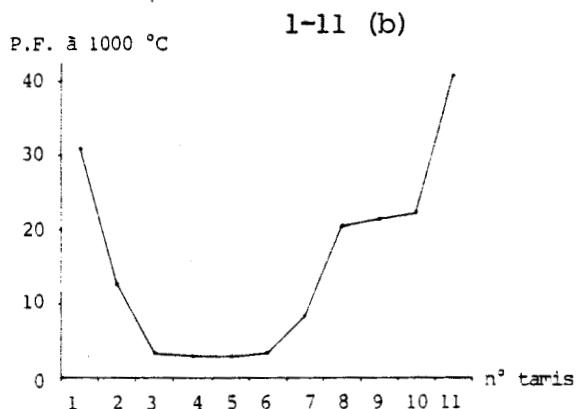
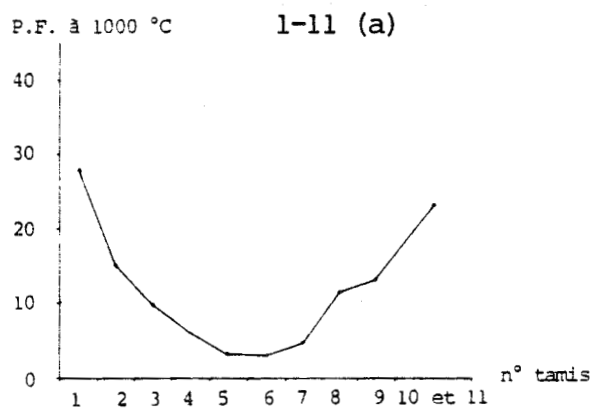
Ø Tamis (mm) / Élément	0,5	0,4	0,315	0,250	0,200	0,160	0,100	0,080	0,063
Pb (ppm)	27	15	14,5	7	6	7,5	16	14	9,5
Zn (ppm)	65	56	55	36	28	27	24	45	87
Cd (ppm)	2,5	6	3	1,5	1	2,6	4,5	7	2,6
Cu (ppm)	17	21	7	10	10	10	11	16	19
Cr (ppm)	45	55	25	15	25	17	40	295	165

tableau 1-7 : Répartition des éléments mineurs dans l'échantillon 1.

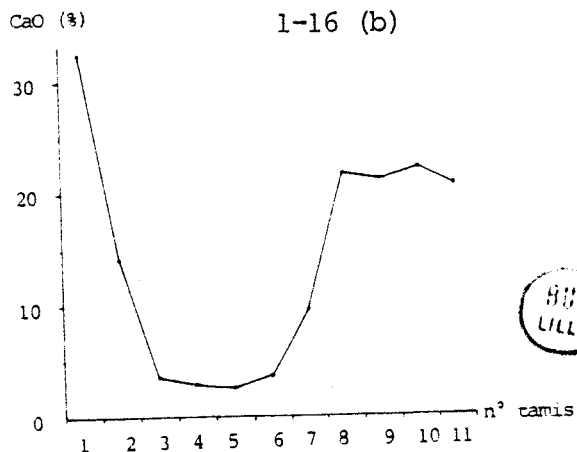
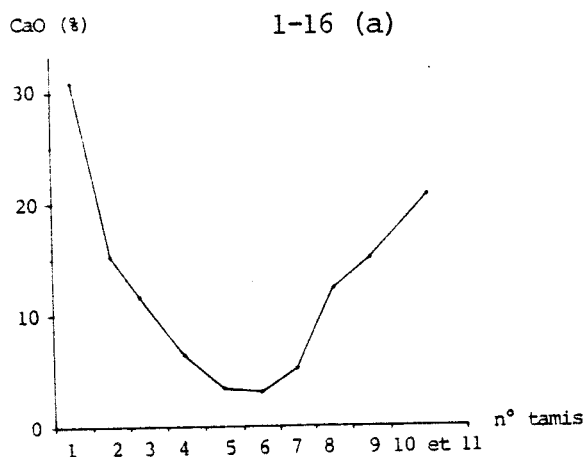
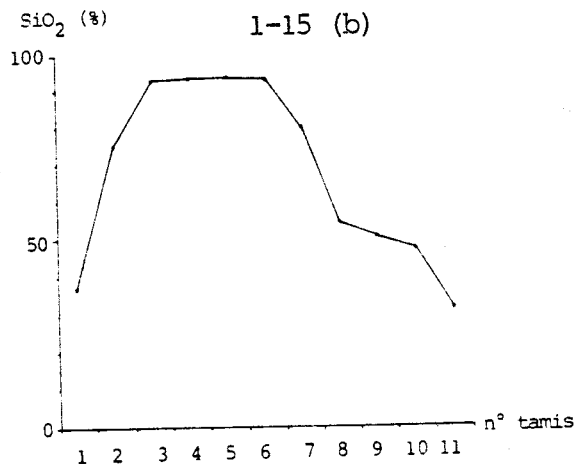
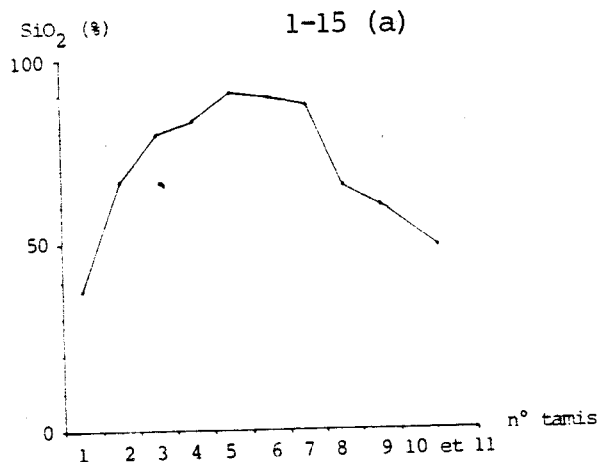
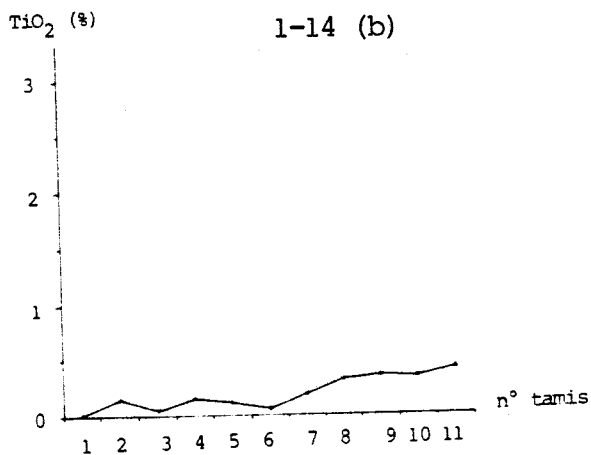
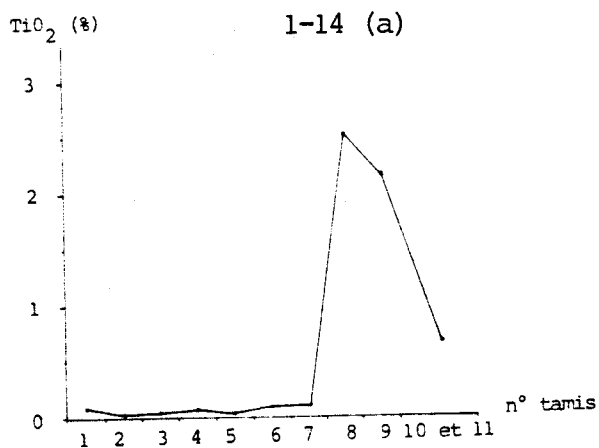
Ø Tamis (mm) / Élément	0,315	0,250	0,200	0,160	0,100	0,080	0,063	0,040	0
Pb (ppm)	16	18	24	22	27,5	85	65	70	97
Zn (ppm)	21	38	52	17	84	230	230	310	241
Cd (ppm)	7	9	8	7	12	19	16	15	17
Cu (ppm)	7	14	13	7	3	21	24	35	34
Cr (ppm)	30	30	110	36	90	144	141	153	214

tableau 1-8 : Répartition des éléments mineurs dans l'échantillon 3





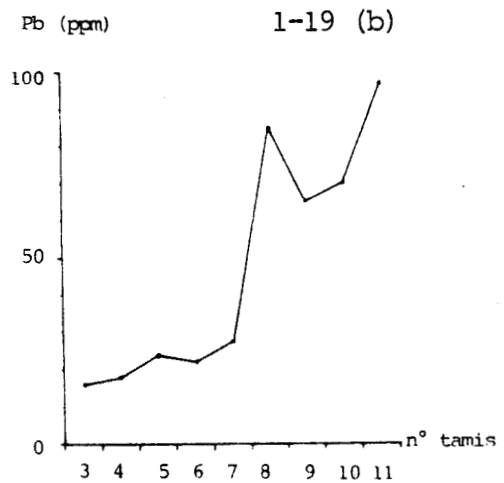
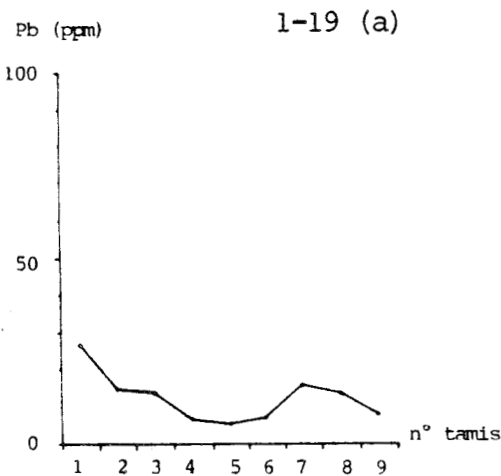
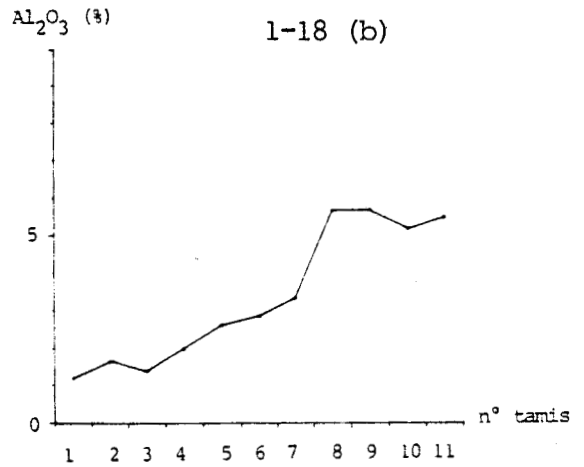
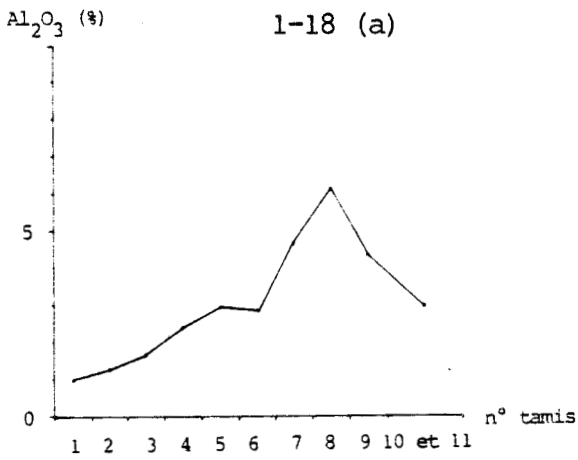
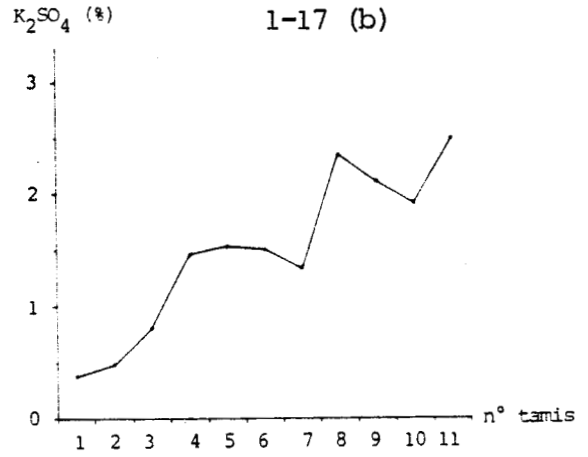
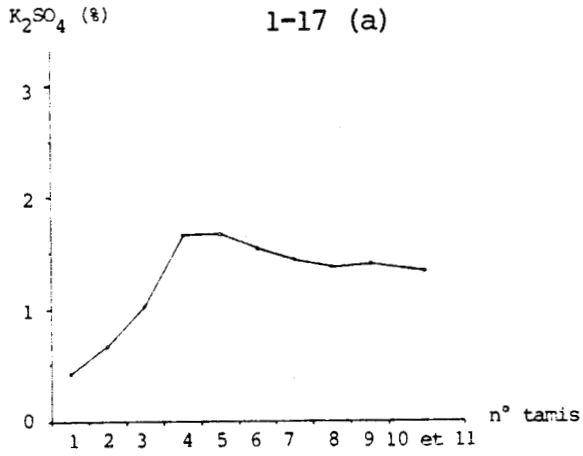
figures 1-11, 1-12 et 1-13 : Pertes au feu à 1000°C et répartitions de MgO et Fe₂O₃ en fonction de la granulométrie
(a) échantillon 1
(b) échantillon 3



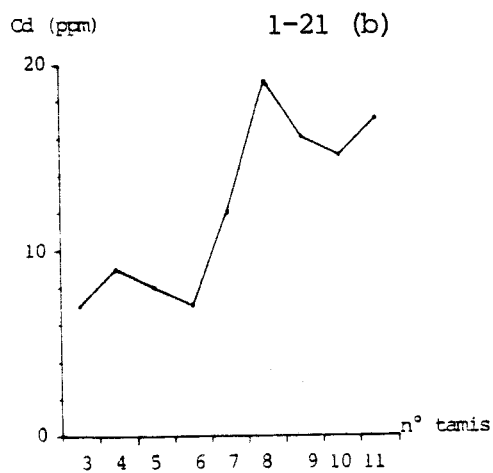
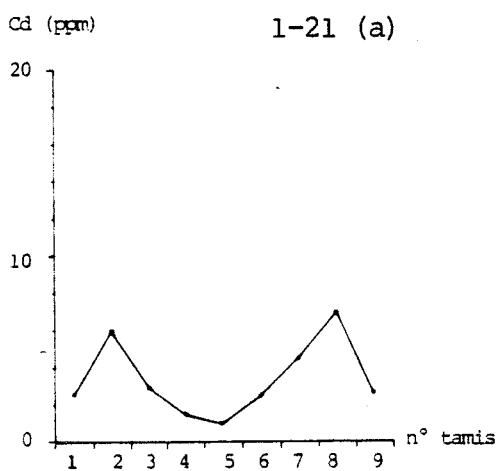
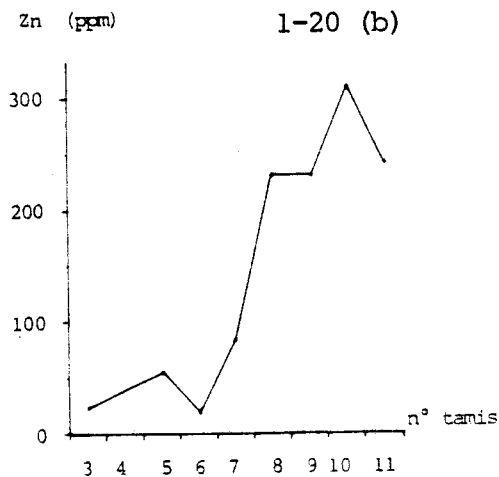
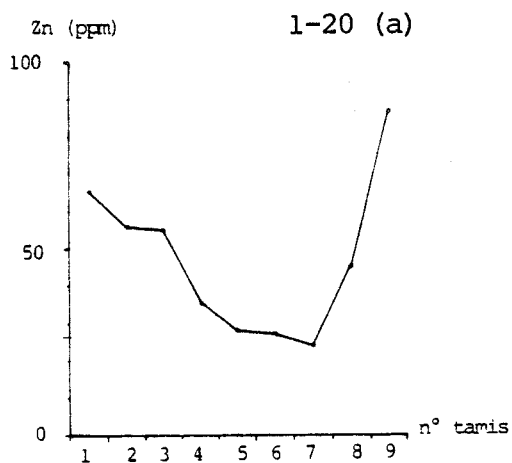
figures 1-14, 1-15 et 1-16 : Répartitions de TiO₂, SiO₂ et CaO en fonction de la granulométrie

(a) échantillon 1

(b) échantillon 3



figures 1-17, 1-18 et 1-19 : Répartitions de K_2SO_4 , Al_2O_3 et Pb en fonction de la granulométrie
(a) échantillon 1
(b) échantillon 3

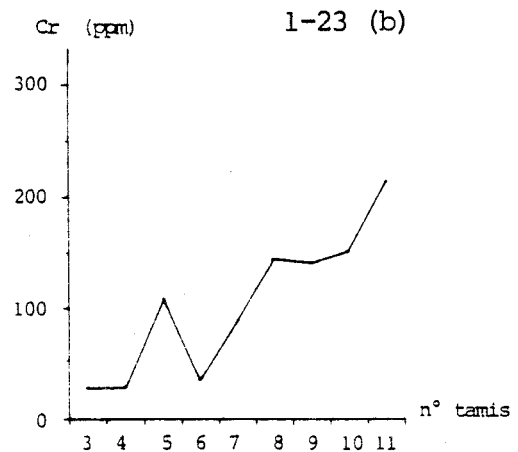
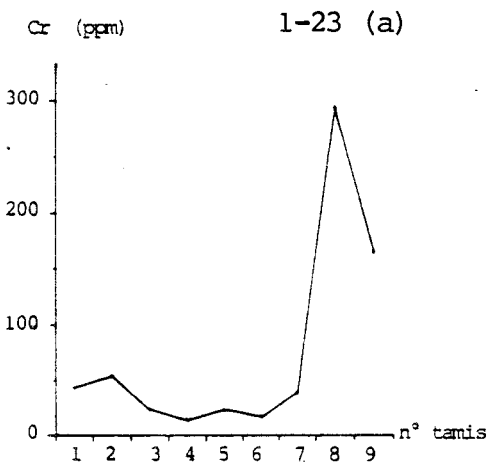
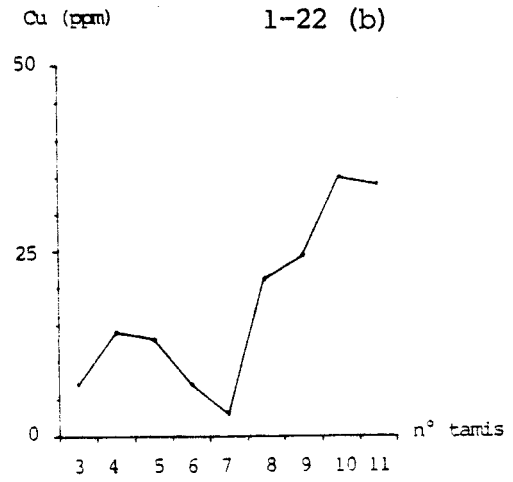
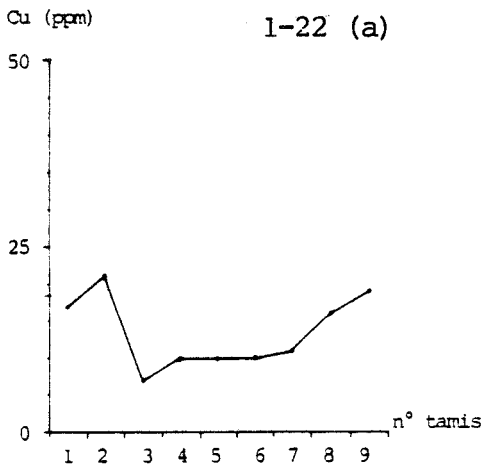


figures 1-20 et 1-21 : Répartitions de Zn et Cd en fonction de la granulométrie

(a) échantillon 1

(b) échantillon 3





figures 1-22 et 1-23 : Répartitions de Cu et Cr en fonction de la granulométrie

(a) échantillon 1

(b) échantillon 3



Les caractères observés peuvent être hérités des conditions de cristallisation du quartz au sein de la roche mère, ce sont des caractères génomorphiques ; ou alors ils sont imputables aux agressions physicochimiques subies lors des multiples transports qu'ils ont connus au cours de leur histoire détritique : ce sont des caractères phénomorphiques.

L'application de la microscopie électronique à balayage à l'étude des sédiments a de nombreux précédents (17, 18, 19 et 20). Introduite en France par Le Ribault, l'exoscopie permet aujourd'hui de retracer l'histoire d'un grain de quartz dans l'ordre chronologique (21 et 22).

1 - Observations

Nos sédiments présentent différentes familles de grains dont chacune est caractérisée par une association précise de caractères phénomorphiques et regroupe donc des individus au passé identique. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux caractères relatifs à l'étape intertidale.

a - Echantillons 1 et 2

Les grains observés sont souvent arrondis et présentent de nombreuses dépressions en surface. Des dépôts occupent toutes les parties non exposées aux actions mécaniques : la moindre portion de surface en creux abrite des dépôts globuleux (photographies 1 et 2) ; des cavités profondes sont comblées par un matériau de remplissage présentant également un caractère globuleux (photographies 3 et 4). Les traces d'action mécanique sont fréquentes, en particulier les traces de choc à gradient de polissage. On rencontre également des figures de dissolution géométrique.

b - Echantillons 3, 4 et 5

Les grains également arrondis sont parfois couverts de minéraux

argileux que le tamisage ne peut séparer. Les dépôts superficiels se présentent encore sous forme de globules mais ne sont plus strictement localisés aux dépressions (photographies 5 et 6). Sur les grains grossiers, on peut parfois noter le piégeage de microorganismes par des matériaux d'apparence amorphe.

2 - Interprétation

Les dépôts observés sur les grains intertidaux s'expliquent par l'alternance d'émersions et d'immersions (22). A marée basse, la sursaturation en silice de l'eau résiduelle mouillant les grains se traduit par la précipitation de silice amorphe en surface. Une telle précipitation à partir de solutions riches en produits dissous pouvant être concentrés par évaporation est envisagée par Millot (23). Le Ribault montre dans les fleurs de silice que plusieurs métaux précipitent lors d'un tel événement (22).

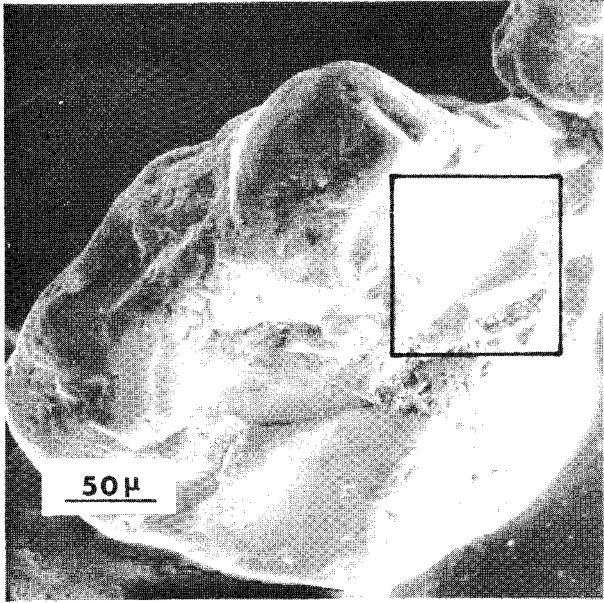
A marée haute, ces matériaux amorphes fraîchement déposés peuvent avoir deux comportements :

. Si le sédiment évolue en milieu de haute énergie (échantillons 1 et 2), les grains subissent un brassage intense lors des émerisions ; ce dernier assure le décrochement et la solubilisation des matériaux précipités en surface. Les dépôts amorphes persistent seulement dans les portions de surface abritées des chocs mécaniques (photographies 1, 2, 3 et 4).

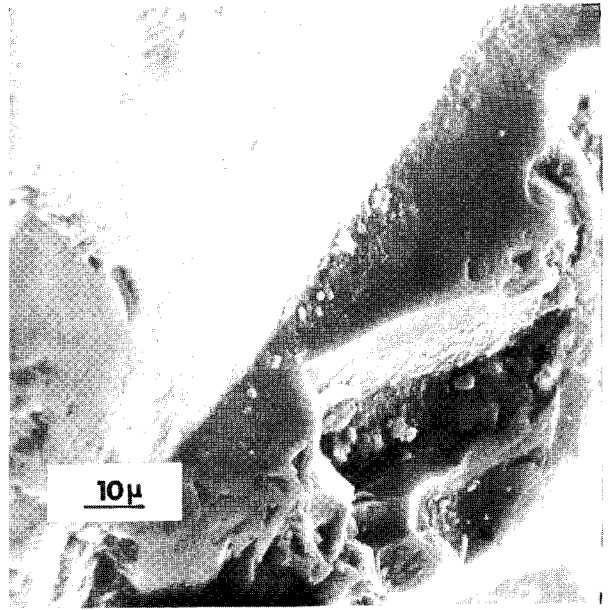
. Dans le cas des sédiments 3, 4 et 5, l'émerision se produit dans un milieu de faible énergie et n'occasionne aucun brassage des sédiments, ce qui rend d'ailleurs possible le dépôt de minéraux argileux. Dans ces conditions, les grains restent maintenus en place, les dépôts amor-

phes sont à peine exposés à une faible solubilisation partielle, et subsistent sur toute la surface des grains (photographies 5 et 6).

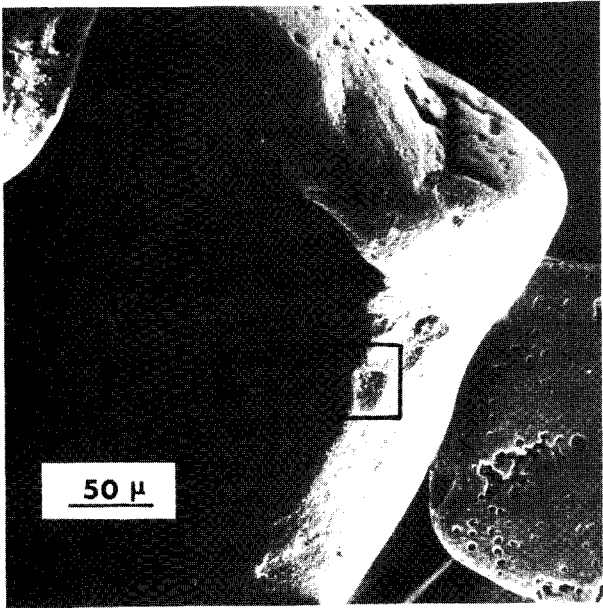
De par leur mode de formation, ces dépôts amorphes caractéristiques du milieu intertidal sont représentatifs de la qualité chimique des eaux littorales. Il serait à ce titre intéressant de pouvoir les isoler à fins d'analyses.



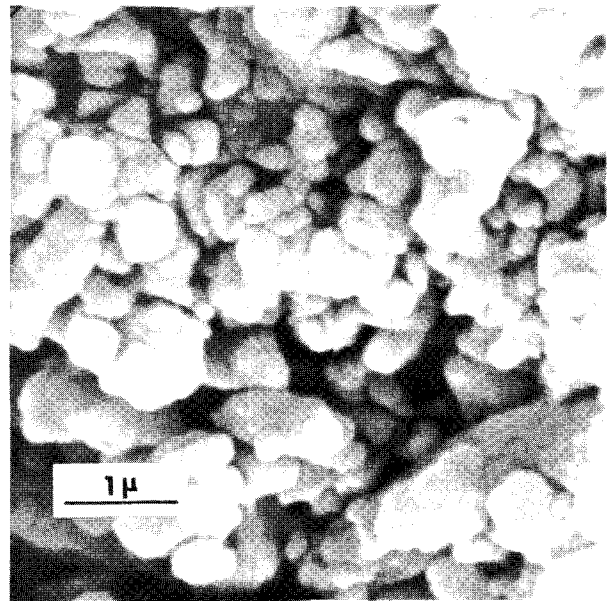
1



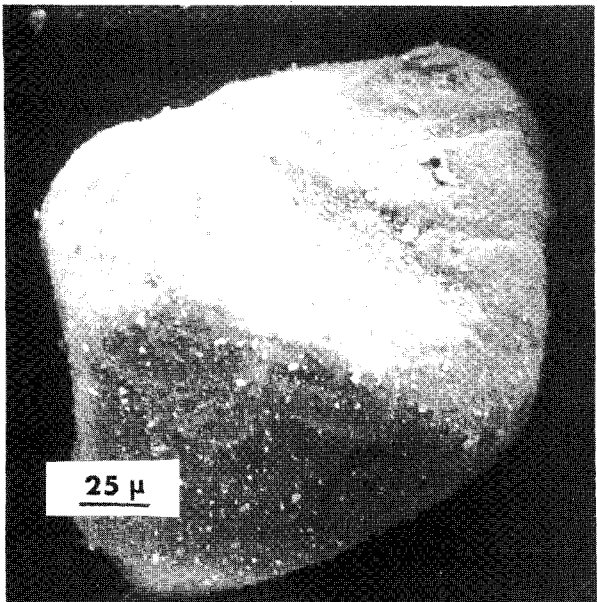
2



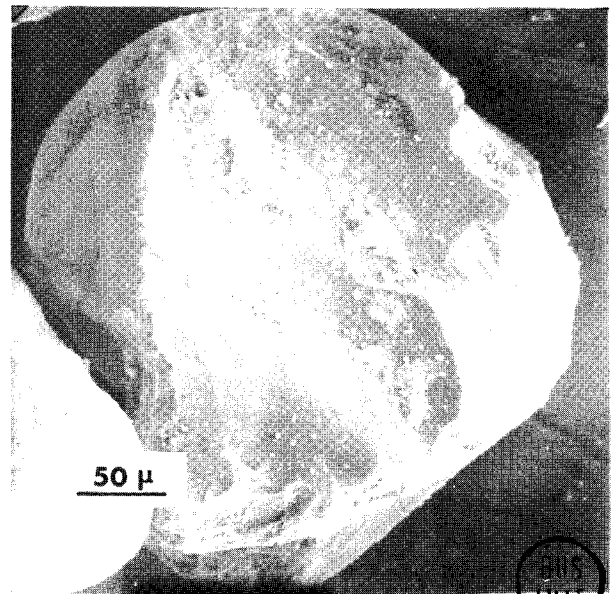
3



4



5



6

Chapitre II

ADSORPTION DANS LES SEDIMENTS ET TECHNIQUES D'EXTRACTION

L'adsorption, la précipitation et la floculation sont autant de mécanismes qui caractérisent la géochimie des milieux estuarien et littoral ; ils font intervenir des substances dissoutes ou présentes sous forme colloïdale. Nous allons dresser l'état des connaissances actuellement acquises à ce propos ; nous récapitulerons ensuite les méthodes chimiques d'extraction qui sont utilisées dans le cadre de telles études. Une technique physique d'extraction sera enfin proposée et développée.

I - GEOCHIMIE DU MILIEU LITTORAL

A - Adsorption

- Par suite de désagréments mécaniques et de dissolutions, les grains constitutifs de sédiments présentent toujours une surface chargée électriquement, et adsorbent les éléments chimiques dissous dans l'eau. Les cations adsorbés sont disposés selon une double couche (24, 25 et 26). La première compense la charge de la particule : c'est la couche dite rigide qui comporte des ions difficilement mobilisables (figure 2-1). La seconde, appelée couche diffuse, se caractérise par le fait que les métaux adsorbés y sont mobiles.

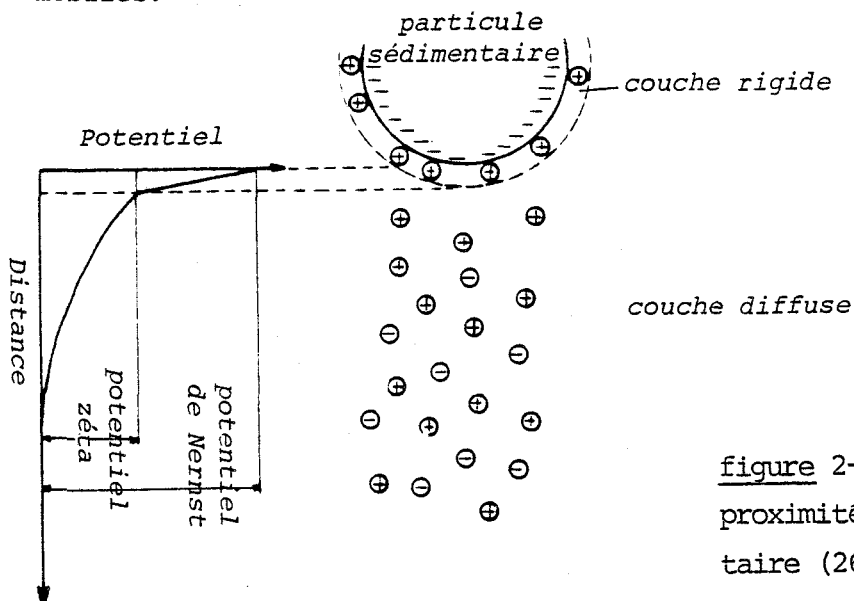


figure 2-1 : Répartition des ions à proximité d'une particule sédimentaire (26)

- Dans les sédiments marins, adsorption et précipitation sont le plus souvent intimement liés et sont fonction de la composition chimique des eaux intersticielles ; ces dernières ont été d'ailleurs maintes fois étudiées (27, 28 et 29).

- B.D. Ricketts a déterminé les contraintes chimiques et cinétiques qui régissent la précipitation des carbonates (30). Le manganèse, disponible dans les eaux intersticielles des sédiments, précipite sous forme d'oxyde sur les particules carbonatées et sur les tests de foraminifères (31). Sr, Ca, Co, Mn et Cd coprécipitent pendant la croissance des cristaux de calcite (32 et 33). Enfin, il apparaît que la silice, présente sous forme de gel, inhibe la précipitation de carbonates ou d'oxydes (34) et donne elle-même des dépôts amorphes (21). L'adsorption et la coprécipitation de Cu, Zn et Pb sont favorisées sur des grains sédimentaires recouverts d'oxydes hydratés de Mn et de Fe (35). On signale également l'adsorption de complexes de cuivre (II) sur les alumino-silicates (36).

B - Comportement des colloïdes en milieu littoral

Les gels colloïdaux influencent de manière déterminante la sédimentogéochimie subactuelle. Leur évolution dans les sédiments océaniques dépend du rapport Si/Al de l'eau de mer (37, 38 et 39).

Certains auteurs admettent que 10 à 20% de la silice dissoute sont adsorbés par la matière minérale (40 et 41). Pour d'autres, ce phénomène est pratiquement négligeable par rapport aux piégeages biologiques (42 et 43). Un essai de mathématisation a été publié par Wollast et De Broeu (44) : ces auteurs ont montré, dans l'estuaire de l'Escaut, la prépondérance de l'activité biologique dans la consommation de la silice de l'eau de mer, tout en admettant que la fixation par la matière inorganique existe dans une partie

de l'estuaire.

- La phase amorphe colloïdale constitue un véritable filtre chimique estuarien (45). La fixation de gels hypersilicieux dans le milieu fluvio-estuarien interne de la Loire devient silico-alumino ferrifère en milieu littoral (46). Le nickel est incorporé dans les cristaux de pyrite et le manganèse dans les cristaux de monosulfure de fer (47).

Les métaux qui existent en traces, sous forme colloïdale, sont associés avec les acides humiques colloïdaux et les oxydes de fer hydratés (48) ; ces acides humiques flocculent pendant le mélange estuarien (49).

- On observe une bonne corrélation entre la présence de métaux (Na, K, Mg, Ca et Fe), la matière organique et la fraction fine inférieure à 60 μ . Les métaux coprécipitent en milieu intertidal, mais sont aussi adsorbés par la matière organique et les minéraux argileux (50). Enfin, des complexes organo-métalliques constitués à partir d'acides humiques, de Zn (II), de Cu (II) et de Cd (II) ont été mis en évidence dans les sédiments littoraux (51).

II - TECHNIQUES D'EXTRACTION

On oppose les méthodes d'attaque totale qui dissolvent entièrement l'échantillon aux méthodes d'attaque partielle qui n'opèrent qu'une solubilisation limitée.

A - Méthodes d'attaque totale

Ces méthodes se subdivisent en deux grandes classes :

1 - Les méthodes par fusion de perles

Très précieuses en fluorescence X, elles sont une première étape pour l'analyse en absorption atomique puisqu'elles sont alors suivies d'une redissolution acide avec introduction en solution d'une charge supplémentaire

pouvant entraîner des interférences.

Elles permettent toutefois d'estimer les niveaux métalliques dans leur totalité par solubilisation complète des silicates.

2 - Les méthodes par attaque acide

L'acide fluorhydrique est employé seul ou associé aux autres acides minéraux. Elles solubilisent presque entièrement les silicates et de ce fait permettent de mesurer les concentrations métalliques totales de l'échantillon.

B - Méthodes d'attaque partielle

Les attaques partielles respectent plus ou moins l'intégralité de la matrice silicieuse. Elles sont caractérisées par un rendement d'extraction variable et sont parfois spécifiques pour l'extraction de certains métaux. Elles peuvent être de ce fait subdivisées en deux groupes, à savoir :

1 - Les méthodes par dissolution acide

Elles utilisent les acides minéraux classiques seuls ou associés : acide nitrique, chlorhydrique, sulfurique, perchlorique (15). Leur efficacité d'extraction varie, pour l'ensemble des métaux, avec la nature et la composition du mélange acide utilisé et les conditions de température retenues.

Des travaux récents utilisent les acides chlorhydrique et perchlorique pour réaliser la dissolution des oxydes de fer (52). Des sédiments littoraux ont été attaqués au moyen d'un mélange chlorhydrique-nitrique (53) ; des extractions sur des sédiments intertidaux sont effectuées par attaque ménagée à HNO_3 (50). Enfin, une digestion de sédiments en vue de dosage de mercure utilise l'action d'un mélange $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2$; ce même travail préconise l'emploi de HNO_3 concentré sur un sédiment calciné à 550° pour le dosage du plomb, du zinc et du cuivre (54).

2 - Les méthodes douces (55 et 56)

Généralement opérées à froid, elles se caractérisent par le fait qu'elles ne sont employées que pour extraire certains métaux de façon spécifique, avec des rendements d'extraction inférieurs à ceux des méthodes par dissolution acide. Ces procédures s'apparentent davantage à des lavages complexants qu'à des attaques chimiques, de par les conditions opératoires et les réactifs utilisés : EDTA 0,05 N, HCl 0,5 N ou 1N, mélange chlorhydrate d'hydroxylamine acide acétique. Ainsi les rendements d'extraction comparés à ceux des autres méthodes acides sont voisins pour les alcalins et les alcalino-terreux mais beaucoup plus faibles pour les autres métaux.

L'attaque ménagée par HCl 0,1 N a été adoptée pour l'extraction de la fraction colloïdale de sédiments estuariens (45). Enfin, l'acide acétique 0,1 N semble adapté pour les analyses de Cs, Ba et Sr présents dans les squelettes carbonatés d'éléments organiques (57).

Une méthode d'attaque ne peut donner entière satisfaction lorsqu'elle est appliquée à un matériau aussi hétérogène qu'un sédiment. Pour cette raison, les auteurs se livrent le plus souvent à des comparaisons entre l'efficacité de différentes attaques (16, 58, 59, 60 et 61). Les renseignements les plus intéressants sont cependant obtenus par des extractions sélectives opérées successivement sur un même échantillon (62).

L'attaque des sédiments obéit à des règles très variables dépendant de la nature minéralogique, granulométrique (figure 2-2) et chimique de ses constituants, et des conditions opératoires de la digestion. Les attaques chimiques posent des problèmes d'interprétation parfois insurmontables (61). Pour cette raison, nous avons recherché un moyen physique d'extraction plus facile à dominer que les attaques chimiques.

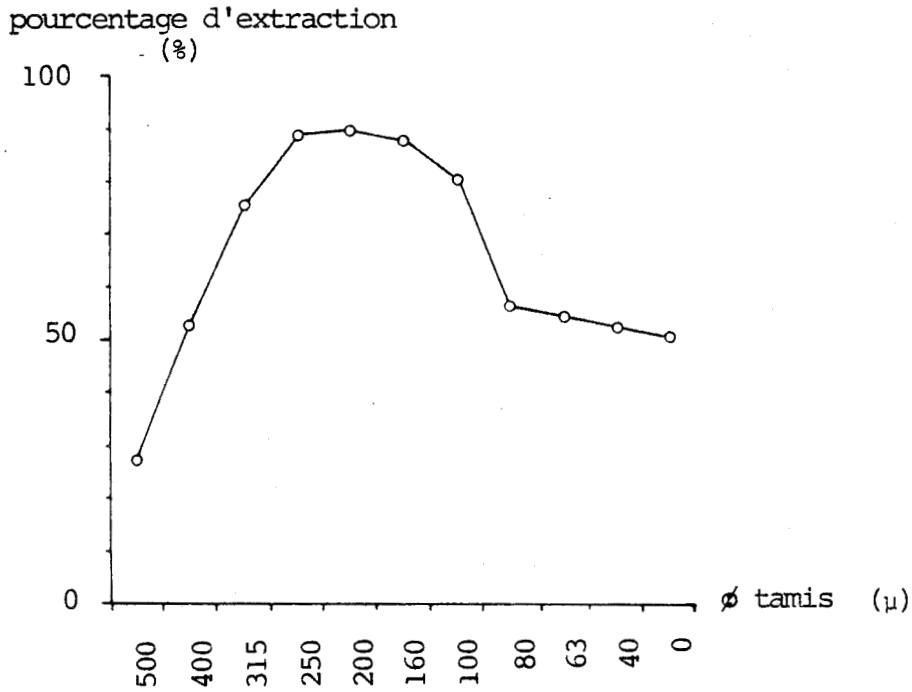


figure 2-2 : Pourcentage d'extraction d'une attaque triacide (chlorhydrique - nitrique - perchlorique) en fonction de la granulométrie

III - EXTRACTION PAR ULTRASONS

Les attaques acides sont difficiles à maîtriser : elles sont dépendantes de la température, du matériel utilisé, du manipulateur etc... Une extraction par ultrasons devrait pouvoir séparer les dépôts amorphes fragiles qui couvrent les grains intertidaux ; un tel mode de séparation procédant par action mécanique est vraisemblablement plus facile à maîtriser et doit conduire à des résultats plus reproductibles.

L'énergie des ultrasons transmise dans une solution crée des millions de bulles microscopiques qui se déplacent dans un mouvement de pression et de décompression (phénomène de cavitation), ce qui provoque leur implosion.

La cavitation se fait dans tout le liquide et plus particulièrement à la surface des objets solides; il s'ensuit un brossage dans les microporosités de la matière.

Les ultrasons, notamment employés en chimie organique pour le nettoyage de la petite verrerie, sont aujourd'hui utilisés en chimie analytique. En 1979 et en 1981, ils ont été adoptés pour extraire les hydrocarbures aromatiques polynucléaires adsorbés sur des sédiments (63 et 64). Un travail récent applique l'extraction par ultrasons pour pratiquer des analyses couche par couche sur des tests de foraminifères (65).

A - Généralités et premiers essais

Les cuves à ultrasons servent habituellement au nettoyage de la verrerie ; leur utilisation à fins d'analyses nécessitait une vérification de leur stabilité en fréquence lors d'une utilisation prolongée. Pour notre appareillage (Bransonic type 220) des essais ont montré que la fréquence chute brutalement lorsque la température de l'eau contenue dans la cuve atteint 35° à 36° C. Afin de ne jamais franchir cette limite, nous avons adopté un système de refroidissement par circulation d'eau ; dans ces conditions, nos résultats expérimentaux sont reproductibles.

A l'occasion d'un essai préliminaire, 100 grammes du sédiment n°1 ont été introduits dans un erlen meyer de 500 cm³ puis recouverts d'eau distillée, le tout étant placé dans la cuve à ultrasons. Dès les premières secondes de fonctionnement, un nuage apparaît à l'interface eau-sédiment, s'étend progressivement et finit par colorer totalement la phase aqueuse : c'est la manifestation d'une extraction opérée sur le sédiment. Le liquide surnageant qui contient la fraction extraite peut être facilement séparé par décantation. Sa densité optique varie avec la quantité de matériaux décrochés : une étude

colorimétrique permet de suivre la progression de l'extraction.

Normalisation : la nature et la position du récipient influencent les résultats expérimentaux. Pour toutes les manipulations, nous avons utilisé un erlen meyer de 500 cm^3 à large ouverture, placé en position centrale dans une cuve, à 2 cm du fond, et dans 1300 cm^3 d'eau. Un agitateur assure la mise en suspension des grains en même temps que l'homogénéisation du liquide surnageant.

B - Analyses par colorimétrie

1 - Analyses continues

Le montage schématisé sur la figure 2-3a est placé à l'abri de la lumière : un rayon lumineux traverse la suspension et arrive sur une cellule photorésistante dont la valeur est fonction de la densité optique de la suspension. La cellule est placée dans un pont de Wheastone (figure 2-3b), et sa résistance mesurée de façon continue. Ce montage permet de contrôler la teneur de matériaux extraits qui sont présents dans la phase aqueuse.

Un premier essai a porté sur la fraction de 200μ de l'échantillon n°1. La figure 2-4 montre que des matériaux sont décrochés de façon massive pendant les premières minutes d'attaque, sans que l'extraction ne soit limitée dans le temps. La résistance de la cellule photorésistante évolue de manière cyclique : des périodes de stabilisation alternent avec des phases de croissance. Il est surprenant qu'une attaque par ultrasons puisse fonctionner d'une manière aussi particulière. La cause d'un tel phénomène est plus vraisemblablement due à des modifications qui interviennent au sein de la suspension elle-même. Une analyse par conductimétrie a montré que chaque palier correspond à une diminution du nombre de particules chargées électriquement. Une précipitation

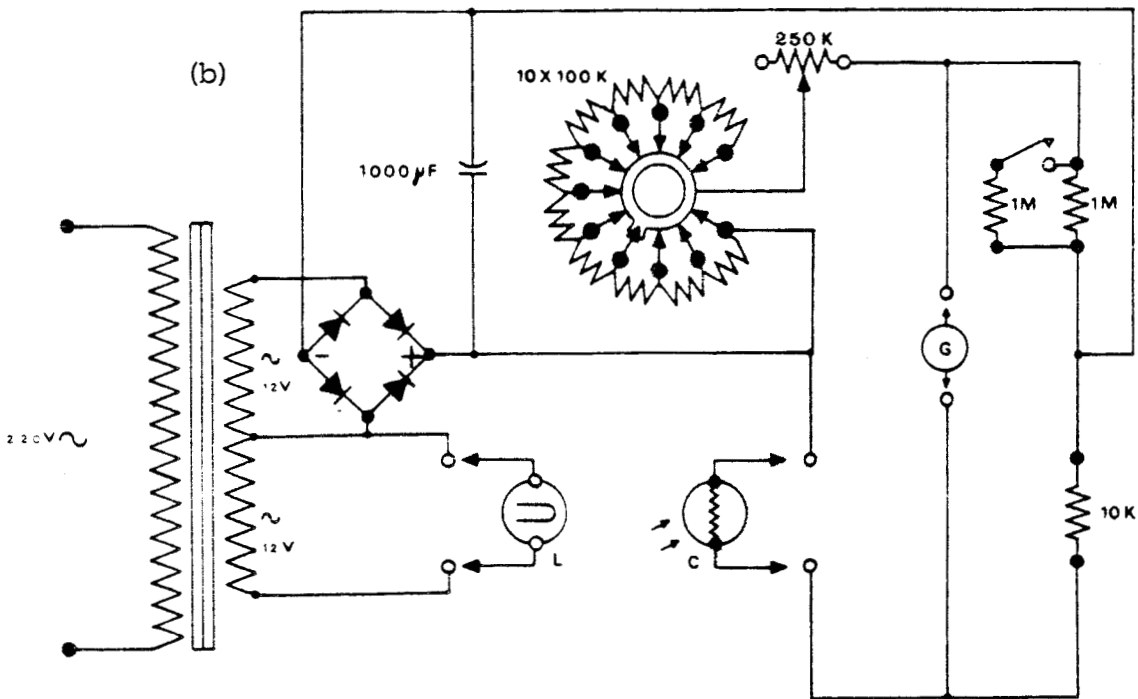
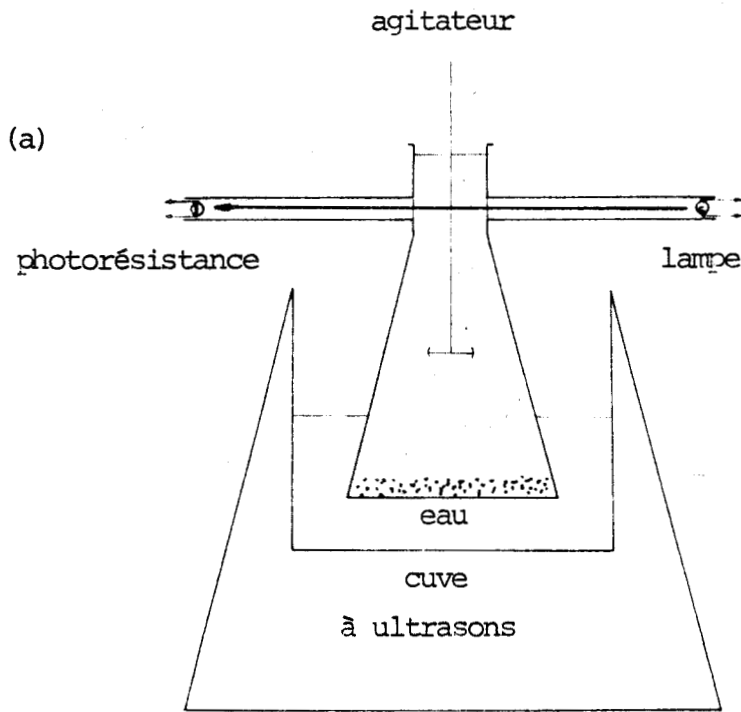


figure 2-3 : Montage utilisé pour l'étude colorimétrique en continu

(a) schéma de principe

(b) insertion de la source lumineuse et de la photorésistance dans un pont de Wheastone



chimique périodique est par conséquent à l'origine des fluctuations qui ont été observées.

La dissolution de la calcite en système fermé a déjà montré un tel phénomène de réprécipitation (24), le même fait se produit dans notre cas : la calcite, minéral fragile abondant dans les sédiments marins, est désagrégée par ultrasons et enrichit en permanence la phase aqueuse en calcium dissous ; chaque fois que la solution est saturée en calcium, la calcite réprécipite. Dans la mesure où les apports en carbonates sont ininterrompus, le même phénomène se reproduit de manière cyclique.

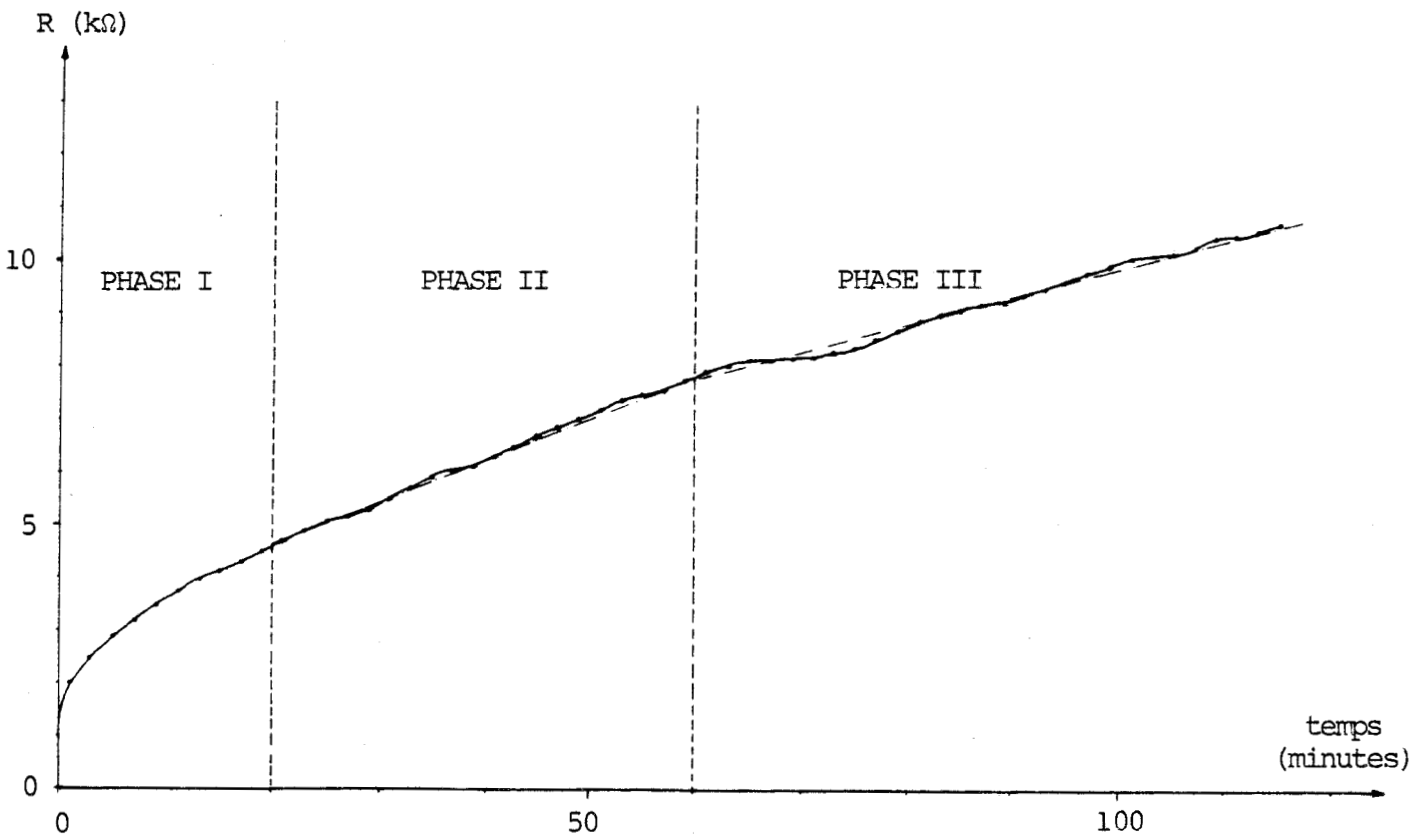


figure 2-4 : Variations de la photorésistance en fonction du temps d'attaque

Si l'on fait abstraction des fluctuations, la figure 2-4 laisse entrevoir trois phases successives dans la progression de l'attaque. Celles-ci devraient mieux apparaître si l'on adopte une méthode de travail qui puisse nous affranchir des problèmes de solubilité liés à la présence de calcite : c'est l'objectif de l'analyse discontinue.

2 - Analyses discontinues

a - Essais préliminaires

Les premières manipulations ont été réalisées sur la fraction de 100 μ de l'échantillon n°1 : 20 grammes de sédiment sont introduits avec 100 cm^3 d'eau distillée. Au cours de l'attaque, la suspension qui contient le produit d'extraction est périodiquement évacuée par décantation, jaugée à 500 cm^3 , puis stockée en flacon de polyéthylène. Le sédiment qui reste en place au fond de l'erlen meyer est à chaque fois recouvert d'eau distillée et l'attaque reprend jusqu'à la prise d'essai suivante ; l'opération est renouvelée à intervalles réguliers. La densité optique de tous les échantillons est mesurée pour les longueurs d'onde de 350 et 500 nm. Les résultats colorimétriques conduisent à la construction des courbes représentées sur la figure 2-5 : les trois phases de l'attaque apparaissent maintenant de manière indiscutable puisque la méthode d'analyse discontinue nous affranchit des problèmes de solubilité du calcium. La phase I se caractérise dès le début par une extraction massive, puis la quantité de matériaux décrochés diminue progressivement pendant ce premier stade. Durant les phases II et III, les produits sont extraits de manière constante en fonction du temps ; les portions de courbes correspondant à ces deux étapes sont linéaires. La phase III marque un recul de l'extraction par rapport au stade précédent.

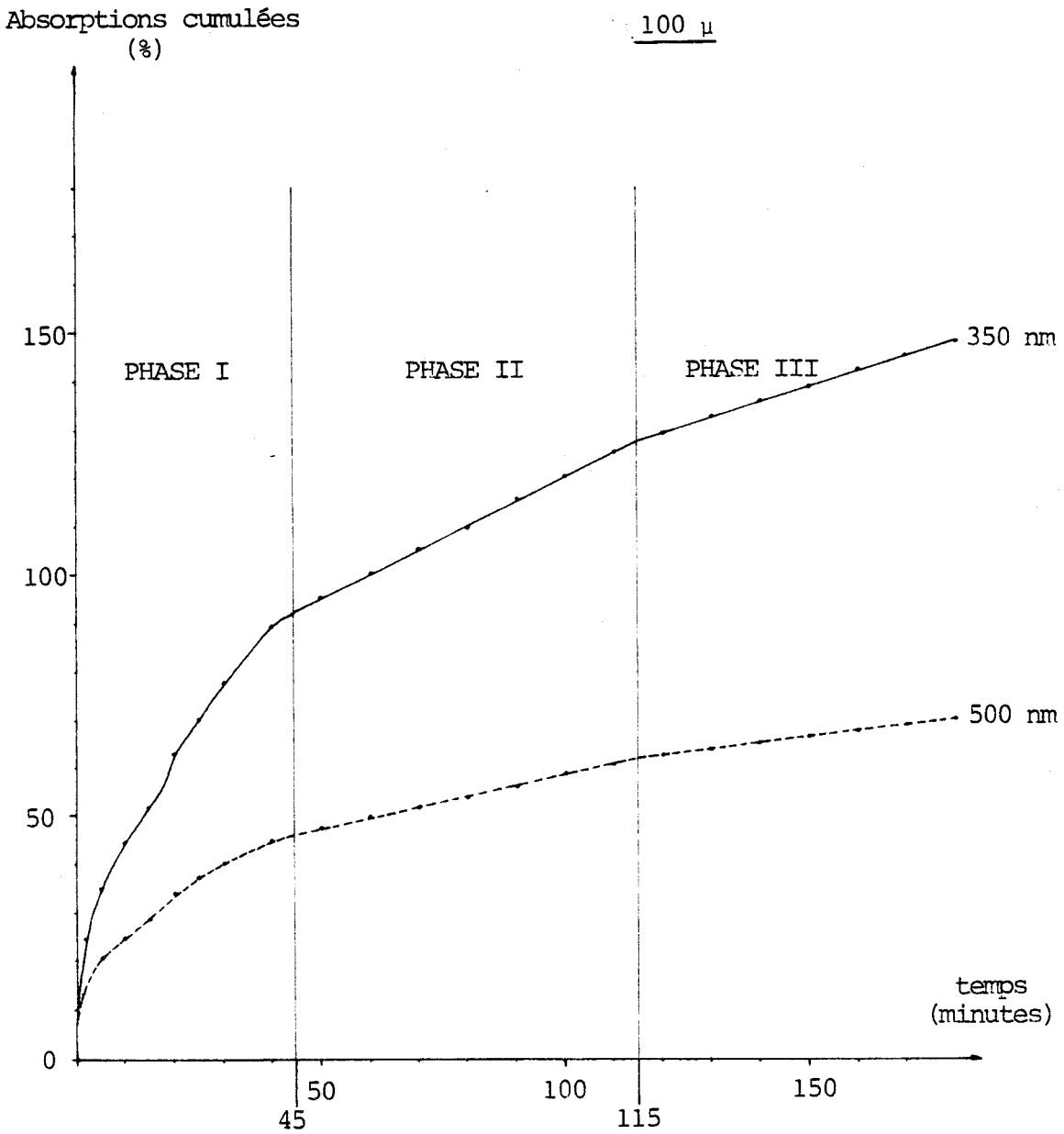


figure 2-5 : Identification des trois phases de l'attaque par colorimétrie (échantillon 1 - tamis 100 μ)

Des observations analogues mais limitées aux deux premières étapes, ont été notées pour des attaques chimiques par HF sur un sable jurassique (66). Le décrochement massif intervenant au début était dans ce cas attribué à la dissolution d'excroissances cristallines couvrant les grains.



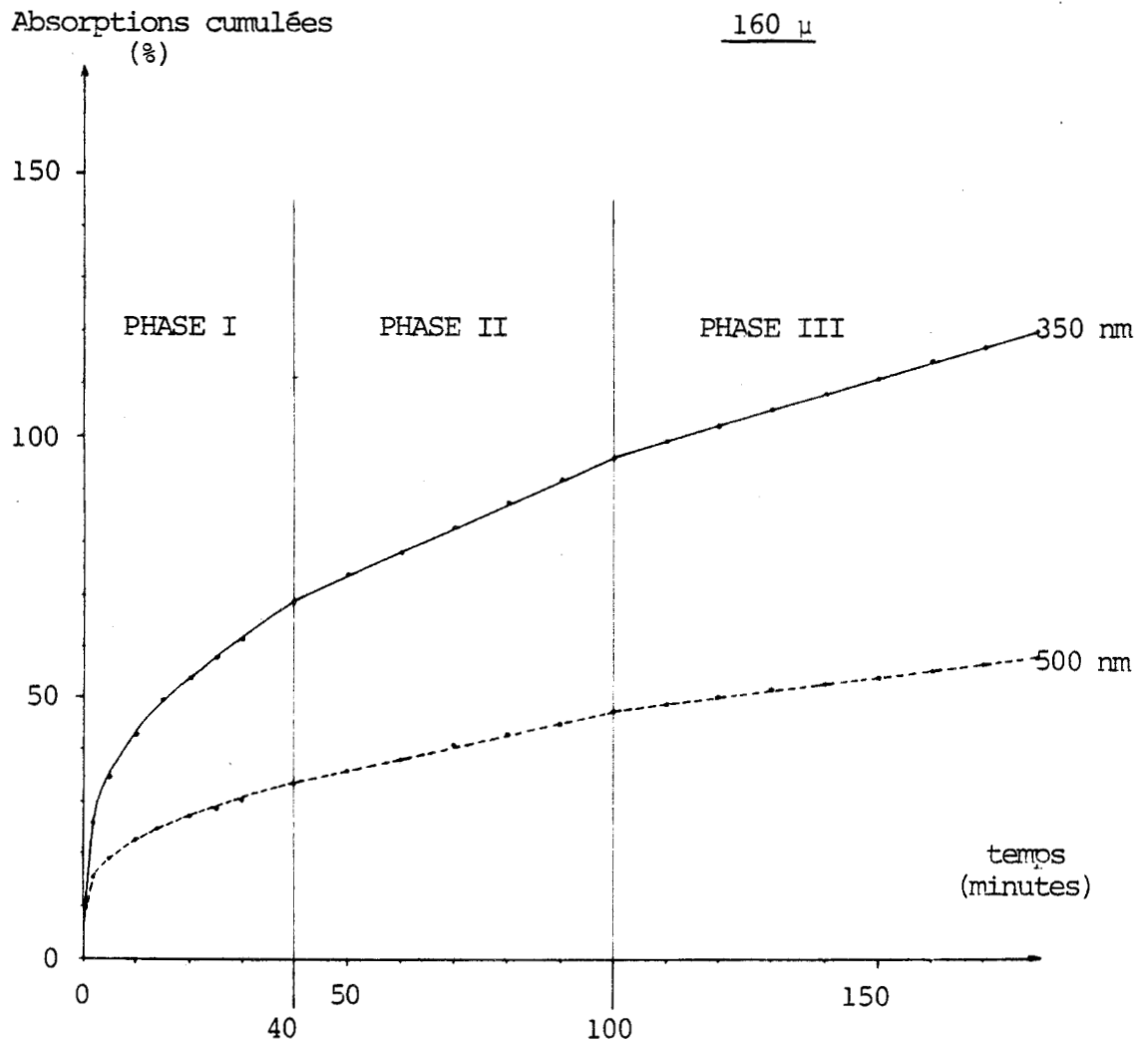


figure 2-6 : Identification des trois phases de l'attaque par colorimétrie (échantillon 1 - tamis 160 μ)

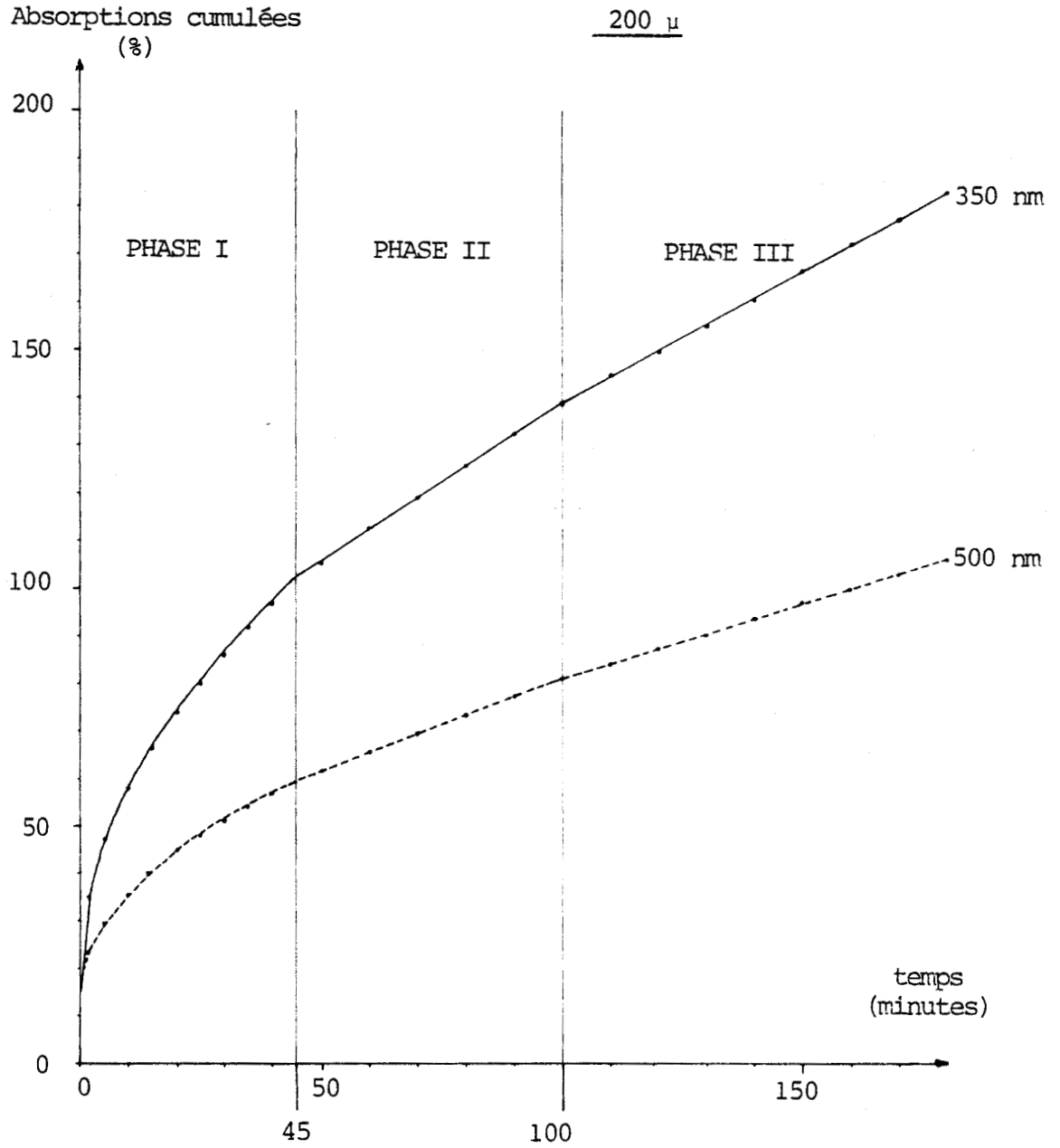


figure 2-7 : Identification des trois phases de l'attaque par colorimétrie (échantillon 1 - tamis 200 μ)



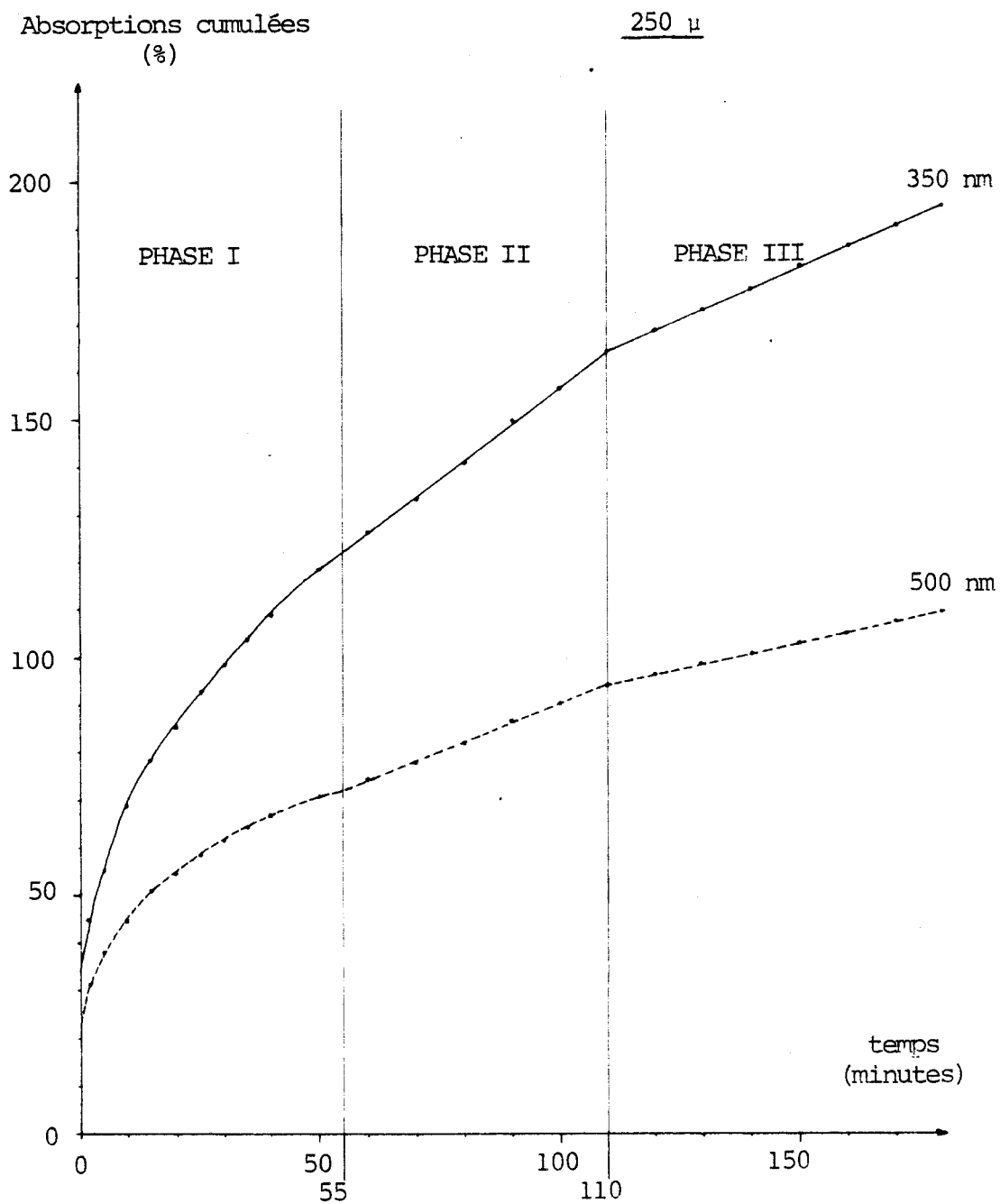


figure 2-8 : Identification des trois phases de l'attaque par colorimétrie (échantillon 1 - tamis 250 μ)



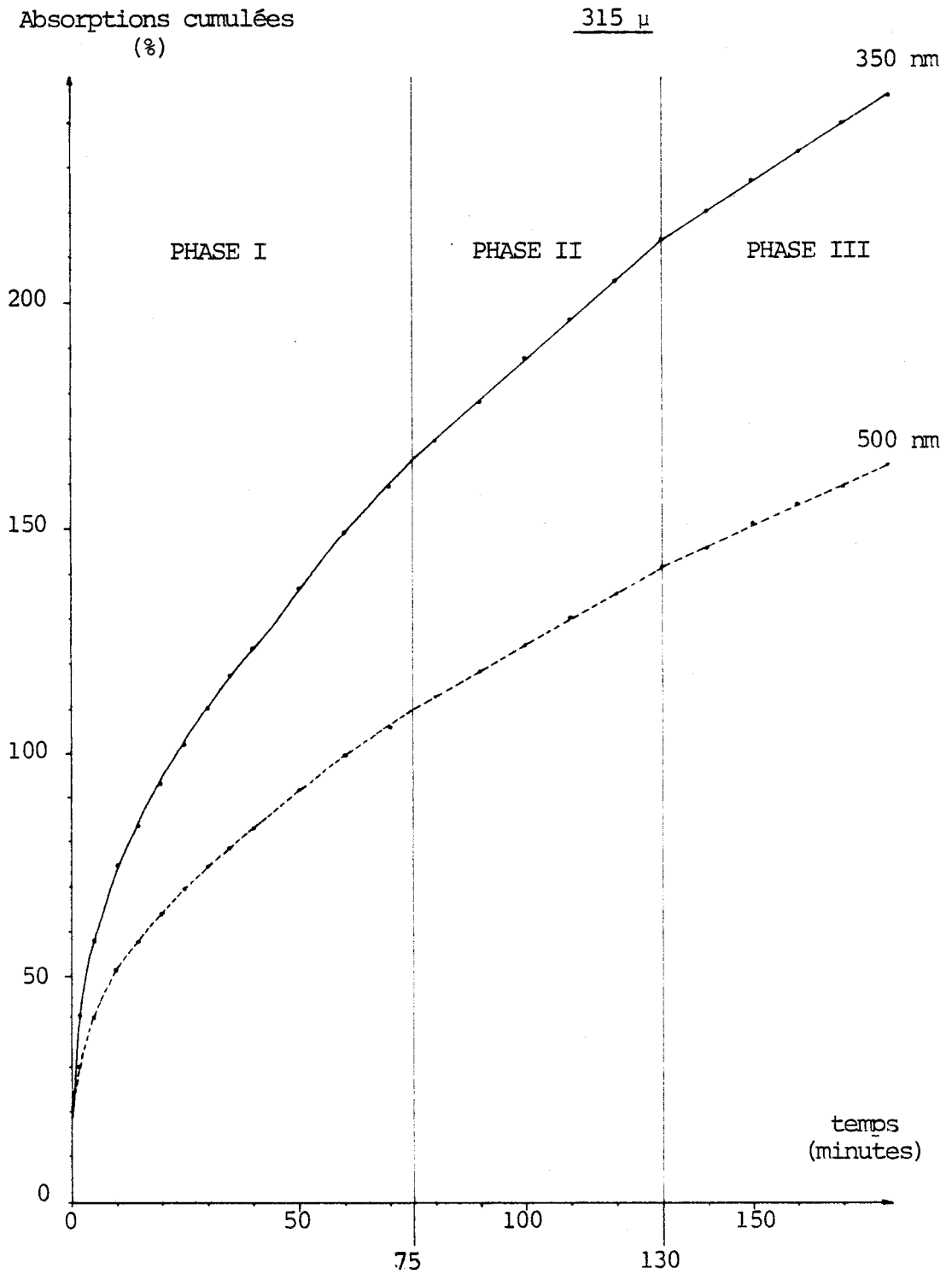


figure 2-9 : Identification des trois phases de l'attaque par colorimétrie (échantillon 1 - tamis 315 μ)



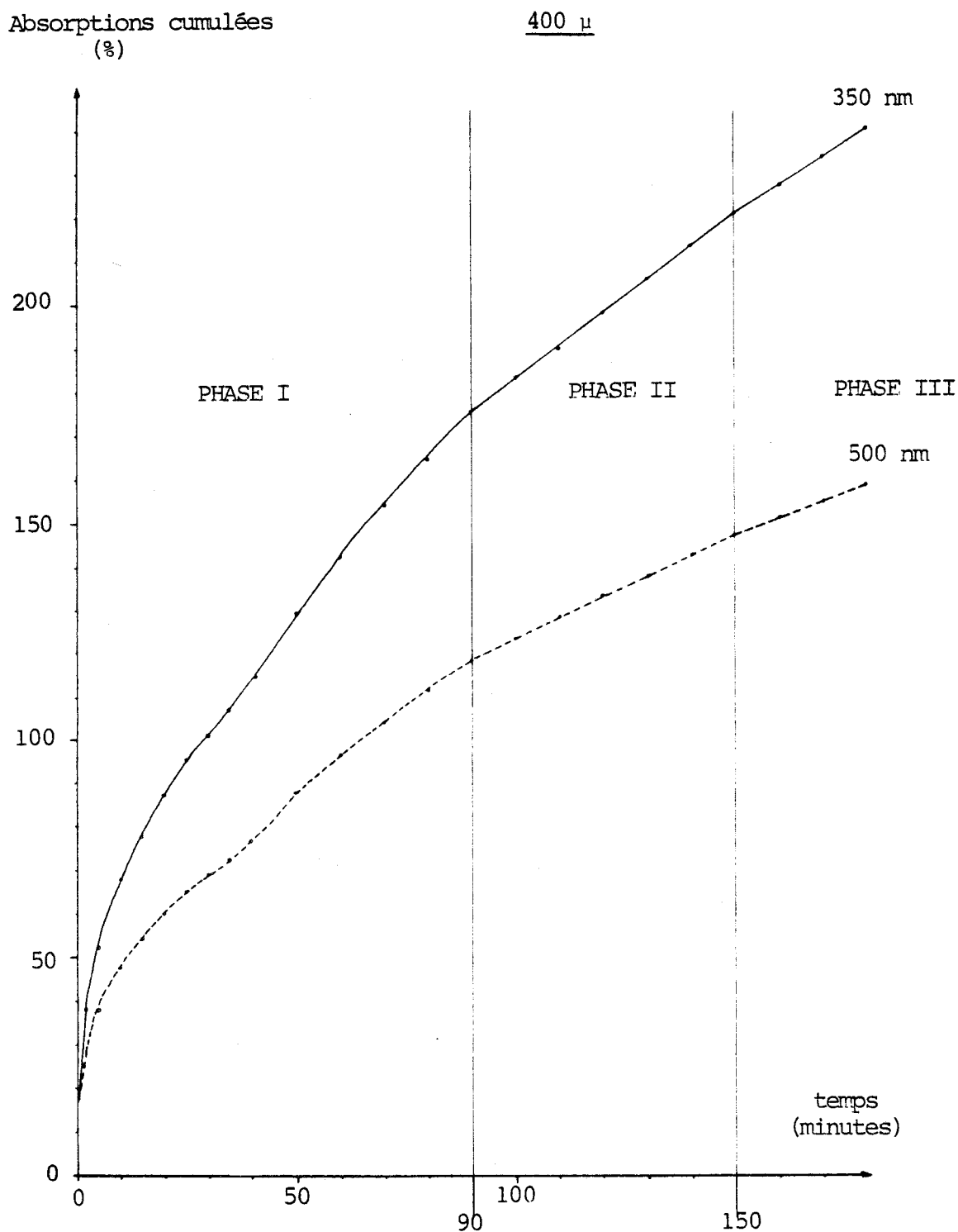


figure 2-10 : Identification des trois phases de l'attaque par colorimétrie (échantillon 1 - tamis 400 μ)



b - Influence de la granulométrie

La même expérience a été renouvelée dans des conditions identiques sur les fractions de 100, 200, 250, 315 et 400 μ à propos du même échantillon n°1. Les courbes obtenues pour chaque granulométrie sont représentées dans les figures 2-6 à 2-10 et sont récapitulées dans les figures comparatives 2-11 et 2-12.

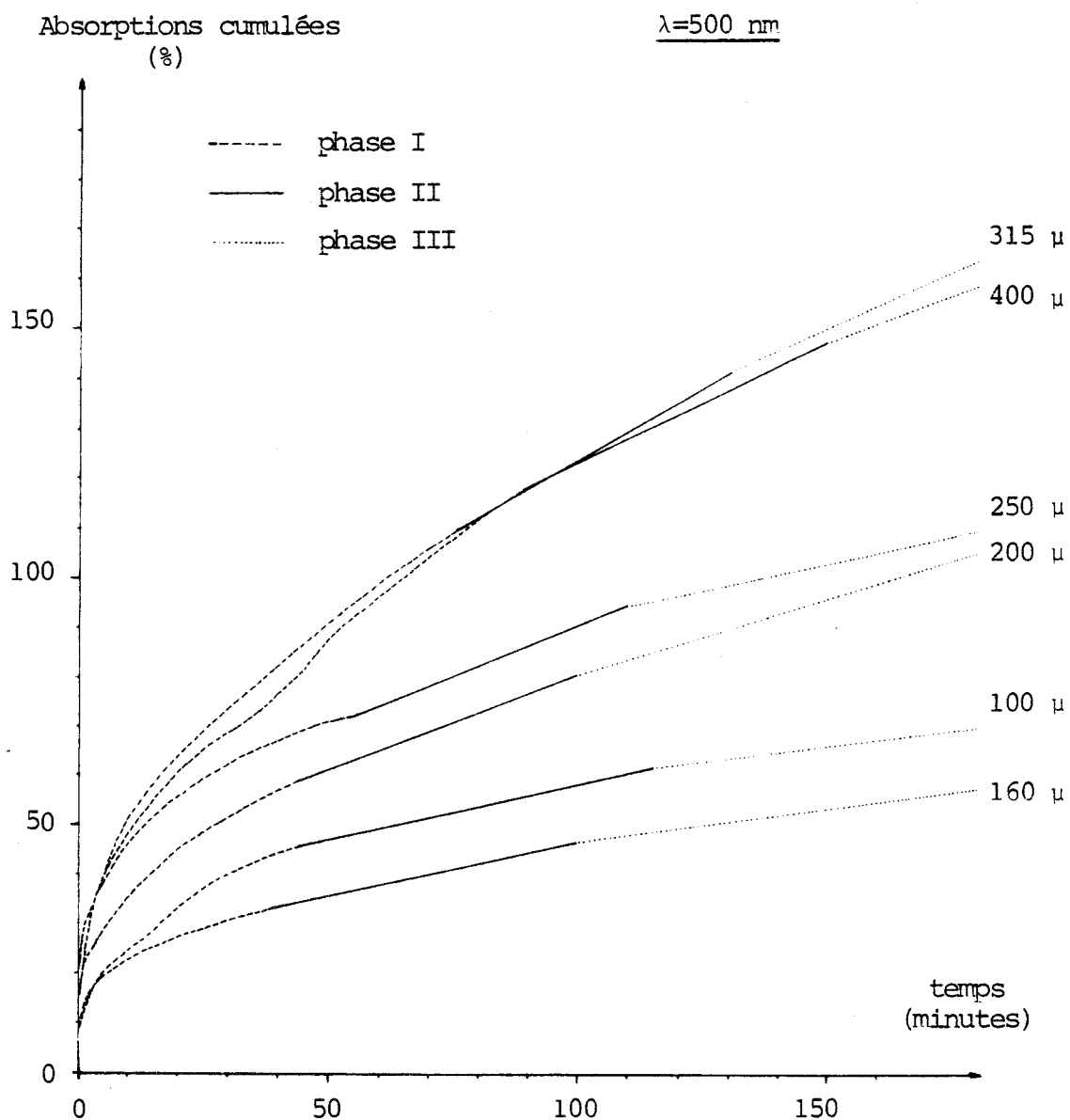


figure 2-11 : Influence de la granulométrie sur les courbes obtenues par colorimétrie (échantillon 1)

$\lambda = 500 \text{ nm}$

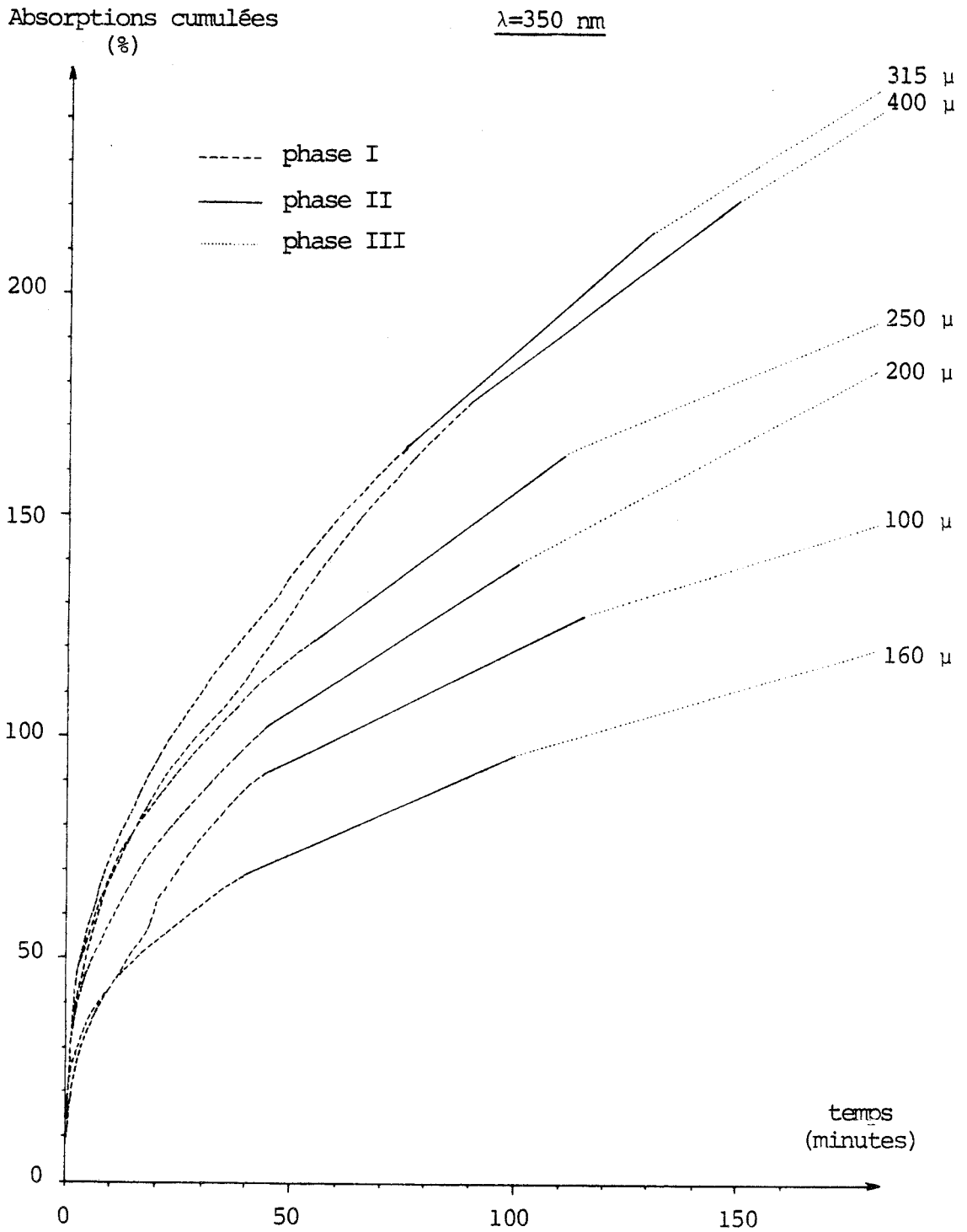


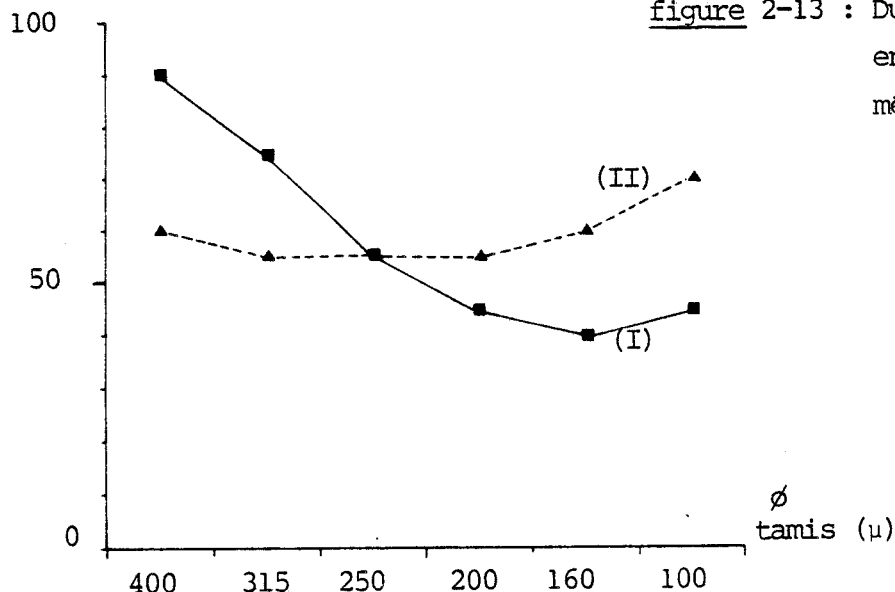
figure 2-12 : Influence de la granulométrie sur les courbes obtenues par colorimétrie (échantillon 1)

$\lambda = 350 \text{ nm}$



Les trois phases de l'attaque ont toujours été retrouvées. La durée de la phase I est fonction de la granulométrie et donc de la composition minéralogique (figure 2-13) ; celle de la deuxième étape est comprise entre 55 et 70 minutes ; la phase III, quant à elle, n'est pas limitée dans le temps. Le taux d'extraction pendant les trois stades de l'attaque est également fonction de la granulométrie.

durée des phases I et II
(minutes)



c - Influence de la masse d'échantillon attaqué

200 grammes de sédiment ont été traités comme précédemment pour les fractions de 160 et 250 µ, mais les suspensions ont cette fois été jaugées à un litre. Les courbes obtenues (figures 2-14 et 2-15), comparées avec celles que nous venons de réaliser pour 20 grammes d'échantillon (figures 2-6 et 2-8), montrent qu'une quantité de matériaux accrue diminue la vitesse de progression de l'extraction, ce qui est normal.

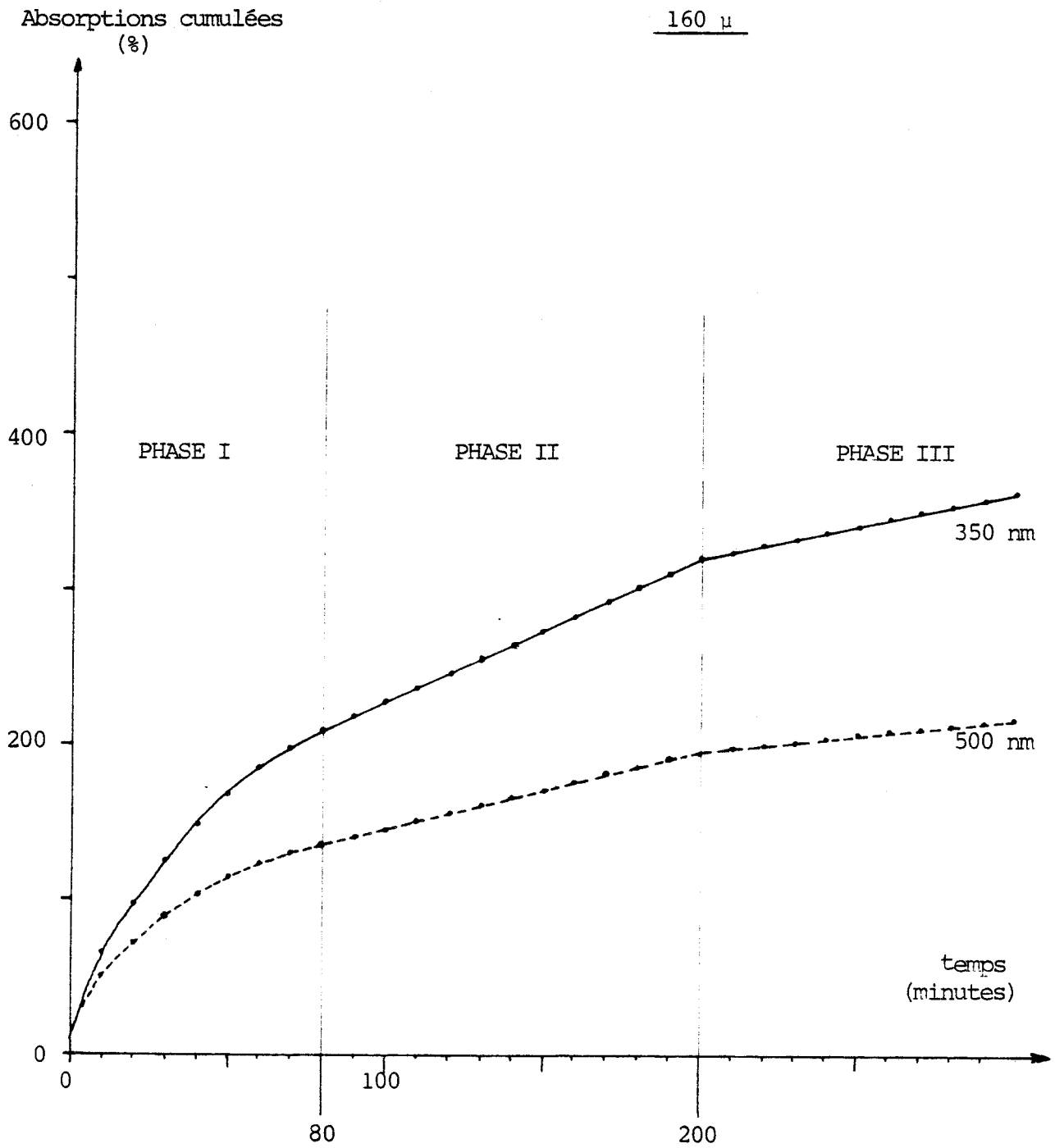


figure 2-14 : résultats obtenus par l'étude colorimétrique menée sur 200 grammes de sédiment (échantillon 1 - tamis 160 μ)



Absorptions cumulées (%)

250 μ

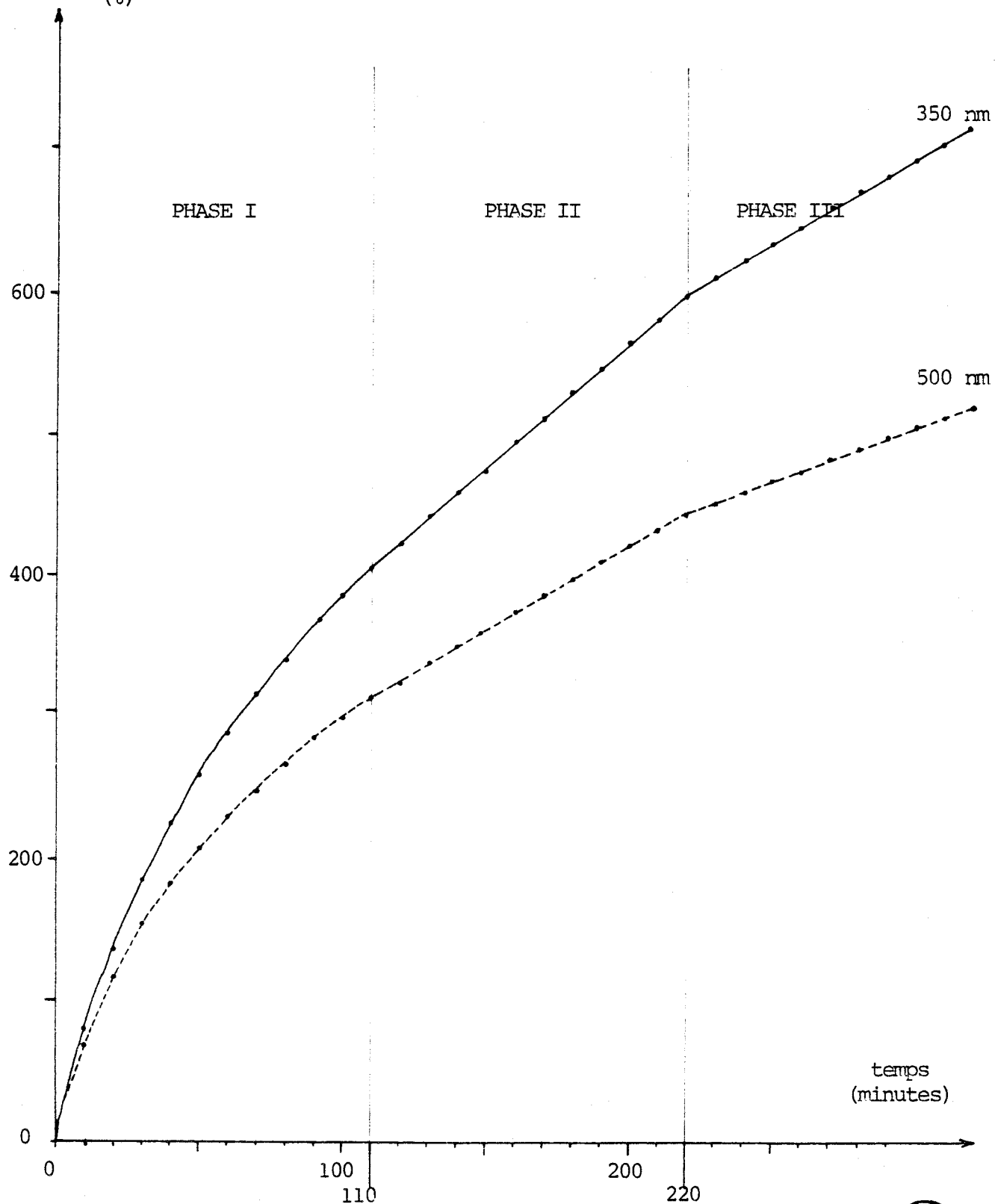


figure 2-15 : résultats obtenus par l'étude colorimétrique menée sur 200 grammes de sédiment (échantillon 1 - tamis 250 μ)

d - Production d'échantillons

Les attaques seront toujours menées sur 200 grammes d'échantillon. Le produit d'extraction est évacué par décantation et la suspension contenant la fraction extraite amenée à sec au rotovapeur. L'échantillon est ensuite homogénéisé par broyage dans un mortier en agate puis stocké dans la perspective des études qui vont suivre.

Les sédiments 3, 4 et 5 seront dorénavant écartés de l'étude concernant l'attaque par ultrasons ; les minéraux argileux qu'ils contiennent seraient en effet évacués par décantation au même titre que les produits d'extraction et pourraient fausser les interprétations.

CONCLUSION

L'attaque par ultrasons est facile à maîtriser et peut être suivie par colorimétrie. Sur un sédiment, elle permet de réaliser des extractions sélectives et se déroule en trois phases successives. Il est à présent nécessaire de mieux préciser la nature et la quantité de matériaux concernés par l'extraction mécanique que nous avons choisi de tester.

La microscopie électronique et la microsonde de Castaing devaient nous permettre de visualiser, par des observations in situ, comment et dans quelle mesure sont affectés des grains sédimentaires soumis aux ultrasons. L'analyse minéralogique par diffraction X pouvait par ailleurs préciser la participation des minéraux détritiques dans les fractions extractibles.

Pour une meilleure compréhension des phénomènes observés lors de l'attaque par ultrasons, nous donnerons, pour chaque technique d'analyse, l'état du sédiment avant et après l'attaque.

I - EXAMEN DES RESIDUS D'ATTAQUE

A - Observations au microscope électronique à balayage

L'attaque par ultrasons agit nécessairement sur la périphérie des minéraux. Pour cette raison, nous allons suivre l'évolution de l'état de surface des grains au cours de l'extraction. Pour être observés au microscope électronique, nos échantillons ont été métallisés à l'or. L'étude a porté sur toutes les fractions granulométriques supérieures à 100 μ .

1 - Sédiment initial

a - Observations

Le relief des grains comporte (figure 3-1) :

- des sommets : parties saillantes exposées aux agressions mécaniques.
- des dépressions : portions de surface en creux, totalement abritées des actions mécaniques.
- des faces planes reliant les dépressions aux sommets.

Chapitre III

EXTRACTION PAR ULTRASONS - ETUDE QUALITATIVE

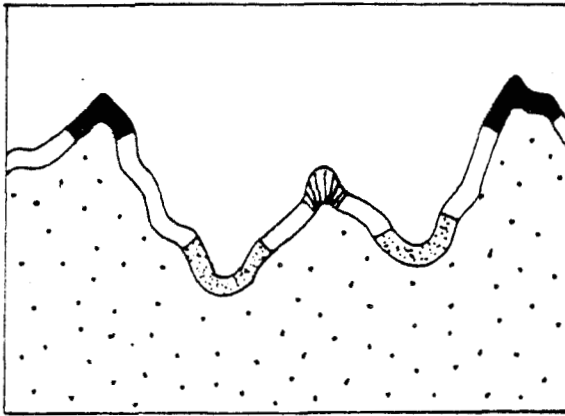
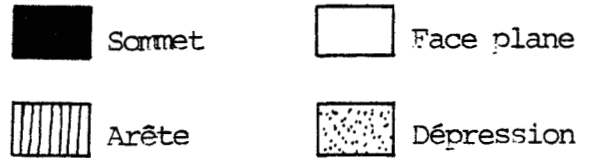


figure 3-1 : relief des grains de quartz



Les grains observés sont le plus souvent arrondis et présentent de nombreuses dépressions en surface. Celles-ci se creusent parfois en de véritables cavités comblées par un matériau de remplissage (voir chapitre I). Ces observations concernent indistinctement tous les grains, indépendamment de leur nature minéralogique.

Les figures de dissolution sont fréquentes et donnent des cavités à large ouverture pour la calcite, à petite ouverture pour le quartz. Enfin, de nombreuses traces de chocs marquent la surface des quartz.

b - Interprétations

Les cavités proprement dites naissent uniquement aux endroits où existent des faiblesses au sein de l'édifice cristallin : un trou peut se creuser par une dissolution localement favorisée par une concentration de dislocations qui affecte la charpente cristalline (67). Des lacunes de cristallisation, apparues lors de la croissance du minéral, peuvent affleurer suite à l'érosion du grain, et donner naissance à une cavité (22). Un tel mécanisme est fréquent pour les sédiments évoluant dans un milieu de haute énergie.

Les remplissages des cavités s'expliquent, comme nous l'avons vu

précédemment (voir chapitre I), par des précipitations multipliées lors des émergences successives.

Les traces de chocs, qui se manifestent par l'apparition de petites dépressions de surface, témoignent du brassage intense auquel les sédiments intertidaux sont soumis pendant les émergences. De tels chocs mécaniques désorganisent la structure cristalline et conduisent à la formation d'une zone d'amorphisation, soluble, sur les grains (68). L'existence d'une telle pellicule de silice amorphe couvrant les grains ayant été broyés, est connue (69). Ce phénomène d'amorphisation a également été décelé sur les sables soumis à une violente éolisation (70), et affecte tous les quartz évoluant en milieu de haute énergie ; c'est le cas des quartz intertidaux.

2 - Sédiments traités aux ultrasons

a - Observations

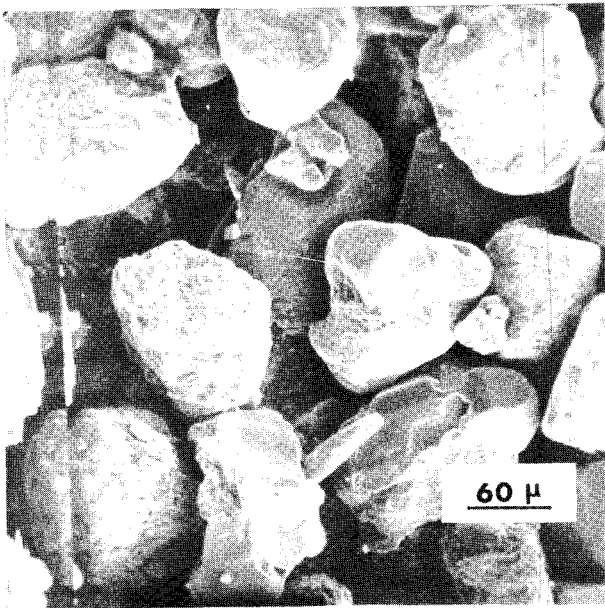
L'étude porte sur des grains prélevés à l'issue des phases I et II et après une heure de la phase III de l'extraction.

- Phase I

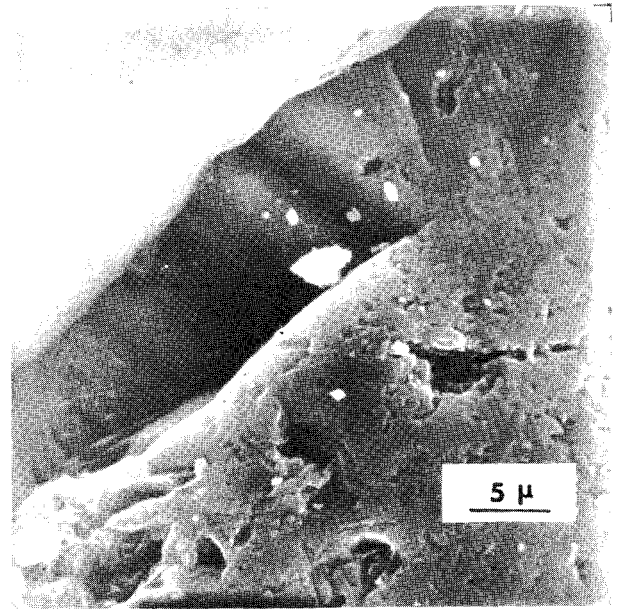
Il faut noter la propreté des grains. L'attaque par ultrasons semble avoir déjà assuré un brossage suffisant pour permettre l'extraction des dépôts amorphes accumulés dans les cavités ; ces dernières sont en effet vides (photographie 8) et leurs contours sont bien marqués. Les caractères phénomorphiques précédemment observés sont encore présents : les traces de chocs sont visibles, même si les arêtes qui les délimitent sont cependant légèrement émoussées.

- Phase II

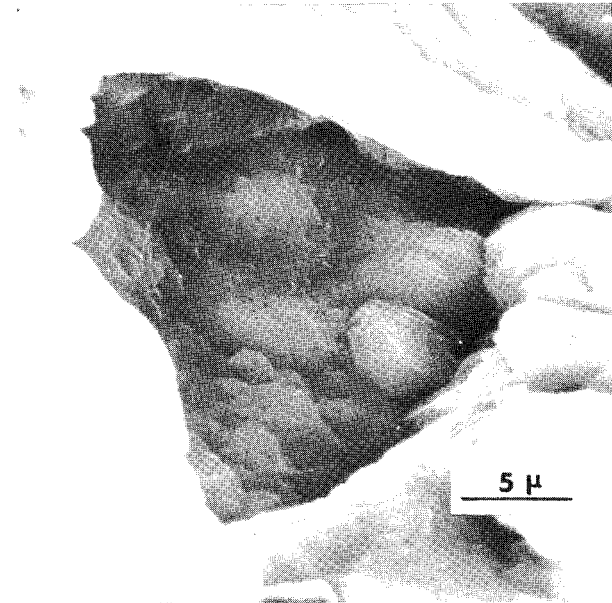
Les grains sont plus arrondis qu'à l'issue de la phase I ; les



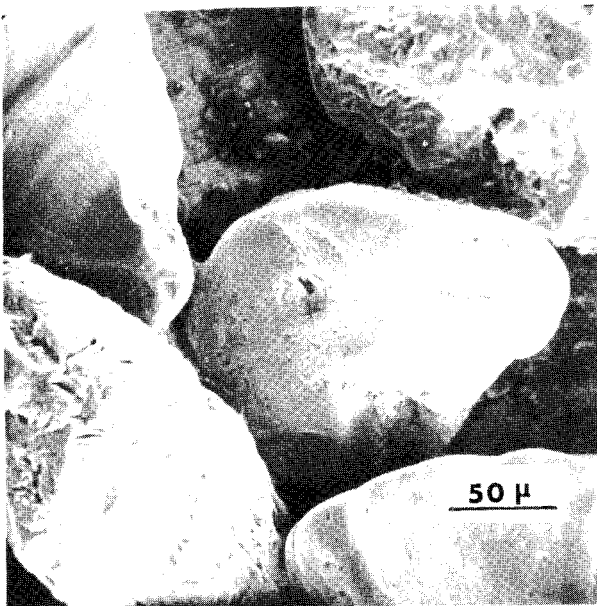
7



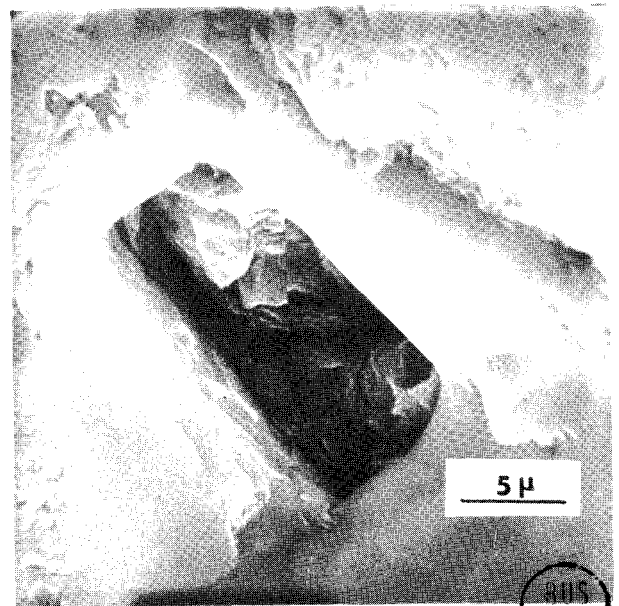
8



9



10



11

caractères anguleux s'estompent et la bordure des cavités est émoussée (photographies 9, 10 et 11).

- Phase III

La tendance à l'arrondissement des formes se confirme. Les arêtes sont encore plus atténuées.

b - Interprétations

Les dépôts amorphes et la zone d'amorphisation couvrant les grains sont des parties fragiles où l'attaque progresse rapidement. Leur extraction est assurée à l'issue de la phase I. Les phases II et III concernent uniquement la fraction minérale héritée de roches préexistantes. Les caractères phénomorphiques anguleux figurent parmi les cibles privilégiées : les arêtes qui délimitent les traces de chocs et les cavités sont de moins en moins saillantes avec le temps d'attaque. Cela conduit à l'arrondissement progressif des grains.

B - Analyses en microsonde de Castaing

Des observations *in situ*, par microsonde, sont indispensables pour préciser la nature et la répartition des métaux adsorbés sur les grains constitutifs des sédiments. Elles sont de plus nécessaires pour contrôler l'efficacité de nos extractions. Les fractions retenues par les tamis de 100, 250 et 500 μ ont été étudiées.

1 - Préparation des échantillons

La première étape est une induration des grains de sable dans une matrice organique durcie. On procède ensuite à un polissage mené de façon progressive de manière à conserver en l'état la pellicule amorphe. Cette

opération comporte un décapage à l'alumine, puis quatre étapes de polissage au moyen de pâtes diamantées de 6, puis 3, 1 et enfin $1/4 \mu$. La technique de préparation assure un poli très fin que l'on contrôle, au microscope optique à réflexion, par l'absence de raies d'abrasion.

Remarque : l'utilisation de l'alumine comme abrasif nous interdit d'emblée toute conclusion concernant une accumulation éventuelle en aluminium. Pour cette raison, cet élément ne sera pas recherché par microsonde.

2 - Sédiment initial (71) :

Observations et interprétations

L'étude a été menée en priorité sur les grains de quartz. Ce minéral de composition chimique simple (SiO_2) est généralement très pur ; il constitue un support idéal pour déceler la moindre concentration métallique autre que la silice. Les photographies 13, 14 et 15 représentent le détail géographique d'une section de quartz que nous avons encadré sur la photographie 12.

Le quartz support ne comporte pratiquement que de la silice ; les intensités mesurées pour le fer et le calcium correspondent au bruit de fond : fer et calcium sont absents.

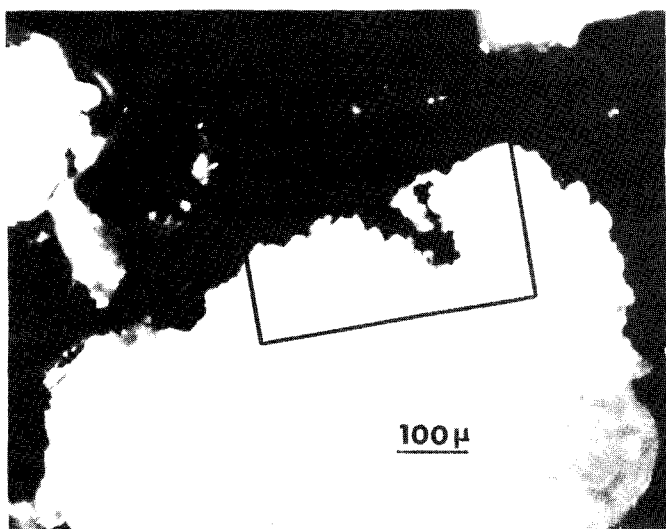
Le fer est adsorbé en surface et constitue un mince liseré délimitant les grains ; il est particulièrement bien représenté à l'intérieur des cavités (photographie 14). Le calcium (photographie 15) s'accumule également en surface avec une tendance à constituer des agglomérats ponctuels. Fer et calcium sont insérés au sein d'une matrice siliceuse (photographie 13). Une étude au microscope polarisant montre par ailleurs que le contenu de la cavité est optiquement isotrope (photographie 12) ; cela confirme son état amorphe.

Sur la figure 3-3 sont représentés les profils d'évolution des

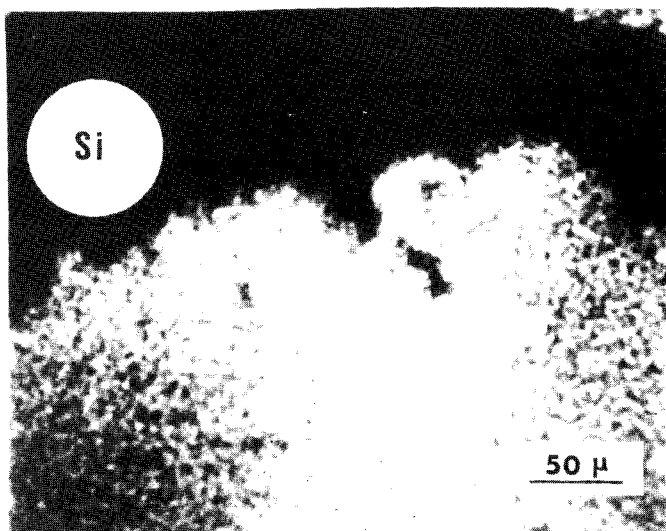
concentrations en fer, calcium, titane et silicium. Le trajet suivi par la sonde est matérialisé sur la figure 3-2 et sur la photographie 14. Il part du grain support, traverse la cavité, et aboutit à la matrice organique extérieure. Au niveau du grain cristallisé en quartz, les intensités mesurées pour Fe, Ca et Ti correspondent au bruit de fond. Le fer s'est nettement accumulé dans la cavité et s'y est surtout concentré au contact du grain support. Le calcium et le titane sont également présents dans le dépôt. Il faut noter l'hétérogénéité d'une telle accumulation. Fe, Ca et Ti s'y succèdent depuis le quartz support vers l'extérieur, et apparaissent toujours dans cet ordre. On note de plus la présence de deux séquences Fe, Ca successives.

Toutes nos observations réalisées à propos des quartz ont été confirmées sur les autres minéraux. Les photographies 16, 17 et 18 montrent les concentrations en Si, Ca et K dans un dépôt amorphe accumulé sur un grain de calcite. Ce minéral représente d'ailleurs un support idéal pour vérifier, sans aucune équivoque, l'importance de la silice dans les remplissages amorphes. Cet élément chimique joue incontestablement un rôle essentiel dans la genèse de dépôts précipités ; ces derniers ont d'ailleurs parfois été désignés comme étant des globules ou des dépôts de silice amorphe (22).

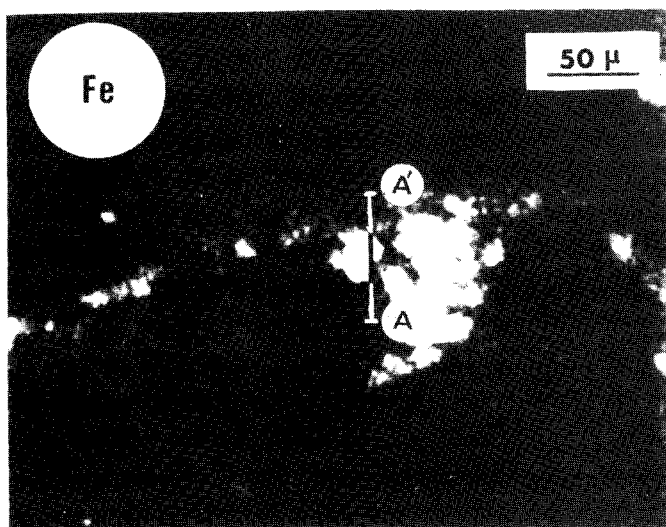
La précipitation conduisant au remplissage des cavités concerne plusieurs métaux (Fe, Ca, K, Ti et Si), et intervient de la même façon quelle que soit la nature minéralogique du grain support. Si, Fe, Ca, K et Ti sont accumulés en surface et couvrent les grains d'un mince liseré de métaux adsorbés. Ils sont concentrés au sein des cavités dont ils assurent le remplissage, et où ils sont protégés. Dans ces dépôts amorphes, nous avons pu montrer une succession ordonnée Fe, Ca et Ti. Un tel ordre d'apparition, fonction des produits de solubilité, est observé à propos des évaporites du Tchad (72 et 73).



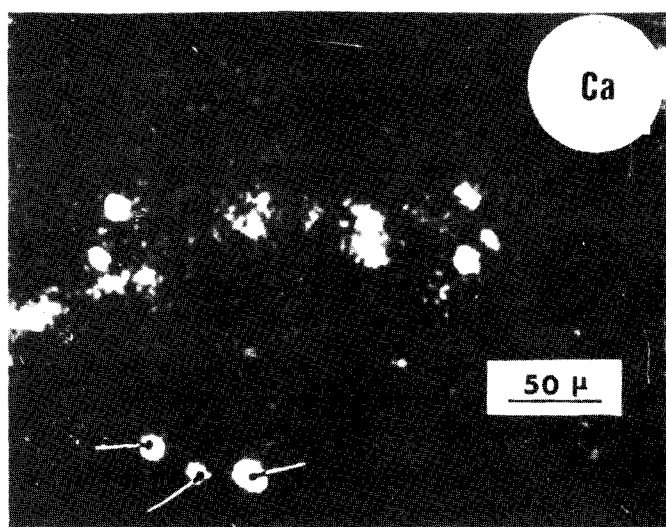
12



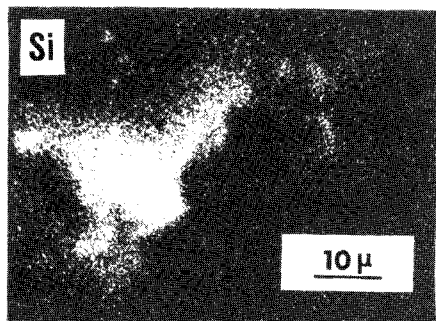
13



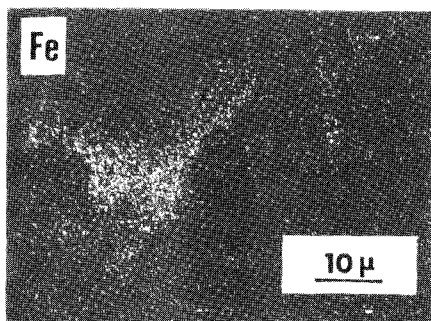
14



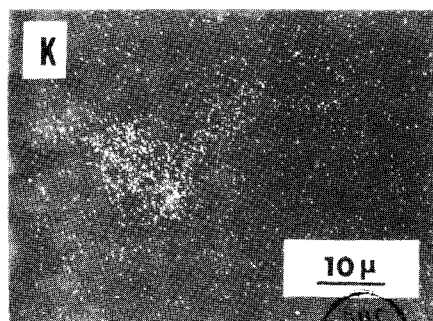
15



16



17



18

figure 3-2 : Visualisation du chemin parcouru par le faisceau électronique sur la section polie

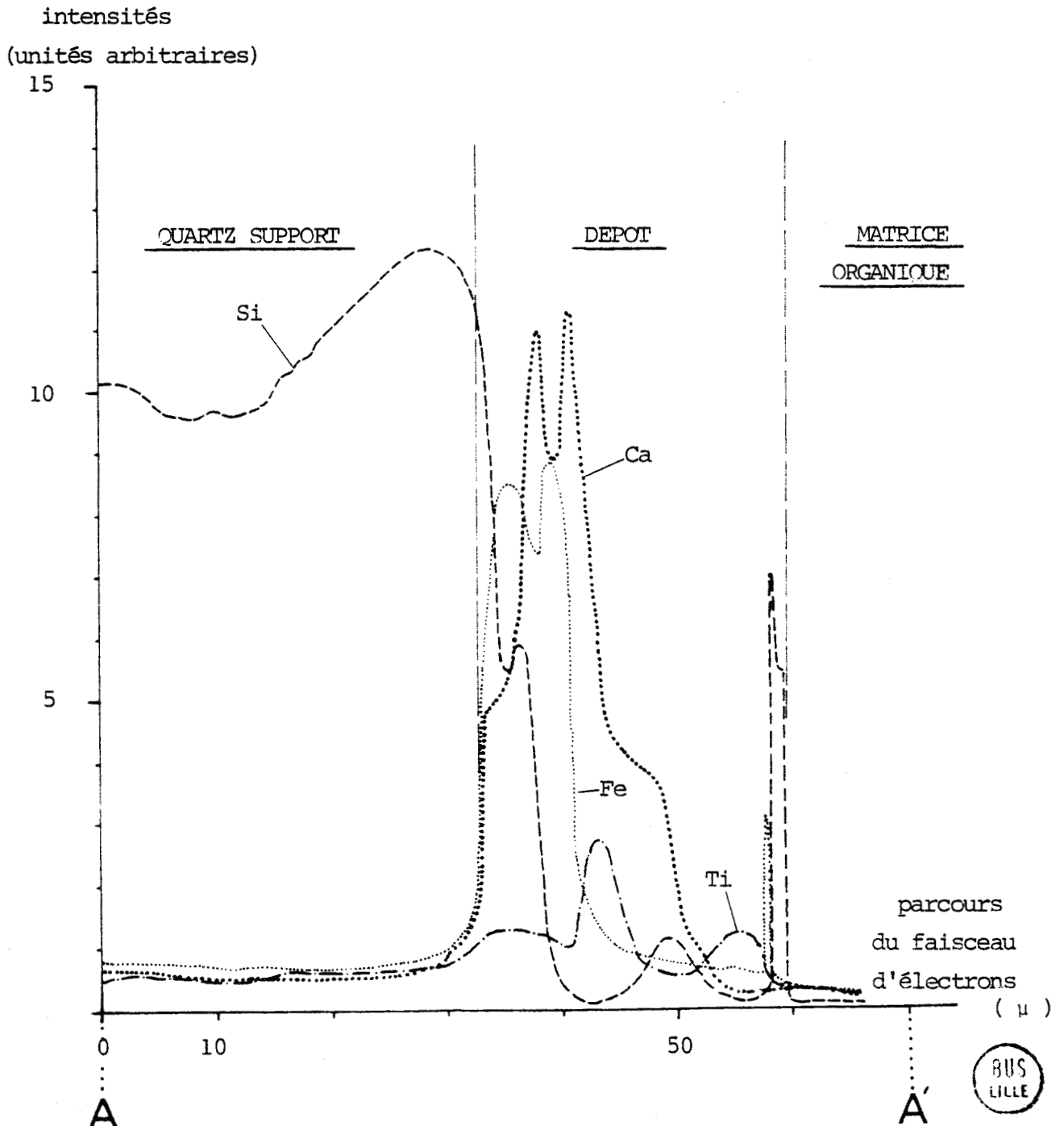
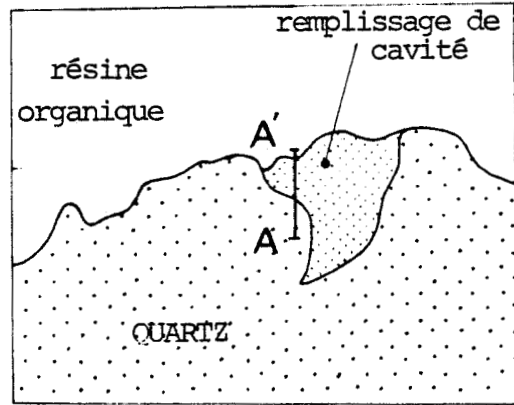


figure 3-3 : Evolution des teneurs en éléments métalliques depuis le grain support jusqu'au dépôt extérieur

Cela nous amène à envisager, non plus une coprécipitation, mais des précipitations successives et sélectives, se produisant lors de l'évaporation de l'eau résiduelle couvrant les grains. A plusieurs reprises et dans des cavités différentes, nous avons pu observer la répétition de deux séquences Fe - Ca. Cela montre que le cycle des marées intervient bien dans le mécanisme responsable du remplissage des cavités.

3 - Sédiments traités par ultrasons

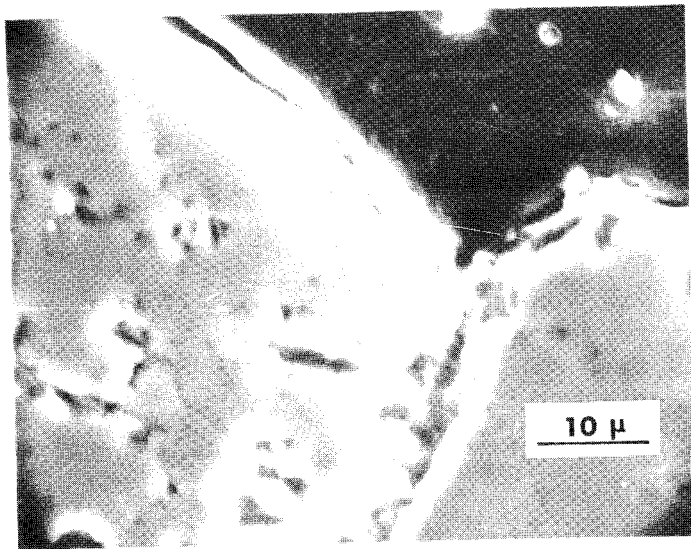
Les essais portent sur les fractions granulométriques soumises à la phase I de l'attaque.

a - Observations

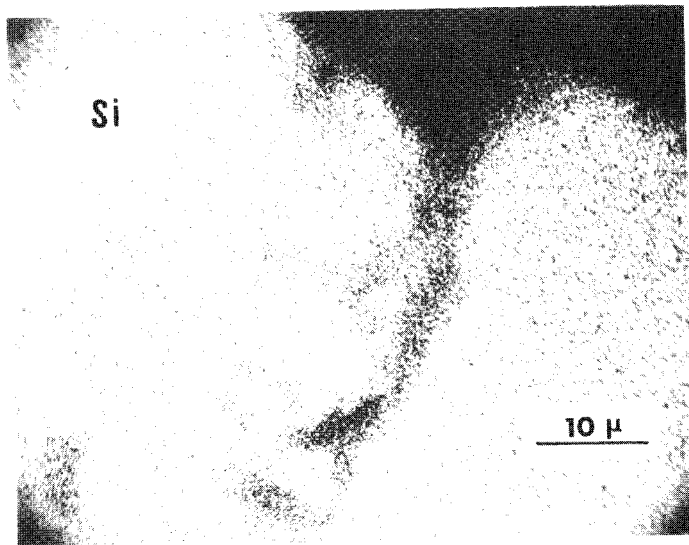
Le liseré métallique qui tapissait la surface des grains n'existe plus. Les métaux adsorbés ont également déserté les cavités des grains de calcite. Ils sont décelés uniquement dans celles des quartz et leurs distributions diffèrent selon la géométrie des dépressions qui les accueillent.

Dans les cavités profondes et étroites (photographie 19), les métaux s'étalent en plaques successives, depuis le fond vers l'ouverture. Les photographies 20, 21, 22, 23 et 24 illustrent le même détail géographique que celui de la photographie 19. Elles montrent nettement que les métaux apparaissent isolément, constituent des plaques, et se succèdent dans l'ordre suivant : Fe, Ca, K et Ti. Le fer tapisse toujours le fond de la cavité et le titane se cantonne près de l'ouverture (figure 3-4).

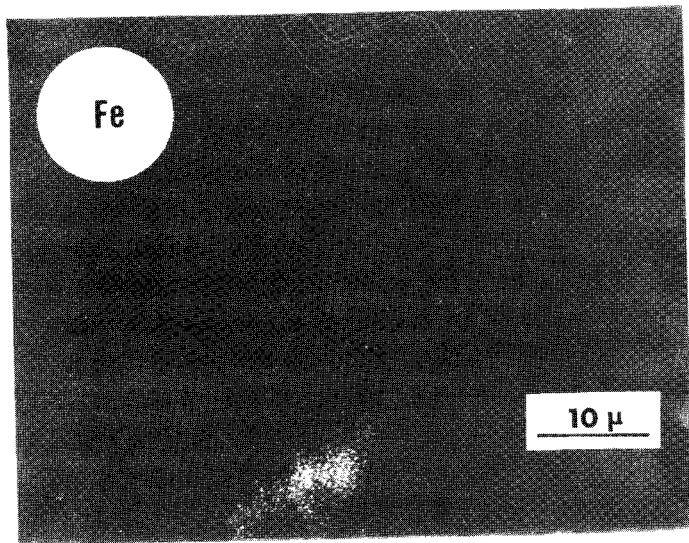
Dans les cavités plus ouvertes, les métaux sont dispersés sans aucun zonage apparent ; cela donne une homogénéité comparable à celle qui avait été précédemment observée au sein des remplissages amorphes. Quelques profils d'évolution nous ont cependant permis de retrouver, par endroits, des séquences



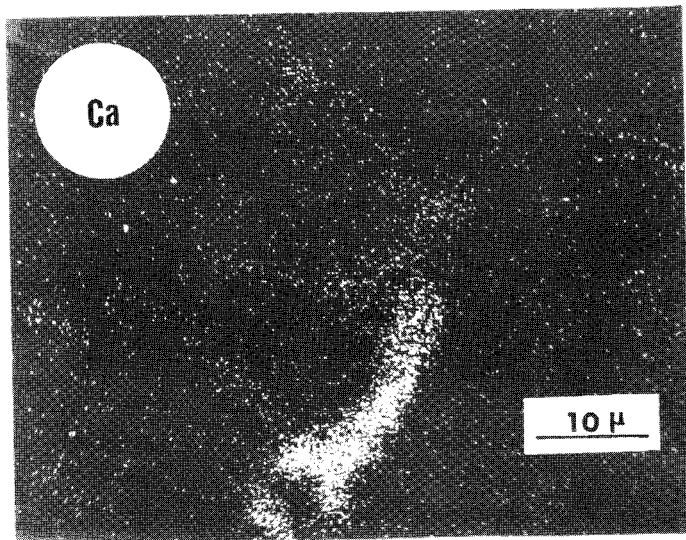
19



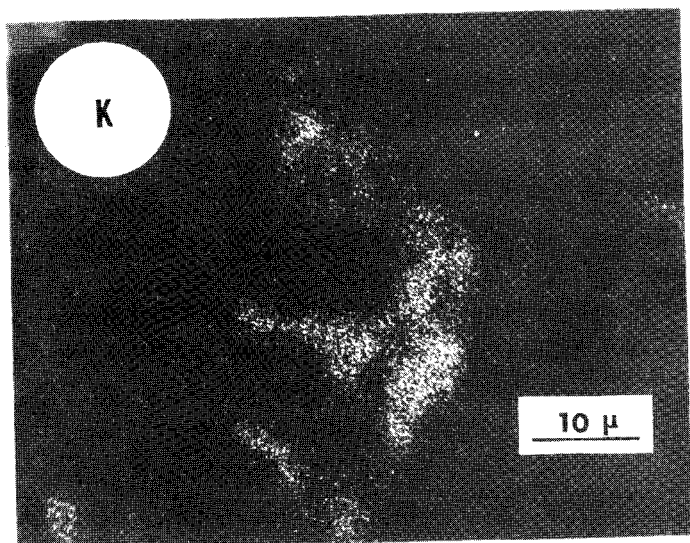
20



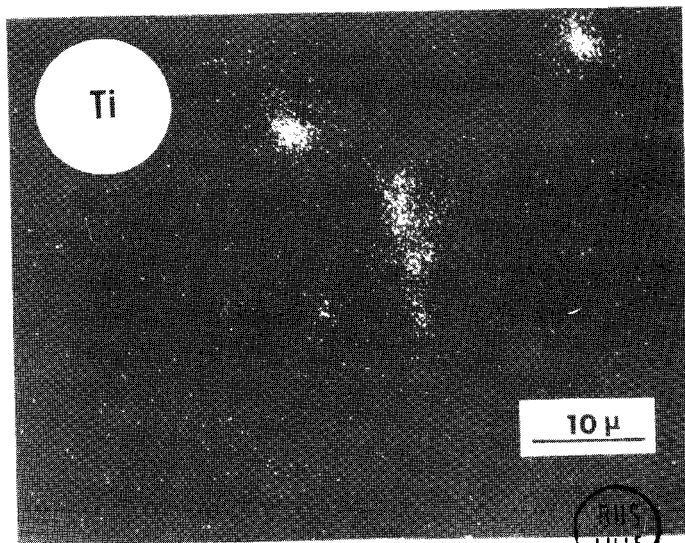
21



22



23



24

Fe - Ca analogues à celles que l'on avait déjà vues.

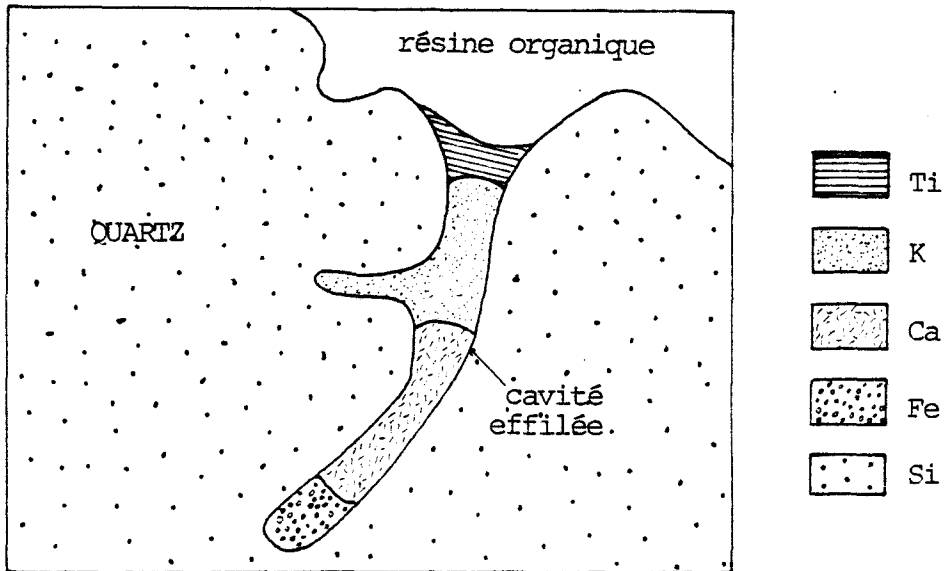


figure 3-4 : Empreinte laissée après extraction du dépôt amorphe remplissant les cavités effilées des grains de quartz

b - Interprétations

Nous avons précédemment montré, au microscope électronique à balayage, que l'extraction des remplissages de cavités est assurée pendant la phase I de l'attaque par ultrasons. Les pores sont désormais vides, et nous observons maintenant la paroi délimitant les cavités. Les métaux encore présents constituent une mince pellicule qui tapisse la paroi ; leur résistance à l'extraction par ultrasons montre qu'ils sont très fortement associés à une structure organisée capable de résister à l'extraction. Dans les cavités, les métaux adsorbés sur la calcite sont totalement décrochés ; ils subsistent par contre sur les quartz.

Autrement dit, ils sont entièrement détachés lorsqu'ils sont liés à un minéral tendre et facilement dégradable, mais résistent à l'extraction lorsqu'ils sont associés à un minéral dur qui supporte bien les ultrasons. Ces métaux sont donc étroitement liés à l'édifice cristallin ; ils constituent un mince film de cations difficilement mobilisables et quasiment indissociables du grain support. Leur extraction impose la destruction superficielle du minéral ; cela se produit sur les grains de calcite et sur les surfaces exposées des quartz. Les métaux indissociables des grains supports appartiennent à la double couche d'adsorption (24, 25 et 26). Ces cations métalliques peuvent ensuite diffuser au sein de la charpente cristalline. Cela est vraisemblable puisque de nombreuses dislocations affectent l'arrangement cristallin au niveau des cavités et sont même responsables de leur creusement par dissolution.

Les cavités sont des portions de surface où l'attaque progresse moins rapidement. Cela est d'autant plus vrai pour les dépressions des quartz, qui sont généralement profondes, étroites et difficiles d'accès. L'efficacité de l'extraction par cavitation s'y trouve amoindrie et les parois délimitant les cavités sont à peine entamées. Dans ces conditions, le film métallique solidaire du quartz résiste à l'extraction.

Les composés métalliques, lorsqu'ils sont disposés en plaques, apparaissent dans l'ordre inverse de leurs produits de solubilité . Cela vérifie nos observations précédentes et confirme l'hypothèse de précipitations sélectives et successives à partir d'une solution concentrée par évaporation. On note toutefois deux différences avec les séquences observées dans les évaporites du Tchad (73). Le fer apparaît avant le calcium, et le titane présent dans nos dépôts amorphes n'a pas été mis en évidence au sein des évaporites.

Nous en concluons que les eaux littorales qui ont baigné les sédiments intertidaux étudiés, sont certainement enrichies en Fe et Ti ; cela est sans doute lié à la proximité du port de Calais et aux activités industrielles localisées en bordure de mer.

- Dans les cavités effilées (photographie 19), les plaques métalliques ont une dimension exceptionnellement grande, mais peuvent être expliquées géométriquement . Cela nous a amené à reconstituer, dans le temps et dans l'espace, le mode d'accumulation des métaux en milieu intertidal (figure 3-5) :

La mer s'est retirée et laisse une solution résiduelle mouillant les grains, qui se concentre par évaporation. Elle devient successivement saturée en Fe, Ca, K et Ti ; cela se traduit par la précipitation et le dépôt des sels de fer (figure 3-6a), puis du calcium (figure 3-6b), puis du potassium (figure 3-6c) et enfin du titane (figure 3-6d). Nous arrivons ainsi à une structure faite de couches métalliques superposées en cônes emboîtés. Son intersection avec la paroi de la cavité donne de larges anneaux (figure 3-5a), dont la projection sur un plan détermine les plaques que nous avons observées.

- Si la cavités sont plus ouvertes, les dépôts sont plus évasés (figure 3-7). Leurs intersections avec la paroi cristalline donnent des anneaux dont la largeur est comparable à l'épaisseur des couches métalliques. Dans le cas limite de cavités très larges, les dépôts amorphes s'amoncellent en globules coalescents ; ce type d'agencement peut être observé sur la photographie 4.

Les photographies donnent une bonne image de la répartition géographique des métaux, mais empêchent une bonne appréciation des variations de l'intensité. De plus, la dispersion des rayons X qui s'effectue autour de chaque point d'impact du faisceau électronique cause des interférences

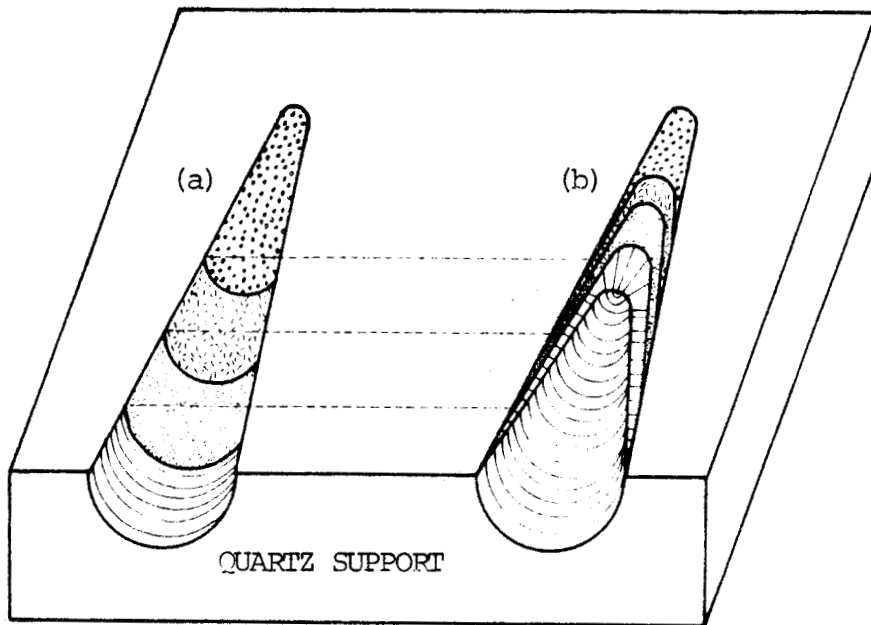


figure 3-5 : Reconstitution des couches métalliques précipitées dans les cavités effilées des grains de quartz (b) à partir de l'empreinte qu'elles laissent après extraction (a)



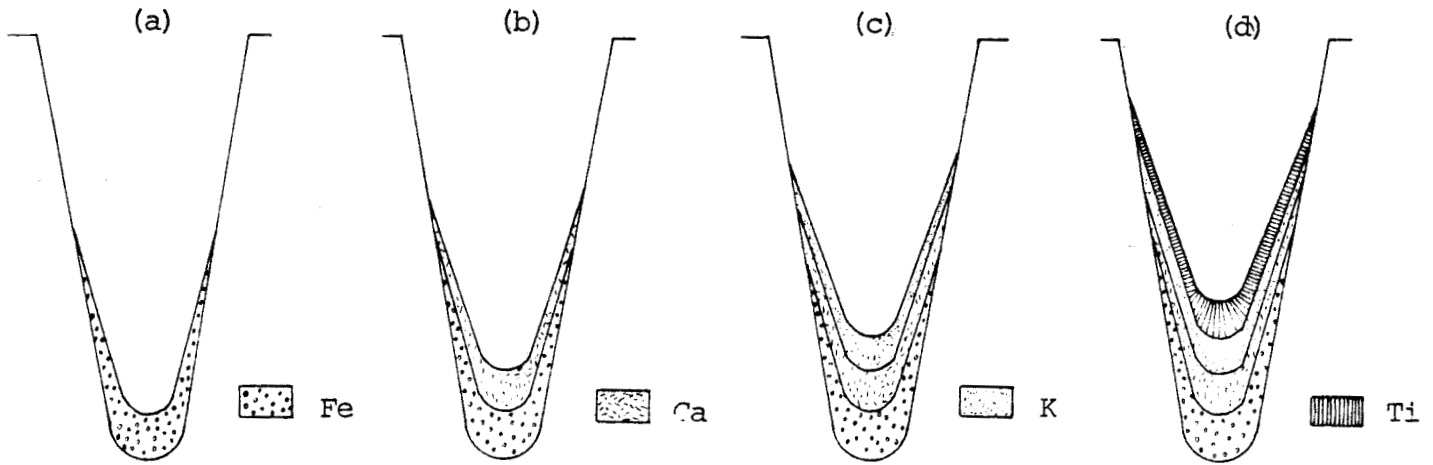


figure 3-6 : Précipitations successives et sélectives intervenant dans les cavités lors d'une éersion

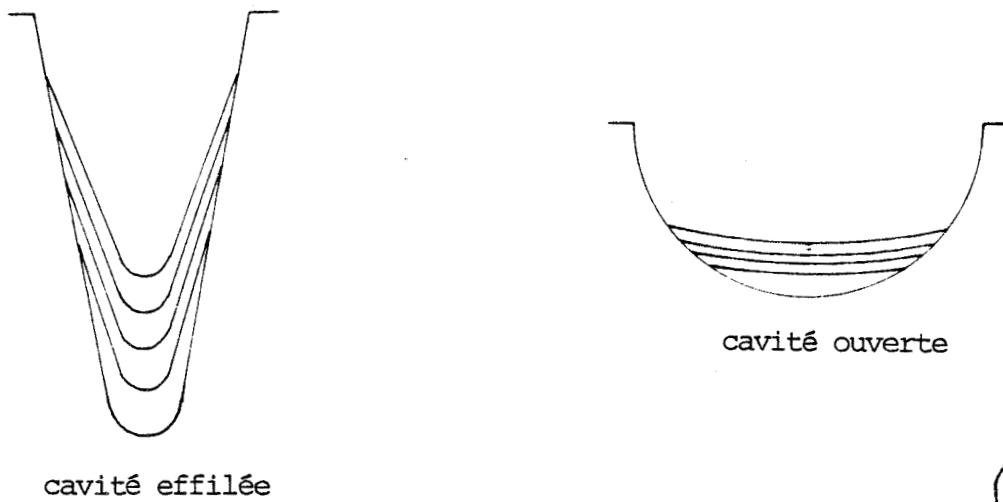


figure 3-7 : Influence de la forme des cavités sur la géométrie des couches métalliques précipitées



entre les surfaces successivement concernées pendant le balayage : la résolution s'en trouve amoindrie ; dans notre cas cela se produit d'autant plus que les portions de surface observées ne sont jamais planes. L'enregistrement d'un profil d'évolution permet une meilleure appréciation des variations d'intensité et améliore la résolution qui est alors de l'ordre de μ^3 . Cela explique que là où la photographie donne une impression d'homogénéité, nous avons parfois observé une succession de métaux pour des profils d'évolution ; cela montre en tout cas que l'épaisseur de couches métalliques déposées est de l'ordre du μ , c'est-à-dire comparable au pouvoir de résolution de la sonde.

II - FRACTION EXTRACTIBLE

Nous venons de montrer que les grains supports cristallisés peuvent être partiellement désagrégés par ultrasons. Une étude par diffraction X a précisé leur participation au sein de la fraction extractible. Des observations au microscope électronique à transmission nous ont renseignés sur la taille et la forme des particules décrochées.

A - Analyses minéralogiques par diffraction X

1 - Préparation des échantillons

Les produits d'extraction sont déjà à l'état pulvérulent ; ils ont simplement été homogénéisés dans un mortier en agate. Les résidus d'attaque, constitués de grains supports assez grossiers, ont été réduits en poudre par broyage dans un mortier au carbure de tungstène.

Un premier essai a été réalisé sur l'extrait obtenu à l'issue de la phase I, sur la fraction granulométrique 100μ . Le diffractogramme obtenu est principalement constitué de l'association des spectres de la halite (NaCl), de la sylvite (KCl) et de l'anhydrite (CaSO_4). Ces corps cristallisés qui se

sont déposés lors du passage à l'étuve de nos échantillons, compliquent inutilement les diffractogrammes, masquent les raies caractéristiques des minéraux détritiques que nous recherchons, et rendent difficile leur identification. Nous avons choisi de les éliminer, avant l'extraction, par un léger rinçage à l'eau distillée des sédiments. Cette opération est spécifique pour la préparation d'échantillons destinés à l'analyse par diffraction X.

2 - Résultats et discussion

Les produits extraits ont été prélevés après 2, 10, 60, 90 et 120 minutes d'attaque sur la fraction granulométrique de 160 μ . Leurs diffractogrammes sont en tout point identiques : ils révèlent la présence de quartz et de calcite. Les intensités relatives des raies restent constantes, indépendamment du temps d'attaque, ce qui revient à dire que le quartz et la calcite sont décrochés de façon constante, dans les mêmes proportions. Les mêmes observations ont été renouvelées sur les autres fractions granulométriques dont nous avons étudié les extractions relatives aux phases I, II et III.

L'omniprésence du quartz et de la calcite ne signifie pas l'absence d'autres corps cristallisés. La raie $K\alpha$ du cuivre ne convient peut être pas aux éventuels autres minéraux présents, ou alors ces derniers sont sous-représentés et tout simplement masqués par les spectres du quartz et de la calcite. Un de nos échantillons a été placé à 1000° C pendant 30 minutes dans le but d'éliminer les carbonates. Cet artifice a permis d'identifier du feldspath plagioclase et de l'ackermanite ; cela montre que tous les minéraux sont désagrégés par ultrasons. Ce résultat est logique dans la mesure où le quartz, minéral le plus dur, est lui-même affecté.

Les raies les plus intenses apparaissent à $\theta = 14,70^\circ$ pour la calcite et à $\theta = 13,33^\circ$ pour le quartz ; elles correspondent respectivement

à la diffraction de la $\text{CuK}\alpha$ sur les plans réticulaires (104) et (101). Leurs intensités ont été mesurées à la fois sur les grains supports et sur les fractions extraites : le quartz, omniprésent dans les résidus d'attaque, est très peu représenté dans le produit d'extraction (figure 3 - 8a). La calcite a le comportement inverse (figure 3 - 8b).

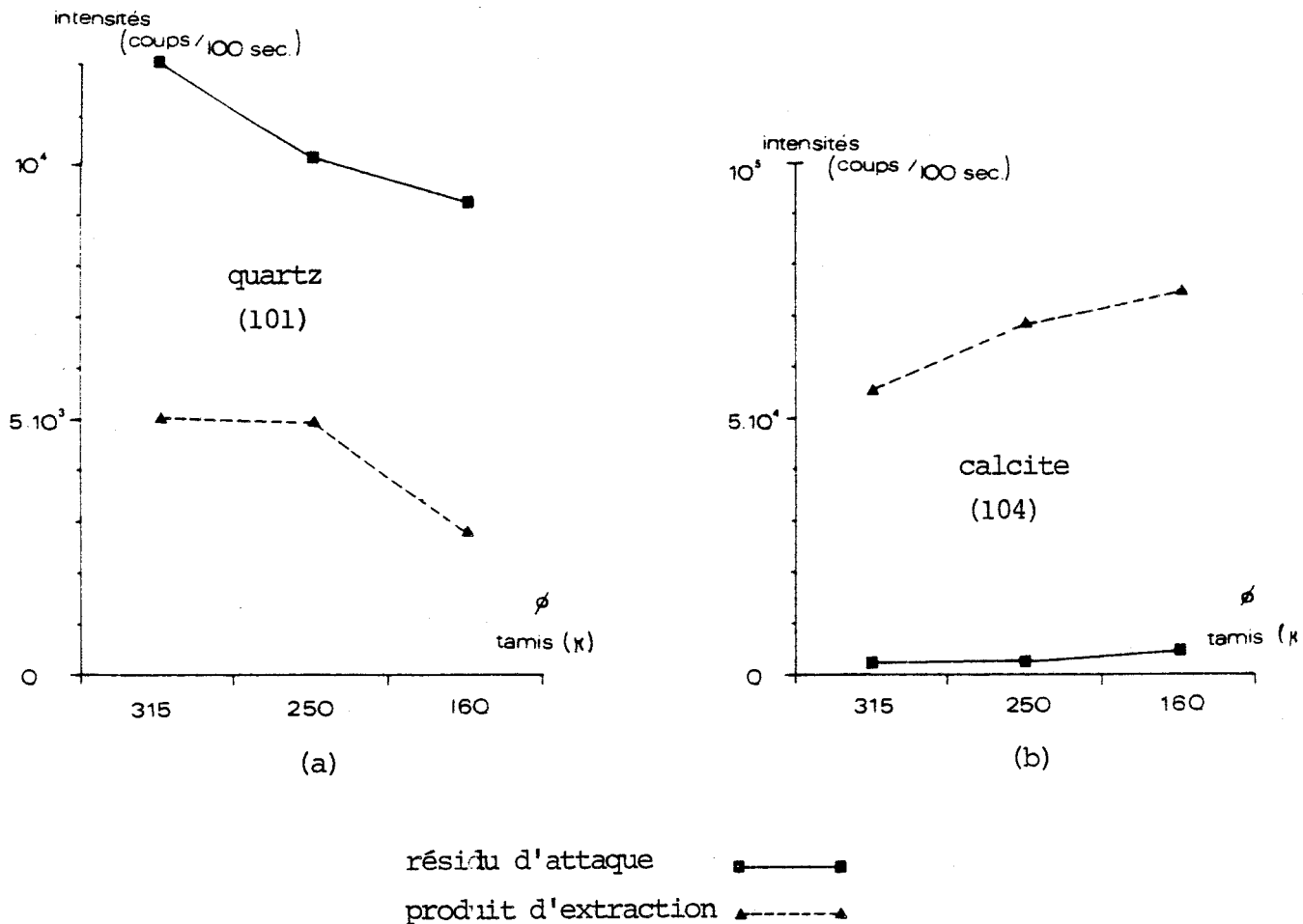


figure 3-8 : Comparaisons entre les intensités des raies diffractées, mesurées sur les résidus d'attaque et sur les fractions extraites ($\text{CuK}\alpha$)

Ces observations confirment que la matière minérale cristallisée est réellement désagrégée par ultrasons ; le comportement des minéraux est lié à leur dureté : le quartz (dureté 7) résiste bien à l'extraction alors que la calcite (dureté 3) se désagrège plus rapidement.

B - Etude au microscope électronique à transmission

1 - Préparation des échantillons

Les grilles porte-échantillon sont recouvertes d'un mince film de carbone perméable aux rayons X, destiné à recevoir les particules à observer et à rendre l'échantillon conducteur. Lors d'un premier passage aux ultrasons les produits pulvérulents sont dispersés dans l'alcool éthylique. Le mélange est ensuite vaporisé au moyen d'ultrasons de fréquence élevée (3 KHz) et les particules solides sont recueillies sur la grille support.

2 - Observations et discussions

L'étude a porté sur la fraction retenue par le tamis de 160 μ . Les extraits obtenus après 2, 10, 60, 90 et 120 minutes d'attaque montrent toujours deux familles de grains. Les particules les plus abondantes sont aplaties et diffractent ; elles représentent environ 70% de l'extraction. Les 30% qui restent sont des grains plus grossiers et plutôt arrondis. Ils sont opaques parce qu'ils absorbent les électrons incidents. La diffraction électronique s'y matérialise cependant sur les bords, ce qui suppose que les particules opaques sont cristallisées.

Même dans les toutes premières minutes de l'attaque les substances amorphes n'apparaissent pas ; elles ont sans doute été dispersées puis dissoutes à la faveur des passages répétés aux ultrasons et sont dans ce cas adsorbées sur les particules cristallisées décrochées.

La taille des particules varie dans de faibles proportions. Elle est comprise entre 0,1 et 8 μ jusqu'à 2 minutes d'attaque, puis entre 0,1 et 6 μ jusqu'à 10 minutes. Au-delà leur dimension est toujours comprise entre 0,1 et 5 μ .

CONCLUSION

Dès la phase I, les matériaux amorphes déposés sur les grains sont extraits mécaniquement par ultrasons. Ils laissent sur les quartz une mince pellicule de métaux adsorbés tapissant la paroi des cavités ; l'observation par microsonde de telles empreintes a permis de reconstituer un mode de précipitations sélectives et successives, propre au milieu intertidal.

Tous les minéraux sont désagrégés très progressivement par cavitation selon leur dureté ; les sites les plus affectés sont les caractères phénomorphiques anguleux.

Les particules extraites sont constamment inférieures à 8 μ , ce qui est bien plus petit que les tailles des grains obtenues par les broyages courants. Au-dessous de cette limite les effets physiques ne se manifestent pratiquement plus, et l'analyse par fluorescence X devient possible sur poudres pressées ; le dosage des éléments mineurs et traces peut être envisagé de cette manière. Dans la mesure où nous nous intéresserons uniquement aux éléments majeurs, nous resterons fidèles à la technique des perles, d'autant plus que les analyses sur les sédiments initiaux ont été faites ainsi.

Chapitre IV

EXTRACTION PAR ULTRASONS - ETUDE QUANTITATIVE

Afin de préciser la progression de l'extraction, nous avons pesé les quantités de matériaux séparés par ultrasons.

Les rendements d'extraction se sont révélés très faibles. Ils sont de l'ordre du gramme ° / °° pour les phases II et III. Cela a posé un réel problème de gestion de notre stock d'échantillons, et nous a imposé de travailler sur les fractions granulométriques les mieux représentées, c'est-à-dire celles qui ont été retenues par les tamis 100, 160, 200, 250 et 315 μ . Nous avons choisi d'identifier, par des analyses chimiques, les phases I, II et III sur l'échantillon n° 2. Le sédiment n° 1, déjà très employé pour la mise au point de la méthode colorimétrique, n'a pu être utilisé que pour préciser les premières étapes de l'extraction.

I - MODE OPERATOIRE

A - Préparation des échantillons

L'extraction est réalisée dans les mêmes conditions que précédemment, sur 200 grammes d'échantillon. La suspension contenant le produit d'extraction est séparée par décantation, puis concentrée sous pression réduite. Cette dernière opération est interrompue lorsque la viscosité du mélange devient très grande et entraîne un bouillonnement qui occasionne une perte d'échantillon. Le ballon contenant l'extrait est alors placé pendant 24 heures dans une étuve chauffée à 110° C. Une telle évaporation, menée à sec en milieu stagnant, provoque une précipitation sélective des matériaux, laquelle se traduit par l'apparition d'une zonation verticale nettement marquée sur les parois du ballon. Après pesée, le résidu sec est dispersé par ultrasons dans de l'eau distillée, et enfin ramené à sec au rotavapeur. L'échantillon homogène alors obtenu est broyé dans un mortier en agate, puis stocké en vue d'analyses chimiques.

B - Analyses chimiques par fluorescence X

Les pertes au feu sont déterminées lors de deux passages d'une heure dans un four à moufle chauffé à 550°, puis à 1000° C. La perte au feu à 550° C correspond à l'oxydation de la matière organique et à la déshydratation des minéraux hydratés (16). La perte au feu de 550° à 1000° C se rapporte principalement à la décomposition des carbonates par départ de CO₂.

Les perles destinées aux dosages par fluorescence X ont été préparées dans les mêmes conditions que précédemment. Elles ont cependant été coulées au moyen d'une perleuse automatique ce qui a permis de réduire à 4 minutes leur temps de confection. Cette technique de coulée entraîne néanmoins une mauvaise reproductibilité des perles pour les matériaux dont la perte au feu est importante (74). Les fractions extraites par ultrasons sont particulièrement riches en carbonates et entrent dans cette catégorie d'échantillons. Les perles ont donc été confectionnées à partir des produits calcinés pendant une heure à 1000°C. La perte au feu a été compensée, comme précédemment, par un ajout équivalent de fondant. Pour cette nouvelle série d'analyses les conditions analytiques sont celles déjà utilisées.

II - IDENTIFICATION DES PHASES I, II ET III

A - Résultats analytiques

Les quantités de matériaux extractibles par ultrasons pendant les trois phases de l'attaque ont été calculées pour un kilogramme de sédiment et sont réunies dans le tableau 4-1. Pour les phases II et III, nous avons dû définir des vitesses d'extraction correspondant au pourcentage de matériaux décrochés par heure sur l'échantillon initial.

Les résultats d'analyses chimiques figurent dans les tableaux 4-2 et 4-3.

Ø Tapis (mm)	Phase d'attaque	P. F. 550° C (%)	P. F. 550 - 1000° C (%)	P. F. 0 - 1000° C (%)
0,100	1	16,22	14,93	31,15
	2	11,66	20,74	32,40
	3	10,66	21,90	32,46
0,160	1	15,36	13,33	29,69
	2	15,10	16,94	31,94
	3	10,43	20,02	30,45
0,200	1	14,98	12,94	27,92
	2	11,73	20,56	32,29
	3	7,79	22,24	30,03
0,250	1	12,64	11,03	23,67
	2	10,07	27,54	37,91
	3	7,09	30,94	33,03
0,315	1	10,76	16,00	26,76
	2	6,16	36,16	42,32
	3	3,33	33,85	47,53

tableau 4-2 : Pertes au feu

Ø Tapis (mm)	Phase d'attaque	Pourcentage d'attaque (g %/oo)	Vitesse d'attaque (g %/oo/h)
0,100	1	7,20	
	2	1,63	0,75
	3		0,46
0,160	1	5,32	
	2	1,12	0,56
	3		0,33
0,200	1	8,73	
	2	1,56	0,85
	3		0,55
0,250	1	14,07	
	2	2,52	1,37
	3		0,99
0,315	1	13,47	
	2	2,83	1,55
	3		1,03

tableau 4-1 : Pourcentages et vitesses
d'attaque



Ø Tamis (mm)	Phase d'attaque	Mg O (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Ti O ₂ (%)	Si O ₂ (%)	Ca O (%)	K ₂ SO ₄ (%)	Al ₂ O ₃ (%)
0,100	1	3,54	4,08	0,26	20,75	13,61	2,88	6,63
0,160	1	3,91	3,08	0,25	19,77	11,33	2,96	6,23
	2	3,78	6,39	0,32	34,50	19,37	3,30	3,93
	3	3,36	6,65	0,29	34,43	20,44	3,77	7,60
0,200	1	3,85	3,03	0,23	17,20	13,53	2,87	4,85
	2	3,79	6,40	0,20	31,46	23,39	3,29	6,30
	3	3,33	7,16	0,22	31,01	25,69	3,12	6,08
0,250	1	3,91	1,92	0,15	12,54	13,32	2,13	3,23
	2	3,31	6,11	0,14	22,77	33,46	1,61	4,17
	3	3,72	6,28	0,28	21,24	39,18	1,30	3,46
0,315	1	3,71	1,07	0,16	9,66	20,05	1,53	2,21
	2	4,01	1,52	0,07	14,36	46,67	0,71	2,04
	3	3,76	1,37	0,07	12,64	47,34	0,48	1,70

tableau 4-3 : Analyses chimiques des fractions extraites

B - Interprétations

1 - Estimations pondérales des fractions extractibles

La figure 4-1 montre l'influence de la granulométrie sur la quantité de matériaux décrochés pendant les trois phases de l'attaque.

Le rendement d'extraction est très important pendant la première attaque. Il est au minimum de 5‰ pour la fraction de 160 µ, puis progresse jusqu'à 18‰ lorsque la taille des grains augmente, c'est-à-dire lorsque le pourcentage de minéraux carbonatés s'accroît dans l'échantillon initial. Le taux d'extraction chute nettement pendant la phase II (1 à 3 ‰) et diminue encore durant la phase III (< à 1,5 ‰).

rendement d'extraction
(g ‰)

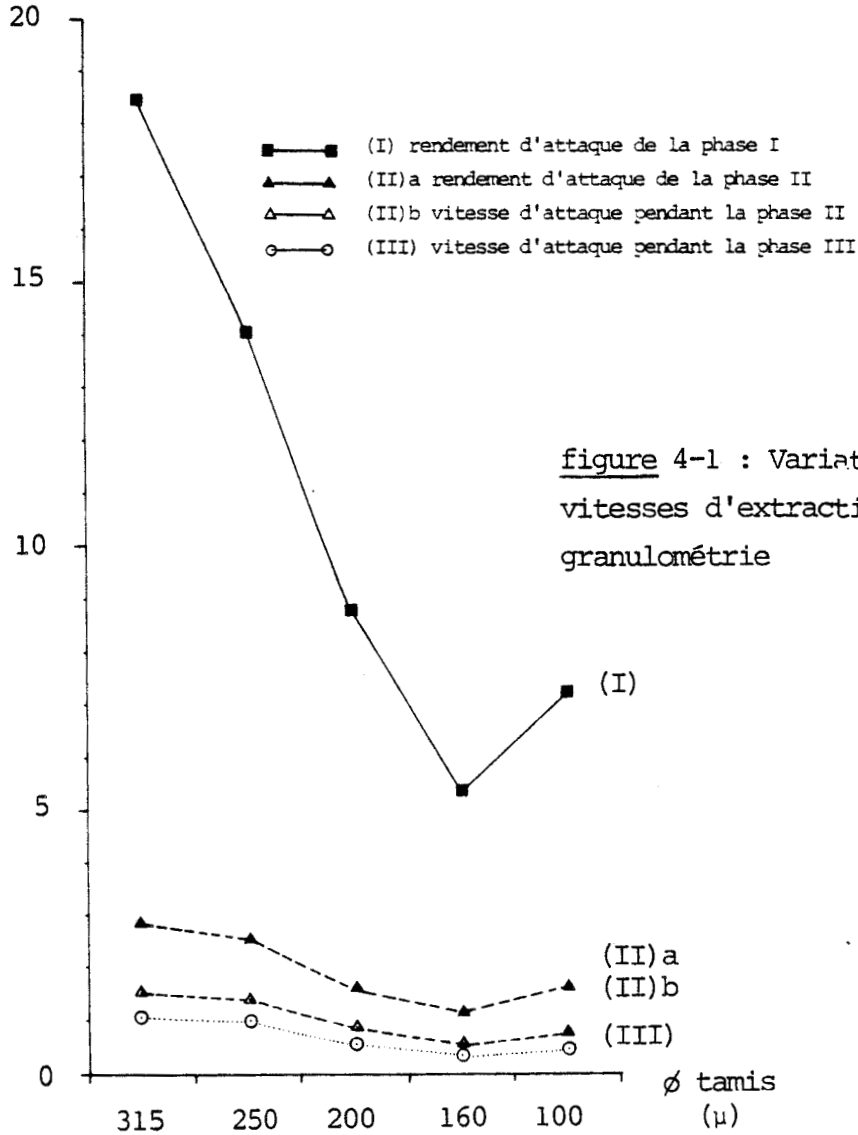


figure 4-1 : Variation des rendements et vitesses d'extraction en fonction de la granulométrie

Au premier stade de l'attaque, le rendement d'extraction change en fonction de la granulométrie. De telles variations sont répercutées dans le même sens, mais sont moins marquées pour les deux autres phases. Ces deux dernières étapes, durant lesquelles les vitesses d'extraction restent constantes, donnent entre elles des représentations graphiques imbriquées. Le



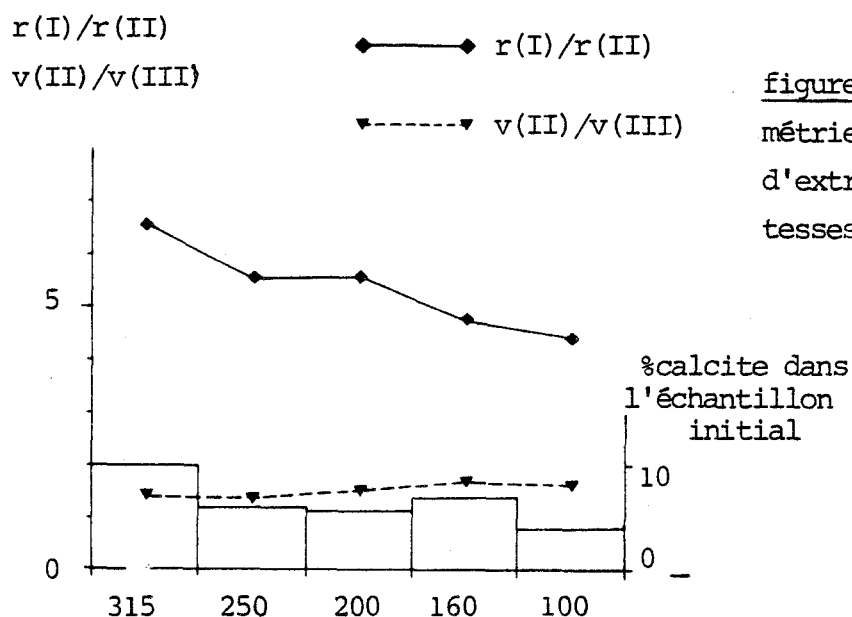


figure 4-2 : Influence de la granulométrie sur les rapports des rendements d'extraction ($r(I)/r(II)$) et des vitesses d'extraction ($v(II)/v(III)$)

rapport des rendements d'extraction est surtout fonction de la quantité de calcite présente dans l'échantillon initial (figure 4.2).

2 --Caractérisation chimique des fractions extraites

a - Composition chimique

Les figures 4.3 à 4.11 visualisent les changements qui interviennent dans la composition chimique des produits d'extraction. Elles montrent l'influence de la granulométrie et permettent de comparer les fractions qui sont extraites pendant les trois phases de l'attaque. Les renseignements relatifs aux sédiments initiaux y sont insérés selon une représentation inspirée des histogrammes.

Les trois phases de l'extraction sont nettement caractérisées par les pertes au feu (figures 4.3 et 4.4) et par les concentrations en fer (figure 4.6), en silice (figure 4.8), en calcium (figure 4.9), en potassium (figure 4.10) et en aluminium (figure 4.11). Le magnésium constitue toujours entre 3,5 et 4 % des échantillons (figure 4.5). Le titane

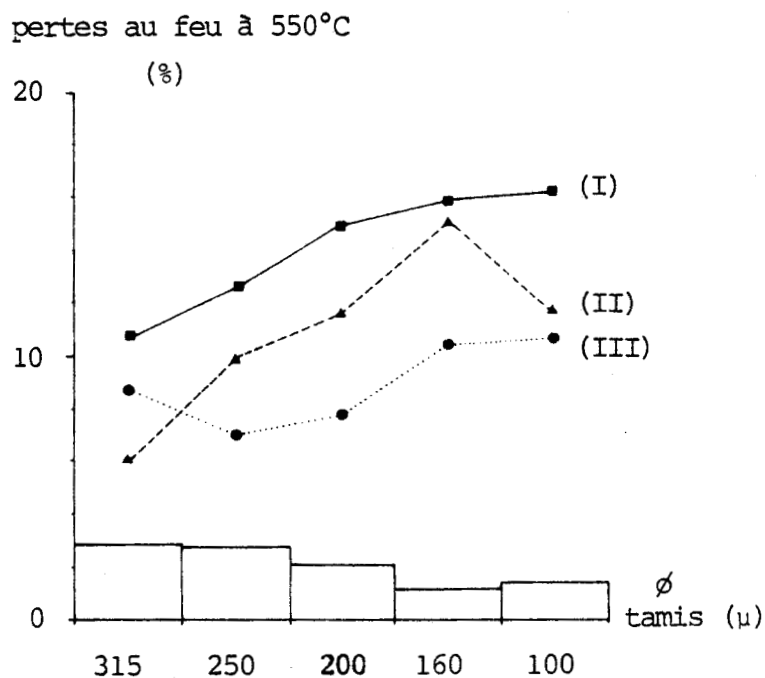


figure 4-3 : Pertes au feu à 550°C de l'échantillon initial et des extraits obtenus pendant les phases I, II et III

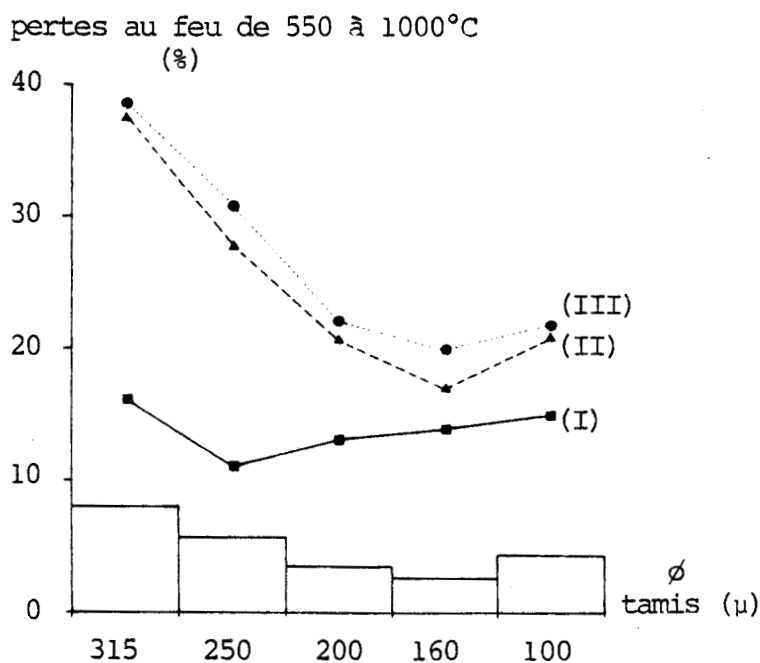


figure 4-4 : Pertes au feu de 550 à 1000°C de l'échantillon initial et des extraits obtenus pendant les phases I, II et III

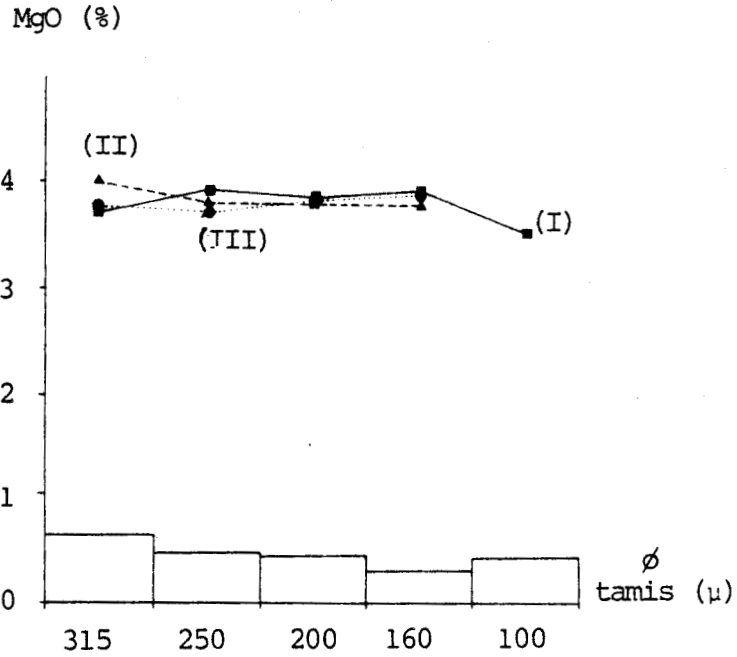


figure 4-5 : Pourcentages de MgO de l'échantillon initial et des extraits obtenus pendant les phases I, II et III

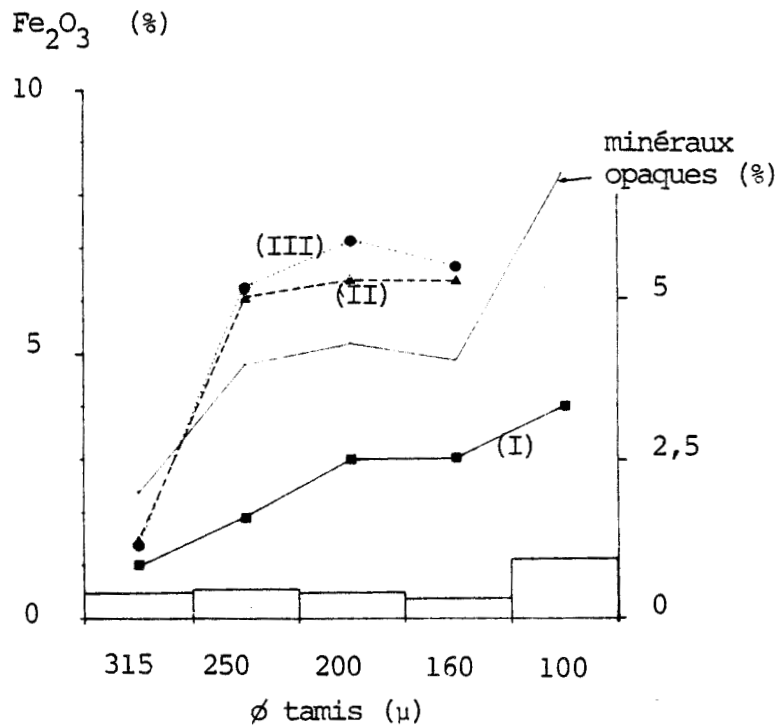


figure 4-6 : Pourcentages de Fe₂O₃ de l'échantillon initial et des extraits obtenus pendant les phases I, II et III



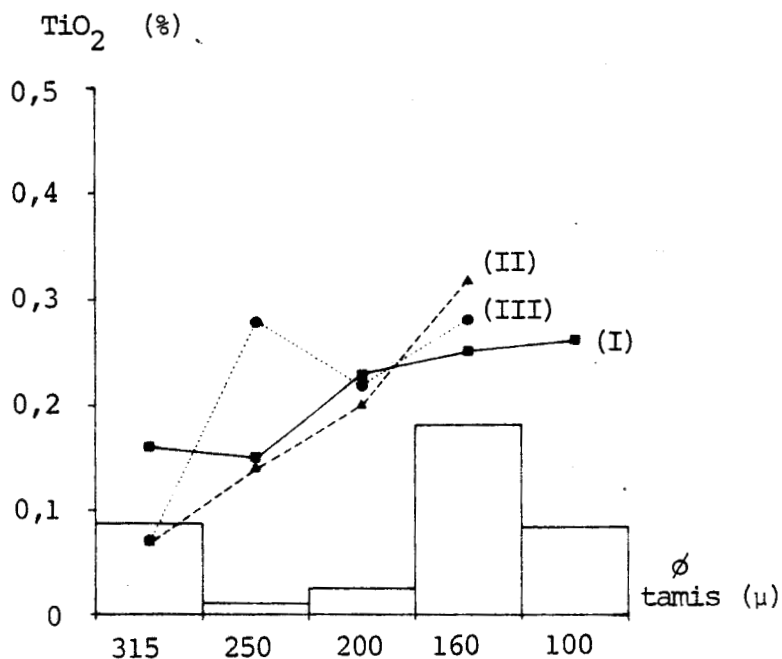


figure 4-7 : Pourcentages de TiO₂ de l'échantillon initial et des extraits obtenus pendant les phases I, II et III

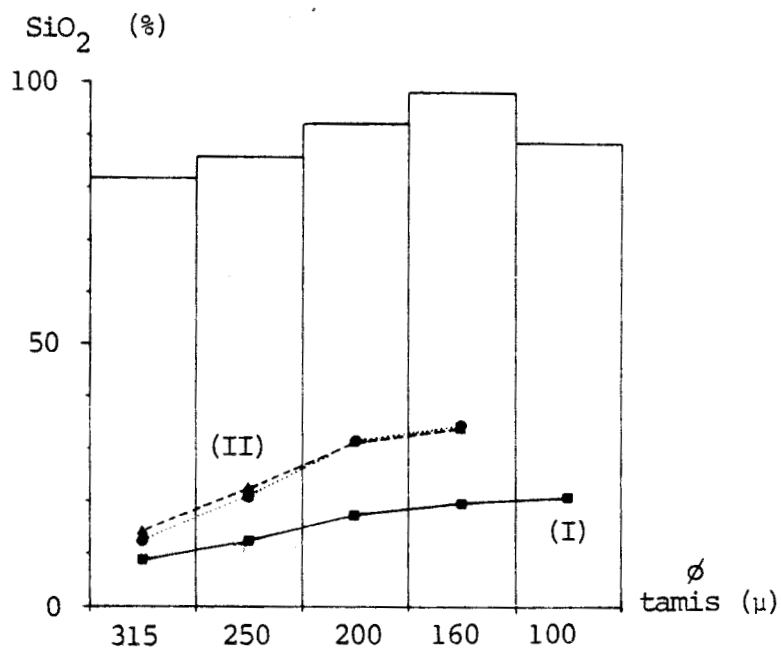


figure 4-8 : Pourcentages de SiO₂ de l'échantillon initial et des extraits obtenus pendant les phases I, II et III



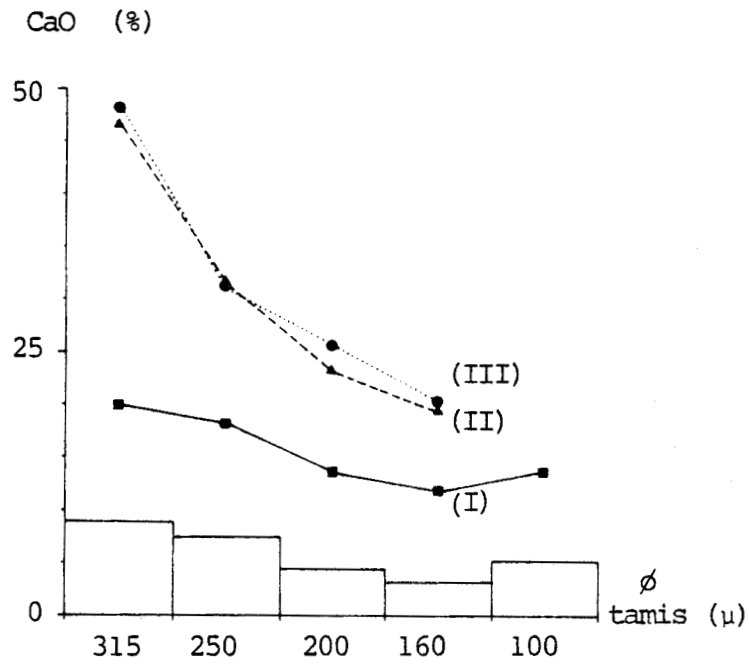


figure 4-9 : Pourcentages de CaO de l'échantillon initial et des extraits obtenus pendant les phases I, II et III

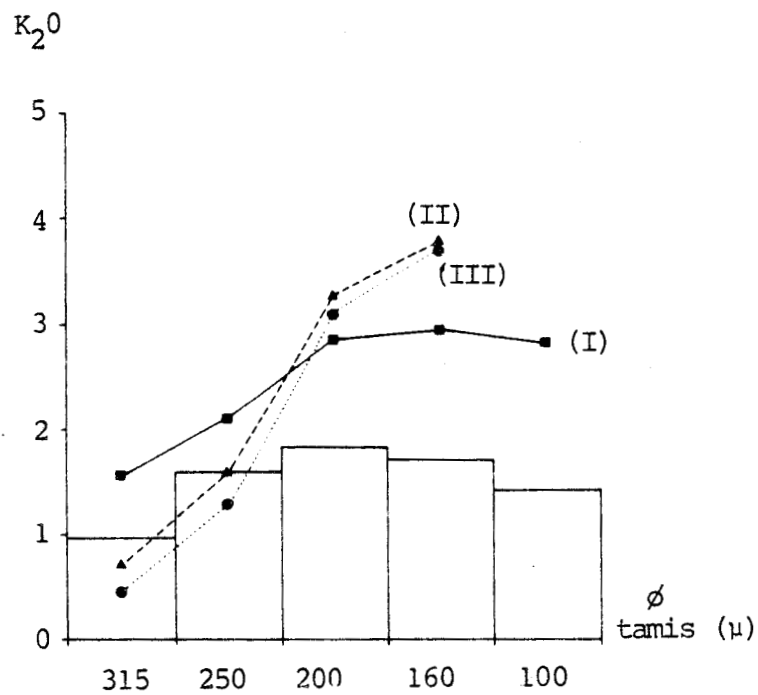


figure 4-10 : Pourcentages de K₂O de l'échantillon initial et des extraits obtenus pendant les phases I, II et III



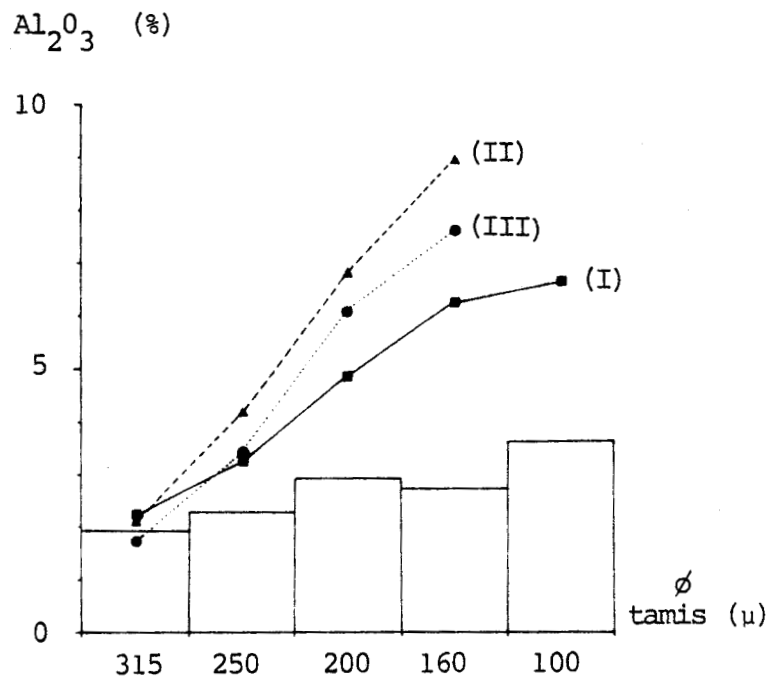


figure 4-11 : Pourcentages de Al_2O_3 de l'échantillon initial et des extraits obtenus pendant les phases I, II et III

est, quant à lui, représenté de manière anarchique dans les produits d'extraction (figure 4.7).

Les fractions isolées pendant la phase I ont une composition chimique différente de celle des produits décrochés lors des deux étapes suivantes ; elles sont fonctions de la nature chimique de l'échantillon initial (figures 4.6, 4.8, 4.9, 4.10).

Les phases II et III semblent beaucoup plus sélectives. La composition chimique des fractions extraites est moins représentative de l'échantillon initial. Certains minéraux sont donc dégradés préférentiellement pendant ces deux étapes de l'attaque. Ces dernières donnent des produits d'extraction de compositions chimiques voisines. D'ailleurs, les courbes obtenues

pour les phases I et II se retrouvent généralement par une simple translation (figures 4-4, 4-8 et 4-10).

La perte au feu à 550°C diminue en fonction du temps d'attaque (figure 4-3). Elle est très importante pour l'extraction obtenue pendant la phase I et montre que la matière organique qui est adsorbée à la surface des grains, est surtout décrochée dès la première étape de l'attaque. La fraction minérale dissociée dans le même temps est diluée par cette matière organique, ce qui explique en partie que les métaux représentent toujours une part moins importante dans les produits qui sont obtenus durant le premier stade de l'extraction.

Il existe une très bonne corrélation entre la perte au feu de 550 à 1000°C et la concentration en CaO, ce qui montre que le calcium se trouve essentiellement sous forme de carbonate et confirme la participation de la calcite dans l'alimentation des fractions décrochées par ultrasons.

Etant donné la résistance du quartz, la silice est le seul élément qui est mieux représenté dans l'échantillon initial que dans les produits d'extraction.

La silice, le potassium et l'aluminium évoluent ensemble et de la même manière pour chaque phase de l'attaque. Cela est particulièrement net en ce qui concerne les phases II et III (figures 4-8, 4-10 et 4-11). Ces trois éléments chimiques coexistent toujours dans des proportions voisines, et de ce fait proviennent principalement d'une même espèce minérale. Les analyses minéralogiques précédemment réalisées sur les échantillons initiaux suggèrent que Al et Si sont presque uniquement associés dans la structure des feldspaths. On peut d'ailleurs noter qu'il existe une concordance entre l'augmentation des concentrations en SiO_2 et Al_2O_3 et une meilleure représen-

tation des feldspaths dans les fractions moyennes des échantillons initiaux. En accord avec les analyses minéralogiques, nous pouvons dire que le potassium entre principalement dans la structure de l'orthose ($KAlSi_3O_8$). Tous les produits d'extraction étudiés comportent en moyenne une mole d'atome de potassium pour 3 à 4 d'aluminium. Le surplus d'aluminium entre surtout dans la composition des feldspaths plagioclases ($CaAl_2Si_2O_8$).

Si le fer n'est apparemment associé à aucun des éléments chimiques majeurs, sa présence dans les extractions obtenues pendant les phases II et III est liée à celle des minéraux opaques (figure 4-6). On peut cependant observer une bonne corrélation entre l'existence de Fe et celles de Si et Al, dans les produits d'extraction isolés pendant la phase I. Dans ces conditions, une partie du fer décroché en début d'attaque appartient vraisemblablement à la zone d'altération qui enveloppe les feldspaths. Ces derniers sont en effet couramment altérés par lessivage des alcalins avec formation de minéraux des argiles (75). Ils se pigmentent alors d'oxyde de fer et de titane sur leur périphérie: c'est la kaolinisation.

En accord avec ce qui vient d'être dit, une partie du titane extrait pendant la phase I provient de la zone d'altération des feldspaths.

En résumé, le calcium est en général omniprésent dans les fractions grossières et témoigne de la dégradation par ultrasons de la calcite. Sa concentration décroît lorsque la taille des grains diminue, c'est-à-dire lorsque la calcite est moins abondante dans l'échantillon initial. Le fer, la silice, le potassium et l'aluminium sont alors beaucoup mieux représentés, ce qui correspond à la désagrégation du quartz, des feldspaths et des minéraux opaques. Pendant la phase III, on observe une légère régression des taux de K, Si et Al compensée par un surplus de fer et de calcium. Cela marque un recul dans la désagrégation des feldspaths.

b - Rendements et vitesses d'extraction

Connaissant la composition chimique de l'échantillon initial, celle des fractions extractibles et le pourcentage pondéral de matériaux décrochés, nous pouvons calculer le rendement d'extraction de chaque élément chimique. En ce qui concerne les phases II et III durant lesquelles l'extraction progresse de manière constante, nous avons calculé les vitesses d'extraction. Les résultats sont reportés dans les figures 4-12 à 4-18.

Les phases I, II et III sont nettement caractérisées par les pourcentages d'extraction des métaux. La première étape de l'attaque se singularise par un rendement toujours largement supérieur à celui des deux autres phases. La phase II a constamment un rendement plus grand que celui de la troisième étape, même si les mêmes matériaux sont décrochés dans les deux cas.

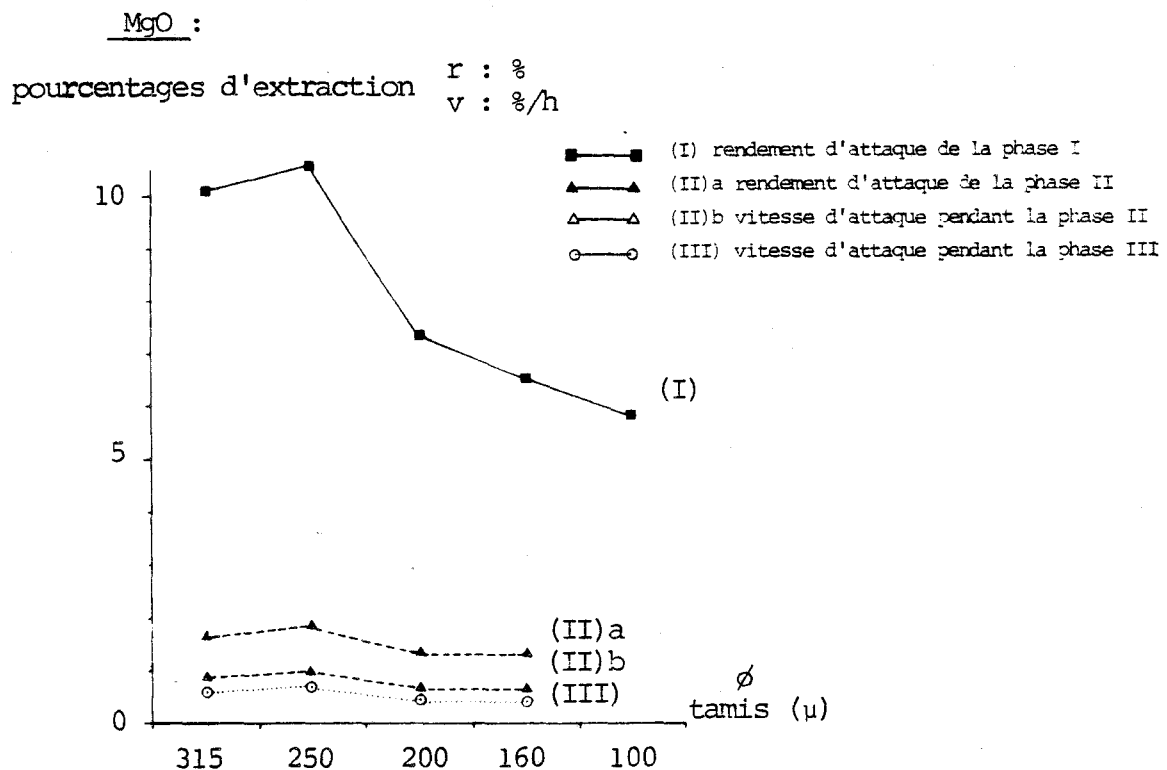


figure 4-12 : Variation des rendements et vitesses d'extraction de MgO en fonction de la granulométrie

Fe₂O₃ :
 pourcentages d'extraction r : %
 v : %/h

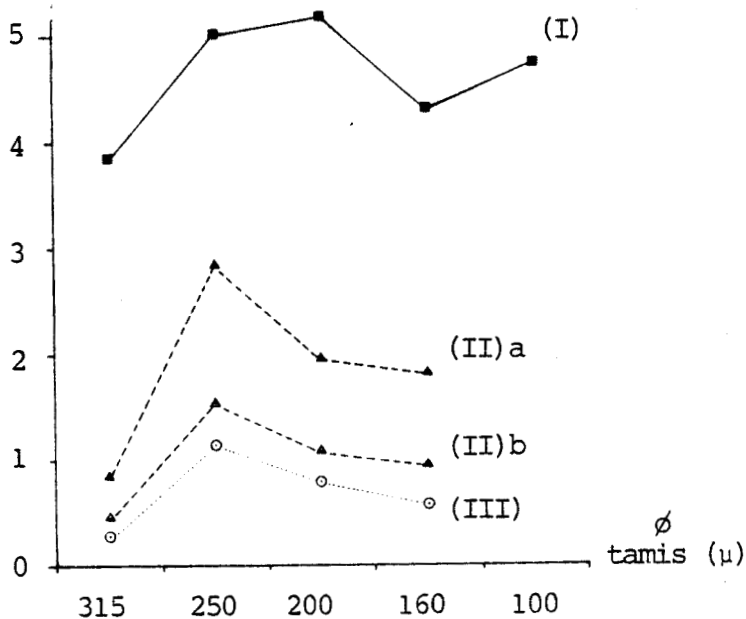


figure 4-13 : Variation des rendements et vitesses d'extraction de Fe₂O₃ en fonction de la granulométrie

TiO₂ :
 pourcentages d'extraction r : %
 v : %/h

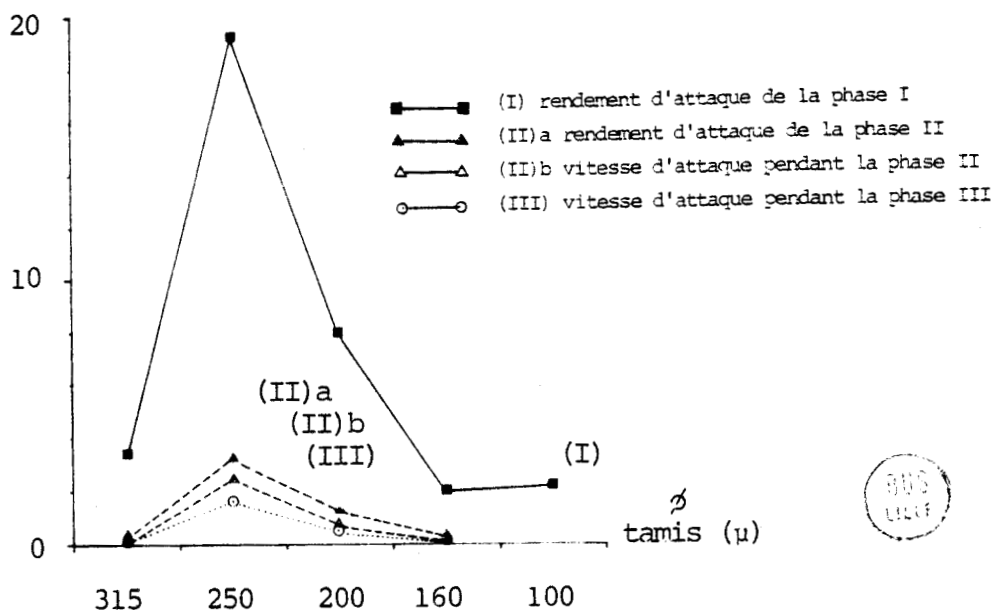


figure 4-14 : Variation des rendements et vitesses d'extraction de TiO₂ en fonction de la granulométrie

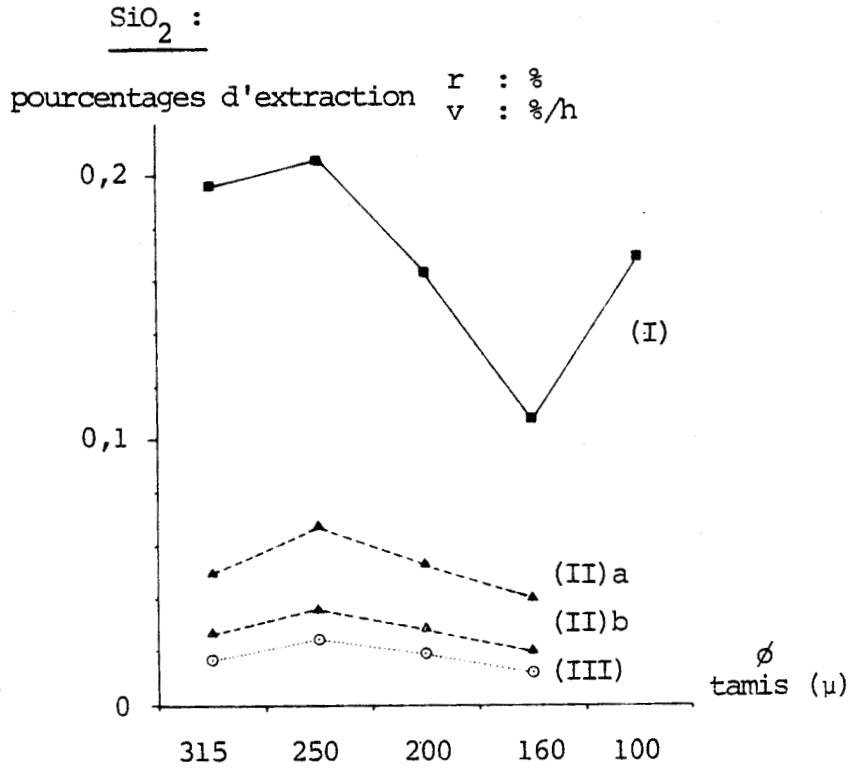


figure 4-15 : Variation des rendements et vitesses d'extraction de SiO₂ en fonction de la granulométrie

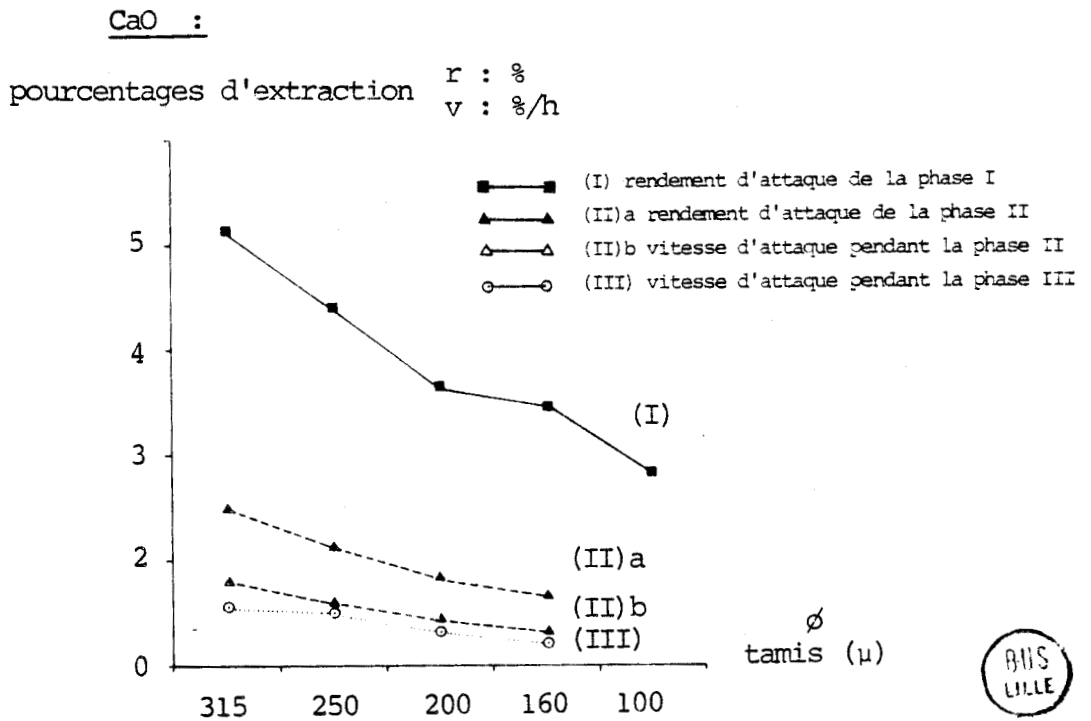


figure 4-16 : Variation des rendements et vitesses d'extraction de CaO en fonction de la granulométrie



K₂O :

pourcentages d'extraction r : %
v : %/h

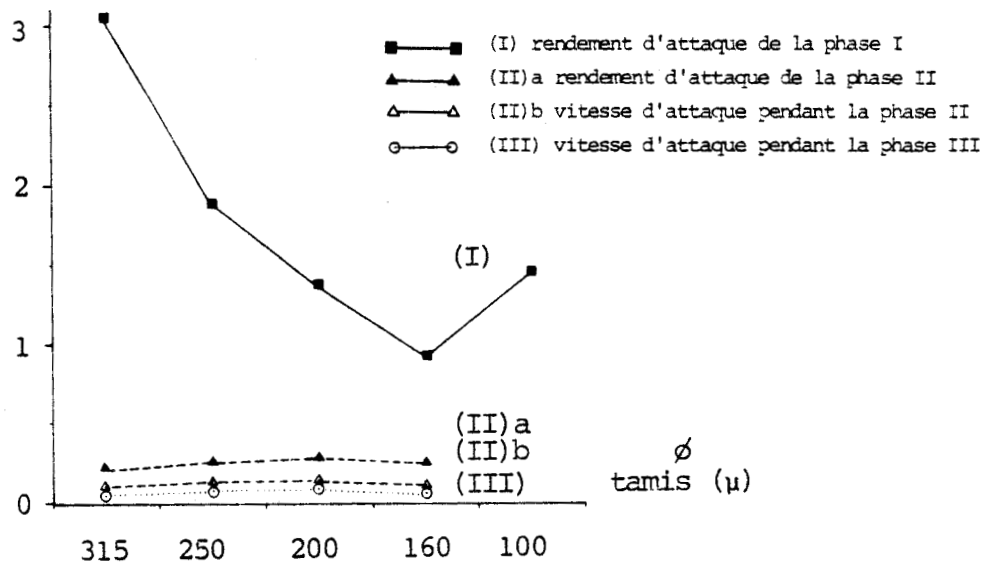


figure 4-17 : Variation des rendements et vitesses d'extraction de K₂O en fonction de la granulométrie

Al₂O₃ :

pourcentages d'extraction r : %
v : %/h

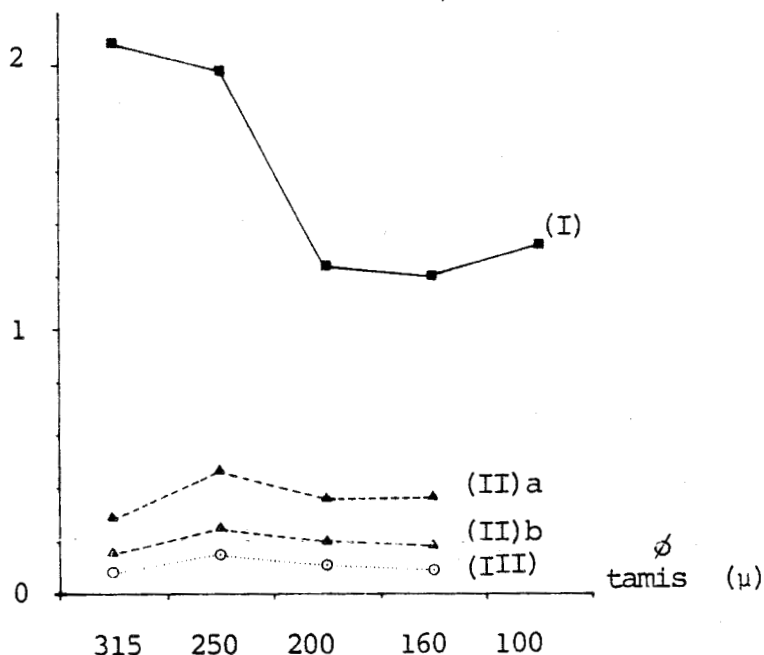


figure 4-18 : variation des rendements et vitesses d'extraction de Al₂O₃ en fonction de la granulométrie



Les taux d'extraction de la phase I varient de façon importante en fonction de la granulométrie. Ces différences, bien qu'atténuées, se répercutent toujours sur les phases II et III. Les rendements augmentent vers les fractions grossières, ce qui revient à dire que l'extraction est plus efficace lorsque la surface d'attaque diminue. Une telle contradiction apparente est liée au fait que la composition minéralogique change avec la granulométrie. Dans la mesure où le taux d'extraction résulte du comportement de toutes les espèces minérales présentes, il est impossible d'aboutir, pour un même élément métallique, à un taux d'extraction constant. Il est de ce fait difficile de tenter des corrélations entre différents métaux. Tout au plus peut-on noter que Ca est l'élément le plus facilement mobilisable dans les fractions grossières où il est presque totalement associé à la calcite. Ce rendement d'extraction diminue par contre dans les fractions moyennes au sein desquelles il est en partie lié aux feldspaths plagioclases.

3 - Identification minéralogique des produits d'extraction

Des métaux quantifiés sous forme d'oxyde donnent des informations limitées. Pour cette raison, nous avons tenté de réaliser une synthèse minéralogique des produits extraits et des échantillons initiaux, à partir des résultats d'analyses chimiques. La participation des minéraux dans l'extraction n'en est apparue que de façon plus claire, et nous avons même pu estimer des rendements d'attaque pour chaque espèce minérale.

a - Principes d'une reconstitution minéralogique synthétique

Le quartz, la calcite et les feldspaths constituent la quasi-totalité de nos sédiments initiaux et sont omniprésents dans les produits séparés par ultrasons. Nous avons supposé que ces échantillons sont uniquement constitués

de ces trois seules espèces minérales. A partir de cette hypothèse, la détermination des compositions minéralogiques devient possible : le potassium appartient en totalité à la structure de l'orthose ($KAlSi_3O_8$) ; l'aluminium qui reste est attribué aux feldspaths plagioclases ($CaAl_2Si_2O_8$) ; enfin, le calcium et la silice encore disponibles donnent respectivement de la calcite ($CaCO_3$) et du quartz (SiO_2).

Si l'on tient compte de la masse de matériaux extractibles, le même raisonnement permet d'estimer le comportement et la résistance de chaque minéral, par le calcul de son pourcentage d'extraction.

b - Caratérisation des phases d'attaque par la composition minéralogique des matériaux extraits

Les pourcentages d'orthose, de calcite et de quartz présents dans l'extrait sont fonction de la quantité de ces mêmes minéraux contenus dans l'échantillon initial (figures 4-19, 4-21 et 4-22). Cette correspondance vérifie la validité de notre hypothèse de départ pour ces trois minéraux.

Une telle corrélation n'apparaît pas pour les plagioclases (figure 4-20). Cela est imputable à une mauvaise estimation en ce qui concerne ces minéraux. De par le raisonnement utilisé pour calculer les compositions minéralogiques, nous avons dû attribuer aux plagioclases tout l'aluminium encore disponible après la formation d'orthose. Or l'aluminium entre dans la composition d'autres alumino-silicates, que nous avons négligé par hypothèse, mais qui sont apparemment sensibles à la cavitation par ultrasons. Il en résulte que les feldspaths plagioclases ont été surestimés et que nous devons en toute rigueur abandonner toute conclusion à leur propos. Les erreurs répercutées sur la calcite et le quartz sont insignifiantes puisque ces minéraux sont largement dominants et s'attribuent la grande majorité de la silice et du calcium

orthose (%)

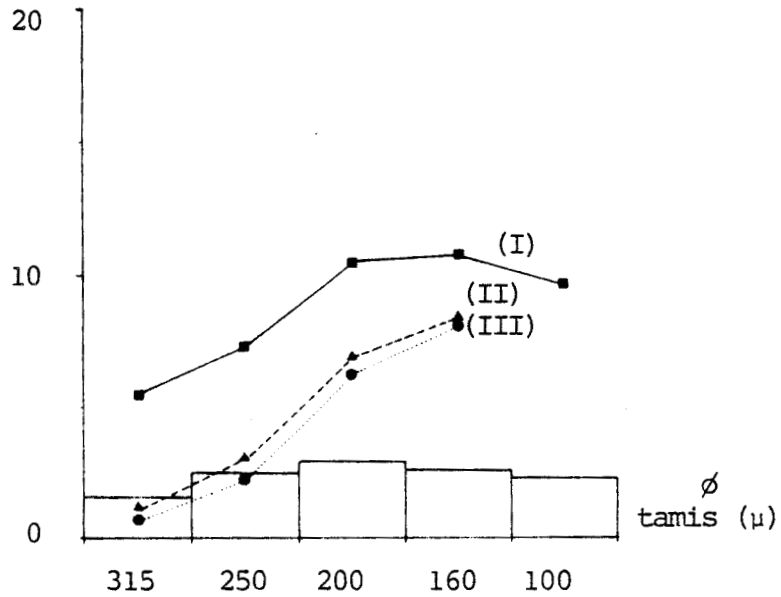


figure 4-19 : Pourcentages d'orthose estimés dans l'échantillon initial et dans les extraits obtenus pendant les phases I, II et III

plagioclases (%)

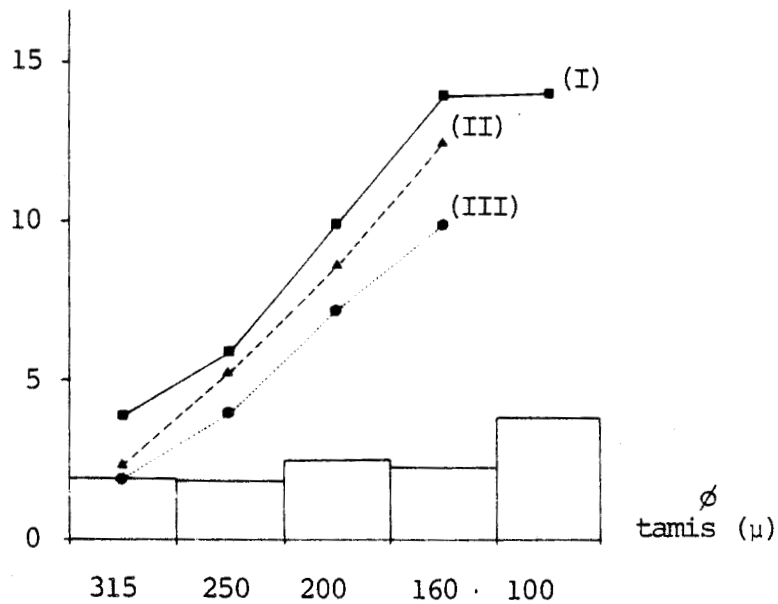


figure 4-20 : Pourcentages de plagioclases estimés dans l'échantillon initial et dans les extraits obtenus pendant les phases I, II et III



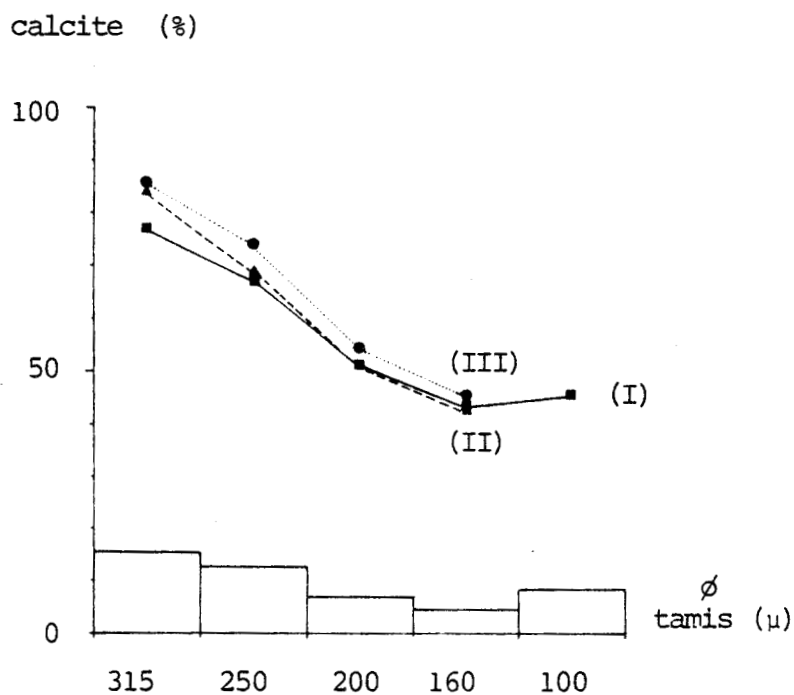


figure 4-21 : Pourcentages de calcite estimés dans l'échantillon initial et dans les extraits obtenus pendant les phases I, II et III

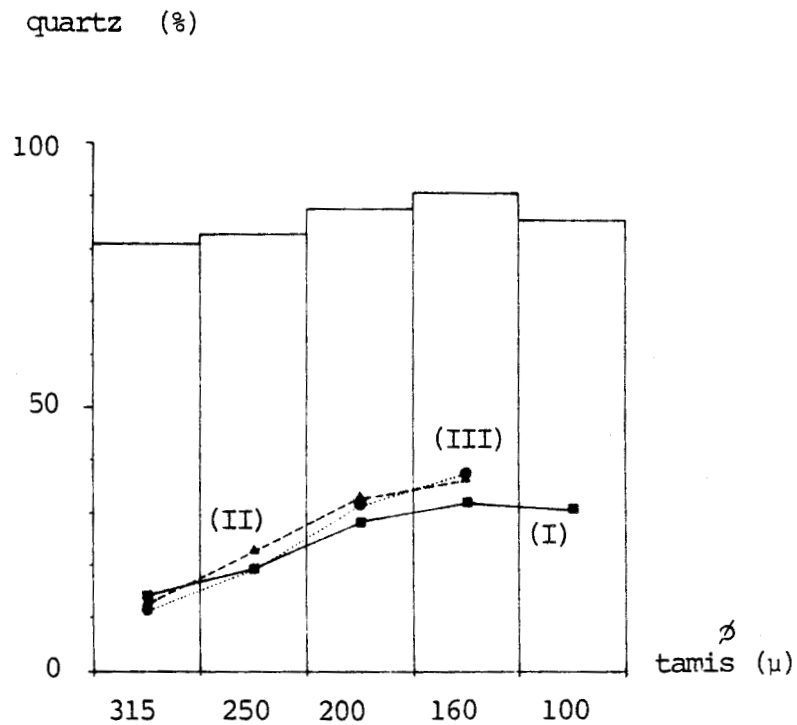


figure 4-22 : Pourcentages de quartz estimés dans l'échantillon initial et dans les extraits obtenus pendant les phases I, II et III



présents dans les échantillons.

Le quartz, minéral le plus résistant aux ultrasons, est beaucoup moins abondant dans le produit d'extraction que dans l'échantillon initial. Par contre, l'orthose et surtout la calcite sont des cibles privilégiées où l'extraction progresse vite.

c - Rendement d'extraction des différents minéraux

Les figures 4-23 à 4-25 montrent que les rendements d'extraction sont nettement plus importants pour la phase I que pour les deux étapes suivantes, et ceci concerne tous les minéraux. Le comportement des minéraux est fonction de leur dureté : le quartz (dureté 7) est le minéral le plus résistant ; il est suivi de l'orthose (dureté 6) puis de la calcite (dureté 3). Les rendements d'extraction permettent de chiffrer pour chaque minéral son aptitude à être désagréé par ultrasons (tableau 4-4).

Minéral	Phase d'attaque	Phase I	Phase II	Phase II	Phase III
		r : ‰	r : ‰	v : ‰/h	v : ‰/h
Quartz		0,3 à 1,5	0,3 à 0,6	0,26 à 0,3	0,1 à 0,2
Calcite		19 à 42	7,5 à 15	3,5 à 3	2,5 à 6
Orthose		9 à 30	2 à 3	1 à 1,3	0,5 à 1

tableau 4-4 : Rendements (r) et vitesses (v) d'extraction du quartz, de la calcite et de l'orthose pendant les trois phases de l'attaque

orthose
 pourcentages d'extraction r : %
 v : %/h

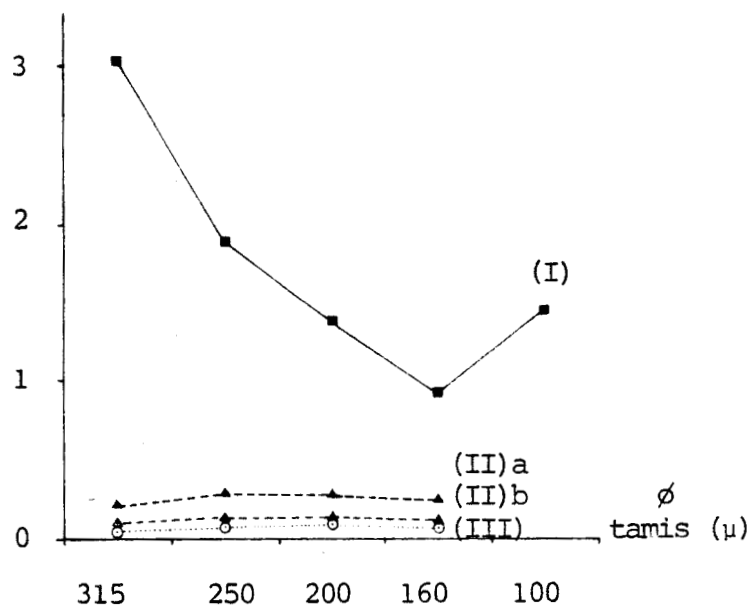


figure 4-23 : Variation des rendements et vitesses d'extraction de l'orthose en fonction de la granulométrie

calcite
 pourcentages d'extraction r : %
 v : %/h

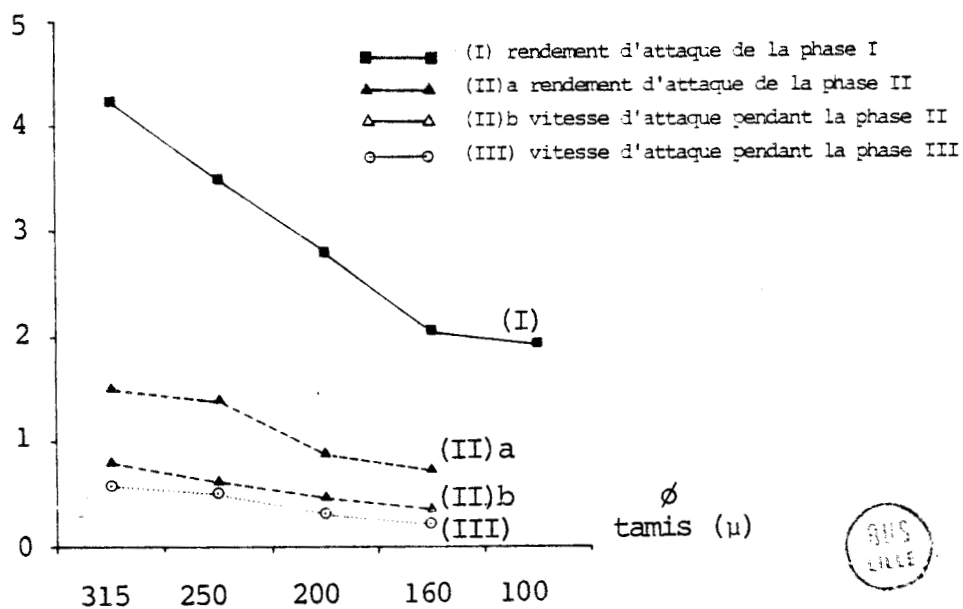


figure 4-24 : Variation des rendements et vitesses d'extraction de la calcite en fonction de la granulométrie



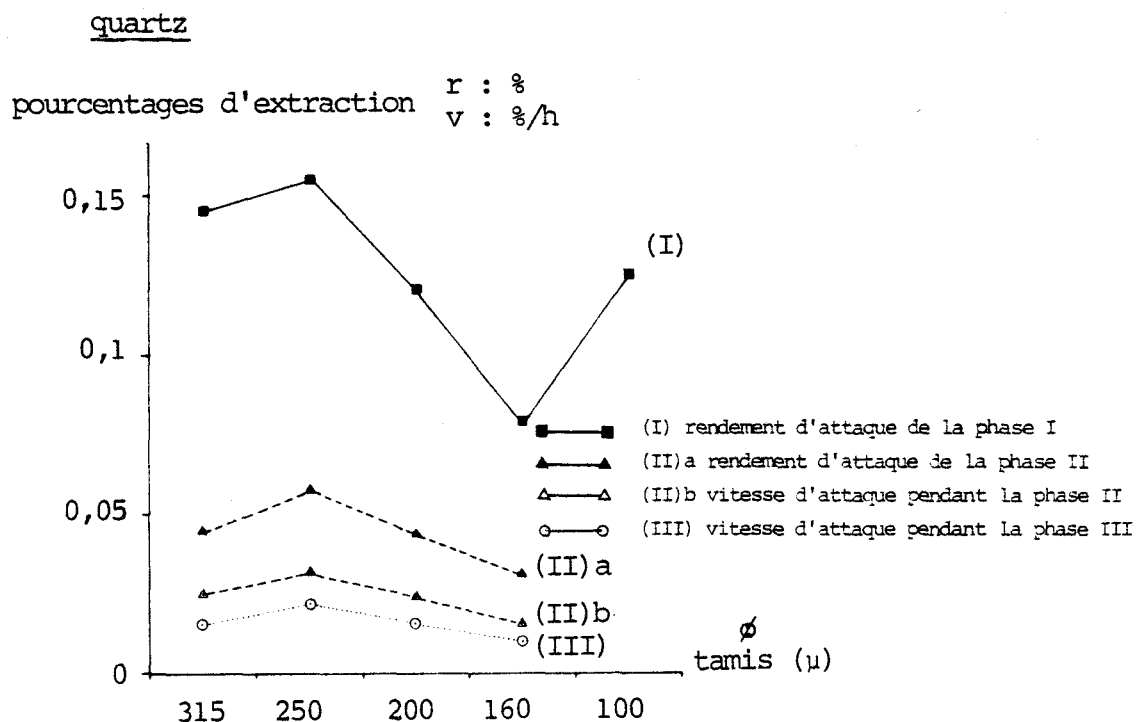


figure 4-25 : Variation des rendements et vitesses d'extraction du quartz en fonction de la granulométrie

Pour ne citer qu'un exemple, les minéraux accessoires tels que les épidotes, existent dans des proportions différentes en fonction de la granulométrie ; ils sont dégradés par ultrasons, se retrouvent dans les produits d'extraction, mais nous avons dû les négliger dans la synthèse minéralogique. Ces minéraux admettent dans leur structure de l'aluminium, de la silice et du calcium que nous avons attribué, en fonction de notre hypothèse de départ, aux feldspaths, au quartz et à la calcite. Les vitesses et les pourcentages d'extraction qui ont été calculés, reflètent par conséquent le comportement de la totalité des minéraux, majeurs et accessoires. Ces observations expliquent que le rendement d'extraction calculé pour un même minéral change en fonction de la granulométrie.

Ces causes d'erreurs apportent en vérité des renseignements intéressants : les variations liées à la minéralogie, qui apparaissent nettement pour

la phase I, affectent dans le même sens mais dans des proportions moindres les deux étapes suivantes. Cela signifie que les mêmes minéraux restent concernés par l'extraction pendant tous les stades de l'attaque ; les points de rupture, qui assurent le passage entre deux phases, ne correspondent donc pas à la disparition d'une espèce minérale dans l'échantillon initial ; elles marquent un recul dans la progression de l'extraction sur les minéraux et supposent que les grains sont entourés de couches concentriques de plus en plus résistantes lorsqu'on pénètre vers l'intérieur. Ces observations rejoignent celles de Le Ribault (22) qui montrent l'existence d'une zonation à la surface des quartz exposés aux agressions mécaniques. L'auteur définit une zone d'amorphisation superficielle puis une zone de transition sous-jacente où la structure cristalline est encore légèrement désorganisée, et enfin le grain bien cristallisé, non altéré (figure 4-26). Autrement dit, dans notre cas, les trois phases de l'attaque correspondent à l'avancement du front de l'extraction au sein de ces trois structures différentes. L'attaque progresse rapidement dans la zone d'amorphisation (phase I), rencontre une résistance plus grande dans la zone de transition (phase II), et se heurte enfin au minéral non désorganisé (phase III). La dernière étape de l'attaque concerne réellement la partie bien cristallisée des minéraux puisque nos expériences ne lui ont pas trouvé de limite dans le temps.

III - ETUDE DETAILLEE DE LA PHASE I

L'échantillon n°2 a été exploité pour les fractions granulométriques de 160, 200 et 250 μ , qui restaient encore disponibles en quantités suffisantes. Le sable retenu par le tamis de 200 μ a permis de réaliser trois prises d'essai pendant la phase I ; c'est l'analyse la plus fine que nous ayons pu effectuer. Pour les fractions de 160 et de 250 μ , nous avons dû limiter le nombre de

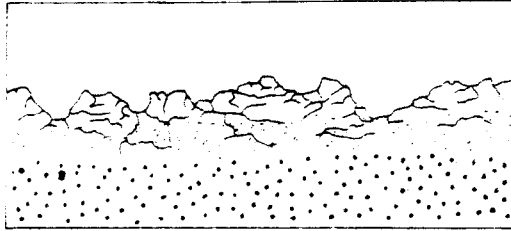


figure 4-26 (a) : Désorganisation d'origine mécanique à la surface d'un grain de quartz (22)

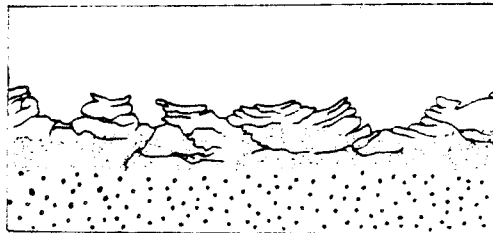




figure 4-26 (b) : Exploitation de la désorganisation d'origine mécanique par la dissolution (22)

 Zone amorphisée

 Zone de transition

 Quartz non désorganisé

BUS
LILLE

prises d'essai à une ou deux en raison du manque de matériaux.

A - Résultats analytiques

Dans le tableau n° 4.5 figurent les quantités de matériaux extraits pour un kilogramme de sédiment initial pendant les différents intervalles d'attaque choisis.

Ø Tamis (mm)	Temps d'attaque (minutes)	Pourcentage d'attaque (g %/..)
0,160	0 - 20 ^{ème}	4,26
0,200	0 - 20 ^{ème}	5,56
	20 - 50 ^{ème}	1,13
0,250	0 - 20 ^{ème}	3,77
	20 - 50 ^{ème}	1,32
0,315	0 - 20 ^{ème}	14,10
	20 - 50 ^{ème}	1,33
0,200	0 - 3 ^{ème}	4,18

tableau 4-5 : Pourcentage d'extraction en fonction du temps d'attaque pour la phase I

Les résultats des analyses sont récapitulés dans les tableaux n° 4.6 et 4.7.



Ø Tamis (mm)	Temps d'attaque (minutes)	F. F 550° C (%)	P. F 550 - 1000°C (%)	P. F 0 - 1000° C (%)
0,160	0 - 20 ^{eme}	13,91	11,98	25,39
0,200	0 - 20 ^{eme}	14,43	18,41	32,34
	20 - 50 ^{eme}	13,24	19,21	37,45
0,250	0 - 20 ^{eme}	12,67	10,12	22,35
	20 - 50 ^{eme}	12,74	25,77	38,51
0,315	0 - 20 ^{eme}	11,73	19,38	31,11
	20 - 50 ^{eme}	13,97	33,47	47,44

tableau 4-6 : Pertes au feu en fonction du temps d'attaque pour la phase I

0,200	0 - 3 ^{eme}	22,06	3,02	30,03
-------	----------------------	-------	------	-------

Ø Tamis (mm)	Temps d'attaque (minutes)	Mg O (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Ti O ₂ (%)	Si O ₂ (%)	Ca O (%)	K ₂ CO ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)
0,160	0 - 20 ^{eme}	3,15	2,62	0,10	15,20	2,70	2,05	5,13
0,200	0 - 20 ^{eme}	3,63	2,21	0,37	14,20	10,33	2,37	4,88
	20 - 50 ^{eme}	3,32	5,17	0,32	31,32	17,72	1,70	9,25
0,250	0 - 20 ^{eme}	3,34	1,68	0,16	10,06	12,20	2,35	3,43
	20 - 50 ^{eme}	3,34	4,39	0,19	25,60	25,13	1,36	6,41
0,200	0 - 3 ^{eme}	3,60	0,99	0,15	3,11	3,03	2,39	3,77



tableau 4-7 : Analyses chimiques des fractions extraites pendant la phase I

B - Interprétation

Le peu d'échantillon disponible, n'a permis de recueillir que des informations limitées sur la phase I de l'attaque.

Afin de traiter le mécanisme d'extraction par ultrasons dans son ensemble, il était nécessaire de réunir tous les résultats accumulés à la fois sur les échantillons n° 1 et n° 2. Cela suppose que les deux sédiments sont identiques, ce qui est vrai au vu de nos observations précédentes, à condition de se limiter aux minéraux essentiels (quartz, calcite, feldspaths) et aux éléments chimiques qui rentrent dans leur structure.

1 - Influence du temps d'extraction sur la nature chimique des matériaux séparés

Sur les figures 4.27 à 4.31 ont été reportés les pourcentages d'extraction cumulés en fonction du temps d'attaque. Une telle représentation

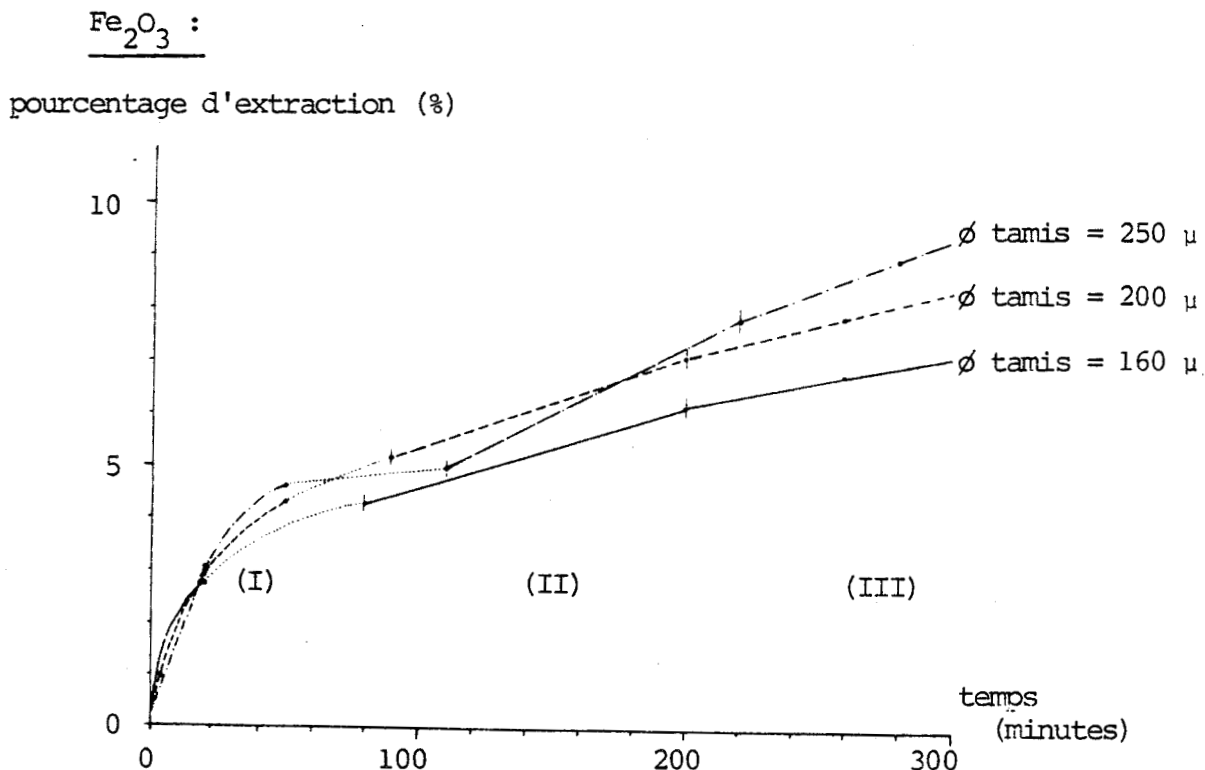


figure 4-27 : Pourcentages d'extraction de Fe₂O₃ en fonction du temps d'attaque

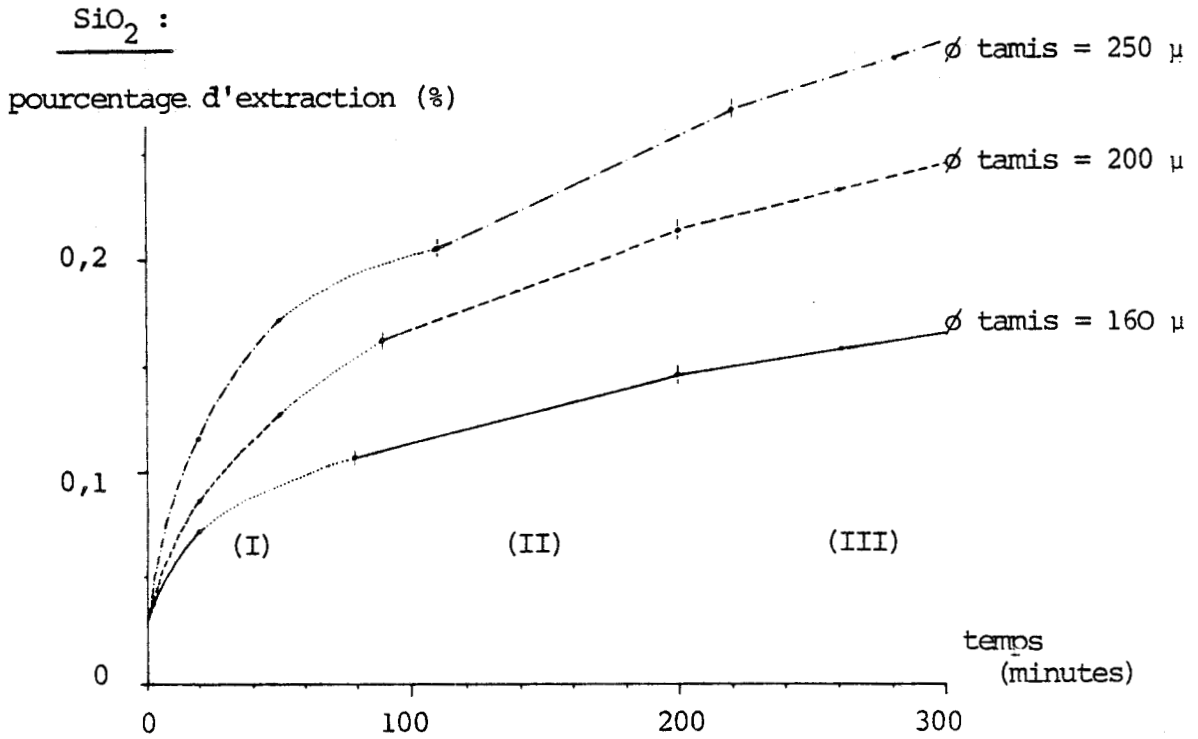


figure 4-28 : Pourcentages d'extraction de SiO₂ en fonction du temps d'attaque

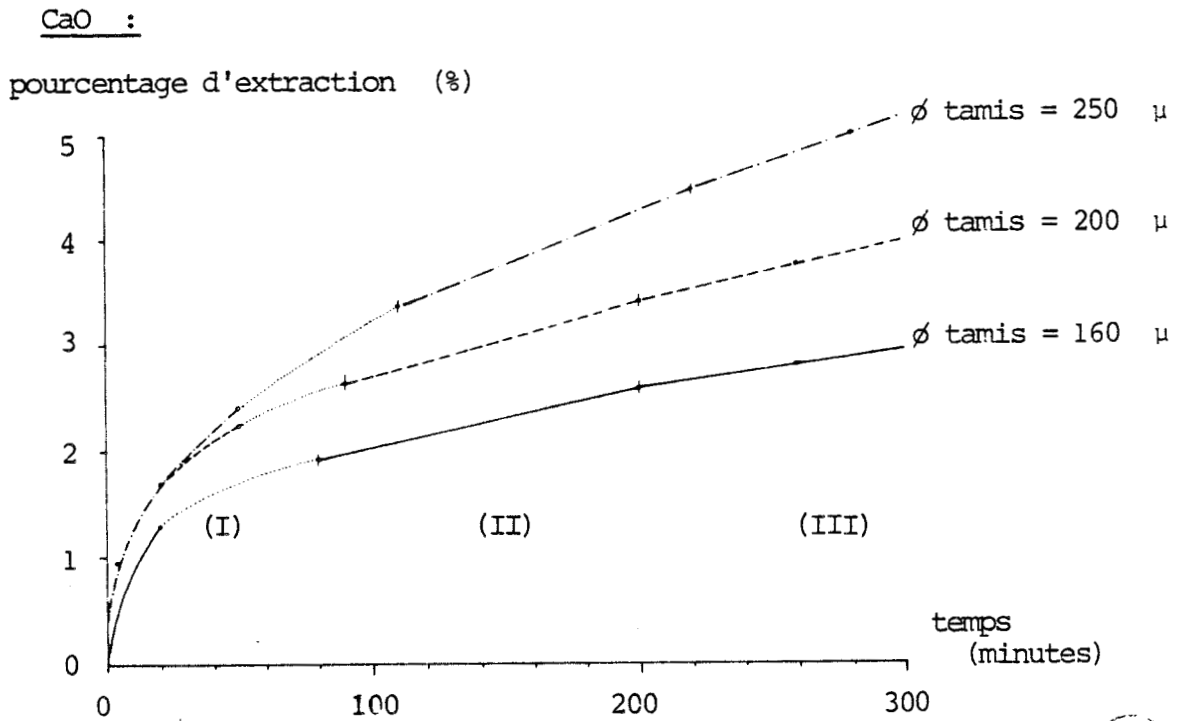


figure 4-29 : Pourcentages d'extraction de CaO en fonction du temps d'attaque



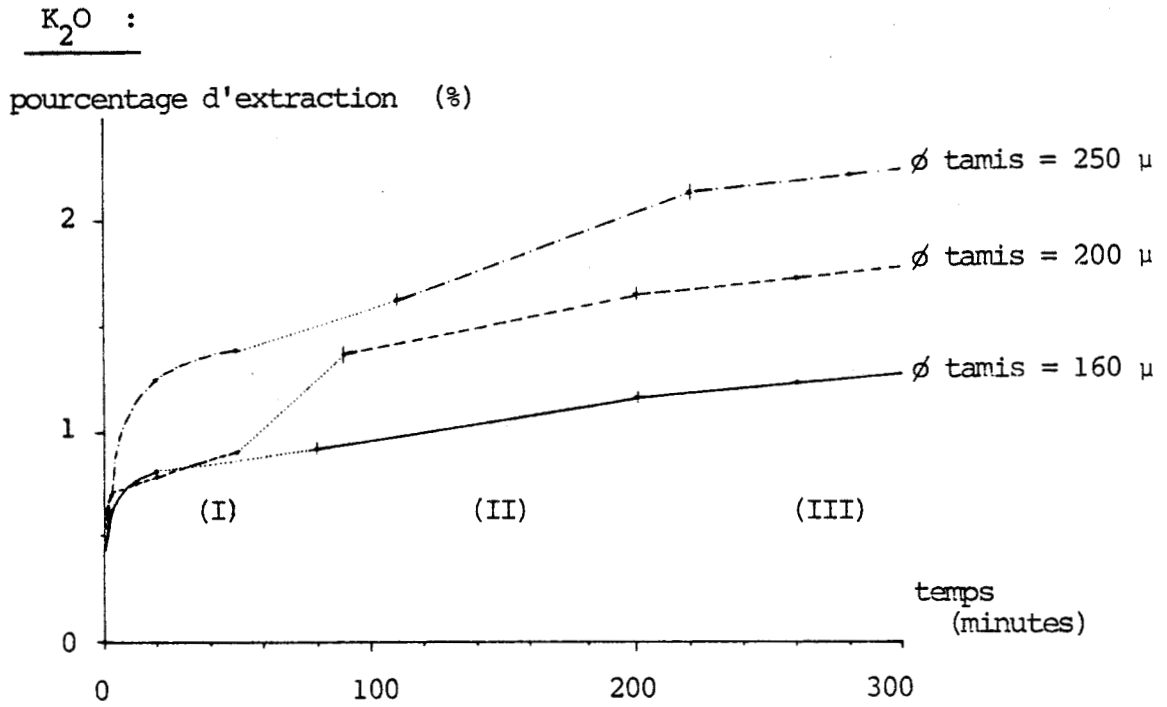


figure 4-30 : Pourcentages d'extraction de K₂O en fonction du temps d'attaque

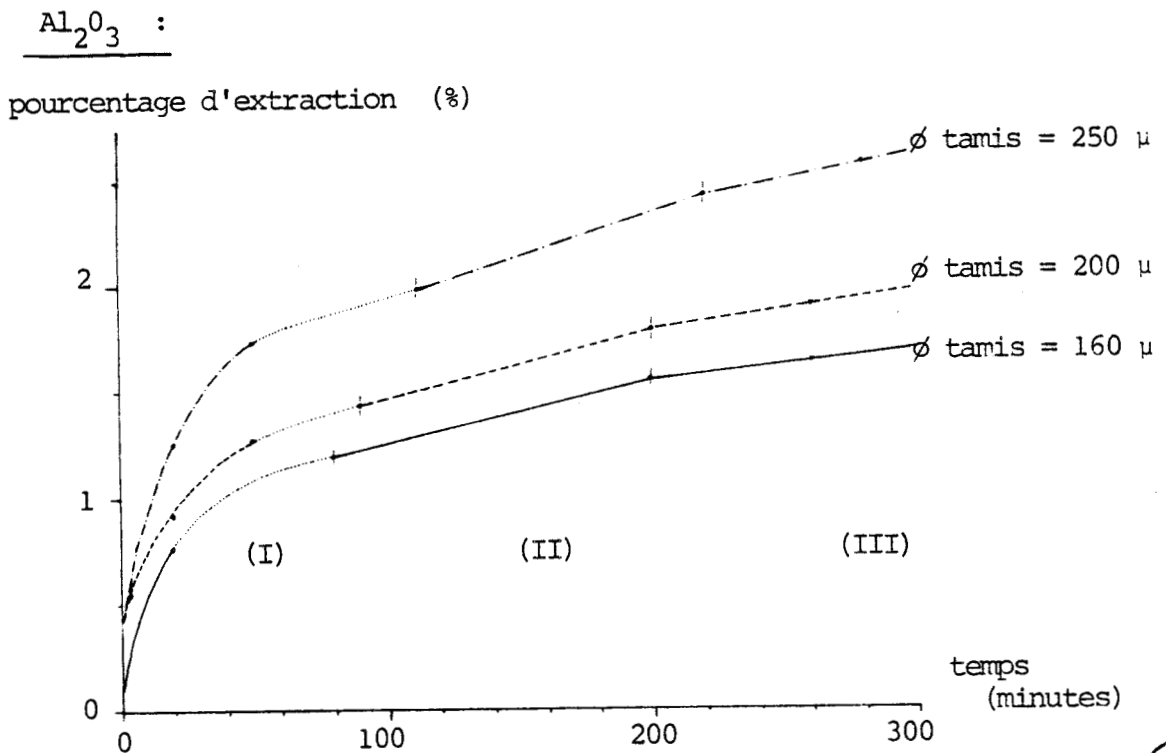


figure 4-31 : Pourcentages d'extraction de Al₂O₃ en fonction du temps d'attaque



montre la progression de l'extraction.

Nous avons fait figurer en pointillé les portions de courbes extrapolées pour lesquelles il a fallu admettre que les échantillons n° 1 et n° 2 sont identiques. D'une manière générale, la jonction s'effectue sans problème pour le calcium (figure 4.29), la silice (figure 4.28) et l'aluminium (figure 4.31). Cela reste vrai pour le fer (figure 4.27) et le potassium (figure 4.30), hormis deux cas isolés : K pour la fraction de 200 μ et Fe pour celle de 250 μ sont décrochés différemment pour les échantillons n° 1 et n° 2. Une telle différence dans les pourcentages d'extraction d'un même élément chimique est limitée à une seule fraction granulométrique ; cela souligne le caractère exceptionnel de tels accidents. Ces variations s'expliquent par une fluctuation locale de la quantité du ou des minéraux accessoires du fer ou du calcium.

On retrouve pour chaque élément chimique le profil d'évolution déjà observé par l'étude colorimétrique. La phase I est toujours caractérisée par un décrochement important. Les vitesses d'extraction du calcium, de la silice et du fer diminuent progressivement et ne se stabilisent qu'au début de la phase II. Pour le potassium et l'aluminium, cette stabilisation intervient bien avant, dès la cinquantième minute d'extraction.

2 - Comportement des minéraux

Une synthèse minéralogique a été réalisée sur le même modèle que précédemment à propos de la phase I, puis l'ensemble des estimations a permis de construire les courbes des figures 4.32 à 4.34.

La calcite et le quartz se comportent de la même manière en fonction du temps d'attaque. Les figures 4.33 et 4.34 montrent nettement que les trois phases de l'attaque sont bien individualisées. Leurs taux

orthose :

pourcentage d'extraction (%)

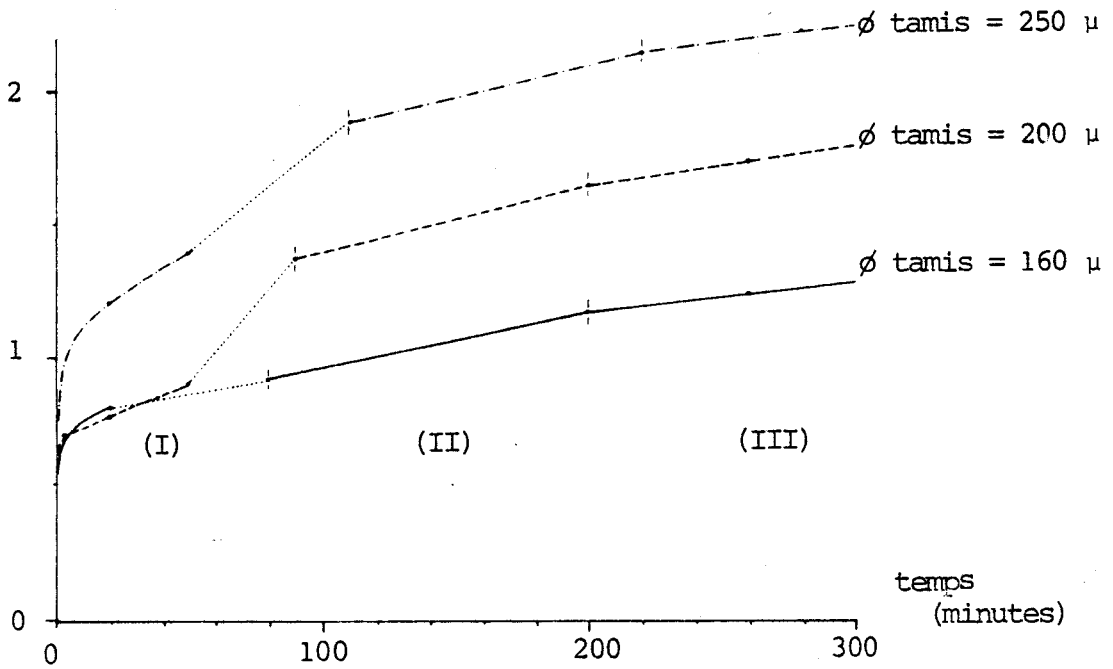


figure 4-32 : Pourcentages d'extraction de l'orthose en fonction du temps d'attaque

calcite :

pourcentage d'extraction (%)

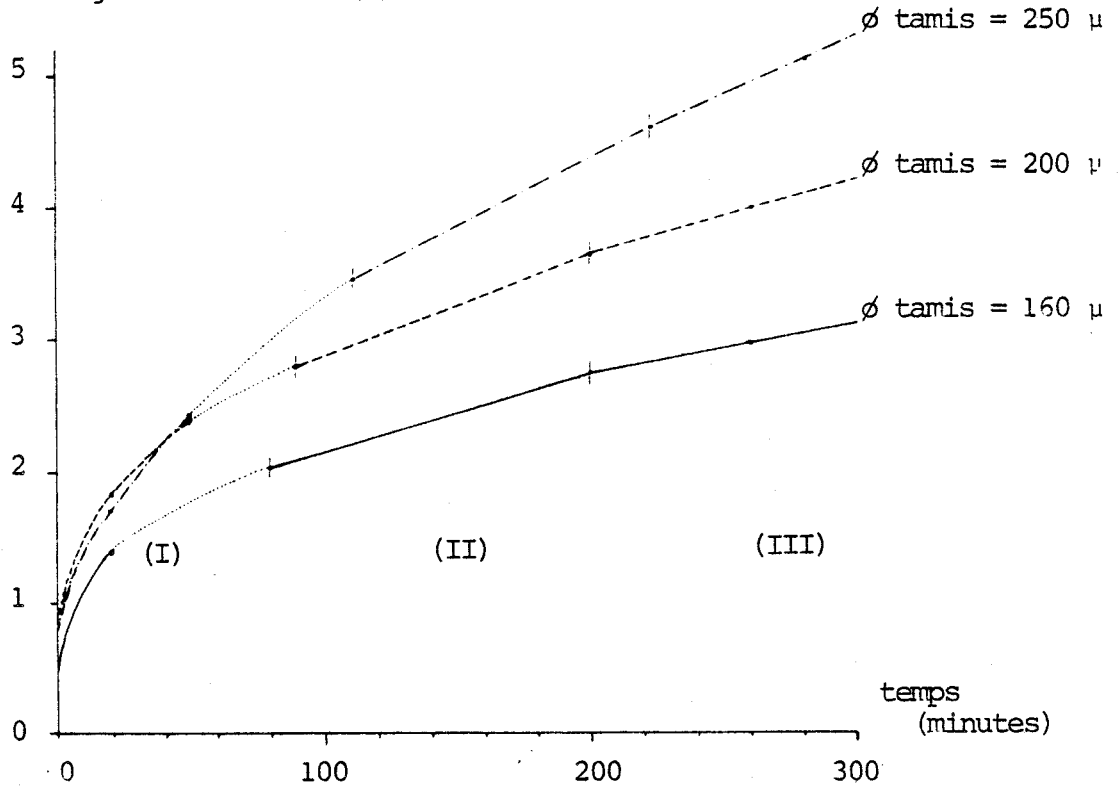


figure 4-33 : Pourcentages d'extraction de la calcite en fonction du temps d'attaque



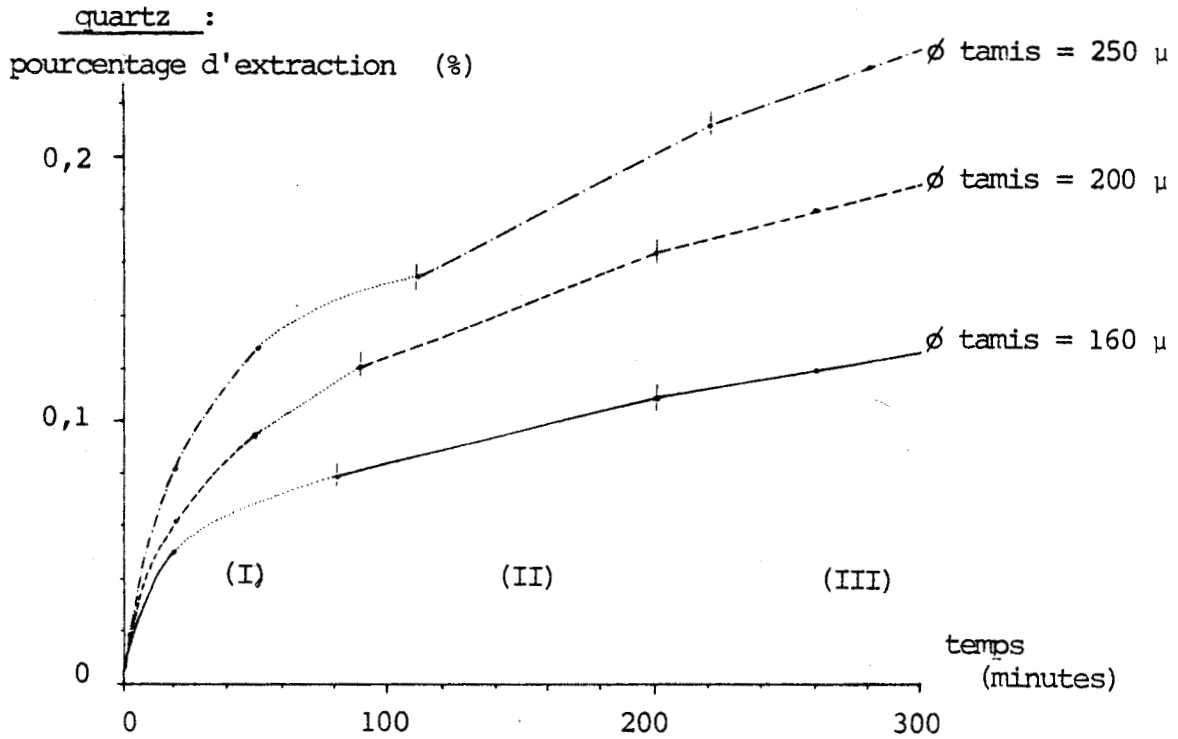


figure 4-34 : Pourcentages d'extraction du quartz en fonction du temps d'attaque

d'extraction augmentent avec la granulométrie, ce qui recoupe les informations recueillies lors de l'étude colorimétrique.

Les estimations théoriques des pourcentages d'extraction de l'orthose calculées pour l'échantillon n° 1, sont incompatibles avec celles obtenues avec le sédiment n° 2. La figure 4.31 montre que la corrélation entre les résultats, qui concernent pourtant des sédiments voisins, est difficile. Cela est dû au fait que le potassium entre dans la composition de minéraux autres que les feldspaths qui sont présents en quantités différentes dans les échantillons n° 1 et n° 2.

La vitesse d'extraction de l'orthose chute brutalement en début d'attaque et se stabilise à partir de 20 minutes d'extraction, bien avant le début de la phase II. Ce décrochement massif, qui se manifeste dans les toutes premières minutes de l'attaque, correspond certainement à l'extraction de la couche d'altération qui couvre les feldspaths. Dans ces conditions, le début de la phase II intervient plus tôt pour les feldspaths que pour la calcite et le quartz. Ce résultat montre que les phases I, II et III, qui ont été définies grâce à l'analyse globale par colorimétrie, ne sont pas propres à chaque espèce minérale, mais symbolisent la résultante des comportements de tous les minéraux constitutifs du sédiment initial.

Les interprétations d'analyses chimiques n'ont permis de préciser que la participation des minéraux détritiques dans les produits d'extraction. Pourtant des observations précédentes avaient montré que les matériaux amorphes précipités sur les grains sont extraits pendant la première phase. Dans la mesure où l'on a étudié la phase I dans son ensemble, ces dépôts amorphes sans doute très vite décrochés se retrouvent dilués dans les matériaux originaires des grains supports cristallisés. Pour montrer le départ prématuré de tels dépôts, des observations complémentaires ont été réalisées par microsonde sur des grains récoltés après 30 secondes d'attaque. Les cavités effilées des quartz ont révélé des empreintes présentant une zonation identique à celle qui avait été observée auparavant (figure 3.4 et photographies 19 à 24).

CONCLUSION

Les trois phases de l'extraction sont facilement identifiables par la nature chimique et minéralogique des produits qui sont extraits.

La matière organique est séparée en tout début de l'attaque par ultrasons. L'extraction des métaux adsorbés n'a pu être mise en évidence parce que nous avons traité la phase I globalement et que ces éléments ont été dilués par les matériaux issus de la désagrégation des minéraux.

Les minéraux sont dégradés par ultrasons en fonction de leurs duretés.

Les trois phases, définies par l'étude colorimétrique, sont la résultante des comportements de tous les minéraux. Elles sont fonction de la composition minéralogique et correspondent à la progression de l'extraction au sein de la zone d'amorphisation (phase I), puis à travers la zone de transition (phase II) et enfin dans le minéral bien cristallisé (phase III).

RESUME ET CONCLUSION

Ce travail contribue à la connaissance de la géochimie du milieu intertidal. Dans cette zone encore peu explorée, nous avons pu mettre en évidence dans les sédiments l'existence d'une pellicule amorphe couvrant les grains détritiques, subsistant et s'accumulant dans les cavités de surface. La silice en est le constituant majeur et joue certainement un rôle essentiel dans la genèse de tels dépôts. Inclus dans cette matrice siliceuse, Fe, Ca, K et Ti sont présents en quantités suffisantes pour être décelés au niveau d'une cavité par microsonde X. Lorsqu'ils sont extraits mécaniquement, par ultrasons, ces dépôts amorphes laissent sur les quartz un mince liseré de métaux adsorbés tapissant la paroi des cavités. Fe, Ca, K et Ti apparaissent isolément selon une séquence invariable, ce qui a permis de reconstituer un mécanisme de précipitations sélectives et successives caractéristique du milieu intertidal : les pellicules amorphes couvrant les sables résultent de sédimentations chimiques renouvelées lors de chaque émergence et mémorisent ainsi de manière cyclique la qualité chimique des eaux littorales.

En ce qui concerne le déroulement de l'extraction par ultrasons, nous avons caractérisé trois phases successives correspondant au déplacement du front de l'attaque au sein de la zone d'amorphisation, puis dans la zone de transition et enfin à travers le minéral non désorganisé. Les paramètres mesurés à cette occasion par colorimétrie montrent que l'attaque par ultrasons constitue en elle-même un moyen de caractérisation globale du sédiment au même titre que les paramètres sédimentologiques classiques. Reproductible et facile à maîtriser, cette technique d'extraction par cavitation ouvre une voie nouvelle pour accéder aux bilans de sédimentation chimique, l'extrait pouvant être obtenu avec un minimum de souillures dues à la dégradation partielle des grains supports. Son extension à l'analyse d'échantillons prélevés dans d'autres zones de sédimentation, tel que le milieu estuarien, devrait en tous cas permettre de préciser d'autres mécanismes de sédimentation chimique.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) R. JENKINS
X-ray Spectrométry 1, 23 (1972)
- (2) F. BERNSTEIN
Advances in X-ray Analysis 6, 436 (1962)
- (3) A. RIO et A. SAINI
Il Cemento 3, 151 (1972)
- (4) F. CLAISSE et C. SAMSON
Advances in X-ray Analysis 5, 335 (1961)
- (5) F. CLAISSE
R.P. n° 327 - Ministère des Mines - Québec (1956)
- (6) D.G. ASHLEY et K.W. ANDREWS
The Analyst 97 (1160), 841 (1972)
- (7) H.J. ROSE, I. ADLER et F.J. FLANAGAN
Applied Spectroscopy 17 (4), 81 (1963)
- (8) N. MUSIKAS et G. VANTIGHEM
Revue des Matériaux de Construction 706 (3), 135 (1977)
- (9) W. LODDING et RHETT D.W.
American Mineralogist 57, 281 (1972)
- (10) K. NORRISH et J.T. HUTTON
Geochimica et Cosmochimica Acta 33, 431 (1969)
- (11) R. LUDWIG et W. RICHARTZ
Zement Kalk Gips 31 (11), 550 (1978)
- (12) R. TERTIAN et R. GENINASCA
X-ray Spectrometry 1, 83 (1972)
- (13) Y. LAPAQUELLERIE
Thèse Bordeaux, 98 p. (1975)
- (14) A. RIVIERE
Méthodes granulométriques, Masson, Ed., Paris, 170 p.,
(1977)
- (15) M. PINTA
Spectrométrie d'absorption atomique : applications à
l'analyse chimique, Masson, Ed., Paris (1971)
- (16) P. COLAS et J.P. LECOQ
Thèse 3ème cycle Lille, 176 p. (1980)
- (17) K.G. KHRISCHEV et V.M. GEORGIEV
Geologica Balcanica 11 (1), 77 (1981)
- (18) V.M. GEORGIEV
C.R. Acad. Sc. Bulgare 33 (7), 460 (1980)
- (19) V.M. GEORGIEV et P. STOFFERS
Marine Geology, 36, 85 (1980)

- (20) A.R. HURST
Sedimentology 28, 451 (1981)
- (21) L. LE RIBAUT
Exoscopie : Méthodes d'Applications. Notes et mémoires
n° 12, Compagnie Française des pétroles, 230 p. (1975)
- (22) L. LE RIBAUT
Exoscopie des quartz, Masson, Ed., Paris, 150 p. (1977)
- (23) G. MILLOT
Géologie des Argiles, Masson, Ed., Paris, 499 p. (1964)
- (24) J.C. TOURAY
La dissolution des Minéraux. Aspects cinétiques, Masson,
Ed., Paris, 107 p. (1980)
- (25) R. AVEYARD et D.A. HAYDON
An introduction to the principles of surface chemistry.
Cambridge University Press ()
- (26) J.M. MARTIN, J. JEDNACAK et V. PRAVDIC
Thalassia Yugoslavica 7 (2), 619 (1971)
- (27) G.P. KLINKHAMMER
Earth and Planetary Sc. Letters 49, 81 (1980)
- (28) G.E. BATLEY et M.S. GILES
Water Research 13, 879 (1979)
- (29) F.L. SAYLES
Geochimica et Cosmochimica Acta 45, 1061 (1981)
- (30) B.D. RICKETTS
Journal of Sedimentary Petrology 50 (3), 963 (1980)
- (31) J.L. HAGER
Marine Chemistry 9, 199 (1980)
- (32) J. DE KANEL et J.W. MORSE
Geochimica et Cosmochimica Acta 42, 1335 (1978)
- (33) R.B. LHORENS
Geochimica et Cosmochimica Acta 45, 553 (1981)
- (34) J.L.H. BINSTOCK
Thèse Univ. Harvard, 325 p. (1977)
- (35) G.D. ROBINSON
Chemical Geology 33, 65 (1981)
- (36) H.A. ELLIOTT et C.P. HUANG
Water Research 15, 849 (1980)
- (37) F. FROEHLICH
Bull. Soc. Géol. Fr. 7, 498 (1974)
- (38) L. LECLAIRE
Bull. Soc. Géol. Fr. 7, 214 (1974)
- (39) L. LECLAIRE
Comptes rendus, 277 série D, 2121 (1973)

- (40) J.D. BURTON, P.S. LISS et V.K. VENUGOPALAN
J. Cons. Perma. Explor. Mer. 33, 134 (1970)
- (41) J.D.H. STEFANSON et F.A. RICHARD
Limnol. Oceanograph. 8, 394 (1963)
- (42) M.W. BANOUB et J.D. BURTON
J. Cons. Perma. Int. Explor. Mer. 32, 201 (1968)
- (43) K.A. FANNING et M.E.Q. PILSON
Geochimica Cosmochimica Acta 37, 2405 (1973)
- (44) R. WOLLAST et F. DE BROEU
Geochimica Cosmochimica Acta 35, 613 (1971)
- (45) L. BARBAROUX
Thèse Nantes, 314 p. (1980)
- (46) Y. MOREL
Thèse 3ème cycle, Orsay, 148 p. (1971)
- (47) G.W. LUTHER, A. LEE MEYERSON, J.J. KRAJEWSKI et R. HIRES
Journal of Sedimentary Petrology 50 (4), 1117 (1980)
- (48) E.R. SHOLKOWITZ
Earth and Planetary Science Letters 41, 77 (1978)
- (49) E.R. SHOLKOWITZ, E.A. BOYLE et N.B. PRICE
Earth and Planetary Science Letters 40, 130 (1978)
- (50) R.O. HALLBERG
Estuarine and Coastal Marine Science 2, 153 (1974)
- (51) M.L. SOHN et M.C. HUGHES
Geochimica et Cosmochimica Acta 45, 2393 (1981)
- (52) P.S. SIDHU, R.J. GILKES, R.M. CORNELL, A.M. POSNER et J.P. QUIRK
Clays and Clay Minerals 29 (4), 269 (1981)
- (53) D. TAYLOR
Estuarine and Coastal Marine Science 2, 417 (1974)
- (54) C. BARBEAU, R. BOUGIE et J.E. COTE
Can. J. Earth. Sci. 18, 1065 (1981)
- (55) P.M.O. BRADSHAW, I. THOMSON, B.W. SMEE, J.O. LARSSON
J. Geochem. Explor. 3, 203 (1974)
- (56) C.W. HOLMES, E.A. SLADE, C.J. MC LERRAN
J. Envir. Sci. Technol. 8, 225 (1974)
- (57) J.R. MEREFIELD
Marine Geology 39, M45 (1981)
- (58) K. BOSTROM, J.O. BURMAN, C. PONTER et J. INGRI
Marine Chemistry 10, 335 (1981)
- (59) H.HAGEMIAN et A.S.Y. CHAU
Analytica Chimica Acta 80, 61 (1975)
- (60) E.A. BOYLE
Earth and Planetary Science Letters 53, 11 (1981)

- (61) A. ARNOUX, L.P. NIENCHEWSKI, J. TATOSSIAN
Association pharm. fr. pour l'hydrologie, Lille (1980)
- (62) Y. KITANO et R. FUJIYOSHI
Geochemical Journal 14, 113 (1980)
- (63) Y.L. TAN
Journal of Chromatography 176, 319 (1979)
- (64) B. SANONI et C. MANDON
Analyses 9 (6), 259 (1981)
- (65) E.A. BOYLE
Earth and Planetary Science Letters 53, 11 (1981)
- (66) A.R. HURST et J.H. STOUT
1st European Meeting of I.A.S., Bochum (1980)
- (67) D. HULL
Introduction to Dislocations, Pergamon Press, Ed.,
Paris (1965)
- (68) J.G. GIBB, P.D. RITCHIE et J.W. SHARPE
J. Appl. Chem. 3, 213 (1953)
- (69) R. WEY et B. SIFFERT
Colloques Internationaux du C.N.R.S., Paris, 105, 11
(1961)
- (70) L. LE RIBAUT
C.R. Acad. Sci. Paris, 273, 1933 (1971)
- (71) L. MOCEK, D. LE MAGUER, M.C. VANDENMERSCH, B. DUBOIS et P. DFCOCK
C.R. Acad. Sci. Paris, 294 série II, 449 (1982)
- (72) J.Y. GAC, D. BADAUT, A. AL-DROUBI et Y. TARDY
Sci. Géol. Bull., 31 (4), 185, Strasbourg (1978)
- (73) A. AL-DROUBI
Thèse Docteur-Ingénieur, Strasbourg, 46, 176 p. (1976)
- (74) J. LERIVREY
D.E.A. Sc. Lille (1982)
- (75) M. ROUBAULT, J. FABRIES, J. TOURET, A. WEISBROD
Détermination des Minéraux des Roches au Microscope
Polarisant, Ed. Lamarre-Poinat, Paris, 365 p. (1963)

