

Document public

Analyse pondérale des roches argileuses Phase 2

Rapport final

BRGM/RP-52757-FR
décembre 2003

Document public

Analyse pondérale des roches argileuses Phase 2

Rapport final

BRGM/RP-52757-FR
décembre 2003

Étude réalisée dans le cadre du projet
de recherche 2003-ANA-01

P. Blanc
Avec la collaboration de
V. Pédroletti



Géosciences pour une Terre durable

brgm

Mots clés : Argiles, Calcul modal, Diffraction des rayons X, ARQUANT.

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :

Blanc P. avec la collaboration de Pédroletti V. (2003) - Analyse pondérale des roches argileuses. Phase 2. BRGM/RP-52757-FR, 52 p., 3 fig., 5 tabl., 4 ann.

© BRGM, 2003, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.

Synthèse

Un nouveau modèle permettant d'estimer des proportions de phases argileuses est proposé. Il repose sur le principe de la combinaison linéaire de spectres préalablement simulés au moyen de codes spécifiques. Il a été développé sous la forme de plusieurs classeurs Excel pour des questions de gain de temps et de portabilité. L'utilisation de ce modèle montre, pour les mélanges de minéraux proposés, que la précision est de 8 % à 95 % de confiance. Mais cette précision peut être dégradée si l'on cherche à déterminer, par cette méthode, la proportion de micas présents. L'explication réside dans le fait que la taille moyenne des cristallites de mica est supérieure à 2 μm . Or les estimations reposent sur l'analyse de la fraction < 2 μm d'une suspension argileuse.

La participation à la Reynolds Cup a permis de récupérer des échantillons de mélanges de minéraux figurant plus ou moins des roches naturelles. Cet exercice a mis en évidence le fait qu'il n'existait pas, à l'heure actuelle, de code permettant d'automatiser les calculs modaux en intégrant des contraintes issues d'analyses minéralogiques simples. Un nouveau classeur a été développé pour répondre à ce besoin. Il regroupe la technique du calcul modal avec celle du « matrix flushing » avec ou sans standard interne. Les estimations fournies par ARQUANT peuvent également être introduites. Le point important est que l'ensemble des contraintes sont résolues simultanément. Les résultats montrent une précision de 5,5 % à 95 % de confiance. Ils montrent aussi que dans une roche complexe, la seule composition chimique globale ne permet pas de déterminer les proportions de minéraux argileux.

Le classeur est toujours en développement. Son achèvement assorti d'une publication est prévu pour fin 2004.

Le modèle spécifique aux minéraux argileux, ARQUANT, est lui disponible dans sa version finale, assortie d'un mode d'emploi. Une publication est en cours sur ce sujet.

Sommaire

1. Introduction	7
2. Matériaux et méthodes	9
2.1. Roches reconstituées	9
2.1.1. Nature des standards (Blanc, 2002)	9
2.1.2. Préparation des phases argileuses	9
2.2. Résultats des traitements physiques et chimiques	11
2.3. Les roches reconstituées	12
2.4. Outils analytiques	13
3. Analyse quantitative de phases argileuses	15
3.1. Conditions expérimentales	15
3.2. Arquant	15
3.2.1. ARQUANT : mode détermination	16
3.2.2. ARQUANT : mode quantification	16
3.3. Résultats	17
3.3.1. Mise au point de la méthode	17
3.3.2. Résultats globaux et la question de la muscovite	18
4. Analyse quantitative de roches	21
4.1. Méthode de calcul	21
4.2. hypothèses de calcul	23
4.3. Résultats	23
5. Conclusion et perspectives	27
6. Bibliographie	29

Liste des tableaux

Tabl. 1 - Nature des standards collectés et estimation de la proportion de phases secondaires.....	9
Tabl. 2 - Comparaisons des analyses de standards et des analyses de référence.....	11
Tabl. 3 - Composition pondérale des roches reconstituées.....	12
Tabl. 4 - Estimation ARQUANT des proportions de phases argileuses. Étude du mode de préparation DRX.....	17
Tabl. 5 - Bilan des degrés de liberté pour chaque roche reconstituée en vue du calcul modal.....	22

Liste des figures

Fig. 1 - Précision des estimations de proportions de phases argileuses au moyen d'ARQUANT (échantillons R1, R2, R4, R5, R6, R8, Re1, Re2 et Re3).....	19
Fig. 2 - Déviations systématiques des estimations ARQUANT en fonction de la nature des phases argileuses.....	20
Fig. 3 - Précision des estimations de proportions minérales réalisées au moyen d'une technique de calcul modal modifiée (échantillons R2, R3, R4, R6, Re1, Re2 et Re3).	24

Liste des annexes

Ann. 1 - Résultats bruts des estimations de proportions de minéraux argileux par ARQUANT (échantillons Re1, Re2 et Re3).....	31
Ann. 2 - Résultats bruts des estimations de proportions de minéraux argileux par ARQUANT (échantillons R1, R2, R4, R5, R6 et R8).....	35
Ann. 3 - Résultats bruts des estimations de proportions.....	39
Ann. 4 - ARQUANT - Mode opératoire.....	43

1. Introduction

L'estimation des proportions de minéraux présents dans une roche demeure un problème délicat à résoudre lorsque plusieurs espèces de minéraux argileux sont présentes.

La procédure utilisée au BRGM repose sur une analyse par diffraction des rayons X effectuée à partir d'un dépôt orienté. Elle consiste à comparer les aires des pics correspondant (en général) à la réflexion 001. Cette méthode facile à utiliser reste très sensible à l'épaisseur du dépôt, à la composition des phases en présence (en particulier la teneur en fer), à la cristallinité, voire à la qualité de l'orientation des phases argileuses. Tous ces aléas en font une méthode indicative mais non pas semi-quantitative.

Un programme de recherche a été lancé en 2001, visant à améliorer ces techniques. Cette étude repose notamment sur la constitution d'un catalogue de minéraux argileux standards et sur le test de différentes méthodes de pondération à partir de roches artificielles, reconstituées avec ces standards. Les résultats acquis en 2001 montrent que la pondération basée sur l'analyse chimique et la CEC ne donne pas de résultats satisfaisants en raison du faible écart de composition des phases argileuses et de l'imprécision de la valeur de la CEC pour une phase donnée, ce qui conduit à abandonner ce paramètre pour les développements futurs. La quantification basée sur la comparaison d'aires de pics a été améliorée grâce à une pondération. Mais la procédure est finalement assez lourde. Elle nécessiterait en particulier une déconvolution des pics et l'établissement d'un catalogue de spectres simulés. Finalement une modélisation du spectre expérimental, saturé à l'éthylène-glycol a été développée. Elle permet de diviser par 2 l'incertitude, tout en évitant l'étape de déconvolution. Elle repose sur une reconstruction du spectre sur la base d'un catalogue de spectres simulés. Le modèle a été baptisé ARQUANT et il est testé ici sous sa forme définitive.

Dans le cadre du présent projet, le BRGM a participé à un exercice d'intercomparaison de laboratoires sur le thème de l'analyse quantitative de roches argileuses. À partir de cet exercice, le projet a été réorienté vers l'analyse minéralogique quantitative au sens large en utilisant à la fois des roches reconstituées de l'exercice et des roches reconstituées au moyen de standards collectés au cours de l'année précédente ou dans le laboratoire directement.

Le document est divisé en deux parties, la première concerne la validation du modèle ARQUANT et la seconde porte sur l'analyse de roche au sens plus général.

2. Matériaux et méthodes

2.1. ROCHES RECONSTITUÉES

2.1.1. Nature des standards (Blanc, 2002)

Douze standards ont été collectés pour l'étude (tabl. 1). Parmi ceux-ci, dix proviennent du Source Clay Project, un organisme américain spécialisé. De plus, un échantillon de Talc a été commandé auprès de la société Aldrich et un échantillon de muscovite auprès de la société Alfa Caesar. Pour les standards du Source Clay Project, une analyse chimique complète est délivrée avec les produits, ainsi qu'une détermination de la CEC. Par contre pour le talc et la muscovite, aucune analyse chimique n'est fournie autre que la composition théorique.

	Standards	Nature du feuillet
SCa-3	Smectite « Otay »	IS R0 15 % Illite
SWy-2	Smectite « Wyoming »	IS R0 5 % Illite
KGa-2	Kaolinite avec défauts	Kaolinite
SBIId-1	Beidellite	Smectite dioctaédrique
ISCz-1	Illite/Smectite R1	IS R >1 Psii = 0,55 65 % Illite
PF1-1	Palygorskite	Palygorskite
KGa-1b	Kaolinite sans défauts	Kaolinite
IMt-2	Illite « Silver Hill »	Dimica
Muscovite	Muscovite	Dimica
CCa-2	Chlorite (Ripidolite)	Di-trichlorite ferrifère
Talc	Talc	Trimica
SepSP-1	Sépiolite	Sépiolite

Tabl. 1 - Nature des standards collectés et estimation de la proportion de phases secondaires.

De plus, l'exercice de comparaison Reynolds Cup (Mc Carthy, 2002) fournit à chaque participant trois échantillons en faibles quantités (2 à 3 g). Chaque échantillon contient des proportions variables de minéraux, argileux ou non.

2.1.2. Préparation des phases argileuses

Avant toute analyse, les échantillons ont été purifiés pour éliminer toute trace de carbonates et de matière organique. De plus, ils ont été broyés pour rendre la granulométrie de l'échantillon comptable avec les analyses envisagées.

a) Traitements physiques

Les échantillons du Source Clay Project sont broyés à moins de 50 µm.

Les minéraux non argileux, suffisamment fins, n'ont pas subi de traitements physiques particuliers.

En ce qui concerne les minéraux de la Reynolds Cup, les minéraux non argileux sont broyés à moins de 0,5 mm. Pour les minéraux argileux, les conditions sont variables :

- kaolinite non traitée ;
- illite récupération de la fraction < 2 µm ;
- nontronite non traitée ;
- chlorite broyée à moins de 0,5 mm.

Ces traitements concernent les minéraux individuellement. L'ensemble des roches reconstituées est ensuite broyée à moins de 50 microns avant l'analyse DRX et FX.

b) Traitements chimiques

Cette opération s'effectue en deux temps sur 50 g de chaque échantillon :

- attaque à l'acide chlorhydrique 0,01M (150 ml pour 50 g d'échantillon) durant 2 h (le pH est ajusté à 3). Après 24 h la matière solide a décanté et l'excédent de solution HCl est soutiré. L'échantillon est ensuite rincé deux à trois fois (en fonction de la neutralisation obtenue) avec 150 ml d'eau déminéralisée, l'évacuation de l'eau de rinçage se faisant après décantation de la matière solide ;
- attaque à l'eau oxygénée à une concentration de 110 volumes (30 %) durant 24 h. Après 24 h la matière solide a décanté et l'eau oxygénée excédentaire peut être soutirée. L'échantillon est alors rincé à deux ou trois reprises à l'eau déminéralisée (en fonction de la neutralisation obtenue). Au dernier rinçage, le mélange est centrifugé, la matière solide récupérée et séchée à 40 °C jusqu'à dessiccation complète.

Les minéraux non argileux n'ont pas subi de traitements chimiques.

En ce qui concerne les minéraux de la Reynolds Cup (Re), les minéraux non argileux ne sont pas traités. Pour les minéraux argileux, les conditions sont variables (Mc Carthy, 2002) :

- kaolinite non traitée ;
- illite traitement Na-Acetate et Na-Citrate/Bicarbonate/Dithionite (élimination des carbonates et des hydroxydes de fer) ;
- nontronite traitement Na-Acetate et Na-Citrate/Bicarbonate/Dithionite ;
- chlorite non traitée.

2.2. RÉSULTATS DES TRAITEMENTS PHYSIQUES ET CHIMIQUES

Les minéraux argileux autres que les minéraux Re ont été analysés par fluorescence X et la composition obtenue est comparée à la composition de référence dans le tableau 2.

	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	FeO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	K ₂ O (%)	Na ₂ O (%)	PF (%)	Total (%)
Montmorillonite « Otay » Sca-3										
Exp	50,9	13,2	4,8	0,0	0,8	0,2	0,4	0,3	28,5	99,1
Ref	52,8	15,7	8,0	0,0	1,1	1,0	0,0	0,9	21,2	100,6
Montmorillonite « Wyoming » SWy-2										
Exp	58,3	18,5	2,1	0,0	2,4	0,2	0,5	0,5	16,5	99,2
Ref	61,5	22,1	2,9	0,3	4,4	1,2	0,2	1,5	5,7	99,7
Beidellite SBld-1										
Exp	62,7	18,1	0,8	0,1	1,0	0,1	0,9	0,3	14,7	98,6
Ref	52,4	23,8	0,4	0,0	1,9	2,2	0,1	0,4	19,3	100,5
Kaolinite KGa-2										
Exp	43,9	37,6	0,0	0,3	0,4	0,0	0,0	0,0	14,3	96,5
Ref	43,5	38,1	0,0	1,2	1,0	0,0	0,0	0,1	14,0	97,9
Kaolinite KGa-1b										
Exp	45,1	38,5	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,2	14,0	98,0
Ref	43,4	38,6	0,0	0,1	0,4	0,0	0,0	0,1	13,8	96,3
Illite/smectite ordonnée R1 à 70 % de smectite ISCz-1										
Exp	62,2	18,7	1,8	0,1	0,6	0,0	4,4	0,2	11,9	100,0
Ref	51,6	25,6	2,5	0,0	1,1	0,7	5,4	0,3	10,2	97,3
Illite « Silver Hill » IMt-2										
Exp	54,0	22,2	2,1	1,2	3,1	0,0	8,1	0,3	6,6	97,7
Ref	49,3	24,3	2,6	0,6	7,3	0,4	7,8	0,0	8,0	100,3
Muscovite Alfa Aesar ref n°036514 Lot : J01J09										
Exp	53,7	24,2	1,9	0,8	3,1	0,3	8,4	1,4	4,4	98,1
Ref	45,3	38,4	0,0	0,0	0,0	0,0	11,8	0,0	4,5	100,0
Chlorite Ferrifère Cca-2										
Exp	26,7	19,7	17,0	15,9	1,5	0,1	0,0	0,0	9,9	90,8
Ref	25,8	18,3	20,3	21,3	4,1	0,0	0,0	0,0	8,7	98,5
Talc Aldrich ref n°24360-4										
Exp	61,0	0,4	30,6	1,7	0,1	0,0	0,0	0,0	5,1	98,9
Ref	63,4	0,0	31,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	4,8	100,1
Palygorskite PF1-1										
Exp	61,9	8,4	7,7	0,2	1,8	0,0	0,7	0,0	17,9	98,6
Ref	60,9	10,4	10,2	0,4	3,0	2,0	0,8	0,1	10,3	98,0

Tabl. 2 - Comparaisons des analyses de standards et des analyses de référence.

Le fait de ne pas effectuer de coupure granulométrique en ce qui concerne les minéraux argileux permet d'étudier les minéraux présents dans les fractions granulométriques plus grossières, comme en particulier la chlorite et la muscovite. Par contre, cela limite la qualité de la purification. Les phases SBld-1 et ISCz-1 présentent des proportions de silice élevées, signe probable d'une pollution par de la silice amorphe ou cristalline.

2.3. LES ROCHES RECONSTITUÉES

Le tableau 3 récapitule les proportions de phases dans chaque roche reconstituée.

	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R8		Re1	Re2	Re3
Nontronite									7	6	5
Montmorillonite Otay			14				19				
Montmorillonite Swy		35	5		29	11					
Kaolinite Kga-2		5		15							
Beidellite			7			11					
Illite/smectite R1	45				29		31				
Palygorskite						11					
Kaolinite Kga-1				15					9	7	10
Illite	49				29		25		25	9	28
Muscovite	3			19	14	15	25				
Chlorite	3	3		19					5	4	
Quartz		18	28	4		15			20	40	15
Microcline			1	11		0,3			9	11	2
Albite			9						7	9	2
Calcite		23	30	4		17			5	3	17
Dolomite		3				1			3	2	5
Sidérite									3	2	5
Barytine		5				8			2	2	2
Gypse		3		1		0,3					5
Pyrite									2	3	2
Fluorite			2								
Halite									3	2	2
Corindon		5	4	11		9					

Tabl. 3 - Composition pondérale des roches reconstituées.

Suivant que la détermination à réaliser porte sur la fraction inférieure à 2 µm ou sur l'ensemble de la roche, les contraintes sont différentes :

- l'analyse de la fraction inférieure à 2 µm est *a priori* moins sensible à la présence d'impuretés telles que le quartz par exemple, pourvu que la taille de celui-ci soit supérieure à 2 µm, Cela dit, la technique utilisée permet d'éliminer la contribution du quartz (principale source d'impureté) du spectre DRX argiles ;

roches utilisées dans l'étude : Re1, Re2, Re3, R1, R2, R4, R5, R6 et R8 ;

- l'analyse de la roche globale est plus sensible à la présence d'impuretés dans les standards utilisés, C'est la raison pour laquelle cette technique est restreinte à certaines roches ;

roches utilisées dans l'étude : Re1, Re2, Re3, R2, R3, R4 et R6.

La roche R3 est éliminée de l'étude des phases argileuses puisqu'elle ne contient, comme phase argileuse, que de la smectite, Les roches R1, R5 et R8 sont éliminées

de l'analyse globale en raison de la présence, en fortes proportions, d'illite/smectite polluée par de la silice.

2.4. OUTILS ANALYTIQUES

Les analyses chimiques globales sont obtenues en spectrométrie de fluorescence X.

Le soufre total et le carbone total sont obtenus au moyen d'un analyseur de gaz LECO et le carbone minéral est dosé par volumétrie.

En ce qui concerne la diffraction des rayons X, les roches reconstituées sont au préalable séparées en deux lots. Le premier lot est broyé ($< 50 \mu\text{m}$) pour l'acquisition du spectre de poudre sur la roche totale. Le second lot est désagrégé au mortier à main puis mis en suspension. La fraction $< 2 \mu\text{m}$ est prélevée et déposée sur une lame de verre de façon à orienter au maximum les particules argileuses parallèlement aux plans basaux. Chaque lame est séchée à l'air puis un spectre est enregistré. La lame est ensuite placée en atmosphère saturée d'éthylène glycol et après 12 heures, un nouveau spectre est enregistré. Enfin un troisième spectre est enregistré après 4 heures de chauffe à 490°C . Chacun de ces traitements a des effets sur l'espacement basal des minéraux argileux et la comparaison des trois spectres permet ensuite de les identifier. Il s'agit d'une méthodologie classique pour ce type d'analyse.

Les diffractogrammes ont été enregistrés sur un diffractomètre Siemens D5000 à passeur automatique, fentes variables et anticathode au cobalt. La gamme d'acquisition est de 4 à $84^\circ 2\theta$ pour les échantillons sous forme de poudre et de 2 à $36^\circ 2\theta$ pour les préparations orientées. La vitesse d'acquisition est de $0,1^\circ 2\theta$ par seconde pour la poudre et de $0,05^\circ 2\theta$ pour les dépôts argileux. Dans certains échantillons de poudres, 5 à 10 % de corindon Aldrich (réf. n° 234745) ont été rajoutés comme standard interne.

3. Analyse quantitative de phases argileuses

3.1. CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

L'ensemble des roches du tableau 3 sont utilisées à l'exception de R3 qui ne contient que de la smectite dans la phase argileuse. Les déterminations sont réalisées sur la base du diffractogramme DRX, réalisé sur la fraction < 2 µm d'une suspension déposée sur une lame de verre. Les conditions d'acquisition sont identiques à celles décrites dans le paragraphe précédent.

Les spectres réalisés sur les dépôts après saturation à l'éthylène-glycol servent de base à la quantification. Il a été vu précédemment (Blanc, 2002) que la technique à privilégier est celle de la modélisation du spectre expérimental dans la mesure où la technique de pondération par comparaison des surfaces de pics pondérées est tout aussi longue mais moins précise et que la chimie ne fournit pas d'amélioration de la précision (Blanc, 2002).

3.2. ARQUANT

Un modèle a donc été construit pour réaliser cette modélisation, Il a été baptisé ARQUANT (ARgile – QUANTification), Les modalités pratiques d'utilisation du modèle sont décrites dans le mode opératoire (ann. 4).

Le principe est de reconstruire un spectre recomposé à partir de spectres simulés numériquement au préalable pour une phase donnée. Le code NEWMOD (Reynolds, 1985) permet d'effectuer la simulation numérique des spectres. Un catalogue de spectres a été réalisé, qui groupe plus de 200 spectres.

La quantification repose sur un principe mathématique simple. Pour chaque point j du diffractogramme et pour chaque phase simulée v_j^i , le diffractogramme recalculé correspond à la combinaison linéaire des vecteurs v_j^i , Dans la relation suivante :

$$\vec{R} = \sum_j (\vec{u}_j - (a \cdot \vec{v}_j^a + b \cdot \vec{v}_j^b + c \cdot \vec{v}_j^c + \dots))^2$$

le vecteur $\sum_j U_j$ correspond à l'ensemble des j points expérimentaux. L'expression $\sum_j (a \cdot \vec{v}_j^a + b \cdot \vec{v}_j^b + c \cdot \vec{v}_j^c + \dots)$ correspond au spectre modélisé, c'est-à-dire à la combinaison linéaire de chaque spectre élémentaire simulés numériquement au préalable, les coefficients a, b, c, \dots représentant les proportions des différents spectres simulés. Le vecteur R représente la somme des carrés des écarts entre le diffractogramme expérimental et le diffractogramme modélisé, en chaque point, Le sous programme Solver™ de Excel est utilisé pour minimiser la norme du vecteur R , avec comme variables les facteurs a, b, c de la relation précédente, c'est-à-dire la contribution relative de chaque spectre au spectre modélisé global.

ARQUANT peut être utilisé suivant deux modes différents, le mode détermination et le mode quantification.

3.2.1. ARQUANT : mode détermination

Pour la détermination, le modèle utilise la région située entre 2 et 16°2 θ appelée zone des petits angles. Malheureusement dans cette zone, le spectre théorique est déformé par des artefacts instrumentaux. L'expression utilisée dans NEWMOD (Reynolds, 1985) pour calculer l'intensité pour une incidence donnée est :

$$I = \text{Partinten} * \text{Lorentz} * \text{Lt2cor} * \text{Quantcor} * \text{Instcor} / \text{Nbar}$$

avec :

- Lt2cor : correction de longueur de l'échantillon ;
- Lorentz : facteur de polarisation de Lorentz ;
- Partinten : fonction du facteur de structure et de son expression conjuguée ;
- Nbar : nombre moyen de feuillet dans le domaine de diffraction cohérent ;
- Quantcor et Instcor : correction permettant d'obtenir un intensité absolue par rapport à une référence quartz.

Les spectres simulés grâce à NEWMOD et utilisés dans cette étude, n'intègrent pas le calcul du facteur de polarisation de Lorentz, ni la correction Lt2cor sur la longueur. De ce fait, les spectres simulés au préalable ne dépendent pas de la longueur de l'échantillon, ni de l'optique du système de diffraction des rayons X. Cela permet de transporter le modèle et son catalogue de spectres à d'autres systèmes DRX.

Le vecteur \vec{v}^i correspond en fait à l'expression :

$$\vec{v} = \text{ABS} * \text{Lorentz} * \text{Lt2cor} * (\vec{av}^a + \vec{bv}^b + \vec{cv}^c + \dots)$$

Le modèle effectue, pour chaque spectre, le calcul d'un facteur de polarisation de Lorentz spécifique en estimant le paramètre σ^* qui représente l'angle moyen de déviation des particules par rapport au plan de la lame de verre. Le facteur de correction de longueur n'est pas calculé pour chaque spectre mais l'utilisateur peut le faire varier en modifiant les paramètres instrumentaux pour l'adapter à son propre système. Enfin le paramètre ABS est également estimé par le modèle de façon à fixer l'intensité absolue par rapport au spectre expérimental. On suppose que l'ensemble des paramètres précédents sont les mêmes pour chaque phase de l'échantillon.

Le mode détermination concerne la région des petits angles. Il permet de travailler sur les pics basaux des phases argileuses qui sont le plus propre à la détermination, L'estimation de σ^* permet de tenir compte d'une forme de fond propre au spectre expérimental (et non pas éliminée brutalement). Par contre, les proportions de phases obtenues n'ont pas de valeur quantitative.

3.2.2. ARQUANT : mode quantification

Le mode quantification utilise la région dite des grands angles comprise entre 24 et 33°2 θ , D'après Reynolds (1989) et Moore et Reynolds (1989), c'est la région la moins sensible à la cristallinité et aux effets de ségrégation dans la goutte déposée sur la lame de verre. Le principe de la modélisation est le même que précédemment mais le

paramètre σ^* n'est pas estimé dans la mesure où il varie très peu dans cette région. En fait on utilise l'estimation du mode détermination, ce qui permet en plus d'alléger et d'accélérer les autres calculs.

3.3. RÉSULTATS

3.3.1. Mise au point de la méthode

Les résultats bruts sont fournis dans le tableau de l'annexe 1. Dans le présent paragraphe, les résultats ont été retraités de manière à mettre en lumière les résultats les plus significatifs. Dans le tableau 4 sont répertoriés les écarts moyens obtenus pour différentes techniques de simulation en ce qui concerne les roches de la série Re (Reynolds Cup).

	Re1				Re2				Re3				Ecart moyen (valeur absolue)
Modélisation de 17 à 33°2Thétas													
	Exp	Cas1	Cas2	Cas3	Exp	Cas1	Cas2	Cas3	Exp	Cas1	Cas2	Cas3	
Smectite	15	8	9	12	23	6	12	18	12	4	4	4	Cas1 : 6,1
Illite	54	16	17	22	35	13	19	25	65	4	5	2	Cas2 : 7,2
Kaolinite	20	1	1	1	27	3	2	4	23	1	1	2	Cas3 : 9,2
Chlorite	11	7	7	8	15	9	9	11					
Modélisation de 24 à 33°2Thétas													
	Exp	Cas1	Cas2	Cas3	Exp	Cas1	Cas2	Cas3	Exp	Cas1	Cas2	Cas3	
Smectite	15	2	0	2	23	1	2	7	12	3	3	6	Cas1 : 3,5
Illite	54	3	7	8	35	2	4	10	65	6	4	12	Cas2 : 3,6
Kaolinite	20	2	0	2	27	6	6	7	23	2	1	6	Cas3 : 6,6
Chlorite	11	7	7	8	15	9	8	11					

Exp : Composition réelle.

Cas1 : Dépôt sur lame de verre, pas de correction de la contribution de la lame de verre.

Cas2 : Dépôt sur lame de verre, correction de la contribution de la lame de verre.

Cas3 : Dépôt sur lame d'aluminium.

Tabl. 4 - Estimation ARQUANT des proportions de phases argileuses. Étude du mode de préparation DRX.

Pour les résultats reportés dans le tableau 4, deux zones d'angles ont servi à la modélisation :

- une première zone entre 24 et 33°2Théta qui utilise les pics 005 de la smectite, 003 de l'illite, 002 de la kaolinite et 004 de la chlorite. Cette zone élimine les réflexions des minéraux argileux plus sensibles à la proportion de fer ;
- une seconde zone entre 17 et 33° qui englobe, en plus des précédents, les pics 002 de l'illite, 003 de la smectite et 003 de la chlorite.

Il apparaît nettement que le fait d'étendre la zone de modélisation dégrade la qualité des estimations. Plusieurs explications peuvent être fournies pour expliquer cette dégradation. Tout d'abord, il est possible que les proportions de fer contenu dans les phases réelles soient différentes de celles des phases modélisées. Cela dit, le modèle

permettant de travailler avec trente phases simultanément limite les possibilités d'erreurs à ce niveau. Il est également possible que la structure des minéraux simulés, et notamment des smectites, ne corresponde pas à la structure des minéraux réels. En effet, la structure des minéraux simulés est basée sur une structure de mica qui peut différer notablement de celle d'une smectite (Perbost 2001, Dritz et Tchoubar 1990). Enfin, il ne faut pas écarter la possibilité d'une mauvaise orientation des minéraux au cours de la préparation. De ce point de vue, les valeurs de σ^* obtenues au cours de la phase de détermination pourraient donner des indications. Les valeurs sont les suivantes :

- 4,0° pour Re1 dans tous les cas de figure (cette valeur est la limite inférieure de l'angle, voir Moore et Reynolds, 1989) ;
- 15,4° pour Re2 sur lame d'aluminium et 14,0° sur lame de verre ;
- 4,0° pour Re3 sur lame d'aluminium et 4,16° sur lame de verre.

Les valeurs extrêmes de 4,0° montrent que l'on a plutôt affaire à des valeurs apparentes. Néanmoins, l'ordre de grandeur de ces valeurs qui sont inférieures ou proche de la valeur moyenne de 12,0° montrent que l'orientation des préparations est probablement correcte.

Il apparaît également que le fait de travailler sur lame d'aluminium est un handicap pour la précision des estimations. Ce résultat est relativement surprenant dans la mesure où il a été vu précédemment que ce type de préparation améliore significativement la définition des diffractogrammes (Blanc, 2002). La rugosité du support aurait pu être en cause. En effet, V. Pédroletti a constaté sur les lames d'aluminium un angle de contact de la suspension supérieur à l'angle de contact sur une lame de verre. Cela dit, la comparaison des valeurs de σ^* entre les deux cas de figure ne montre pas de différence significative. Enfin, le fait d'inclure dans la modélisation la contribution de la lame de verre n'améliore pas significativement les résultats.

On retiendra donc que la technique de dépôt sur lame de verre reste la plus précise, que la zone de modélisation ne doit pas être étendue au domaine de 17 à 24°2 θ en raison de multiples sources d'imprécision et que la prise en compte de la contribution de la lame de verre n'améliore pas significativement les résultats.

3.3.2. Résultats globaux et la question de la muscovite

Pour l'ensemble des roches du tableau 3 à l'exception de R3, les écarts moyens et les écarts types des estimations de proportions de minéraux argileux sont reportés sur la figure 1 pour différents cas de figure :

- global : ce terme indique que l'ensemble des résultats obtenus sur la totalité des échantillons sont pris en compte sans sélection *a priori* ;
- mica + illite : l'ensemble des échantillons est pris en compte. Par contre mica (muscovite) et illite ne sont pas différenciés ;
- sans mica I : seuls les résultats des échantillons ne contenant pas ou très peu de mica (muscovite) sont pris en compte ;

- sans mica II : dans ce groupe, la proportion de mica est éliminée par calcul. Les résultats concernant le mica ne sont donc pas pris en compte et l'ensemble. Le tableau de l'annexe 2.1 montre les changements intervenants alors au niveau des proportions réelles et des proportions estimées au moyen d'ARQUANT.

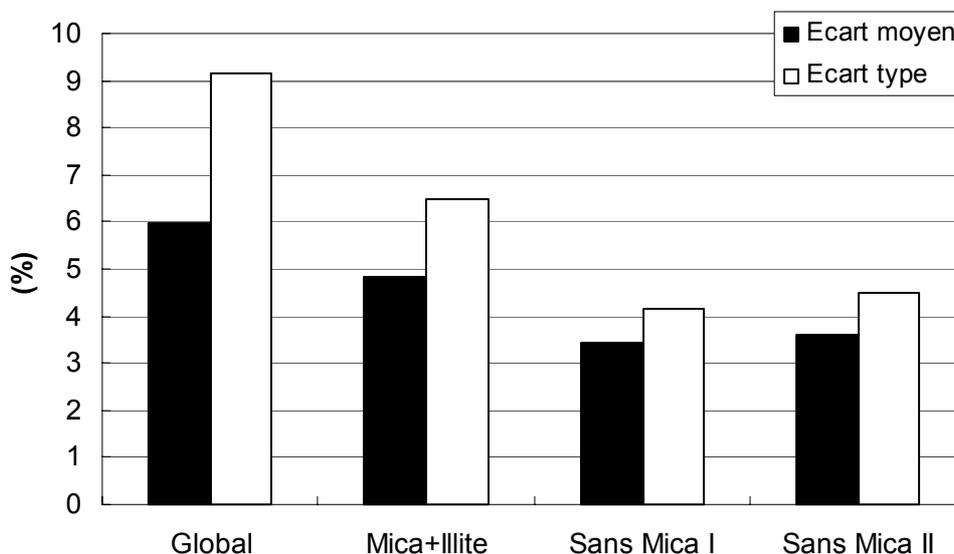


Fig. 1 - Précision des estimations de proportions de phases argileuses au moyen d'ARQUANT (échantillons R1, R2, R4, R5, R6, R8, Re1, Re2 et Re3).

Rappelons que l'écart moyen désigne la moyenne de la valeur absolue des écarts observés entre la composition expérimentale et la composition estimées. L'écart type, lui, correspond à une mesure statistique de la dispersion des valeurs par rapport aux compositions réelles.

On constate une large diminution des écarts entre les cas Global et Mica + Illite. Cela montre bien que la technique utilisée ici est incapable de différencier les deux phases puisque les proportions de la somme des deux phases sont plus proches des proportions réelles que la moyenne des proportions de chaque phase, considérée individuellement. La réduction de l'écart moyen (et de l'écart type associé) se poursuit si l'on considère seulement les roches ne contenant que pas ou peu de mica (roches R1, R2, Re1, Re2, Re3). La dégradation de la précision des résultats du fait de la présence de muscovite est confirmée par les valeurs de la catégorie suivante (sans mica II). En effet, si on élimine la contribution de la muscovite des proportions de phases dans les roches reconstituées et dans les estimations fournies par ARQUANT, on retrouve des valeurs proches de celles obtenues pour la catégorie précédente.

On considère maintenant les résultats non plus globalement mais phase par phase, en éliminant la contribution de la muscovite par calcul, comme dans le cas précédent. Les résultats sont reportés sur la figure 2. Sur cette figure, l'écart absolu résulte de la différence entre la proportion réelle et la proportion estimée. Une valeur positive correspond donc à une sous-estimation alors qu'une valeur négative correspond à une surestimation systématique.

La smectite et la kaolinite apparaissent surestimées de près de 3 %. En ce qui concerne la smectite, la faible cristallinité de cette phase peut être en cause dans la mesure où les spectres simulés ont alors une forme très étalée et peuvent inclure la contribution d'une phase amorphe ou mal cristallisée. Pour la kaolinite, la surestimation pourrait résulter d'une sous-estimation de la chlorite dont les cristallites peuvent avoir des tailles > 2 µm. Au moment du prélèvement de la fraction < 2 µm se produirait alors un fractionnement non conservatif en ce qui concerne les proportions de chlorite. Le fait que les écarts les plus importants soient observés pour l'interstratifié IS n'est pas étonnant dans la mesure où le début du pic 003/005 de cette phase se confond avec la fin du pic 005 de la smectite alors que la fin se confond avec le pic 003 de l'illite, La sous estimation de cette phase pourrait être due à une compétition à l'avantage de la smectite.

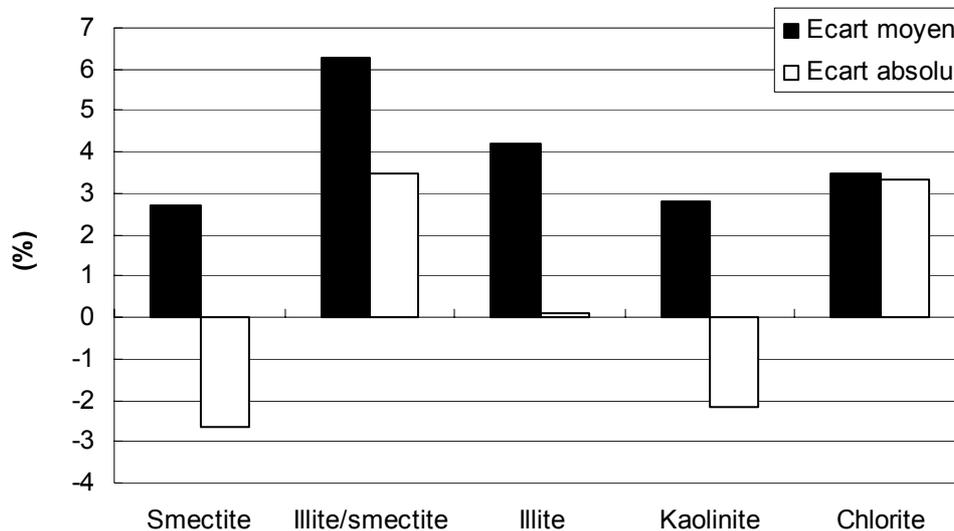


Fig. 2 - Déviations systématiques des estimations ARQUANT en fonction de la nature des phases argileuses.

Enfin, à partir de l'écart type, il est possible de calculer l'intervalle de confiance des estimations au moyen de formules statistiques classiques. Dans notre cas, cela revient à multiplier par 1,96 la valeur de l'écart type pour 95 % de confiance. L'intervalle de confiance est donc de $\pm 8\%$ à 95 % de confiance si l'échantillon ne contient pas de mica et de $\pm 9\%$ à 95 % de confiance si la contribution des micas est retranchée dans l'échantillon et dans l'estimation. Si l'on essaie d'estimer le pourcentage de mica au moyen de la somme illite + mica, l'incertitude monte à $\pm 13\%$ et à $\pm 18\%$ si l'on considère les phases mica et illite séparément. Il est donc fortement conseillé d'éliminer la contribution des phases mica.

4. Analyse quantitative de roches

Les roches argileuses ne sont bien souvent pas composées de minéraux argileux à 100 %. L'étude a été orientée de façon à répondre à cette problématique bien que cela n'ait pas été prévu au départ. Il s'en est suivi un certain nombre de dysfonctionnements (en particulier un retard dans la remise des rapports).

L'analyse quantitative repose sur le principe bien connu du calcul modal (Herrmann et Berry, 2002). À ce traitement classique, a été rajouté une prise en compte particulière des éléments volatiles et l'intégration des contraintes issues de l'analyse des diffractogrammes DRX poudre (méthode de matrix flushing et/ou de standard interne) et de DRX argile (estimations ARQUANT). L'esprit de cette méthode s'inspire de celle développée par Calvert et *al.*, (1989). La méthode de calcul ainsi perfectionnée a été testée pour sept roches reconstituées : les trois roches de la Reynolds Cup et quatre roches préparées au moyen de standards argileux dans le cadre de cette étude.

4.1. MÉTHODE DE CALCUL

En ce qui concerne la technique de calcul modal, elle repose sur l'analyse chimique globale de la roche et la détermination de la nature des phases présentes. Il s'agit de recalculer la composition globale de roche en faisant varier les proportions de chaque phase présente de façon à minimiser la somme des carrés des écarts des éléments chimiques présents dans la roche.

Pour chaque élément j de la roche et chaque phase v^i , la composition globale recalculée correspond à la combinaison linéaire des vecteurs v_j^i , dans la relation suivante :

$$\vec{R} = \sum_j (\vec{u}_j - (a \cdot \vec{v}_j^a + b \cdot \vec{v}_j^b + c \cdot \vec{v}_j^c + \dots))^2$$

le vecteur $\sum_j U_j$ correspond à la composition globale expérimentale, L'expression $\sum_j (a \cdot \vec{v}_j^a + b \cdot \vec{v}_j^b + c \cdot \vec{v}_j^c + \dots)$ correspond à la composition recalculée. Le vecteur R représente la somme des carrés des écarts entre les compositions expérimentales et recalculées, pour chaque élément. Le sous-programme Solver™ de Excel est utilisé pour minimiser la norme du vecteur R , avec comme variables les facteurs a, b, c, \dots de la relation précédente, c'est-à-dire la contribution relative de chaque minéral à la composition chimique globale.

Malheureusement dans bien des cas, ce simple calcul ne permet pas de déterminer la composition minéralogique d'une roche puisque le nombre de phases dont les proportions sont à déterminer est souvent supérieur au nombre d'éléments analysés. En d'autres termes, il y a plus d'inconnues (proportions de minéraux) que d'éléments analysés, chaque élément permettant d'écrire une équation de bilan de matière. Cet état de fait est illustré par le tableau 5. Dans ce tableau sont reportés les éléments analysés pour les différentes roches et le nombre de phases réellement présentes.

Le nombre de degrés de liberté est obtenu en retranchant le nombre de phases au nombre d'éléments. Le principe est le suivant : si un système possède 0 degré ou moins, l'ensemble des proportions minérales peuvent être déterminées (autant ou plus d'équations que de variables). Mais si le nombre de degrés de liberté est supérieur à 0, les proportions ne peuvent être déterminées et il faut fournir au système autant de contraintes que de degrés de liberté pour pouvoir estimer les proportions. Il apparaît que trois roches posent d'ores et déjà un problème de détermination. Mais pour les minéraux argileux, le problème est plus sévère puisque si de nombreux éléments sont présents, la concentration de chacun dans le minéral n'est souvent pas déterminable. Pour la smectite, par exemple, c'est le cas des alcalins, des alcalino-terreux, du magnésium et du fer. La présence de certaines phases argileuses introduit donc une indétermination supplémentaire. C'est la raison pour laquelle certains éléments figurent sur fond grisé. Si on prend en compte ces degrés de liberté supplémentaires, le nombre de contraintes à fournir au système augmente considérablement. Le modèle ARQUANT permet d'introduire de nouvelles contraintes mais dans les cas de figure choisie, cela n'est pas suffisant pour contraindre entièrement le système pour la plupart des roches (sauf pour R4),

Roches	R2	R3	R4	R6	Re1	Re2	Re3
Éléments	Al	Al	Al	Al	Al	Al	Al
	C	C	C	C	Ba	Ba	Ba
	Ca	Ca	Ca	Ca	C	C	C
	Fe	F	Fe	Fe	Ca	Ca	Ca
	Mg	Fe	K	K	Fe	Fe	Fe
	Na	Mg	Mg	Mg	K	K	K
	PF	Na	PF	Na	Mg	Mg	Mg
	S	PF	S	PF	Na	Na	Na
	Si	Si	Si	S	PF	PF	PF
				Si	S	S	S
				Si	Si	Si	
Phases présentes	8	8	8	10	12	12	11
Degrés de liberté	- 1	- 1	- 1	0	1	1	0
Degrés de liberté effectifs	3	3	1	4	5	5	4
Contraintes ARQUANT	2	0	1 (2)	(1)	3	3	2

Tabl. 5 - Bilan des degrés de liberté pour chaque roche reconstituée en vue du calcul modal.

La résolution de tels systèmes suppose donc d'introduire de nouvelles contraintes. L'analyse d'un spectre DRX poudre permet d'ajouter les contraintes résultant de la mesure de l'intensité du pic principal d'une phase. Si l'on connaît ce rapport par rapport à une phase de référence, il est ensuite possible soit de retrouver les proportions minérales en introduisant la phase de référence dans l'échantillon (méthode de flashing matrix) soit de déterminer des rapports de proportions minérales par rapport à

une phase de la roche utilisée comme référence. Dans le premier cas, le nombre de contraintes est égal au nombre de phases mesurées, dans le second cas, ce nombre de contrainte est diminué de 1 puisqu'il s'agit de proportions relatives. La première technique est employée pour les roches R2, R3, R4 et R6 et la seconde pour les roches Re1, Re2 et Re3. Il faut noter que les contraintes sont fournies en permettant au modèle de les faire varier de 50 %. Une telle imprécision est une précaution prise sur les valeurs de I/Cor qui peuvent varier assez considérablement pour la même phase suivant les auteurs (Hillier, 2002).

4.2. HYPOTHÈSES DE CALCUL

Un certain nombre de points doivent être précisés pour pouvoir interpréter les résultats obtenus :

- l'ensemble des analyses sont converties (minéraux + roches) en poids d'éléments. Cela permet d'éliminer la contribution de l'oxygène qui n'est finalement que théorique. De plus, la somme des éléments analysés n'est pas utilisée comme contrainte. Elle n'est pas forcément représentative du matériau avant analyse en raison de l'oxydation des éléments réduits au cours de la combustion préparatoire à l'analyse FX. À sa place, on considèrera que la somme des proportions de minéraux doit être de 100 % ;
- pour l'ensemble des phases cristallines (non argileuses), l'intensité relative au corindon et obtenue en DRX poudre, est utilisée comme contrainte sauf dans le cas des échantillons Reynolds Cup où on utilise l'intensité relative à celle du quartz ;
- pour les échantillons R2, R3, R4 et R6, une méthode de type « flushing matrix » est utilisée avec le corindon comme référence et avec une incertitude sur le coefficient I/Cor de ± 30 %. Pour les échantillons Re1, Re2 et Re3, la méthode est modifiée dans le sens où la phase de référence est le quartz, dont on ne connaît pas *a priori* la concentration. Les concentrations calculées sont donc relatives à la proportion de quartz ;
- les contraintes ARQUANT sont intégrées au modèle, avec une incertitude de $\pm 8,5$ % à laquelle est affectée un coefficient de sécurité de 2 ;
- lorsque les phases considérées ne possèdent pas de formules structurales définies (minéraux argileux), la formule de référence est retenue, C'est le cas de la montmorillonite, de l'illite et de la chlorite. Pour la montmorillonite, celle-ci regroupe à la fois la montmorillonite mais aussi la beidellite et la nontronite puisque c'est la nature de la smectite utilisée au cours de la Reynolds Cup. La phase illite regroupe en fait la somme illite + mica. La formule utilisée est la formule de référence de l'illite de Silver Hill.

Enfin, il est important de bien avoir à l'esprit que la matrice d'équations générée par l'analyse chimique globale, la matrice de « matrix flushing » et le système de contraintes généré par ARQUANT sont tous les trois résolus simultanément grâce à un classeur EXCEL encore en développement pour sa version « utilisable par un non spécialiste ».

4.3. RÉSULTATS

Les résultats bruts sont donnés dans l'annexe 3. Les écarts types et les intervalles de confiance recalculés sont représentés sur la figure 3. Dans cette figure, les données ont été regroupées en trois ensembles :

- lot 1 : la dénomination lot 1 désigne les échantillons R2, R3, R4 et R6 pour lesquels les contraintes ARQUANT sont faibles ou nulles (peu ou pas de minéraux argileux) et où le corindon est rajouté en standard interne ;
- lot 2 : la dénomination lot 2 désigne les échantillons Re1, Re2 et Re3 pour lesquels on n'utilise pas de standard interne et où les contraintes ARQUANT sont fortes (3 à 4 phases argileuses présentes).

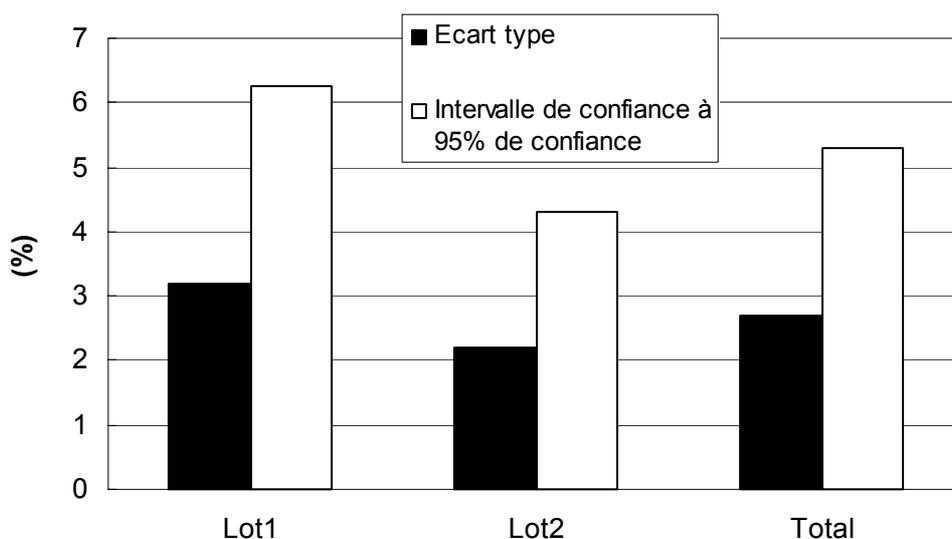


Fig. 3 - Précision des estimations de proportions minérales réalisées au moyen d'une technique de calcul modal modifiée (échantillons R2, R3, R4, R6, Re1, Re2 et Re3).

On aurait pu s'attendre à une meilleure précision sur le lot 1. En réalité c'est l'inverse qui se produit, en raison notamment de la présence de palygorskite dans l'échantillon R6. La mauvaise estimation des proportions de ce minéral est intéressante. Ce minéral n'est pas un minéral en feuillets. Bien qu'il s'agisse d'une phase argileuse, ARQUANT ne fournit pas de contrainte étant données les limitations de NEWMOD aux minéraux en feuillets. L'écart de 9 % observé (ann. 4) montre bien que la résolution du système d'équations généré grâce aux données de l'analyse chimique de la roche ne permet pas, à lui seul, d'estimer précisément les proportions de cette phase. L'élément qui permettrait de déterminer les proportions de palygorskite est le magnésium. Mais, dans l'échantillon R6, il est également présent dans la smectite et le mica, dans des proportions mal déterminées. L'analyse du magnésium n'enlève donc pas de degrés de liberté au système global, en raison de la présence de ces deux phases. L'indétermination sur les proportions de magnésium dans la smectite et la muscovite se reporte sur l'estimation des proportions de palygorskite. Pour les phases argileuses de chaque échantillon, a été calculé un écart moyen, ramené à la proportion d'argiles de l'échantillon. La valeur obtenue est de 6,9 % et de 6,3 % si l'on ne tient pas compte de la contribution de la palygorskite. Or cette dernière valeur est proche des 6 % obtenus pour les estimations ARQUANT, en tenant compte de la présence de

muscovite. Puisque l'imprécision des proportions de phases argileuses est similaire pour la roche globale ou pour les estimations réalisées sur la fraction argileuse, on en déduit que le calcul modal n'apporte pas de contraintes supplémentaires par rapport aux estimations ARQUANT. En d'autres termes, le calcul modal seul ne permet pas d'estimer correctement les proportions de phases argileuses et cela d'autant plus qu'il n'est la plupart du temps pas possible de mesurer une intensité corindon sur ces phases étant données leur manque de réflexion des rayonnements X en DRX poudre.

5. Conclusion et perspectives

Le modèle ARQUANT a montré son efficacité dans l'estimation des proportions de phases argileuses avec une précision de 8 % à 95 % de confiance. Par contre, il n'est clairement pas possible de distinguer une phase micacée d'un illite par cette technique sous peine de voir cette précision passer à 18 % à 95 % de confiance. La fraction granulométrique de la muscovite serait ici en cause.

Un autre intérêt de la démarche est qu'elle n'est pas spécifique ni au problème envisagé (détermination de proportions de phases argileuses), ni à la technique employée (DRX argile). Des versions légèrement différentes pourraient être appliquées à des spectres infra-rouge, Raman ou autres.

Les contraintes générées par ce type d'approche ont été introduites dans un modèle d'estimation des proportions de minéraux dans une roche, reposant notamment sur le calcul modal. Le test de ce second modèle montre que l'intégration des contraintes de la DRX au calcul modal permet d'atteindre une précision de 5,5 % à 95 % de confiance sur l'estimation des minéraux.

Une suite de classeurs est en cours de développement pour rendre cette technique accessible au plus grand nombre. Le projet souffre à ce niveau d'un retard mais l'application à l'analyse d'une roche comportant des phases non argileuses n'était pas prévue ni budgétée au départ.

6. Bibliographie

- Blanc P. (2002) - Analyse pondérale de roches argileuses, phase 1. BRGM/RP-51505-FR, 50 p, 4 fig., 10 tabl., 2 ann.
- Calvert C.S., Palkowsky D.A., Pevear D.R. (1989) - A combined X-ray powder diffraction and chemical method for the quantitative mineral analysis of geologic samples. In CMS Workshop Lectures, 1, *Quantitative Mineral Analysis of Clays*, Pevear D.R. & Mumpton F.A. (eds): pp. 154-166. Evergreen, Colorado.
- Dritz V.A., Tchoubar C. (1990) - X-ray diffraction by disordered lamellar structures, Theory and application to microdivided silicates and carbons. Springer-Verlag, Paris, 371 p.
- Herrmann W., Berry R.F. (2002) - MINSQ - A least squares spreadsheet method for calculating mineral proportions from whole rock major element analyses, *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 2 (4) pp. 361-368.
- Hillier S. (2002) - Accurate quantitative analysis of clay and other minerals in sandstones by XRD: comparison of a Rietveld and a reference intensity ratio method and the importance of sample preparation. *Clay Minerals* 35, 291-302.
- McCarthy K.D. (2002) - Quantitative Mineral Analysis of Clay-bearing Mixtures: The "Reynolds Cup" Contest. IUCr CPD Newsletter 27, pp. 12-15.
- Moore D.M., Reynolds R.C. (1989) - X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. Oxford University Press, New York, 332 p.
- Perbost R. (2001) - Structure et stabilité de phyllosilicates interstratifiés. Expérimentations et modélisations. Thèse CRMC², 200 p.
- Reynolds R.C. (1985) - A computer program for the calculation of one-dimensional diffraction pattern of mixed-layer clays. R.C. Reynolds, 8 Brook RD., Hanover, NH 03755, USA.
- Reynolds R.C. (1989) - Principles and techniques of quantitative mineral analysis of clay minerals by X-ray powder diffraction. In CMS Workshop Lectures, 1, *Quantitative Mineral Analysis of Clays* Pevear D.R. & Mumpton F.A. (eds): pp. 4-36. Evergreen, Colorado.

ANNEXE 1

**Résultats bruts des estimations de proportions
de minéraux argileux par ARQUANT
(échantillons Re1, Re2 et Re3)**

Analyse pondérale des roches argileuses - Phase 2

			Smectite	Illite	Kaolinite	Chlorite	SigmaS	R ²	SSR	Écart moyen
Re1	Cas1	Rng2	16,8	57,2	21,6	4,3	4	0,993	232 300	3,3
		Rng1	6,7	70,6	18,9	3,8	4	0,979	1 067 000	8,2
	Cas2	Rng2	14,9	61,2	19,2	4,2	4	0,993	252 683	3,5
		Rng1	6,4	71,1	18,7	3,8	4	0,980	1 062 563	8,4
	Cas3	Rng2	12,8	62,4	21,8	3,0	4	0,994	163 100	5,2
		Rng1	2,8	76,3	18,2	2,8	4	0,984	883 000	11,0
	Ref			15,2	54,4	19,6	10,9			
Re2	Cas1	Rng2	24,6	36,3	32,5	6,6	14	0,983	169 627	4,4
		Rng1	16,8	47,2	30,0	6,1	14	0,956	562 198	7,8
	Cas2	Rng2	21,2	38,6	33,2	7,1	14	0,986	126 029	5,1
		Rng1	10,7	53,8	29,3	6,1	14	0,978	281 257	10,8
	Cas3	Rng2	16,5	44,6	34,3	4,6	15,4	0,990	44 894	8,7
		Rng1	5,0	59,5	31,3	4,2	15,4	0,980	111 296	14,6
	Ref			23,1	34,6	26,9	15,4			
Re3	Cas1	Rng2	19,0	55,4	25,4		4,16	0,992	391 357	3,7
		Rng1	12,4	65,2	22,0		4,16	0,986	906 565	2,9
	Cas2	Rng2	18,8	56,8	24,0		4,16	0,992	372 333	2,7
		Rng1	11,7	66,0	22,0		4,16	0,986	900 610	3,4
	Cas3	Rng2	22,1	48,8	29,1		4	0,984	1 027 303	8,1
		Rng1	12,2	63,0	24,8		4	0,980	1 385 311	2,5
	Ref			16,0	61,0	23,0				

ANNEXE 2

Résultats bruts des estimations de proportions de minéraux argileux par ARQUANT (échantillons R1, R2, R4, R5, R6 et R8)

Analyse pondérale des roches argileuses - Phase 2

		Smectite	IS	Illite	Mica	Kaolinite	Chlorite	SigmaS	R ²	SSR	Écart moyen 1
R8	Rng1	14,7	33,8	44,1	1,5	3,1	1,4	5,92	0,974	149 841	9,0
	Rng2	27,0	30,3	37,8	4,6	2,8	0,3	5,92	0,975	45 674	7,6
	Ref	18,8	31,3	25,0	25,0						
R6	Rng1	75,1		16,0	2,6	4,3	2,0	24,14	0,961	183 812	12,0
	Rng2	73,4		17,6	4,0	2,9	2,1	24,14	0,980	50 464	11,5
	Ref	61,5			38,5						
R5	Rng1	38,3	37,9	23,0	1,4	1,2	0,3	13,45	0,988	177 390	6,5
	Rng2	42,0	29,4	27,2		1,0	0,3	13,45	0,993	75 252	5,2
	Ref	28,6	28,6	28,6	14,3						
R4	Rng1			11,1	5,6	51,9	31,5	7,22	0,996	519 091	7,4
	Rng2			4,0	13,9	51,0	31,5	7,22	0,996	429 711	4,7
	Ref				27,8	44,4	27,8				
R2	Rng1	83,5				16,2	0,4	16,04	0,982	87 710	1,8
	Rng2	82,1				17,1	0,8	16,04	0,986	34 829	1,8
	Ref	82,4				11,8	5,9				
R1	Rng1		62,9	35,1		1,1	0,9	4	0,977	992 717	6,2
	Rng2		50,9	47,2		1,4	0,5	4	0,988	345 369	2,3
	Ref		45,3	49,3	2,7		2,7				

Tabl. 1 - Résultats bruts.

		Smectite	IS	Illite	Kaolinite	Chlorite	Écart moyen
R8	Rng2	27,5	30,9	38,5	2,8	0,3	4,3
	Ref	25,0	41,7	33,3			
R5	Rng2	42,1	29,4	27,2	1,0	0,3	4,0
	Ref	33,3	33,3	33,3			
R4	Rng2			4,7	59,0	36,4	3,1
	Ref				61,5	38,5	
R2	Rng2	82,1			17,1	0,8	3,6
	Ref	82,4			11,8	5,9	
R1	Rng2		50,9	47,2	1,4	0,5	2,8
	Ref		46,6	50,7		2,7	
Re1	Rng2	16,8		57,2	21,6	4,3	3,3
	ref	15,2		54,3	19,6	10,9	
Re2	Rng2	24,6		36,3	31,7	7,3	4,0
	ref	23,1		34,6	26,9	15,4	
Re3	Rng2	19,0		55,4	25,4		3,7
	ref	16,0		61,0	23,0		

Tabl. 2 - Élimination de la contribution de la muscovite.

ANNEXE 3

Résultats bruts des estimations de proportions de phases minérales sur la base d'un calcul modal amélioré

Analyse pondérale des roches argileuses - Phase 2

	R2 (%)		R3 (%)		R4 (%)		R6 (%)		Re1 (%)		Re2 (%)		Re3 (%)	
	Calculé	Réel	Calculé	Réel	Calculé	Réel	Calculé	Réel	Calculé	Réel	Calculé	Réel	Calculé	Réel
Halite														
Calcite	21,8	22,6	32,7	30,1	4,8	3,8	13,6	17,2	3,3	3,0	1,1	2,0	0,6	2,0
Albite		8,6	4,8						4,5	5,0	2,0	3,0	18,5	17,0
Microcline			4,3	0,9	7,2	11,1	1,6	0,3	5,5	7,0	16,1	9,0	2,8	2,0
Quartz	18,3	18,4	28,6	27,7	7,3	3,8	18,8	15,3	17,1	20,0	36,7	40,0	11,5	15,0
Barytine	1,8	5,0					7,0	7,5	2,1	2,0	2,0	2,0	2,5	2,0
Pyrite			0,1						1,6	2,0	2,6	3,0	2,3	2,0
Corundum	4,9	4,9					9,0	9,0						
Gibbsite			4,2	4,2	10,6	10,8								
Dolomite	3,7	3,3					1,0	0,5	4,0	3,0	4,3	2,0	5,9	5,0
Sidérite									2,0	3,0	1,7	2,0	2,0	5,0
Gypse	5,5	3,3			2,0	1,2	0,6	0,3					3,3	5,0
Fluorine			2,1	2,2										
Palygorskite							2,3	11,5						
Kaolinite	10,2	5,0	36,2	30,8					10,5	9,0	4,3	7,0	12,4	10,0
Illite			13,8	19,2			16,1	14,7	30,5	25,0	10,0	9,0	29,1	28,0
Smectite	31,9	35,0	23,2	26,3			29,9	22,9	9,4	7,0	6,5	6,0	6,9	5,0
Chlorite	2,0	2,5	18,1	19,2					2,6	5,0	3,4	4,0		
SSR		52,9		43,4		89,0		161,2		61,8		81,2		41,5

ANNEXE 4

ARQUANT - Mode opératoire

Introduction

Le modèle ARQUANT a été développé dans le but d'améliorer la quantification des phases minérales dans la fraction argileuse d'une roche. Ce but a été atteint même si le modèle connaît certaines limites. Le présent document liste et explique le rôle des différents éléments constitutifs. Une section spéciale est consacrée à la mise en œuvre pratique, en mode détermination et quantification, illustrée par un exemple.

Prérequis

Le modèle nécessite en entrée au moins un spectre DRX numérisé, acquis à partir d'un dépôt orienté d'une suspension de la fraction argileuse < 2 µm. Si le spectre est acquis avec une anticathode au cobalt, de 2 à 35 degrés 2θ avec un pas de 0,02° 2θ, il peut être placé directement dans la section « spectres ». Le spectre acquis sur le dépôt orienté saturé à l'éthylène glycol est nécessaire. Le spectre du dépôt séché à l'air et/ou chauffé est parfois nécessaire et de toute façon intéressant pour la détermination. Si le spectre n'est pas acquis dans les conditions expérimentales décrites, un convertisseur permet d'adapter le modèle aux conditions de l'utilisateur (voir feuille « Calculs »).

Éléments

Le modèle comprend quatre éléments, tous sous la forme de classeurs EXCEL.

a) Catalogue

Il s'agit d'une collection de spectres calculés grâce à NEWMOD. Les spectres sont classés par grandes familles de minéraux argileux. **Les calculs sont réalisés sans le facteur de polarisation de Lorentz, pour une anticathode au cobalt.** Le catalogue comprend les familles suivantes :

- Smectites (Montmorillonite/beidellite, Nontronite, Hectorite/Saponite) ;
- Vermiculites ;
- Mica/illite (Illite, Muscovite, Glauconite, Biotite, Talc) ;
- Kaolinite (Kaolinite et Serpentine) ;
- Chlorite ;
- Illite/Smectite ;
- Chlorite/Smectite (Corrensite et chlorite/Smectite) ;
- Kaolinite/Smectite ;
- Biotite/vermiculite ;
- Argiles fibreuses (sépiolite et palygorskite, spectres d'échantillons naturels).

b) Graphiques et calculs

Sur la base du catalogue, des spectres sont représentés ensembles de façon à mettre l'accent sur certaines similitudes. De plus, des abaques ont été réalisées, permettant notamment de calculer :

- la proportion et la localisation du fer dans une chlorite ;
- le pourcentage d'illite dans un interstratifié illite/smectite ;
- le pourcentage de smectite et de vermiculite interstratifiée avec la chlorite ;
- le pourcentage de kaolinite interstratifié avec de la smectite ;
- le pourcentage de vermiculite interstratifiée avec de la biotite ;
- l'espacement basal d'une chlorite, d'une illite et d'une smectite.

Dans tous les cas, on rentre la position angulaire de la réflexion (en degrés 2θ et pour une anticathode au cobalt) dans la zone en caractères rouges et le résultat s'affiche à droite de la case.

c) Modèle

Le modèle lui-même comprend six feuilles, avec chacune une rôle bien déterminé.

Toute modélisation doit comprendre les étapes suivantes :

- chargement du ou des spectres à modéliser ;
- étalonnage du spectre ;
- détermination ;
- quantification.

c.1. Feuille spectre

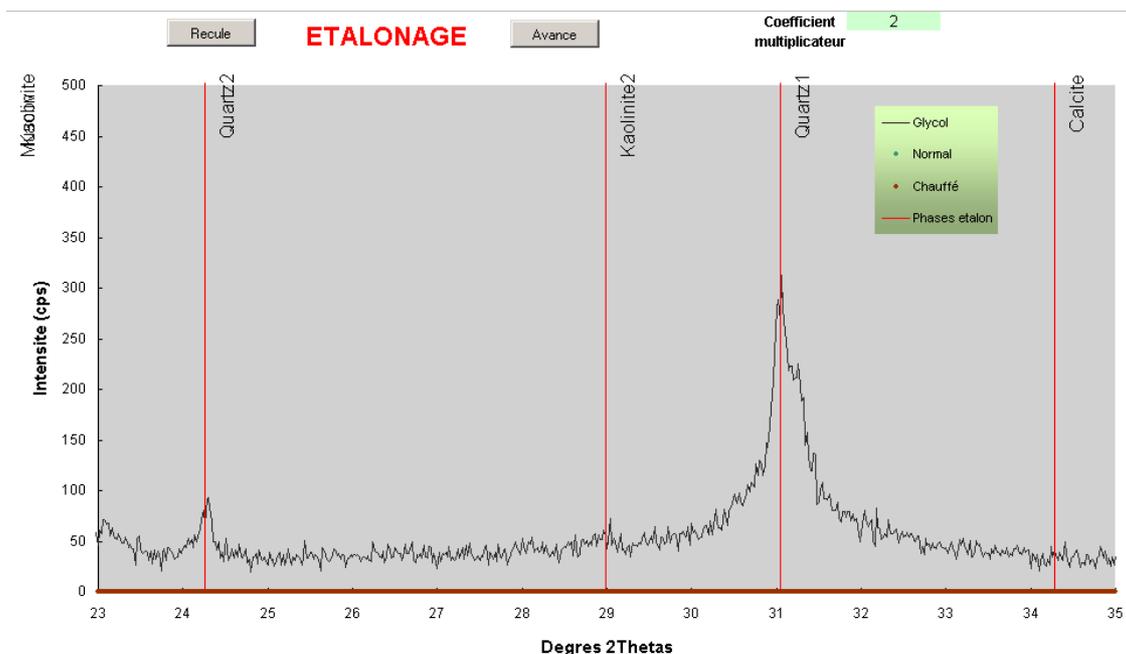
Dans cette feuille sont reportés les spectres numérisés. Le spectre doit débuter à 2° et le pas est de $0,02^\circ$. L'angle maximal conseillé est de 35° . Les spectres réalisés aux trois traitements (séchage à l'air, saturation à l'éthylène-glycol et chauffé) peuvent être reportés. Seul le spectre à saturation avec l'éthylène-glycol est obligatoire mais les deux autres traitements sont bien souvent indispensables à la détermination.

c.2. Feuilles Quant_graph et Dét_graph

Sur ces feuilles sont reportés les résultats graphiques des modélisations réalisées en mode quantification et détermination respectivement. La feuille Dét_graph possède deux boutons permettant d'ajuster la position du spectre à un étalon interne.

c.3. Feuille étalonnage

Cette feuille constitue la première étape une fois le spectre chargé. Elle permet, en jouant sur les boutons avance et recule, de régler la position du spectre expérimental par rapport à la position de phases standards. Cela réclame que l'une au moins de ces phases soit déjà présente dans l'échantillon.



c.4. Feuille détermination

La figure ci-après représente le « tableau de bord » du modèle détermination.

Cette feuille comprend cinq cadres. Les deux cadres de gauches représentent les paramètres qui seront estimés avec en noir les paramètres dont l'estimation est conditionnée au schéma de diffraction. D'une manière générale, les paramètres en vert sont modifiables par l'utilisateur.

Cadres 1 et 2 - Ils contiennent des paramètres instrumentaux (au sens large). La première colonne indique le nom du paramètre, la deuxième, sa valeur, la troisième colonne correspond à la valeur de référence qui sert de point de départ à l'ajustement et les deux suivantes correspondent aux bornes inférieures et supérieures du paramètre.

- **Fond** : valeur du fond continu ;
- **ABS** : paramètre permettant d'ajuster les spectres modélisés en valeur absolue (incluse notamment le paramètre Mustar de NEWMOD) ;
- **Sigstar** : paramètre représentant l'écart à l'idéalité du dépôt de particules argileuses ;
- **Soller1** : taille (en °) de la première fente de Soller ;
- **Soller2** : taille (en °) de la deuxième fente de Soller ;
- **Gonrad** : taille (en cm) du rayon du goniomètre ;
- **Samplen** : taille du dépôt sur la lame (en cm).

Seuls les paramètres du cadre 1) sont ajustés par le solveur. Les paramètres du cadre 2) sont fixés par l'utilisateur et ne font pas partie de l'ajustement.

DETERMINATION

1)

Parametres experimentaux 1	Ref.	Inf.	Sup.
Fond	29.15	0.00	100.00
ABS	5.27E-04	1.00E-03	0.00E+00
Sigstar	5.92	12.00	4.00
			30.00

2)

Parametres experimentaux 2			
Divslit	1.00	Soller2	2.00
Soller1	2.00	Gonrad	20.05
Samplen	2.00		

3)

Phases	Resultats	Ref.	Inf.	Sup.
Ch1o14.15(30 70)1.00.4	0.03	6.67	0.00	100.00
DiSm16.9(5 12)0	0.00	6.67	0.00	100.00
DiSm17(5 12)0	0.00	6.67	0.00	100.00
DiSm17.1(5 12)0	0.00	6.67	0.00	100.00
DiSm17.2(5 12)0	1.82	6.67	0.00	100.00
H19.97(10 35)0.2 Fe	18.04	6.67	0.00	100.00
H19.97(20 50)0.2 Fe	0.10	6.67	0.00	100.00
H19.98(10 35)0.2 Fe	6.73	6.67	0.00	100.00
JS16.9/9.98(10 35)0.2/0.2 R1 80	28.95	6.67	0.00	100.00
JS16.9/9.98(10 35)0.2/0.2 R1 70	13.27	6.67	0.00	100.00
JS16.9/9.98(10 35)0.2/0.2 R1 75	23.57	6.67	0.00	100.00
Kaol17.15(20 50)0	1.35	6.67	0.00	100.00
Nbasc9.97(20 100)0.1 Fe	0.02	6.67	0.00	100.00
Nbasc9.95(30 80)0.0 Fe	6.11	6.67	0.00	100.00
Nbasc9.99(20 100)0.1 Fe	0.00	6.67	0.00	100.00
Total argile	100.00			

Initialisation generale

4)

Bornes (°2T)	Ref.
Inferieure	5.00
Superieure	17.00

5)

Ponderation (°2T)	Ref.
Binf	12.00
Bsup	18.00
Poids	1.00

6)

Modele

Initialisation

Calcul + ABS

Calcul - ABS

Qualite du Fit	
R ²	0.97385
Q (%)	10.95
Σ (Y _{exp} -Y _i) ²	1.498E+05

Cadre 3 - Il contient les proportions de phases. La première colonne indique le nom du minéral. La deuxième colonne donne le pourcentage de phase présente dans la fraction analysée et les colonnes suivantes correspondent aux bornes inférieures et supérieures de la proportion. Les valeurs par défaut sont de 0 et 100 % mais elles peuvent être modifiées au besoin.

Cadre 4 - Dans ce cadre, l'utilisateur fixe les bornes du calcul. Les valeurs conseillées sont de 5 à 17°2Théta pour les petits angles et de 24 à 33°2théta pour les grands angles. Les valeurs sont données par pas de 0,02°Théta (la valeur 15,01 entraîne une erreur, la valeur 15,02 est correcte). Il n'est pas conseillé de trop modifier les valeurs d'origine.

Cadre 5 - Dans ce cadre est donnée la possibilité d'effectuer une pondération sur une zone particulière du spectre. Cette possibilité doit être utilisée avec beaucoup de précaution dans la mesure où le modèle a été validé sans cette option. Dans la première colonne sont indiquées les bornes inférieures et supérieures de la pondération et dans la seconde colonne, le poids, sachant que la valeur par défaut est 1.

Cadre 6 - Dans ce cadre figurent des paramètres permettant de juger la qualité du fit :

- **Résultante** : représente la moyenne des carrés des écarts entre les spectres expérimentaux et calculés

- **Q (%)** : correspond à la formule :

$$Q = \frac{\sqrt{(X_i - Y_i)^2}}{X_i} * 100$$

où X_i et Y_i représentent l'intensité respectivement du spectre expérimental et du spectre calculé au point i . Le paramètre Q représente l'écart moyen entre le spectre expérimental et le spectre calculé, ramené à une intensité moyenne, assimilable à un pourcentage moyen d'écart entre spectre expérimental et modélisé.

Au delà des six cadres, la feuille passe à une zone « spectres simulés NEWMOD » qui contient les spectres simulés au préalable et utilisés dans la modélisation. Au maximum, quinze spectres peuvent être employés simultanément. L'utilisateur doit remplir cette zone. Par contre, il n'y a pas lieu d'intervenir dans les colonnes suivantes, dans le cadre d'une utilisation courante.

La feuille comprend également trois boutons :

- bouton **Initialisation générale** : met à zéro ou remplit les cellules par les valeurs de référence ;
- bouton **Initialisation** : remplit par les valeurs de référence les cellules servant à la minimisation dans la feuille active ;
- bouton **Calcul + ABS** : lance la modélisation en tenant compte du paramètre d'intensité absolue ;
- bouton **Calcul - ABS** : lance la modélisation sans tenir compte du paramètre d'intensité absolue.

Le calcul doit débuter par au moins une phase de calcul avec ABS. Par la suite, l'utilisateur est libre d'interrompre le calcul au moyen de la touche « escap » pour effectuer un calcul sans ABS. L'alternance des deux modes de calcul accélère considérablement la convergence (question de doigté !).

c.5. Feuille quantification

La figure ci-après représente le « tableau de bord » du modèle quantification.

Cette feuille comprend cinq cadres. Les deux cadres de gauches représentent les paramètres qui seront estimés avec en noir les paramètres dont l'estimation est conditionnée au schéma de diffraction. D'une manière générale, les paramètres en rouge sont modifiables soit par ajustement, soit par l'utilisateur.

Cadre 1 - Il contient les proportions de phases. La première colonne indique le nom du minéral. La deuxième colonne donne le pourcentage de phase présente dans la fraction analysée et les colonnes suivantes correspondent aux bornes inférieures et supérieures de la proportion. Les valeurs par défaut sont de 0 et 100 % mais elles peuvent être modifiées au besoin. Le paramètre Verre renvoie à un spectre expérimental de lame de verre qui peut être utilisé pour la modélisation. Le paramètre Quartz renvoie à un spectre expérimental de quartz. **En aucun cas les pourcentages estimés n'ont de valeur quantitative.** Il s'agit de spectres permettant d'éliminer la contribution parasite d'impuretés de quartz, d'amorphes et/ou de la lame de verre.

Cadre 2 - Il contient des paramètres instrumentaux (au sens large). La première ligne indique le nom du paramètre, la deuxième, sa valeur, la troisième ligne correspond à la

valeur de référence qui sert de point de départ à l'ajustement et les deux suivantes correspondent aux bornes inférieures et supérieures du paramètre :

- **Fond** : valeur du fond continu ;
- **ABS** : paramètre permettant d'ajuster les spectres modélisés en valeur absolue (incluse notamment le paramètre Mustar de NEWMOD).

Par rapport au modèle détermination, les paramètres liés au calcul du facteur de polarisation de Lorentz ne sont pas ajustés dans la mesure où ce facteur varie très peu dans la zone angulaire utilisée pour le modèle Quantification (24,5 à 33° 2Thétas). La valeur de ce paramètre est alors celle trouvée au cours de la phase de détermination (d'où la nécessité de cette phase).

QUANTIFICATION

Phases	Resultats	Ref.	Inf.	Sup.
<i>Chlo14.15(20 50)1.5/0.5</i>	0.27	3.33	0.00	100.00
<i>Chlo14.15(30 70)1.0/0.4</i>	0.00	3.33	0.00	100.00
<i>DiSm16.9(5 15)0.0</i>	14.76	30.8079288	3.33	0.00
<i>DiSm16.9(5 12)1.7</i>	0.00	42.96299379	3.33	0.00
<i>DiSm16.95(5 15)0</i>	4.99	25.65021433	3.33	0.00
<i>DiSm16.95(5 20)0</i>	0.00	3.830181032	3.33	0.00
<i>DiSm17(5 12)1.7</i>	0.00	3.33	0.00	100.00
<i>DiSm17(5 15)0</i>	0.00	3.33	0.00	100.00
<i>DiSm17.1(5 12)1.7</i>	0.00	3.33	0.00	100.00
<i>DiSm17.1(5 15)0</i>	0.00	3.33	0.00	100.00
<i>DiSm17.2(5 15)1.7</i>	0.00	37.81	3.33	0.00
<i>DiSm17.2(5 20)0</i>	7.23	26.98	3.33	0.00
<i>Ill9.95(10 35)0.2 Fe</i>	37.81	42.42	3.33	0.00
<i>Ill9.96(10 35)0.0 Fe</i>	0.00	27.53	3.33	0.00
<i>Ill9.96(20 50) 0.2 Fe</i>	0.00	4.61	3.33	0.00
<i>Ill9.97(10 35) 0.2 Fe</i>	0.00	3.33	0.00	100.00
<i>Ill9.97(20 50) 0.2 Fe</i>	0.00	3.33	0.00	100.00
<i>Ill9.98(10 35)0.2 Fe</i>	0.00	3.33	0.00	100.00
<i>IS16.9/9.98(10 35)0.2/0.2 R1 60</i>	0.00	3.33	0.00	100.00
<i>IS16.9/9.98(10 35)0.2/0.2 R1 65</i>	0.00	3.33	0.00	100.00
<i>IS16.9/9.98(10 35)0.2/0.2 R1 70</i>	0.00	3.33	0.00	100.00
<i>IS16.9/9.98(10 35)0.2/0.2 R1 75</i>	0.00	3.33	0.00	100.00
<i>IS16.9/9.98(10 35)0.2/0.2 R1 80</i>	27.53	3.33	0.00	100.00
<i>Kao17.15(20 50)0</i>	2.79	3.33	0.00	100.00
<i>Nusc9.95(30 80)0.0 Fe</i>	0.00	3.33	0.00	100.00
<i>Nusc9.955(30 80)0.0 Fe</i>	0.00	3.33	0.00	100.00
<i>Nusc9.96(20 100)0.0 Fe</i>	0.00	3.33	0.00	100.00
<i>Nusc9.96(65 100)0.0 Fe</i>	3.40	3.33	0.00	100.00
<i>Nusc9.97(20 100)0.1 Fe</i>	0.00	3.33	0.00	100.00
<i>Nusc9.98(30 80)0.1 Fe</i>	1.20	3.33	0.00	100.00
Quartz	1.464E-02	1.000E-03	0.000E+00	2.000E+00
Verre	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00

Parametres experimentaux

Fond	ABS	
34.3	2.07E-04	
0.0	1.00E-03	Ref.
	0.00E+00	Inf.
	1.00E+00	Sup.

Bornes (°2T)

Inférieure	24.00	Ref.	24.00
Supérieure	33.00		33.00

Fond

Determination	Moyen	
Copier	Copier	
29.15	34.25	
	25.00	Inf.
	26.00	Sup.

Modele

Initialisation

Calcul + ABS

Calcul - ABS

Qualite du Fit

R²	0.97525
Q (%)	12.55
Σ (Y_{exp}-Y)²	4.567E+04

Cadre 3 - Dans ce cadre, l'utilisateur fixe les bornes du calcul. Les valeurs conseillées sont de 4 à 16°2Théta pour les petits angles (modèle Détermination) et de 24,5 à 33°2théta (Modèle Quantification) pour les grands angles. Les valeurs sont données par pas de 0,02°Théta (la valeur 15,01 entraîne une erreur, la valeur 15,02 est correcte). Il n'est pas conseillé de trop modifier ces valeurs.

Cadre 4 - Ce cadre permet fixer la valeur du fond continu. Celui-ci peut être fixé directement par l'utilisateur dans la case « Fond » du cadre 2 ou correspondre à la valeur obtenue au cours de la phase Détermination ou correspondre à une moyenne réalisée dans une zone sans pics (fixer les bornes inf. et sup.)

Cadre 5 - Dans ce cadre figurent des paramètres permettant de juger la qualité du fit, ils sont identiques au modèle Détermination.

utilisant le bouton. Puis l'utilisateur appuie sur le bouton « Copie » de façon à sélectionner la partie « utile » du spectre en ce qui concerne le modèle. Puis le spectre est à coller dans la feuille « spectres » sous l'étiquette correspondante (attention à ne pas se tromper en ce qui concerne le spectre glycolé).

Exemple

Un exemple de quantification (chargé par défaut dans le modèle), roche reconstituée R8 est développé ci-dessous.

Étape 1 - Il s'agit de charger le spectre dans la colonne correspondante de la feuille « Spectres ».

Étape 2 - Feuille « Étalonnage » La présence de quartz sert d'étalon interne et conduit à ne pas modifier la position du spectre.

Étape 3 - Feuille « Détermination ». Une première visualisation « Det_graph » montre la présence d'interstratifiés IS R1, d'une phase illite/mica et de smectite probable. Les colonnes O à AC sont alors remplies avec des phases du catalogue correspondantes à ces suppositions. Pour cela il suffit de sélectionner les colonnes voulues dans le catalogue puis les colonnes sont copiées dans la feuille Détermination à l'emplacement voulu. Le fait de cliquer sur le bouton « Initialisation » ordonne automatiquement les phases par ordre alphabétique.

Cette étape permet de donner une valeur pour le fond continu et le paramètre Sigmaster.

Pour le calcul, il est essentiel de jouer sur les deux modes de résolution afin de diminuer le temps de calcul.

Étape 4 - Feuille « Quantification ». Il faut tout d'abord remplir les colonnes Q à AT avec des représentants des phases déterminées précédemment. Les quinze phases précédentes peuvent être copiées directement.

Les résultats donnent :

- 38 % d'illite et 5 % de mica (illite de forte cristallinité) ;
- 28 % d'IS R1 ;
- 27 % de smectite ;
- 0,5 % de kaolinite.

Or cette roche reconstituée contient 25 % d'illite, 2 % de mica, 31 % d'IS R1 et 18 % de smectite. Il est clair que dans ce cas de figure, la présence de mica non seulement n'est pas estimée correctement par le modèle mais en plus, elle a pu perturber l'analyse. Il reste alors deux solutions : soit considérer la somme illite + mica, soit éliminer le mica des mélanges estimés et expérimentaux par calcul.

Centre scientifique et technique
Service environnement industriel et procédés innovants
3, avenue Claude-Guillemin
BP 6009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34