

Méthode rapide de caractérisation des dolomies et calcaires magnésiens : la gaz-volumétrie

par N. MICHEL-DEWEZ (1) et C. EK (2)

Remerciements. — Qu'il nous soit permis de remercier le Département de Géographie de l'Université de Montréal pour l'accueil qu'il a donné à cette recherche : c'est dans le laboratoire de géomorphologie du Département que les essais ont été menés, sur des instruments du Département. Nous remercions également la Société Pétrofina qui nous a autorisés à profiter de l'expérience acquise dans ses laboratoires en ce qui concerne les conditions de validité de la calcimétrie volumétrique. C'est à M. Pierre Overlau que nous devons l'idée du travail et le schéma de montage de l'appareil ; nous l'en remercions vivement. Notre gratitude va aussi à M. André Michel qui a fait les analyses par spectrophotométrie d'absorption atomique, et à M. Francis Vallette qui a redessiné nos figures.

Résumé. — *Le calcimètre Bernard modifié suivant un schéma inédit permet en une seule opération, outre le dosage du carbonate de calcium, une estimation de la proportion de dolomite dans les sédiments. Cette méthode est rapide, facile et peu coûteuse.*

Abstract. — *A modified Bernard calcimeter can give accurate values of the calcium carbonate content of a sediment, but also and at the same time, a fair approximation of its dolomite content. This method is easy, fast and cheap.*

On sait l'intérêt, et aussi la difficulté, de la distinction rapide, sur le terrain, des calcaires magnésiens des dolomies. Nous présentons ici une méthode rapide et approximative n'exigeant qu'un matériel facile à emporter en campagne.

Nous avons modifié le calcimètre Bernard traditionnel et mis au point une méthode très simple de détermination des teneurs relatives en ions calcium et magnésium dans des dolomies et des calcaires magnésiens, à l'état de roches cohérentes ou dans des roches meubles. La méthode gaz-volumétrique de Bernard est d'une grande simplicité d'emploi et n'exige qu'un matériel peu coûteux et portatif (A. Vatan [3], p. 165 ; [4], p. 383 ; voir aussi A. Cailleux et J. Tricart [1]) (3).

(1) Facultés Universitaires N.D. de la Paix, Namur.

(2) Laboratoire de Géomorphologie et de Géologie du Quaternaire, Université de Liège, place du Vingt-Août 7, B-4000 Liège.

(3) Les chiffres entre crochets renvoient à la bibliographie *in fine*.

Le calcimètre Bernard, représenté à la figure 1, mesure le volume de CO_2 dégagé dans un tube manométrique par l'attaque du sédiment par HCl .

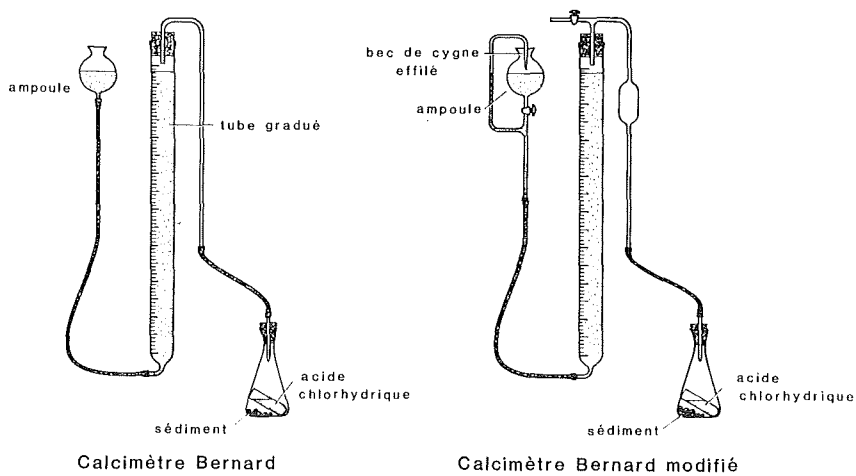


FIG. 1. — Calcimètre Bernard et calcimètre Bernard modifié.

La modification du calcimètre est fondée sur la constatation expérimentale que le carbonate de calcium pur provoque un dégagement gazeux violent quand il réagit avec un acide fort, tandis que le carbonate mixte de calcium et magnésium réagit beaucoup plus lentement.

Nous avons recherché le rapport entre la cinétique du dégagement du CO_2 et la teneur relative en calcium et en magnésium des échantillons étudiés. Notre travail a été largement basé sur une idée et un schéma de montage proposés par P. Overlau dans le cadre de ses recherches pour la Société Pétrofina (communication personnelle). Le contrôle des tests a été effectué par spectroscopie d'absorption atomique.

I. — MÉTHODE ET TECHNIQUES

A. — MODIFICATION DU CALCIMÈTRE BERNARD ET PRINCIPE DE L'ANALYSE

La modification a été effectuée sur un calcimètre Bernard de marque Prolabo (fig. 1). A l'ampoule servant de réservoir d'expansion a été ajoutée une dérivation se terminant par un bec de cygne effilé (diamètre de l'orifice : 1 mm). Quand le robinet de l'ampoule est ouvert, l'appareil est

utilisé de manière normale. Quand il est fermé, le dégagement gazeux refoule le liquide manométrique dans le bec de cygne. Si ce dégagement est très rapide, l'écoulement est continu, tandis qu'un écoulement discontinu correspond à un dégagement plus lent.

Grâce à cet appareil, nous avons déterminé les volumes dégagés en fonction du temps et les volumes gazeux pendant le dégagement desquels le jet était continu. La rapidité de l'attaque du CaCO_3 par HCl , même à froid, provoque en effet un dégagement si rapide de CO_2 que le bec de cygne débite le liquide manométrique à jet continu. Une fois que cette première réaction est pratiquement terminée et que le carbonate mixte réagit à son tour, le dégagement de gaz carbonique est beaucoup plus lent et le débit du bec de cygne devient discontinu. La limite entre ces deux phases de réaction s'est avérée très nette au cours de tous les tests que nous avons effectués.

B. — DESCRIPTION DES ÉCHANTILLONS

Quatorze échantillons ont été traités ; ils ont subi chacun trois essais au calcimètre modifié. Tous les échantillons analysés ont été amenés (par tamisage pour les sables calcaires et par broyage et tamisage pour les roches cohérentes) à une granulométrie de 300 à 1 000 μm . Une série d'essais a porté sur divers échantillons de roches, tous prélevés au Québec (échantillons 1 à 8). Trois de ces roches étaient des calcaires paléozoïques de la plate-forme du St-Laurent (éch. 1, 2 et 6) ; un autre était un calcaire silurien de la grotte dite « Spéos de la Fée », à la Rédemption, en Gaspésie (éch. 3) ; trois échantillons étaient des sables calcaires déposés par des eaux courantes dans le « Spéos de la Fée » (éch. 4, 5 et 7) ; le dernier échantillon était une dolomie de la Formation Cloridorme (Ordovicien), à Gros-Morne, en Gaspésie (éch. 8).

Dans une autre série d'essais, nous avons employé des carbonates chimiquement purs de calcium et de magnésium (éch. 9 à 14).

C. — DOSAGES CHIMIQUES DE CONTRÔLE

Les dosages des quatorze échantillons testés décrits ci-dessus ont été effectués par spectrophotométrie d'absorption atomique à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer n° 403. La source était une lampe combinée pour Ca/Mg . Une flamme air-acétylène réductrice a été utilisée pour le calcium et une flamme oxydante pour le magnésium. Les solutions standards ont été préparées à partir de carbonates purs avec un minimum d'acide chlorhydrique et les dilutions successives ont été effec-

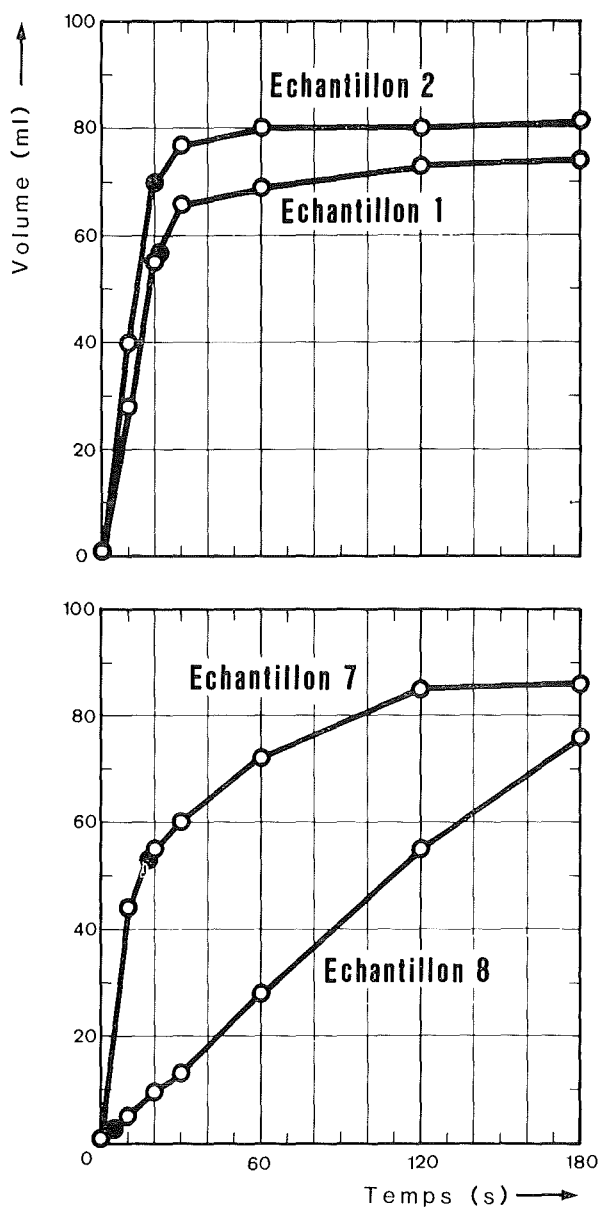


FIG. 2. — Courbes du dégagement gazeux des échantillons 1, 2, 7 et 8.
Le point noir représente le volume de CO₂ dégagé à jet continu.

tuées avec de l'eau déionisée afin de travailler dans une zone linéaire à des concentrations de 2 à 7 µg/l pour Ca et 0,2 à 0,5 µg/l pour Mg. Des solutions mixtes Ca/Mg nous ont également permis de vérifier qu'il n'y avait pas d'interférence entre les dosages des ions Ca et Mg. Le Ca a été dosé à la longueur d'onde de 422,7 nm et le Mg à 285,2 nm.

TABLEAU I. — Analyses des échantillons 1 à 8 et rapport entre V_{JC} (volume de CO_2 dégagé à jet continu) et V_{180} (volume de CO_2 dégagé en 180 secondes).

Ech. n°	Poids gr	CaCO ₃ %	MgCO ₃ %	V _{JC} ml	V ₁₈₀ ml	V _{JC} /V ₁₈₀
1	0,35	95	0,5	59	72	0,82
2	0,35	92	1	70	82	0,85
3	0,35	85	1	75	94	0,79
4	1	31	3	70	90	0,78
5	1	40	5	69	86	0,80
6	0,35	43	3	44	62	0,71
7	1	52	11	55	86	0,64
8	0,35	63	34	1	70	0,015

II. — RÉSULTATS

A. — ESSAIS SUR LES ÉCHANTILLONS DE ROCHES

Les échantillons 1 à 8 décrits plus haut ont été soumis chacun à trois tests de calcimétrie en utilisant le calcimètre Bernard modifié. La figure 2 représente les courbes de dégagement gazeux pour les échantillons les plus typiques. Tous les essais ont toujours donné des courbes très proches les unes des autres et, pour rendre les figures plus claires, nous avons représenté la moyenne des valeurs des 3 essais pour chaque échantillon. On voit combien les échantillons 1 et 2 (calcaires purs, c'est-à-dire comportant plus de 90 % de CaCO₃) s'opposent à l'échantillon 7 (calcaire très impur), d'une part, et d'autre part à l'échantillon 8, dolomitique. Les courbes de dégagement gazeux des échantillons 1 et 2 présentent une cassure très nette au moment de l'interruption du jet continu. La cassure est beaucoup moins nette pour le calcaire impur et, dans le cas de la dolomie, la courbe est très tendue et ne présente pas de rupture.

B. — ESSAIS SUR DES MÉLANGES DE CARBONATES PRÉPARÉS CHIMIQUEMENT

Des essais ont été faits sur des poudres préparées à partir de carbonate de calcium et de carbonate de magnésium, mélangés en proportions

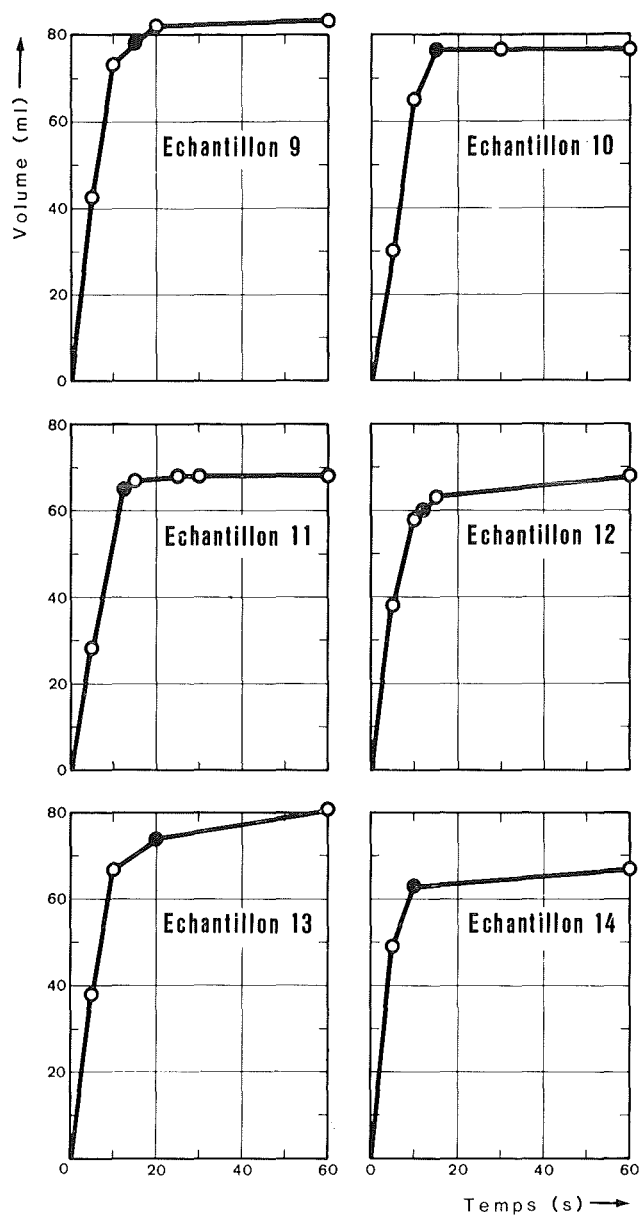


FIG. 3. — Courbes du dégagement gazeux des échantillons 9 à 14. Le point noir représente le volume de CO₂ dégagé à jet continu.

déterminées (fig. 3). Comme on pouvait s'y attendre (C. Ek [2]), la méthode ne peut s'appliquer dans ce cas vu que les deux carbonates ne sont pas engagés dans un même réseau et ne constituent donc pas de la dolomite. Ceci confirme indirectement que la méthode est bien limitée à la distinction calcite-calcite magnésienne-dolomite. Le carbonate de magnésium donne en effet lieu à une réaction rapide, tout comme le carbonate de calcium.

III. — DISCUSSION

Les distinctions calcaire pur-calcaire impur d'une part, et calcite-calcite magnésienne-dolomite d'autre part, sont assez aléatoires lorsqu'on s'aide uniquement de l'observation de la réaction d'un échantillon à une goutte d'acide chlorhydrique. Ces distinctions sont beaucoup plus nettes et deviennent semi-quantitatives dès qu'on procède à un essai avec le calcimètre Bernard modifié suivant le schéma proposé. La modification est aisée et très peu coûteuse.

Dans tous les cas observés, la cassure de la courbe de dégagement du dioxyde de carbone (cassure qui est très nette dans le cas des calcaires purs) correspond très bien avec le moment de l'interruption du jeu continu.

Une analyse prend en tout nettement moins d'un quart d'heure en routine, généralement quelques minutes, et peut se faire n'importe où en campagne, mais de préférence à l'intérieur (pour le contrôle de la température : voir la méthode générale d'emploi du calcimètre Bernard).

Afin d'éviter le tracé des courbes de dégagement, nous proposons d'utiliser le rapport V_{JC}/V_{180} entre le volume de CO_2 dégagé à jet continu et le volume dégagé en 180 secondes. Ce rapport caractérise en effet le dégagement gazeux et donne une idée du caractère plus ou moins dolomitique de la roche. Il sera intéressant de placer les seuils caractéristiques des valeurs V_{JC}/V_{180} pour les différents types de dolomies et de calcaires dolomitiques.

Nous projetons de dresser les courbes-types de différentes roches carbonatées, et l'on peut espérer ainsi différencier aisément et rapidement ces roches de façon semi-quantitative.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] CAILLEUX A. et TRICART J. — *L'étude des sables et des galets*. C.D.U., Paris, 1959, 765 p.
- [2] EK C. — *La dissolution du carbonate de calcium. Essai de mise au point*, dans *Bull. Soc. géogr. Liège*, n° 9, 9e année, 1973, pp. 55-87.
- [3] VATAN A. — *Travaux pratiques de pétrographie sédimentaire*. Institut français du Pétrole, 1942, 240 p.
- [4] VATAN A. — *Manuel de sédimentologie*. Technip, Paris, 1967, 397 p.
-