Zeitschrift: Eclogae Geologicae Helvetiae

Herausgeber: Schweizerische Geologische Gesellschaft

Band: 69 (1976)

Heft: 1

Artikel: L'analyse minéralogique quantitative des roches sédimentaires : nouvélle méthode de dosage basée sur la composition chimique des échantillons

Autor: Dauvaud, Eric

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-164500

Nutzungsbedingungen

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

Conditions d'utilisation

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

Terms of use

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

Download PDF: 16.07.2025

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

Eclogae geol. Helv.	Vol. 69/1	Pages 163-175	3 figures dans le texte et 1 tableau	Bâle, avril 1976

L'analyse minéralogique quantitative des roches sédimentaires: Nouvelle méthode de dosage basée sur la composition chimique des échantillons

Par ERIC DAVAUD[1])

RÉSUMÉ

La composition minéralogique quantitative de n'importe quel type de roche sédimentaire peut être déterminée sans ambiguïté à partir d'une analyse chimique partielle de la roche, à condition que la nature et la composition chimique des minéraux qui la constituent soient connues et que le nombre d'éléments ou d'oxydes analysés soit au moins égal au nombre de minéraux présents dans la roche. Ces conditions impliquent souvent une étude minéralogique qualitative préliminaire par diffractométrie X. La méthode de dosage proposée, qui repose sur la résolution d'un système d'équations linéaires, est rapide et générale. La principale restriction réside dans l'impossibilité de doser sélectivement des composants isochimiques. La précision des dosages minéralogiques dépend de la précision des analyses chimiques de la roche et de la précision avec laquelle la composition chimique des minéraux a été estimée.

ABSTRACT

The quantitative mineralogical composition of any type of sedimentary rock can be determined unambiguously following partial chemical analysis of the rock, provided that the type and the chemical composition of the minerals which constitute it are known and that the number of elements or oxides analysed is at least equal to the number of minerals present in the rock. These conditions often require preliminary qualitative mineralogical study by X-ray diffractometry. The method of quantitative analysis proposed is based on solving a system of linear equations. It is both rapid and general. The principal restriction lies in the impossibility of selectively analysing isochemical components. The precision of the quantitative mineralogical analyses depends on the precision of the chemical analysis of the rock and on the precision of the estimated chemical composition of the minerals.

1. Introduction

L'analyse minéralogique quantitative des roches sédimentaires a suscité de nombreux travaux depuis l'introduction et l'utilisation intensive de la diffractométrie X. Les méthodes de dosages utilisés se basent sur le fait que, dans une poudre polyminérale, l'intensité des raies de diffraction d'un minéral donné dépend de son abondance

[1]) Université de Genève, 13, rue des Maraichers, 1211 Genève 4.

relative. Malheureusement l'intensité est fortement influencée par d'autres facteurs qu'il est difficile d'estimer ou de contrôler, tels le coefficient d'absorption massique de la matrice, la granulométrie des poudres analysées, le degré de désorientation des cristallites, l'importance des interférences entre les raies des différents minéraux et le degré de cristallinité du matériel analysé. L'effort constant d'amélioration qui se manifeste dans la littérature a surtout porté sur les moyens d'éliminer ou d'évaluer ces causes d'erreur.

La méthode proposée ici constitue une toute autre approche du problème puisqu'elle repose sur l'analyse chimique des éléments majeurs constitutifs et ne fait appel à la diffractométrie X que pour la détermination des minéraux présents dans les roches analysées. Le principal avantage de cette méthode réside dans le fait que les analyses chimiques, par spectrométrie de fluorencence X ou absorption atomique, sont généralement très fiables et rapides.

Une approche analogue du problème est connue depuis longtemps (Cross et al. 1902) pour les roches ignées, où le passage de l'analyse chimique à l'analyse minéralogique est facilité par l'existence de lois thermodynamiques bien précises qui déterminent l'ordre de formation des différents minéraux en système fermé. Plus récemment, Perry (1967) a démontré que le calcul normatif pouvait être réalisé de manière purement mathématique sans faire intervenir l'ordre de cristallisation des minéraux. L'extension des méthodes traditionnelles de calcul normatif aux roches sédimentaires est évidemment inconcevable puisque le milieu de formation constitue un système ouvert. Par contre la méthode de calcul proposée par Perry (1967) pour les roches ignées peut être généralisée et appliquée aux roches sédimentaires.

Avant d'entreprendre cette démonstration et de l'illustrer par quelques exemples, il convient de passer rapidement en revue les principales difficultés méthodologiques inhérentes à l'analyse quantitative par diffractométrie X:

1. L'intensité des raies de diffraction varie avec la granulométrie et le degré de désorientation des poudres (Brindley 1945). Or, il est pratiquement impossible de maintenir ces deux paramètres constants d'un échantillon à l'autre, quelles que soient les précautions prises (broyage isogranulométrique par exemple) lors des préparations. Le meilleur moyen d'éliminer l'effet pertubateur dû à l'hétérogénéité granulométrique et aux orientations préférentielles des poudres consisterait à répéter plusieurs fois les mesures sur le même échantillon à partir de préparations différentes (Raish 1964). Malheureusement le gain de précision s'accompagne d'une perte de temps considérable.

2. L'estimation du coefficient d'absorption massique de la matrice, qui intervient dans les formules mettant en relation l'intensité des raies et la concentration des différents minéraux, est délicate puisqu'elle suppose une connaissance à priori de la composition minéralogique et chimique de la poudre. L'élimination de ce paramètre par l'introduction d'un étalon interne (Alexander & Klug 1948) entraine des manipulations supplémentaires et se heurte au problème de l'homogénéisation granulométrique et minéralogique des mélanges. Leroux et al. (1953) proposent de substituer, dans les équations d'Alexander & Klug (1948), le coefficient d'absorption massique de l'échantillon au coefficient d'absorption massique de la matrice et d'estimer ce nouveau paramètre par une mesure directe à

l'aide d'une source monochromatique. Cette méthode supprime les inconvénients inhérents à l'introduction d'un étalon interne mais nécessite un dispositif de mesure particulier et des manipulations délicates. Une autre possibilité, utilisée couramment pour les roches sédimentaires, consiste à estimer le coefficient d'absorption massique de l'échantillon à partir de l'intensité des pics de diffraction et des coefficients d'absorption des différents minéraux (FERRERO 1966; PERSOZ 1969). L'application de cette méthode suppose l'établissement préalable d'abaques de conversion à partir de mélanges artificiels de composition minéralogique connue.

3. Les minéraux argileux ne peuvent pas aisément être dosés sur diagrammes de poudres et doivent faire l'objet de préparations spéciales, orientées, dont la qualité influe sur les intensités mesurées (STOKKE & CARSON 1973). Les différentes méthodes de calcul des pourcentages des minéraux argileux fournissent des résultats contradictoires (PIERCE & SIEGEL 1969). Par ailleurs, l'estimation du pourcentage total des minéraux argileux ne peut être obtenu qu'en soustrayant de 100% la somme des minéraux dosés sur les diagrammes de poudres (DIEBOLD et al. 1963).

Ces principaux obstacles rendent les dosages par diffractométrie X délicats et souvent imprécis. La meilleure manière d'améliorer la précision consiste à répéter plusieurs fois toutes les opérations pour chaque échantillon et à établir les moyennes des dosages obtenus. La lenteur de ce procédé rend son emploi impossible pour des études de routine.

2. Dosages minéralogiques basés sur l'analyse chimique

La méthode que nous proposons repose sur un raisonnement simple et permet de passer très rapidement de l'analyse chimique de n'importe quel type de roche sédimentaire à sa composition minéralogique quantitative. Elle est analogue à celle employée par PERRY (1967) pour les roches ignées.

Pour plus de clarté, nous envisagerons tout d'abord le problème inverse qui consiste à déterminer la composition chimique globale d'une roche à partir de sa composition minéralogique supposée connue. Nous montrerons ensuite que le cheminement contraire (chimie → minéralogie) est possible sous certaines conditions.

Imaginons une roche formée de n minéraux[2]) dont les fréquences relatives (x_i), exprimées en pourcent, sont connues. Si la composition chimique de chaque minéral est déterminée, il est évidemment possible de calculer la composition chimique globale de la roche. La teneur en un élément chimique ou en un oxyde donné (a_i) est fonction de son abondance pondérale dans les minéraux (c_{ij}) et de la fréquence relative (x_i) de ces minéraux dans la roche. Mathématiquement le pourcentage du $i^{\text{ème}}$ élément ou oxyde est exprimé par la somme suivante:

$$a_i = c_{i1}x_1 + c_{i2}x_2 + \cdots + c_{ij}x_j + \cdots + c_{in}x_n \tag{1}$$

où c_{ij} représente la fréquence pondérale du $i^{\text{ème}}$ élément ou oxyde dans le $j^{\text{ème}}$ minéral. Dans cette expression la seule inconnue est le terme a_i qui correspond au

[2]) Le terme «minéral» est désormais pris dans son acception la plus large et englobe les composants amorphes.

pourcentage du $i^{\text{ème}}$ élément. Il est donc aisé de calculer le pourcentage pondéral de chaque élément connaissant la composition minéralogique de la roche et la composition chimique des minéraux en présence.

Il nous faut démontrer maintenant que la composition minéralogique quantitative d'une roche peut être déterminée de façon univoque si le nombre d'éléments ou d'oxydes analysés est égal ou supérieur au nombre de minéraux susceptibles d'être présents dans la roche et si la composition chimique pondérale de chacun d'entre eux est connue. En développant l'équation (1) pour m éléments ($m \geqslant n$) nous obtenons le système linéaire suivant:

$$\begin{array}{l} a_1 = c_{11}x_1 + c_{12}x_2 + \cdots + c_{1j}x_j + \cdots + c_{1n}x_n \\ a_2 = c_{21}x_1 + c_{22}x_2 + \cdots + c_{2j}x_j + \cdots + c_{2n}x_n \\ \cdots \quad \cdots + \cdots + \cdots + \cdots + \cdots + \cdots \\ a_i = c_{i1}x_1 + c_{i2}x_2 + \cdots + c_{ij}x_j + \cdots + c_{in}x_n \\ \cdots \quad \cdots + \cdots + \cdots + \cdots + \cdots + \cdots \\ a_m = c_{m1}x_1 + c_{m2}x_2 + \cdots + c_{mj}x_j + \cdots + c_{mn}x_n \end{array} \tag{2}$$

où a_i représente le pourcentage du $i^{\text{ème}}$ élément dans la roche, x_j, le pourcentage du $j^{\text{ème}}$ minéral dans la roche et c_{ij}, la fréquence pondérale du $i^{\text{ème}}$ élément dans le $j^{\text{ème}}$ minéral. Dans ce système les termes connus sont les a_i qui correspondent aux données de l'analyse chimique de la roche et les c_{ij} qui peuvent être déterminés à partir de la formule chimique des minéraux (si celle-ci est bien établie), à partir des dosages fournis dans la littérature (Deer et al. 1962, Hintze 1971, Weaver & Pollard 1973), ou encore à partir d'une analyse chimique directe après séparation des différentes espèces minérales.

La résolution de ce système d'équations linéaires s'opère par le calcul matriciel. Si a représente le vecteur des analyses chimiques, C la matrice des fréquences pondérales c_{ij} et x le vecteur des inconnues le système peut être ramené à l'expression suivante:

$$a = C \cdot x \tag{3}$$

$$C = \begin{bmatrix} c_{11}\, c_{12} \cdots\cdots c_{1j} \cdots c_{1n} \\ c_{12}\, c_{22} \cdots\cdots c_{2j} \cdots c_{2n} \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ c_{i1}\, c_{i2} \cdots\cdots c_{ij} \cdots c_{in} \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ c_{m1}\, c_{m2} \cdots\cdots c_{mj} \cdots c_{mn} \end{bmatrix} \qquad a = \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \cdots \\ a_i \\ \cdots \\ a_m \end{bmatrix} \qquad x = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \cdots \\ x_j \\ \cdots \\ x_n \end{bmatrix}$$

La résolution du système s'obtient par multiplication après inversion de la matrice C:

$$x = a \cdot C^{-1} \quad \text{où} \quad C^{-1} \text{ est l'inverse de } C \tag{4}$$

Malheureusement, dans la plupart des cas réels, les différentes équations ne sont pas linéairement indépendantes du fait que la somme des fréquences des différents éléments pour un minéral donné (c_{ij}) et la somme des éléments analysés tendent souvent vers une constante.

$$\sum_{j=1}^{m} c_{ij} = 1 \quad \text{et} \quad \sum_{i=1}^{n} a_i = 100\% \tag{5}$$

Le système d'équations est donc fermé, la matrice C est singulière et n'a pas d'inverse simple. Le système peut néanmoins être résolu si l'on remplace dans l'équation (4) l'inverse C^{-1} par l'inverse généralisé[3]) de la matrice C, noté C^{-}.

Considérons à nouveau le système d'équations linéaires initial (2). Il est aisé d'admettre que la meilleure solution du système est représentée par un ensemble de valeurs $(x_1, x_2, \ldots x_n)$ qui satisfait les différentes égalités ou, à défaut, minimise la somme des écarts entre les deux termes des équations. Cette dernière condition se formule de la manière suivante:

$$F(x_1 \ldots x_n) = \sum_{i=1}^{m}(a_i - \sum_{j=1}^{n} c_{ij} x_j)^2 \rightarrow \text{minimum} \tag{6}$$

Elle implique que les dérivées partielles en x s'annulent:

$$\frac{\delta F(\cdots)}{\delta x_1} = \frac{\delta F(\cdots)}{\delta x_2} = \cdots = \frac{\delta F(\cdots)}{\delta x_n} = 0 \tag{7}$$

Il est possible de démontrer que l'utilisation de l'inverse généralisé dans l'équation (4) fournit une solution univoque qui minimise l'expression (6) [GRAYBILL 1969]. Le système initial devient donc:

$$x = a \cdot C^{-} \tag{8}$$

La solution est unique et elle représente la meilleure solution possible.

Le calcul de l'inverse généralisé est fastidieux et nécessite l'emploi d'un ordinateur lorsque les dimensions de la matrice sont élevées. Mais il est possible d'établir une fois pour toutes les inverses correspondant aux différents assemblages minéralogiques rencontrés dans les roches sédimentaires (voir exemple). Le calcul des fréquences des différents minéraux se résume alors à une simple multiplication d'un vecteur (analyses chimiques) par une matrice. Cette opération peut s'effectuer à la main.

Le passage de l'analyse chimique à l'analyse minéralogique peut également s'effectuer à l'aide d'un algorithme de programmation linéaire, connu sous le nom de simplex, développé par DANTZIG (1963). Cette méthode permet de trouver un ensemble de valeurs $(x_1, x_2, \ldots x_n)$ positives, qui minimisent une fonction linéaire et respectent certaines contraintes. Dans le cas que nous nous proposons de résoudre, la fonction à minimiser est égale à la somme des fréquences des minéraux et les contraintes correspondent aux équations formulées sous le chiffre (2).

$$F = \sum_{i=1}^{n} x_i \rightarrow \text{minimum} \tag{9}$$

---

[3]) PERRY (1967) n'envisage pas l'emploi de l'inverse généralisé; les conditions de résolution du système d'équations sont donc beaucoup plus restrictives:
- lorsque $m = n$, il n'existe de solution que si la matrice C n'est pas singulière;
- lorsque $m \neq n$, il n'existe de solution que si et seulement si le rang de la matrice C, $r(c_{ij})$, est égal au rang de la matrice augmentée, $r(c_{ij}, a_i)$.

avec les contraintes:

$$a_1 = \sum_{j=1}^{n} c_{1j} x_j$$
$$\cdots\cdots$$
$$a_i = \sum_{j=1}^{n} c_{ij} x_j$$
$$\cdots\cdots$$
$$a_m = \sum_{j=1}^{n} c_{mj} x_j \quad \text{et} \quad x_i \geqslant 0 \quad \text{quel que soit } i$$

La solution fournie par cette méthode est identique à celle obtenue si l'on utilise l'inverse généralisé.

La précision des dosages dépend de la précision des analyses chimiques de la roche et d'une bonne estimation de la composition chimique des minéraux. Comme nous le montrerons plus loin, il n'est pas nécessaire d'avoir une connaissance préalable des minéraux présents dans la roche, à condition que figurent dans la matrice C ou dans les contraintes (9) tous les minéraux susceptibles d'y être observés.

3. Exemples et précision de la méthode

Pour tester l'efficacité de cette méthode de dosage, nous avons simulé une centaine de roches sédimentaires composées de sept minéraux en tirant au hasard les fréquences relatives de ces derniers. A l'aide des tables établies par DEER et al. (1962) et de l'équation (1), nous avons ensuite calculé les teneurs en SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 + FeO, CaO, MgO, K_2O, Na_2O et avons cherché à retrouver la composition minéralogique de chaque roche à partir de ces données chimiques. Les pourcentages minéralogiques obtenus correspondent exactement aux valeurs simulées initialement.

Pour illustrer cette démarche, imaginons une roche polyminérale ayant la composition minéralogique suivante: quartz 12,5%, illite 8%, montmorillonite 2%, kaolinite 3,5%, chlorite (chamosite) 7%, calcite 62%, albite 5%. Connaissant la composition chimique de chacun de ces minéraux (matrice C), nous pouvons calculer la composition chimique globale de la roche. Nous obtenons 23,91% de SiO_2, 6,63% de Al_2O_3, 2,43% de Fe_2O_3 + FeO, 34,89% de CaO, 0,942% de MgO, 0,964% de K_2O, et 0,675% de Na_2O. En utilisant la formule (8), il est aisé de vérifier que le produit du vecteur des analyses chimiques de la roche par l'inverse généralisé de la matrice C permet de retrouver la composition minéralogique initiale.

Les pourcentages des différents minéraux seront donnés par les sommes de produits suivantes:

$$\begin{aligned}\%\ \text{quartz} = 1 \cdot 23{,}91 &- 1{,}1107 \cdot 6{,}63 + 3{,}4761 \cdot 2{,}43 + 0 \cdot 34{,}89 - 9{,}8893 \cdot 0{,}942 \\ &- 1{,}5898 \cdot 0{,}964 - 2{,}4345 \cdot 0{,}675 = 12{,}5\%\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\%\ \text{illite} = 0 \cdot 23{,}91 &- 0{,}1334 \cdot 6{,}63 - 0{,}4940 \cdot 2{,}43 + 0 \cdot 34{,}8 + 1{,}484 \cdot 0{,}942 \\ &+ 21{,}0065 \cdot 0{,}964 - 17{,}131 \cdot 0{,}675 = 8\%\end{aligned}$$

etc.

Ces opérations sont également réalisables lorsque la roche analysée contient moins de minéraux que la matrice C n'en comporte. Pour s'en convaincre, il suffit d'imaginer une roche formée, par exemple, de 81,2% de calcite, de 14,3% de quartz et de 4,5%

d'albite. La composition chimique de cette roche sera: 17,19% de SiO_2, 0,91% d'Al_2O_3, 0,02% de Fe_2O_3 + FeO, 45,49% de CaO, 0,43% de K_2O et 0,52% de Na_2O.

Il est aisé de vérifier que la composition minéralogique initiale peut être retrouvée à partir de cette analyse chimique, en utilisant la même matrice C^- que dans l'exemple précédent. En effet:

$$\% \text{ quartz} = 1 \cdot 17{,}19 - 1{,}1107 \cdot 0{,}91 + 3{,}4761 \cdot 0{,}02 + 0 \cdot 45{,}49 - 9{,}8893 \cdot 0 - 1{,}5898 \cdot 0{,}43 - 2{,}4345 \cdot 0{,}52 = 14{,}2\%$$

$$\% \text{ illite} = 0 \cdot 17{,}19 - 0{,}1334 \cdot 0{,}91 - 0{,}494 \cdot 0{,}02 + 0 \cdot 45{,}49 + 1{,}484 \cdot 0 + 21{,}0065 \cdot 0{,}43 - 17{,}1312 \cdot 0{,}52 = 0\%$$

etc.

La précision des résultats obtenus n'est pas surprenante et découle de la précision des données chimiques (a_i et c_{ij}) utilisées dans les exemples précédents. Dans la pratique, les analyses chimiques - quelle que soit la méthode analytique employée - n'atteignent jamais cette précision et sont toujours entachées d'erreurs aléatoires dont l'amplitude est généralement connue. Il nous faut donc introduire dans les équations (8) et (9) les erreurs de mesure qui interviennent au niveau de l'analyse chimique de la

$$\begin{array}{r} \\ SiO_2 \\ Al_2O_3 \\ FeO+Fe_2O_3 \\ CaO \\ MgO \\ K_2O \\ Na_2O \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{ccccccc} \text{Quartz} & \text{Illite} & \text{Montmorillonite} & \text{Kaolinite} & \text{Chlorite (Chamosite)} & \text{Calcite} & \text{Albite} \end{array} \\ \begin{bmatrix} 1.000 & 0.467 & 0.511 & 0.455 & 0.264 & 0.000 & 0.642 \\ 0.000 & 0.324 & 0.198 & 0.388 & 0.182 & 0.000 & 0.202 \\ 0.000 & 0.030 & 0.008 & 0.002 & 0.306 & 0.000 & 0.005 \\ 0.000 & 0.010 & 0.016 & 0.002 & 0.004 & 0.560 & 0.004 \\ 0.000 & 0.010 & 0.032 & 0.002 & 0.113 & 0.000 & 0.000 \\ 0.000 & 0.057 & 0.000 & 0.004 & 0.002 & 0.000 & 0.096 \\ 0.000 & 0.009 & 0.001 & 0.002 & 0.002 & 0.000 & 0.116 \end{bmatrix} \end{array} = C$$

(d'après DEER et al. 1962)

$$\underset{C^-}{\begin{bmatrix} 1.0000 & -1.1107 & 3.4761 & 0.0000 & -9.8893 & -1.5898 & -2.4345 \\ 0.0000 & -0.1334 & -0.4940 & 0.0000 & 1.4840 & 21.0065 & -17.1312 \\ 0.0000 & -0.1277 & -12.9640 & 0.0000 & 35.2935 & 1.4193 & -0.3934 \\ 0.0000 & 2.7733 & 5.3321 & 0.0000 & -18.7655 & -16.6558 & 8.7249 \\ 0.0000 & -0.0011 & 3.6206 & 0.0000 & -0.9442 & -1.9661 & 1.4730 \\ 0.0000 & -0.0036 & 0.3343 & 1.7857 & -0.9606 & -0.3327 & 0.2056 \\ 0.0000 & -0.0363 & -0.0043 & 0.0000 & -0.0796 & -1.3210 & 9.7774 \end{bmatrix}} \times \underset{a}{\begin{bmatrix} 23.91 \\ 6.63 \\ 2.43 \\ 34.89 \\ 0.942 \\ 0.964 \\ 0.675 \end{bmatrix}} = \underset{x}{\begin{bmatrix} \% \text{ quartz} \\ \% \text{ illite} \\ \% \text{ montmorillonite} \\ \% \text{ kaolinite} \\ \% \text{ chlorite} \\ \% \text{ calcite} \\ \% \text{ albite} \end{bmatrix}}$$

roche (a_i) et au niveau de la composition chimique des minéraux (c_{ij}) et voir de quelle manière elles se répercutent sur les pourcentages minéralogiques calculés.

Par souci de simplification nous admettrons que l'erreur analytique est identique pour tous les éléments analysés. L'erreur introduite représentera donc l'erreur analytique maximale.

Si d_a représente l'erreur relative maximale faite sur les analyses chimiques de la roche et d_c l'erreur relative maximale sur la composition chimique des minéraux, les éléments du vecteur a et de la matrice C deviennent:

$$\hat{a}_i = a_i \pm d_a a_i \quad \text{et} \quad \hat{c}_{ij} = c_{ij} \pm d_c c_{ij} \tag{10}$$

Pour estimer l'effet pertubateur de ces erreurs sur les dosages minéralogiques, procédons par simulation, comme nous l'avons fait précédemment.

Fixons arbitrairement la composition minéralogique de n échantillons et déterminons la composition chimique exacte de chacun d'entre eux. Pour simuler les erreurs analytiques ajoutons aux pourcentages des différents éléments chimiques des échantillons (a_i) et des minéraux (c_{ij}) un bruit aléatoire d'amplitude relative fixée (d_a et d_c). Les pourcentages minéralogiques calculés à partir de ces valeurs inexactes vont différer sensiblement de la composition minéralogique initiale. Si nous faisons varier l'amplitude des erreurs analytiques relatives et reportons à chaque fois, pour tous les échantillons, les pourcentages minéralogiques réels (x_i) en regard des pourcentages minéralogiques calculés ($\hat{x}_i$), nous constatons évidemment que la corrélation linéaire se détériore au fur et à mesure que d_a et d_c augmentent (fig. 1).

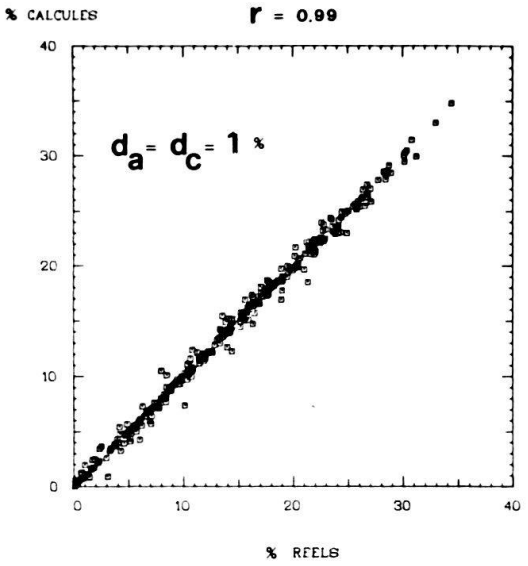
La figure 2 montre, pour les mêmes échantillons, les histogrammes des différences entre pourcentages minéralogiques réels et calculés.

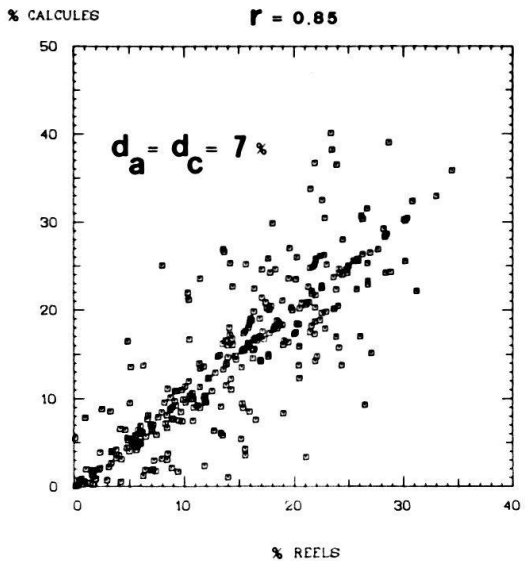
Ces quantités suivent approximativement une distribution normale centrée sur zéro dont la variance croit en fonction de l'amplitude des erreurs analytiques relatives faites sur la composition chimique des échantillons et des minéraux. L'écart type de ces distributions constitue une mesure adéquate de la précision des dosages minéralogiques puisqu'il permet de déterminer, pour un seuil de probabilité donné, l'amplitude maximale de l'erreur absolue. Si l'on veut exprimer mathématiquement la relation qui existe entre ce paramètre et les erreurs analytiques relatives, d_a et d_c, il suffit de répéter les simulations pour différentes valeurs de d_a et d_c, de calculer à chaque fois l'écart type de la distribution des erreurs faites sur les dosages minéralogiques et d'ajuster à ces valeurs un polynome par la méthode des moindres carrés. La figure 3 représente la projection d'une surface du deuxième degré qui s'ajuste parfaitement aux valeurs de l'écart type déterminées expérimentalement. Cette fonction met en relation l'écart type de la distribution des erreurs faites sur les dosages minéralogiques et les erreurs relatives maximales faites sur les analyses chimiques.

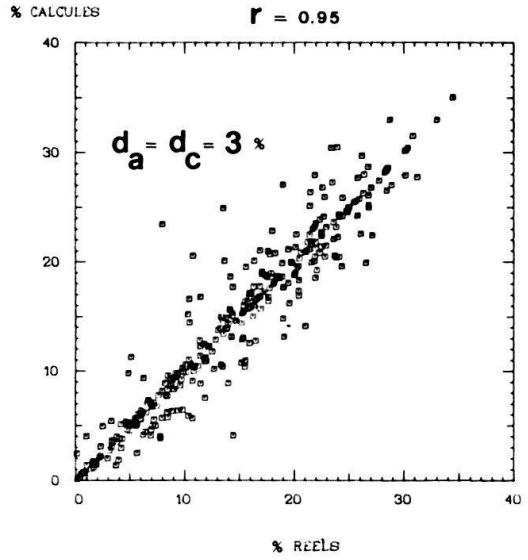
Son expression mathématique est la suivante:

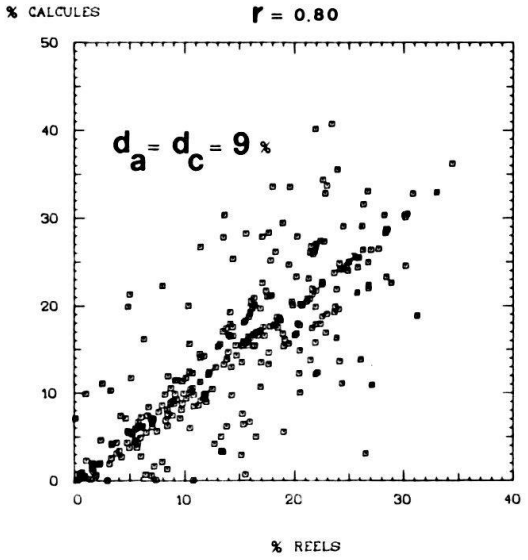
$$\sigma = 0{,}18 + 0{,}45 \cdot d_a + 0{,}5 \cdot d_c + 0{,}0053 \cdot d_a^2 + 0{,}042 \cdot d_c^2 - 0{,}037 \cdot d_a \cdot d_c \tag{11}$$

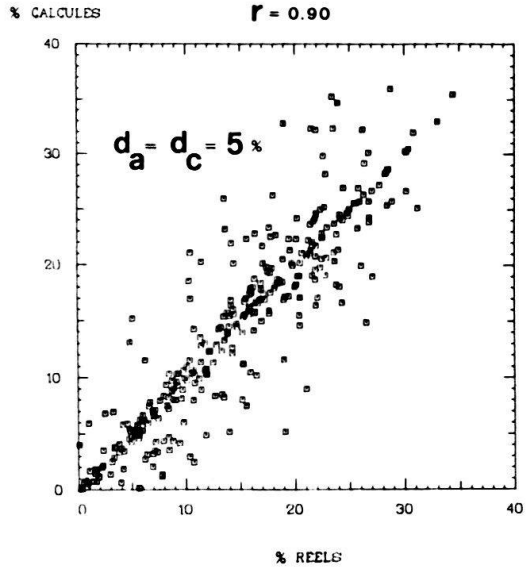
Fig. 1. Evolution de la corrélation entre pourcentages minéralogiques réels (simulés) et calculés (par la méthode simplex) au fur et à mesure que les erreurs analytiques, d_a et d_c, augmentent. Ces diagrammes ont été obtenus à partir d'une population de 50 échantillons formé de 8 minéraux chacun. La valeur du coefficient de corrélation est indiquée en haut de chaque diagramme.

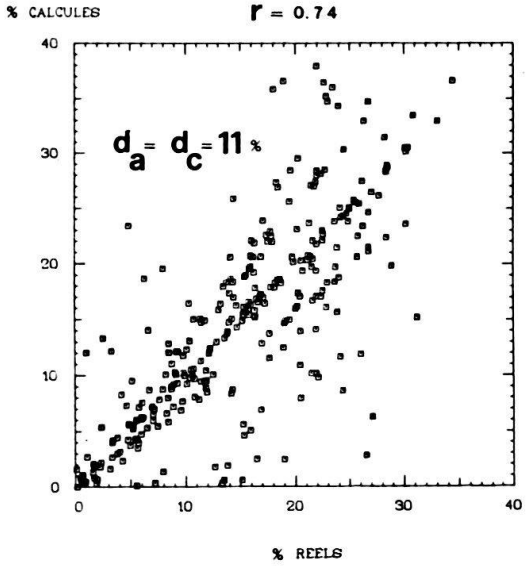

% CALCULES
r = 0.99
$d_a = d_c = 1$ %
% REELS


% CALCULES
r = 0.85
$d_a = d_c = 7$ %
% REELS


% CALCULES
r = 0.95
$d_a = d_c = 3$ %
% REELS


% CALCULES
r = 0.80
$d_a = d_c = 9$ %
% REELS


% CALCULES
r = 0.90
$d_a = d_c = 5$ %
% REELS


% CALCULES
r = 0.74
$d_a = d_c = 11$ %
% REELS

et permet d'estimer l'erreur probable faite sur les dosages minéralogiques obtenus à partir d'analyses chimiques dont on connaît la précision.

Pour fixer les idées, imaginons que l'erreur relative maximale, dont sont entachées les analyses chimiques d'un échantillon, soit de 2% et que celle introduite lors de l'estimation de la composition chimique des minéraux constitutifs soit de l'ordre de 5%. L'écart type correspondant à ces erreurs analytiques vaudra approximativement 3,3%. Si $\hat{x}_i$ représente le pourcentage obtenu pour un minéral donné, nous pouvons affirmer - en vertu des propriétés de la distribution normale - que le pourcentage réel x_i a 66 chances sur cent de se trouver dans l'intervalle $[\hat{x}_i - 3{,}3;\ \hat{x}_i + 3{,}3]$ et 96 chances sur cent d'appartenir à l'intervalle $[\hat{x}_i - 2 \cdot 3{,}3;\ \hat{x}_i + 2 \cdot 3{,}3]$.

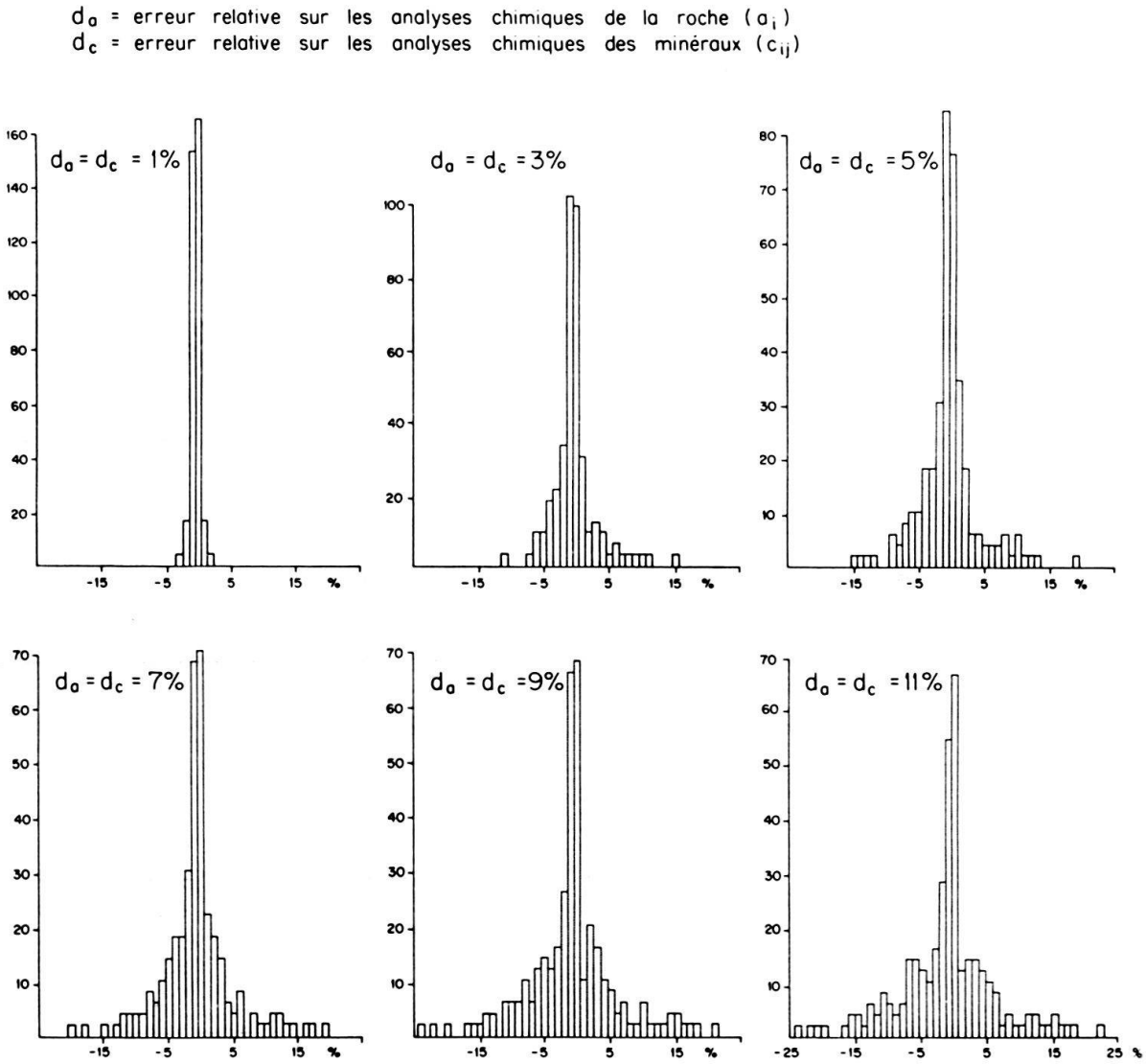


Fig. 2. Histogrammes des écarts entre pourcentages minéralogiques réels (simulés) et pourcentages calculés par la méthode simplex, pour différentes erreurs analytiques, d_a et d_c. Chaque histogramme a été établi sur 350 dosages correspondant aux valeurs reportées sur les diagrammes de la figure 1, et suggère une distribution normale, centrée sur zéro. L'écart type varie en fonction des erreurs analytiques d_a et d_c et peut être utilisé comme une estimation de la précision des dosages minéralogiques.

En résumé, nous retiendrons que la qualité des dosages minéralogiques dépend de la précision des analyses chimiques de la roche et d'une bonne estimation de la composition chimique des minéraux qui la constituent. La propagation des erreurs analytiques au cours des opérations qui permettent de résoudre les équations (8) ou (9) est suffisamment faible pour que la précision des dosages minéralogiques reste supérieure à celle des analyses quantitatives faites par diffractométrie X.

Les deux méthodes de résolution proposées fournissent des résultats identiques dans la plupart des cas. Néanmoins, lorsque les erreurs analytiques (d_a et d_c) sont élevées ou lorsqu'un ou plusieurs minéraux, présents dans la roche, ne figurent pas dans la matrice C, la résolution du système d'équations par la méthode de l'inverse généralisé aboutit souvent à des solutions négatives qui ne correspondent pas à celles obtenues par l'algorithme simplex, lesquelles sont toujours positives. Dans ces cas-là, la somme des fréquences des minéraux diffère considérablement de 100%. Le contrôle systématique de ce paramètre permet donc de détecter les dosages aberrants.

Les principaux inconvénients de cette méthode de dosage résident dans le fait qu'elle ne permet pas de doser sélectivement des composants isochimiques (calcite-aragonite, quartz-calcédoine, etc.) et qu'elle suppose une connaissance précise de la composition chimique des minéraux constitutifs des roches analysées. Cette condition n'est pas toujours satisfaite, surtout lorsque les échantillons étudiés contiennent des minéraux où les remplacements isomorphiques sont fréquents. Si l'analyse chimique de ces minéraux ne peut être effectuée en raison de l'impossibilité de les isoler de la matrice et si la diffractométrie X ne permet pas d'en préciser la composition chimique, il est toujours possible de procéder par tâtonnements, en modifiant les coefficients c_{ij} douteux, jusqu'à ce que la résolution du système d'équations par la méthode de l'inverse généralisé fournisse des solutions satisfaisantes ($x_i \geqslant 0$ et $\Sigma x_i \rightarrow 100\%$).

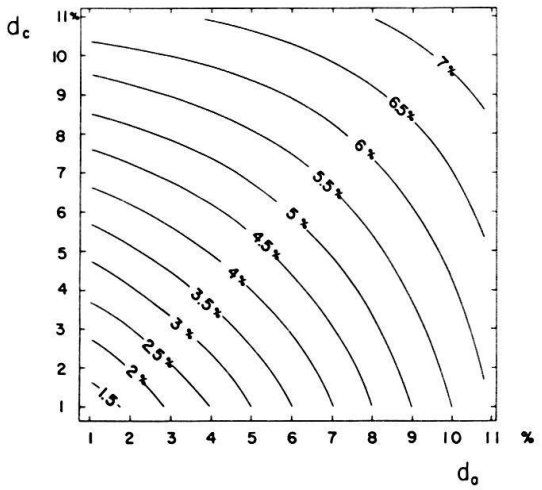


Fig. 3. Projection d'un polynome du deuxième degré permettant d'estimer la précision des dosages minéralogiques en fonction de la précision des analyses chimiques. Ce polynome correspond à l'équation (11). Les valeurs reportées sur les courbes représentent l'écart type de la distribution des différences (fig. 2) entre pourcentages minéralogiques réels et pourcentages calculés. L'erreur absolue sur les dosages minéralogiques a 66 chances sur cent d'être inférieure à ce paramètre. La précision des analyses chimiques, indiquée en ordonnée et en abcisse, est caractérisée par l'erreur relative faite sur la composition chimique de la roche (d_a) et sur la composition chimique des minéraux (d_c).

4. Conclusions

La composition minéralogique quantitative de n'importe que type de roche sédimentaire peut être déterminée à partir d'une analyse chimique partielle de la roche, à condition que la composition chimique des minéraux qui la constituent soit établie et que le nombre d'éléments ou d'oxydes analysés soit supérieur ou égal au nombre de minéraux présents dans la roche. La méthode de dosage est basée sur la résolution d'un système d'équations linéaires dans lequel interviennent uniquement la composition chimique des minéraux et la composition chimique de la roche. L'établissement de ce système d'équations requiert donc une connaissance préalable des minéraux susceptibles d'être présents dans les échantillons analysés. Il n'est cependant pas nécessaire de déterminer la composition minéralogique qualitative de chaque échantillon pour autant que les minéraux qui le constituent aient été prévus dans le système d'équations.

La principale difficulté se situe au niveau de l'estimation de la composition chimique des minéraux, notamment lorsque ceux-ci sont caractérisés par une stoechiométrie variable. Dans certains cas, il est donc nécessaire d'entreprendre préalablement l'étude de la composition chimique des minéraux constitutifs des roches analysées. Lorsque cette étude n'est pas réalisable, il reste la possibilité de modifier sensiblement la composition chimique moyenne des minéraux à stoechiométrie variable (c_{ij}) jusqu'à ce que la résolution du système d'équations par la méthode de l'inverse généralisé fournisse des solutions satisfaisantes ($x_i \geqslant 0$ et Σx_i tend vers 100%), pour tous les échantillons présentant le même assemblage minéralogique. On notera, par ailleurs, qu'il n'est pas possible de doser sélectivement des minéraux isochimiques.

Ces restrictions n'invalident cependant pas la méthode proposée. Elle présente l'avantage d'être simple, générale et de fournir des résultats dont la précision ne dépend que de la qualité des analyses chimiques.

Remerciements

L'auteur tient à remercier le professeur M. Vuagnat, le professeur F. Persoz et le Dr. J.P. Vernet qui ont bien voulu relire le manuscrit et le critiquer. Sa reconnaissance va également au Dr. P. Vuagnat, statisticien, qui a supervisé la partie mathématique de ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

ALEXANDER, L., & KLUG, H.P. (1948): *Quantitative analysis with the X-ray spectrograph.* - Analyt. Chem. *20,* 886–889.

BRINDLEY, C.W. (1945): *The effect of grain or particle size on X-ray reflections from mixed powders and clays considered in relation to the quantitative determinations of cristalline substances by X-ray methods.* - Phil. Mag. (7), *36,* 347–369.

CROSS, W., IDDINGS, J.P., PIRSSON, L.V., & WASHINGTON, H.S. (1902): *A quantitative chemico-mineralogical classification and nomenclature of igneous rocks.* - J. Geol. *10.*

DANTZIG, G.B. (1963): *Linear programming and extensions.* - Princeton Univ. Press.

DEER, W.A., HOWIE, R.A., & ZUSSMAN, J. (1962): *Rock-forming minerals* (Vol. 1–4). - Longmans, Green and Co, London.

DIEBOLD, F.E., LEMISH, J., & HILTROP, C.L. (1963): *Determination of calcite, dolomite, quartz and clay content of carbonate rocks.* - J. sediment. Petrol. *33*/1, 124–139.

FERRERO, J. (1966): *Nouvelle méthode empirique pour le dosage des minéraux par diffraction R.X.* - Rapp. C.F.P. (inédit).

GRAYBILL, F.A. (1969): *Introduction to matrices with applications in statistics.* - Wadsworth Publ. Co. Inc.

HINTZE, C. (1971): *Handbuch der Mineralogie, Gesamtregister.* - Walter de Gruyter, Berlin.

LEROUX, J., LENNOX, D.H., & KAY, K. (1953): *Direct quantitative X-ray analysis by diffraction-absorption technique.* - Analyt. Chem. *25*, 740-743.

PERRY, K. (1967): *Methods of petrologic calculation and the relationship between mineral and bulk chemical composition.* - Contr. Geol. Univ. Wyoming *6*/1.

PERSOZ, F. (1969): *Fidélité de l'analyse quantitative des poudres de roches par diffraction X.* - Bull. Cent. Rech. Pau - SNPA *3*/2, 329-355.

PIERCE, J.W., & SIEGEL, F.R. (1969): *Quantification in clay mineral studies of sediments and sedimentary rocks.* - J. sediment. Petrol. *39*/1, 187-193.

RAISH, H.D. (1964): *Quantitative mineralogical analysis of carbonate rocks.* - Texas J. Sci. *16*, 172-180.

STOKKE, P.R., & CARSON, B. (1973): *Variation in clay mineral X-ray diffraction results with the quantity of sample mounted.* - J. sediment. Petrol. *43*/4, 957-964.

WEAVER, C.E., & POLLARD, L.D. (1973): *The chemistry of clay minerals.* - Dev. Sedimentol. (Elsevier, Amsterdam).