

ANNALES DES MINES DE BELGIQUE

ORGANE OFFICIEL

de l'Institut National des Industries Extractives et de l'Administration des Mines

Editeur : EDITIONS TECHNIQUES ET SCIENTIFIQUES
rue Borrens 35-43 - 1050 Bruxelles - Tél. (02) 640 10 40

NOTICE

Les « Annales des Mines de Belgique » paraissent mensuellement. En 1975, 1204 pages de texte, ainsi que de nombreuses planches hors texte, ont été publiées.

L'Institut National des Industries Extractives assume la direction et la rédaction de la revue Celle-ci constitue un véritable instrument de travail pour une partie importante de l'industrie nationale en diffusant et en rendant assimilable une abondante documentation :

- 1) Des statistiques très récentes, relatives à la Belgique et aux pays voisins.
- 2) Des mémoires originaux consacrés à tous les problèmes des industries extractives, charbonnières, métallurgiques, chimiques et autres, dans leurs multiples aspects techniques, économiques, sociaux, statistiques, financiers.
- 3) Des rapports réguliers, et en principe annuels, établis par des personnalités compétentes, et relatifs à certaines grandes questions telle que la technique minière en général, la sécurité minière, l'hygiène des mines, l'évolution de la législation sociale, la statistique des mines, des carrières, de la métallurgie, des cokeries, des fabriques d'agglomérés pour la Belgique et les pays voisins, la situation de l'industrie minière dans le monde, etc...
- 4) Des traductions, résumés ou analyses d'articles tirés de revues étrangères.
- 5) Un index bibliographique résultant du dépouillement par INIEX de toutes les publications paraissant dans le monde et relatives à l'objet des Annales des Mines.

Chaque article est accompagné d'un bref résumé en français, néerlandais, allemand et anglais

...

N.B. — Pour s'abonner, il suffit de virer la somme de 1.733 F (TVA incluse) (1.860 FB pour l'étranger) au compte de chèques postaux n° 000-0104829-69 des Editions Techniques et Scientifiques, rue Borrens 35-43 - 1050 Bruxelles.

Tous les abonnements partent du 1^{er} janvier.

Tarifs de publicité et numéro spécimen gratuit sur demande.

ANNALEN DER MIJNEN VAN BELGIE

OFFICIEEL ORGAAN

van het Nationaal Instituut voor de Extractiebedrijven en van de Administratie der Mijnen

Uitgever : EDITIONS TECHNIQUES ET SCIENTIFIQUES
Borrensstraat, 35-43 - 1050 Brussel - Tel. (02) 640 10 40

B E R I C H T

De Annalen der Mijnen van België verschijnen maandelijks. In 1975 werden 1204 bladzijden tekst alsmede talrijke tabellen buiten tekst gepubliceerd.

Het Nationaal Instituut voor de Extractiebedrijven neemt de taak van het bestuur en de redactie van het tijdschrift op zich. Dit laatste vormt een wezenlijk arbeidsinstrument voor een groot aantal nationale bedrijven dank zij het verspreiden en het algemeen bruikbaar maken van een zeer rijke documentatie :

- 1) Zeer recente statistieken betreffende België en de aangrenzende landen.
- 2) Originele memories, gewijd aan al de problemen van de extractieve nijverheden, de kolen- en de ijzer- en staalnijverheid, de chemische nijverheid en andere, onder haar veelvoudige technische, economische, sociale, statistische en financiële aspecten.
- 3) Regelmatige verslagen — principieel jaarlijkse — opgesteld door bevoegde personaliteiten, betreffende bepaalde grote problemen zoals de mijntechniek in 't algemeen, de veiligheid in de mijnen, de mijnhygiëne, de evolutie van de sociale wetgeving, de statistiek van de mijnen, van de groeven, van de ijzer- en staalnijverheid, van de agglomeratenfabrieken voor België en aangrenzende landen, de toestand van de steenkolenijverheid over de gehele wereld enz.
- 4) Vertalingen, samenvattingen of ontledingen van aan buitenlandse tijdschriften ontleende artikelen.
- 5) Een bibliografische inhoudsopgave, opgesteld na grondig onderzoek van alle publicaties ter wereld die betrekking hebben op de door de Annalen der Mijnen behandelde onderwerpen.

Elk artikel wordt voorafgegaan van een beknopte samenvatting in 't Frans, in 't Nederlands, in 't Duits en in 't Engels.

...

N.B. — Men abonneert zich door de som van 1.733 F (BTW inbegrepen) (1.860 BF voor het buitenland) over te schrijven op de postrekening n° 000-0104829-69 van « Editions Techniques et Scientifiques », Borrensstraat 35-43 te 1050 Brussel.

Alle abonnementen nemen aanvang van 1 januari af.

Men bekomt, kosteloos en op aanvraag, de publiciteitstarieven alsmede een proefaflevering.

Annales des Mines

DE BELGIQUE



Annalen der Mijnen

VAN BELGIE

Direction - Rédaction :

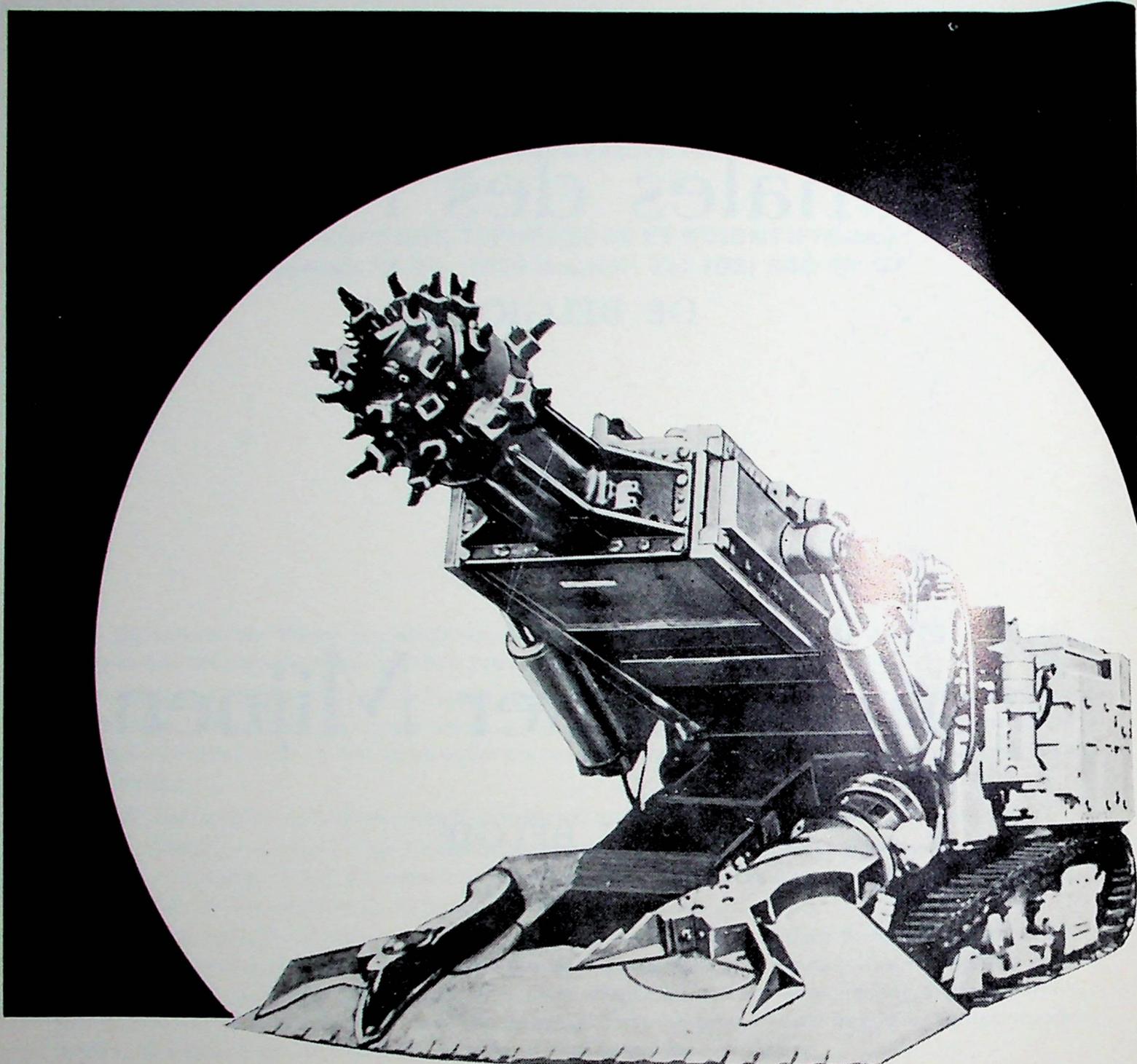
INSTITUT NATIONAL DES
INDUSTRIES EXTRACTIVES

Directie - Redactie :

NATIONAAL INSTITUUT VOOR
DE EXTRACTIEBEDRIJVEN

4000 LIEGE, 200 rue du Chéra — Tél. (041) 52 71 50

M. NEURAY, W. DE CRAECKER en J. STEVENS : Bemonstering, recuperatie en analyse van organische pollutanten in de lucht. — Deuxièmes Journées de l'Industrie Minérale, Bruxelles 1976 : A.J. BERNARD et C. MARIGNAC : Métallogénie et tectonique des plaques. - H. PELISSONNIER : Les ambiguïtés de la typologie classique des gisements de cuivre. - P. BARTHOLOME et F. DIMANCHE : L'altération de l'ilménite dans les sédiments. - L. DOYEN : Carte hydrogéologique des gravières de base des alluvions de la Senne. — INIEX : Revue de la littérature technique.



COMBINE POUR CREUSEMENT DU TYPE PK-9r

- destiné à tracer les galeries de 8 à 16 m² de section dans du charbon et des roches stériles d'une dureté pouvant atteindre 400 kgf/cm²;
- peut creuser les galeries à pendage jusqu'à 15° dans des couches à toit faible;
 - permet d'extraire séparément le charbon et le stérile;
- fonctionne en association avec un transbordeur et un convoyeur tracté qui rendent possible le chargement de la masse abattue dans des wagonnets ou sur une sauterelle;
 - le front de chargement varie entre 1800 et 4600 mm;
 - doté de systèmes de dépoussiérage efficaces;
- possède l'équipement électrique en version antidéflagrante.

MACHINOEXPORT
 ☎ 14715-42 ☎ SSSR MOSKVA 117330 ☎ MOSKVA V-330 MACHINOEXPORT ☎ 7207

Agent: S.A. «ANDRE DELIGNE» - RUE DE CARTIER, 48-52 - 6030 MARCHIENNE-AU-PONT
 Tél. 071/51.75.95 - Telex 51.364

ANNALES DES MINES

DE BELGIQUE

n° 9 — septembre 1976

ANNALEN DER MIJNEN

VAN BELGIE

nr. 9 — september 1976

Direction-Rédaction :

**INSTITUT NATIONAL
DES INDUSTRIES EXTRACTIVES**

4000 LIEGE, 200, rue du Chéra — TEL. (041) 52 71 50

Directie-Redactie :

**NATIONAAL INSTITUUT
VOOR DE EXTRACTIEBEDRIJVEN**

Sommaire - Inhoud

| | |
|--|-----|
| M. NEURAY, W. DE CRAECKER en J. STEVENS : Bemonstering, recuperatie en analyse van organische pollutanten in de lucht* | 693 |
| DEUXIEMES JOURNEES DE L'INDUSTRIE MINERALE - HOMMAGE AU PROFESSEUR I. de MAGNEE Université Libre de Bruxelles, janvier 1976 | |
| — A.J. BERNARD et C. MARIGNAC : Métallogénie et tectonique des plaques. Réflexions méthodologiques | 729 |
| — H. PELISSONNIER : Les ambiguïtés de la typologie classique des gisements de cuivre | 747 |
| — P. BARTHOLOME et F. DIMANCHE : L'altération de l'ilménite dans les sédiments. Son intérêt métallogénique | 759 |
| — L. DOYEN : Présentation de la carte hydrogéologique des graviers de base des alluvions de la Senne | 763 |
| INIEX : Revue de la littérature technique | 767 |
| Bibliographie | 783 |

* Le texte français a paru dans le numéro de mai 1976.

Reproduction, adaptation et traduction autorisées en citant le titre de la Revue, la date et l'auteur.

EDITION - ABONNEMENTS - PUBLICITE - UITGEVERIJ - ABONNEMENTEN - ADVERTENTIES
1050 BRUXELLES ● EDITIONS TECHNIQUES ET SCIENTIFIQUES ● 1050 BRUSSEL
Rue Borrens, 35-43 - Borrensstraat — TEL. 640 10 40

Dépôt légal : D/1976/0168

Wettelijk Depot : D/1976/0168



le **SCHILD Hemscheidt**

**Un soutènement moderne
sûr – rationnel – robuste**

Av. Hamoir 74 – 1180 Bruxelles S.A.



N.V. Tél. (02) 374 58 40 Telex 24008

Bemonstering, recuperatie en analyse van organische pollutanten in de lucht ✓

M. NEURAY, W. DE CRAECKER en J. STEVENS *

RESUME

La pollution de l'air par des vapeurs organiques a pris une importance croissante ces dernières années. La méthode proposée ici tente de présenter une solution aux nombreux problèmes techniques posés par leur détection.

Une étude bibliographique détaillée permet d'abord de comparer de manière critique les différentes méthodes employées pour prélever les produits en question en les concentrant. Il s'agit de la cryogénie, du barbotage dans un solvant et, surtout, de l'adsorption sur solide finement divisé. Dans le cadre de cette dernière méthode, les divers procédés de récupération des produits adsorbés sont ensuite étudiés. Après avoir mis en évidence les nombreux inconvénients de l'extraction par solvant, les auteurs analysent les techniques de désorption thermique de plus en plus sophistiquées employées par de nombreux chercheurs, qui y recourent avec plus ou moins de bonheur. Vient ensuite une revue des méthodes d'analyse par chromatographie gazeuse utilisées par ces chercheurs. Cette partie se termine par une étude des matériaux de remplissage des colonnes analytiques.

Est ensuite décrit le cheminement qui fut suivi pour arriver, par les conclusions de la littérature et les expériences préliminaires, à la sélection et à la mise au point de la méthode définitivement adoptée et décrite en détail par ailleurs.

Cette méthode consiste à prélever les polluants organiques directement sur une colonne de chromatographie gazeuse d'adsorption de 3 m en inox et remplie d'un polymère poreux aux propriétés remarquables, le Tenax-GC. Les produits sont ensuite récupérés et analysés simultanément par chromatographie, les pics devant finalement être surfacés au planimètre.

SAMENVATTING

De luchtverontreiniging door organische dampen is de jongste jaren in belangrijkheid toegenomen. De hier voorgestelde methode tracht een oplossing te geven voor de talrijke technische problemen die de opsporing ervan teweegbrengt.

Een gedetailleerde bibliografische studie maakt de kritische vergelijking mogelijk van de verschillende gebruikte methodes voor de bemonstering van de produkten in kwestie met concentratie. Het gaat over de cryogenie, de indompeling in een solvent en vooral de adsorptie op een fijn verdeelde vaste stof. Binnen deze laatste methode worden daarna de recuperatieprocedures van de geadsorbeerde produkten bestudeerd. Na de talrijke nadelen van de extractie door solvents te hebben aangetoond analyseren de auteurs de steeds ingewikkelder thermische adsorptietechnieken welke de vorsers min of meer succesvol gebruiken. Daarna volgt een overzicht van de analysemethoden met gaschromatografie welke deze vorsers toepassen. Dit gedeelte wordt afgesloten met een studie over de vulmaterialen voor de analytische kolommen.

Daarna wordt de weg beschreven die werd gevolgd om via de conclusies uit de literatuur en de voorafgaande proefnemingen te komen tot de selectie en de uitwerking van de definitief aangenomen en elders in detail omschreven methode.

Deze methode bestaat erin de organische pollutanten rechtstreeks te bemonsteren op een 3 m lange inoxkolom voor adsorptiegaschromatografie gevuld met een poreus polymeer met opmerkelijke eigenschappen, Tenax-GC. De produkten worden dan gerecupereerd en tegelijkertijd geanalyseerd door chromatografie waarna de oppervlakte van de pieken tenslotte met de planimeter wordt berekend.

* Respectievelijk : Eerstaanwendend gecommiteerd onderzoeker, gecommiteerd onderzoeker en scheikundige bij het NIEB, rue du Chéra 200, B-4000 Liège.

Le procédé fut appliqué avec succès pour un problème de pollution engendré par les solvants de peintures utilisés par une usine d'enduction de tôles. De nombreuses mesures purent ainsi être effectuées dans l'environnement immédiat de celle-ci et interprétées ensuite. Une contestation ayant surgi en ce qui concerne l'origine d'une des substances (le benzène, polluant le plus dangereux de ceux envisagés), il a fallu approfondir la question et analyser successivement de l'air pollué directement par des vapeurs d'essence et des gaz d'échappement, les impuretés de certains solvants techniques employés et, enfin, les rejets de l'usine en cause. Il fallut renoncer à tirer des conclusions de ces dernières mesures, car la méthode classique de prélèvement testée ne donna pas satisfaction.

Enfin, une critique passe en revue précision, avantages, inconvénients et applicabilité de la méthode susceptible, par ailleurs, d'être considérablement perfectionnée moyennant divers apports techniques.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Luftverschmutzung durch organische Dämpfe hat im Laufe der letzten Jahre mehr und mehr an Bedeutung zugenommen. Es wird aufgrund des an dieser Stelle erläuterten Verfahrens versucht, den zahlreichen von deren Erfassung aufgeworfenen technischen Problemen eine Antwort zu geben.

Auf der Grundlage einer ausführlichen bibliographischen Untersuchung kann man zunächst einmal die verschiedenen angewandten Verfahren zur Entnahme der betreffenden Produkte durch Konzentrierung kritisch vergleichen. Dabei handelt es sich um die Tiefsttemperaturtechnik und das Tauchbad in einem Lösungsmittel und vor allen Dingen um die Adsorption auf einen feingeteilten Festkörper. Im Rahmen dieser letzten Methode werden die verschiedenen Verfahren zur Rückgewinnung der adsorbierten Produkte anschließend untersucht. Nachdem sie die vielen Nachteile der Extraktion durch Lösungsmittel herausgestellt haben, untersuchen die Verfasser die von zahlreichen Forschern mehr oder weniger glücklicherweise angewandten Verfahren der thermischen Desorption, die immer mehr kompliziert werden. Eine Übersicht über die von diesen Forschern angenommenen Untersuchungsmethoden der Gaschromatographie schließt sich an. Dieser Teil endet mit einer Untersuchung der Füllstoffe für analytische Kolonnen.

Es folgt dann der Weg, der anhand der Schlußfolgerungen der Fachliteratur und der vorhergehenden

Het procédé werd succesvol toegepast voor een verontreinigingsprobleem veroorzaakt door solvents voortkomend van verf die door een metaalplatenbestrijkingfabriek wordt gebruikt. Talrijke metingen konden aldus worden verricht in de onmiddellijke nabijheid ervan en daarna geïnterpreteerd. Wegens een geschil over de oorsprong van een der substanties (benzeen, de gevaarlijkste van de beschouwde pollutanten) moest het probleem grondiger worden nagegaan en moesten opeenvolgende analyses worden doorgevoerd van de rechtstreeks door benzinedampen en uitlaatgassen verontreinigde lucht, de onzuiverheden van bepaalde gebruikte technische solvents en tenslotte, de lozing door de betrokken fabriek. Het trekken van conclusies uit deze laatste metingen moest worden opgegeven omdat de beproefde klassieke bemonsteringsmethode geen voldoening gaf.

Tenslotte geeft een kritiek een overzicht van de nauwkeurigheid, de voor- en nadelen en de toepasbaarheid van de methode die overigens aanzienlijk kan worden vervolmaakt door diverse technische aanvullingen.

SUMMARY

Air pollution by organic volatiles has grown in importance in recent years. The method here proposed is an attempt to solve the numerous problems involved in detecting such vapours.

A detailed literature survey opens the article, giving a critical comparison of the various methods used first of all for sampling the products in question by concentrating them. These methods are: the cryogenic method, bubbling through a solvent, and mainly adsorption on a finely-divided solid. Under the last-named method, the article continues by examining the different methods for recovering the products adsorbed. Having demonstrated the many disadvantages of solvent extraction, the authors go on to analyse the increasingly sophisticated techniques of thermal desorption applied by a large number of research workers, who have achieved varying degrees of success. There follows a review of the gas chromatography methods used by these workers. This section closes with an examination of the filling media used in the chromatographic columns.

The article then describes the authors' approach — via their conclusions from the literature survey and their preliminary experiments — leading to the selection and perfection of the method they finally adopted; afterwards, the method is described in detail.

Experimente zu der Auswahl bzw. der Entwicklung des endgültig angenommen und ausführlich beschriebenen Verfahrens führte.

Dieses Verfahren beruht auf der unmittelbaren Entnahme der organischen Verschmutzungsmittel auf einer gaschromatografischen Adsorptionskolonne von drei Meter Länge, die mittels einem porösen Polymer, dem Tenax-GC, dessen Eigenschaften bemerkenswert sind, gefüllt ist. Die Produkte werden dann zurückgewonnen und gleichzeitig chromatografisch untersucht. Die Pieken müssen schließlich mit dem Planimeter behandelt werden.

Das Verfahren wurde erfolgreich angewandt in einem Falle von Verschmutzung, die durch in einem Blechbeschichtungsbetrieb eingesetzte Lacklösemittel verursacht wurde. Eine große Anzahl Messungen konnte somit in unmittelbarer Nähe des Betriebes zuerst vorgenommen und anschließend ausgewertet werden. Nachdem man sich über die Herkunft einer dieser Substanzen nicht einig war (Benzol ist nämlich das gefährlichste der in Betracht gezogenen Verschmutzungsmittel), mußte das Problem gründlich behandelt werden ebenso unmittelbar durch Benzindämpfe und Abgase verunreinigte Luft, die Unreinheiten gewisser eingesetzter technischer Lösemittel sowie schließlich die Abfälle des betreffenden Betriebes wurden nacheinander untersucht. Auf Schlußfolgerungen aus diesen letzten Messungen mußte verzichtet werden; denn das getestete herkömmliche Entnahmeverfahren war nicht zufriedenstellend.

Zum Schluß werden Präzision, Vor- und Nachteile sowie die Anwendbarkeit des Verfahrens, das durch verschiedene technische Raffinessen in beträchtlicher Weise verbessert werden kann, einer kritischen Untersuchung unterzogen.

The method in question consists in sampling the organic pollutants directly on a gas chromatography adsorption column 3 metres in length, made of stainless steel and filled with a porous polymer possessed of striking properties — Tenax GC.

The products are then recovered and subjected to simultaneous determination by chromatography; the areas below the peaks require to be determined finally by the use of a planimeter.

The method was successfully applied to the solution of a problem of pollution emanating from paints solvents used in a steel-sheet-coating plant. A good number of measurements were thus taken in the surrounding atmosphere and subsequently interpreted. A dispute arose in respect of the source of one of these substances — benzene, the most dangerous of the substances involved — and it was consequently necessary to study the problem in greater detail; this required the successive analysis of the air polluted directly by petrol and exhaust fumes, the impurities of certain industrial solvents used, and finally the wastes discharged from the plant being investigated. In the event, it was impossible to draw any conclusions from these measurements, since the conventional sampling method which was tested proved to be unsatisfactory.

The article terminates by a critical review of the precision, the advantages, the disadvantages and the scope of application of this method, which can moreover be considerably refined by means of a number of technical modifications.

INHOUD

1. INLEIDING

2. BIBLIOGRAFISCHE STUDIE

21. Bemonstering met concentratie

211. Cryogenie

212. Indompeling in een solvent

213. Adsorptie op een vaste stof

2131. Rechtstreekse adsorptie op de analysekolom

2132. Adsorptie op patroon

22. Recuperatie van de geadsorbeerde producten

221. Extractie door solvent

222. Thermische desorptie

2221. Desorptie in een stadium

2222. Desorptie in twee stadia

23. Chromatografische analyse

231. Toegepaste methodes

232. Studie van de vulmaterialen

2321. Poreuze polymeren in het algemeen

2322. Tenax-GC

3. VOORAFGAANDE PROEFNEMINGEN EN STAVING VAN DE GEBRUIKTE METHODE

31. Bemonstering met voorconcentratie

32. Recuperatie

33. Chromatografische analyse

4. OMSCHRIJVING VAN DE GEBRUIKTE METHODE

41. Bemonsterings- en analysekolom

42. Bemonsteringsmethode

43. Kwalitatieve analyse

44. Kwantitatieve analyse

5. TOEPASSINGEN

- 51. Probleemstelling
- 52. Chromatografische uitwerkingen
- 53. Resultaten van de meetcampagne bij de immissie
- 54. Latere studies

6. ALGEMENE CONCLUSIES

- 61. Nauwkeurigheid
- 62. Voordelen
 - 621. Bemonstering
 - 622. Recuperatie
 - 623. Analyse
- 63. Nadelen
 - 631. Bemonstering
 - 632. Recuperatie
 - 633. Analyse
- 64. Toepasbaarheid
- 65. Eindconclusie

1. INLEIDING

De luchtverontreiniging door organische dampen nam de jongste jaren in belang toe. De opsporing stelt ernstige problemen gezien onder meer de veelzijdigheid van de mogelijke organische pollutanten. Wij hebben dan ook getracht een algemene methode uit te werken voor de bemonstering, de recuperatie en de routine-analyse van in de atmosfeer aanwezige organische producten. Een kritische studie toonde aan dat de meeste in de literatuur voorgestelde methodes de kwantitatieve invoering van deze drie operaties niet mogelijk maken.

Drie voorwaarden bepaalden de koers van onze werkzaamheden :

1. De gedetailleerde analyse van diverse pollutanten vereist de toepassing van de gaschromatografie.
2. Aangezien de metingen worden verricht bij de immissie zijn de waargenomen concentraties meestal kleiner dan het ppm.
3. De organische pollutanten kunnen tot klassen behoren van zeer diverse verbindingstypes zoals : alifatische of aromatische koolwaterstoffen, ketonen, esters, alcoholen, enz... Bijgevolg gebruikt men bij voorkeur een vlamionisatiedetector (FID) boven een elektronenvangdetector (ECD).

De waargenomen zwakke concentraties en het verplicht gebruik van de detector FID vergen de uitvoering van een bemonstering die de verrijking van de pollutanten mogelijk maakt.

Wij zullen dus ons artikel aanvangen met het bibliografisch overzicht van de bemonsteringsmethodes met concentratie van de organische pollutanten, de procédés voor de eventuele recuperatie en de chromatografische analysemethodes met FID die daarmee verbonden zijn.

2. BIBLIOGRAFISCHE STUDIE

21. Bemonstering met concentratie

De verschillende bemonsteringsmethodes met concentratie kunnen worden gegroepeerd in 3 grote soorten, met name : de methodes door cryogenie, de methodes door indomping in een solvent en de methodes door adsorptie op vaste stoffen.

211. Cryogenie

Enkele auteurs [1-3] condenseren een bepaald volume lucht in een cryogenische val. Rasmussen en Hutton [4] verduidelijken dat de koeling zeer traag en zeer intens moet verlopen om doeltreffend te zijn. Zij gebruiken een speciale op batterij werkende cryokoeler en winnen de produkten terug door gefractioneerde distillatie. Bertsch en zijn medewerkers [5] bevestigen terecht dat de voornaamste moeilijkheid bij deze koeltechnieken te wijten is aan de aanwezigheid van water, want water is, na de bestendige gassen, het voornaamste bestanddeel van de normale omgevingslucht, zoals Mieure en Dietrich [6] dat goed opmerken. Bij 25°C en 50 % relatieve vochtigheid bevat een liter lucht meer dan 11 mg waterdamp, d.i. ongeveer 1 % of 10.000 ppm. Dit heeft tot gevolg dat er naast de organische pollutanten ook enorme hoeveelheden water worden gecondenseerd waardoor een systeem met twee fasen en ernstige verwickelingen ontstaan bij de verhandelingen. Indien de koeling energiek verloopt zal er zich zelfs ijs vormen dat het ganse systeem zal verstoppen ! Een voordeel van het procédé is echter de strenge beperking van de parasitische oxydatie- en polymerisatiereacties van de produkten wegens het niet voorkomen van adsorptiemiddelen en de lage temperatuur.

Een degelijk rendement vergt een betrekkelijk complexe apparatuur waarvan het gebruik ter plaatse moeilijk en duur uitvalt. Deze methode is slechts in uitzonderlijke gevallen verantwoord : uiterst vluchtige of zelfs gasachtige produkten bij gewone temperatuur, mogelijke nevenreacties bij dezelfde temperatuur.

212. Indomping in een solvent

Zur Muehlen [7] heeft alcohol dampen met laag moleculegewicht opgelost in water en dampen van gehalogeneerde derivaten in trichloorethyleen.

Zoals Raymond en Guiochon [8] opmerken heeft dit soort procédé talrijke nadelen die onze vroegere ervaring trouwens bevestigde. Het is moeilijk een solvent te vinden dat kwantitatief alle dampen in het geval van een grote verscheidenheid bestanddelen

kan oplossen. Derhalve en ten einde het rendement op te drijven moeten er verschillende wasflessen in serie worden opgesteld*. De eventuele concentratie van de oplossing vóór de analyse kan gepaard gaan met een selectieve bezinking en aanzienlijke verliezen in de fijnste of de vluchtigste bestanddelen, dus met een ernstige rendementsdaling. Bovendien kan de piek van het solvent die van bepaalde bestanddelen verbergen. De techniek is dus complex, lang, moeilijk uit te voeren en uiteindelijk weinig rendabel, zelfs al heeft zij het voordeel de recuperatiefase te vermijden vóór de analyse, aangezien de rechtstreekse injectie van een precies opgaand deel van de verkregen oplossing in de chromatograaf mogelijk is.

213. Adsorptie op vaste stof

2131. Rechtstreekse adsorptie op de analysekolom

Enkel Williams en Umstead [9] passen deze techniek toe. Zij concentreren bij gewone temperatuur gehalogeneerde derivaten (10 ppb - 2 ppm) door adsorptie op een gaschromatografiekolom gevuld met Porapak Q of S 80-100 mesh. Zij geven echter geen aanvullende bijzonderheden over hun bemonsteringsmethode, die zij regelmatig aanwendden voor luchtverontreinigingsstudies.

2132. Adsorptie op patroon

Het principe van dit soort methode bestaat erin een bepaald luchtvolume over een bed adsorbentia te laten gaan die in een metalen of een glazen patroon zitten. De adsorptie van de in de lucht aanwezige polluenten gebeurt ofwel bij gewone temperatuur, ofwel bij lage temperatuur om het rendement eventueel te verbeteren.

De gebruikte adsorbentia die tot verschillende types behoren worden afzonderlijk bestudeerd. In de tabellen II en III is voor elk gebruikt adsorbens de aard aangegeven van de bemonsterde produkten evenals de door de verschillende auteurs verkregen globale rendementen.

Minerale adsorbentia

Silicagel

Verschillende vorsers [10-16] bevestigen hoge rendementen te hebben bekomen met dit klassieke produkt. Sommigen [10] hebben het nochtans moeten afkoelen met een mengsel van koolzuurijs en

aceton om ze te bereiken. Anderen [12] moeten een voorfilter gebruiken met moleculaire zeef 5A om te trachten de waterdamp te verwijderen.

Sovjetrussische vorsers [17] gebruikten bij -50°C gekoeld silicagel voor het vangen van styreen- en ACN-dampen in de atmosfeer van een polystyreenfabriek.

Célite (kiezelguhr)

Cropper en Kaminsky [11] nemen eveneens monsters bij gewone temperatuur, op voorbehandeld célite engeïmpregneerd met een mengsel van een siliconelastomeer E-301 en polyethyleen glycol 400, waarbij de patroon zich voordoet als een korte gas-vloeistof chromatografiekolom. Het voordeel van een dergelijk procédé is de soepelheid ervan: de substanties kunnen selectief door de keuze van de vloeibare fase worden bemonsterd. Deze vorsers geven nochtans toe dat zij grote verliezen vaststelden, onder meer van benzeen, bij dit type van patroon dat gedurende 24 h werd opgeslagen. Janak en zijn medewerkers [18] nemen hetzelfde principe over maar passen het grondiger toe met een patroon in de vorm van een dikke spuit en maken gebruik van de chromatografische evenwichtsmethode. Zij nemen monsters tot zolang zij voor elke verbinding de evenwichtsconcentratie bereiken tussen de gas- en de vloeibare fasen. Dank zij de verschillen tussen de verdelingscoëfficiënten en tussen de vluchtigheden slagen zij erin de interessante produkten selectief te concentreren.

Indien de vluchtigheid van een produkt zeer zwak is en bijgevolg de concentratie ervan in de lucht niet groot, is de verdelingscoëfficiënt daarentegen immers zeer groot en het concentratie-effect op de patroon aanzienlijk. Dit evenwicht tussen substanties met verschillende massa's levert te vergelijken pieken op ondanks de ongelijkheid van de atmosferische gehalten. Hierdoor kunnen ten slotte de zwakkere concentraties nauwkeuriger worden bepaald, aangezien de oppervlaktebepaling van de pieken nauwkeuriger verloopt [19], in de veronderstelling dat men nog een methode moet gebruiken waarvan de nauwkeurigheid afhangt van de grootte van de pieken (planimeter). Er valt nochtans op te merken dat deze methode niet van toepassing is op de kwantitatieve bemonstering van samengestelde mengsels, waarbij kooktemperaturen en concentraties zeer verscheiden zijn, aangezien het evenwicht onmogelijk te bereiken is voor alle verbindingen [47].

Anhydron

Dmitriev en Kitrosskii [20] gebruikten anhydron (watervrij magnesiumperchloraat) dat in vloeibare zuurstof werd gekoeld om motoruitlaatgassen te

* Er dient eveneens rekening te worden gehouden met het gevaar dat inherent is aan de giftigheid van bepaalde solvents.

vangen. Zo konden zij 62 produkten van zeer verschillende aard opsporen : koolwaterstoffen, alcoholen, aldehyden, ketonen en fenolen.

Minerale Chromosorben (steunstoffen voor G.C.)

Williams [21] adsorbeert op Chromosorb P, gedeeltelijk geïnactiveerd met di-n-butylftalaat en gekoeld bij -80° . Aue en Teli [22] bereiken slechts lage rendementen, vooral voor de lichte zelfs met twee patronen in serie die mineraal Chromosorb geïmpregneerd met silicon bevatten. Zij bemonsteren weliswaar 10 tot 30 liter/min !

Organische adsorbentia

Een van de voornaamste nadelen van de minerale adsorbentia is hun affiniteit voor waterdamp die hun snelle inactivering veroorzaakt. Het gebruik ervan impliceert dus de zo volledig mogelijke verwijdering van de vochtigheid in de lucht alvorens ze over de patroon te laten gaan.

Aangezien de waterverwijdering door selectieve condensatie ingewikkeld en weinig doeltreffend is, maakt men gebruik van uitdroogmiddelen. Schultz en zijn medewerkers [23] verwerpen deze oplossing nochtans wegens de partiële adsorptie van de te analyseren dampen op het uitdroogmiddel. Deze verschillende redenen geven een verklaring voor het meer en meer overwegend gebruik van hydrofobe adsorbentia

Adsorbentia op basis van koolstof

Houtskool

Verscheidene auteurs [24-26] gebruiken een eenvoudige buis of filter van houtskool. Grob [25] in het bijzonder, zuigt op een kleine filter die 25 mg houtskool bevat, 250 tot 25.000 liter lucht tegen een debiet van 2,5 liter/min. Indien hij in deze omstandigheden met gebruik van een FID substanties opspoort waarvan het gehalte in de lucht kleiner is dan het ppb, zijn de adsorptierendementen maar zeer middelmatig

Actieve kool

Smith en Grant [27] tonen door middel van weerhoudingsvermogenproeven het overwicht aan van de actieve kool op het silicagel en de moleculaire zeven voor de globale bemonstering van gasachtige pollutanten. Zij slagen erin methaan te adsorberen door koeling van de kolom actieve kool met carbo-ijs.

Zij geven evenwel toe dat er zich parasietreacties voordoen tussen het adsorbens en bepaalde oxyderende gassen als NO , NO_2 , O_3 . Turk en zijn medewerkers [28] tonen daarentegen de afwezigheid aan van de isomerisatie van olefinen. Vele andere vorsers [29-33] hebben ook actieve kool gebruikt, maar veelal om de recuperatie te bestuderen van geadsorbeerde produkten — waarvan verder sprake is — eerder dan de adsorptie, die over het algemeen goede resultaten geeft.

Gegrafiteerd carbonzwart

Raymond en Guiochon [8, 34] toonden de kwantitatieve adsorptie aan van dimethylftalaatdampen op gegrafiteerd carbonzwart voor concentraties tussen 0,02 en 4,5 ppm tegen een debiet van 100 ml/min. Zij onderstrepen terecht het zeer grote voordeel van dit produkt dat min of meer eigen is aan alle organische adsorbentia : de inertie ervan t.o.v. CO_2 en vooral t.o.v. water, wat het moeilijke probleem van de vochtigheidsinterferentie uitschakelt. Door koeling met vloeibare stikstof verkregen Bruner en zijn medewerkers [35] zelfs een goede adsorptie van de olefinen van C_1 tot C_6 .

Koolstofhoudende moleculaire zeef

Carbosieve ontstaat door het thermisch kraken van polyvinylideenchloride. Ondanks de grote soortelijke oppervlakte ($1.000 \text{ m}^2/\text{g}$) en de grote thermische stabiliteit wordt dit adsorbens bijna nooit gebruikt. De te grote reactiviteit ervan met de vluchtige omgevende produkten vergt uitzonderlijke voorzorgen voor de verhandeling, de regeneratie en de opslag ervan [36].

Poreuze polymeren

Vele auteurs maken bij de organische adsorptie gebruik van de interessante specifieke eigenschappen van deze gaschromatografiesteunstoffen die de jongste jaren verschenen : hoge adsorptiecapaciteit bij gewone temperatuur, die tevens een gemakkelijke recuperatie door eenvoudige verwarming mogelijk maakt [5]. In tabel I die in hoofdzaak uit een studie van Dave [37] werd overgenomen vindt men de aard en enkele belangrijke eigenschappen van de verschillende poreuze polymeren die thans op de markt beschikbaar zijn.

Porapaks

Een bepaald aantal vorsers gebruiken deze produkten. Zij vermelden jammer genoeg niet de rendementen ervan. De meesten gebruiken Porapak Q [23, 38, 40] ; Legget en zijn medewerkers [39] geven de voorkeur aan de variëteit Q - S behandeld met silan,

Tabel I

AARD EN EIGENSCHAPPEN VAN POREUZE POLYMEREN [37]

| Poreus polymeer | Aard | Soortelijke oppervlakte $Sp(m^2/g)$ | Gemid. diameter van de poriën \bar{d}_p (Å) [49] | Maximale gebruikst° (°C) | |
|-----------------|------------------------------------|-------------------------------------|--|--------------------------|-----|
| Chromosorb | 101 | STY-DVB | 50 | 3500 | 275 |
| | 102 | STY-DVB | 300—400 | 85 | 250 |
| | 103 | Vernet PS | 15—25 | 3500 | 275 |
| | 104 | ACN-DVB | 100—200 | 700 | 250 |
| | 105 | Vernette polyaromatische KWS | 600—700 | 500 | 250 |
| | 106 | Vernet PS | 700—800 | | 250 |
| | 107 | Acrylester | 400—500 | | 250 |
| | 108 | Acrylester | 100—200 | | 250 |
| | Porapak | P | STY-DVB | | |
| PS | | Silanhoudend P | | | 250 |
| Q | | EVB-DVB | 840 | 74,8 | 250 |
| QS | | Silanhoudend Q | 840 | | 250 |
| R | | Vinyl pyrrolidon | 780 | 75,6 | 250 |
| S | | Vinyl pyridine | 670 | 76 | 250 |
| N | | Vinyl pyrrolidon | 437 | | 190 |
| T | | EGDMA | 450 | 91,4 | 190 |
| PAR | 1 | Vernette polyaromatische KWS | 100 | 200 | 250 |
| | 2 | Vernette polyaromatische KWS | 300 | 90 | 250 |
| Tenax-GC | Poly (2,6-difeny-p-fenyleen oxyde) | 18,6 [51] | 1440 [51] | 375—400 | |

waarop zij de koolwaterstoffen boven C_1 en hun derivaten bemonsteren. Zij zuigen 10 liter lucht aan tegen een debiet tussen 0,1 en 1 liter/min om onder het ppb te dalen. Janak en zijn medewerkers [38] gebruiken ook Porapak P. Het gebruik van dit adsorbens wordt evenwel aangevallen door Zlatkis [36] wegens de zwakke thermische stabiliteit ervan die beperkt is tot 200°C.

Organische Chromosorben

Schultz [23] gebruikt de Chromosorben 101 en 102 om de organische vluchtige produkten van een sinaasappel te adsorberen. Dravnieks en zijn medewerkers [41] zuigen ongeveer 10 liter door het verkeer verontreinigde lucht aan tegen een debiet van 4 liter/min in een patroon met 5 g Chromosorb 102, 60-80 mesh. Perry [43] zuigt 25 liter gelijksoortige lucht aan op 0,3 g van eveneens 102. Shadoff en zijn medewerkers [42] concentreren op 101 dampen van bis (chloromethyl) ether op het ppb-niveau. Ten slotte staan Mieure en Dietrich [6] het gebruik voor van 101 voor zure of neutrale verbindingen en 105 voor de

lichte. Zij zuigen 5 tot 20 liter lucht aan tegen een debiet tussen 0,5 en 2 liter/min op 0,2 tot 0,5 g adsorbens. De monsters blijven verschillende weken stabiel. Al deze auteurs beweren hoge rendementen te hebben bereikt, maar geen enkele geeft nauwkeurige waarden aan.

Tenax-GC

Tenax-GC is een nieuw poreus polymeer op basis van 2,6-difeny-p-fenyleenoxyde (fig. 1).

Het produkt werd ontwikkeld door AKZO Research Laboratories; het wordt gecommercialiseerd door Enka N.V. uit Nederland en verspreid door Applied Science Laboratories, Inc. Zlatkis en zijn medewerkers [36] zijn de eersten die gebruik maken van de opmerkelijke specifieke eigenschappen ervan: *uitstekend adsorptievermogen-desorptievermogen compromis, uitzonderlijke thermische stabiliteit* (zie tabel I), *naast het hydrofobe karakter en de chemische inertie t.o.v. de pollutanten*. Na gedurende 15 maanden 150 monsters organische verontreinigde lucht te

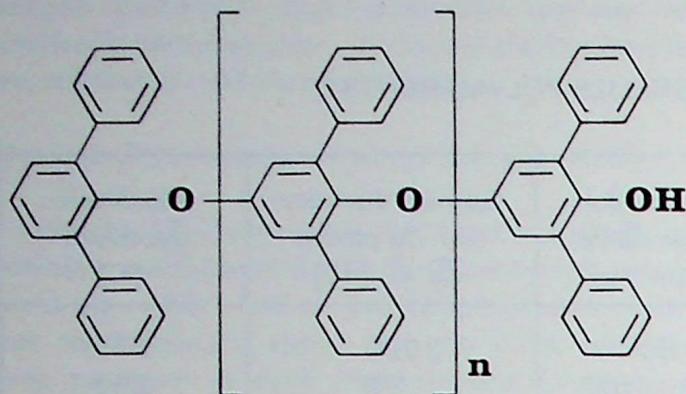


Fig. 1. — Poy (p-2-difenyln-fenyleenoxyde) of Tenax-GC

hebben genomen en geanalyseerd met debieten schommelend tussen 30 en 1.000 ml/min [5], zijn zij in staat het adsorptierendement van Tenax te bepalen voor debieten gaande van 50 tot 200 ml/min, wat voor hen het beste compromis is tussen het adsorptierendement en de bemonsteringsduur.*

Op ppb-niveau liggen de rendementen hoger dan 90 % voor verbindingen die elueren na benzeen op een capillaire kolom van Emulphor ON 870, behalve echter voor benzaldehyde en acetofenon. De rendementen zijn niet zo goed voor de olefinen en alkanen onder C₁₀, die voor het benzeen verschijnen. Anderzijds zijn de monsters ervan 4 maanden stabiel.

Deze vorsers bevestigen hun belangrijke vaststellingen door de atmosfeer van Skylab 4 te analyseren [44]. Zij zuigen ongeveer 100 liter lucht aan tegen een debiet van 115 ml/min in twee glazen, evenwijdig opgestelde buizen met een kleine hoeveelheid Tenax-GC. Zij vinden zo 300 produkten waarvan er 107 konden worden geïdentificeerd door massaspectrografie.

Mieure en Dietrich [6] hebben in dezelfde omstandigheden als op de Chromosorben 101 en 105 aangezogen op Tenax-GC, 60-80 mesh (zie hoger). Deze auteurs bevelen het gebruik aan van Tenax voor basische verbindingen, neutralen en zwaren. Versino en zijn medewerkers [45] verkregen een *kwantitatief adsorptierendement* bij 20° voor aceton (koking 56°C), hexaan (koking 69°C), petroleumether, difenyl, difenylamine en o-cresol, door adsorptie op een patroon met 2,5 g Tenax 60-80 mesh (30 m²/g). Er moet nochtans worden aan toegevoegd dat zij bemonsteren tegen een debiet van 0,5 ml/min, waardoor ongeveer één week nodig is om 5 liter door uitlaatgassen verontreinigde lucht te verkrijgen met een totale concentratie tussen 0,3 en 2,6 ppm. Door toepassing van hun methode op Tenax gaan Janak en zijn medewerkers [46] na of het vochtigheidseffect

* Zij kunnen een honderdtal verbindingen identificeren door massaspectrografie.

onbeduidend is voor de adsorptie-eigenschappen van dit produkt. Novotny en zijn medewerkers [47] bevestigen deze vaststelling.

22. Recuperatie van de geadsorbeerde produkten

221. Extractie door solvent

Tabel II geeft de verschillende gebruikte methodes aan met alle gewenste inlichtingen. Het veel voorkomend gebruik van koolstofsulfide als solvent is hoofdzakelijk te verklaren door zijn zwak en snel antwoord in gaschromatografie. Merken wij vooral de verscheidenheid op in de gebruikte methodes — wat bewijst hoe moeilijk het is om de handeling geldig uit te voeren — en vooral van de waargenomen rendementen. Deze zijn overigens maar gemiddelde waarden. Over het algemeen zijn ze uiterst middelmatig.

De nadelen van de extractie kunnen als volgt worden samengevat :

- delicate en vaak lange manipulaties ;
- talrijke oorzaken van vergissingen en onnauwkeurigheden (foutief beginvolume van het solvent, talrijke mogelijke verliezen, onder meer door verdamping en overschenking, vooral in geval van concentratie, enz...) ;
- met als gevolg vaak niet alleen zeer zwakke, maar ook zeer variabele en vooral weinig reproduceerbare rendementen ;
- en ten slotte, de eventueel door de pieken van de solvent en de mogelijke onzuiverheden ervan veroorzaakte hinder. Die pieken kunnen bepaalde produkten verbergen op het chromatogram.

Aangezien de rendementen niet alleen veranderen volgens het procédé en de aard van de te analyseren substantie, maar ook volgens de concentratie, en daar zij bovendien niet reproduceerbaar zijn, kan er onmogelijk een verbeteringsfactor worden toegepast om de werkelijk in het monster aanwezige hoeveelheid te berekenen.

Er moet ten slotte ook worden opgemerkt dat geen enkele vorser de extractie op poreuze polymeren gebruikt.

222. Thermische desorptie

2221. Desorptie in één stadium

Het principe van deze techniek bestaat erin de thermisch gedesorbeerde produkten uit de bemonsteringspatroon rechtstreeks in de chromatografische analysekolom te zenden.

Tabel II

EXTRACTIEMETHODES

| Adsorbens | Ref. | Solvent | Te extraheren prod. (concentratie) | Techniek | Duur | T° | Extractie-rendement | Globaal rendement |
|---|------|---|---|---|----------------------|----------------------------------|---|--|
| Silicagel | [12] | Isopropylbenzeen + water | Benzeen, toluen, xyleen (> 1 ppm) | In recipiënt en roeren | 30 min | t _o | | 79,7 % ± 0,3 % |
| | [16] | Dimethylsulfoxyde | Koolwaterstoffen, alcoholen, esters, ketonen, gehalogeneerde derivaten met klein of middelmatig M.G. | In recipiënt en roeren | 2 h | t _o | | 93 — 104 % volgens produkt |
| | | — CS ₂ — CS ₂ + H ₂ O | Esters, ketonen, gehalogeneerde derivaten met groot M.G. Aromatische en alifatische koolwaterstoffen | In recipiënt en roeren | — 2 h — 2 h + 1 h | t _o t _o | | — 0 — 100,9 % — 5 — 101 % |
| Mineraal Chromosorb geïmpregneerd met silicon | [22] | Pentaaan | Benzine, uitlaatgasen, chloorhoudende insecticiden | Soxhlet dan concentratie op 0,3 ml | 15 min | 36° | | Middelmatig |
| Houtskool | [24] | CS ₂ | Benzeen, toluen, xyleen Chloorhoud. KWS (> 1 ppm) | In erlenmeyer en roeren | 10 min | t _o | | 80 — 120 % volgens produkt en concentratie |
| | [25] | CS ₂ | Organische stoffen van C ₆ tot C ₂₀ in stadslucht: koolwaterstoffen, alcoholen, aldehyden, ketonen (1-50 ppb) | Soxhlet | 30 min | 75° | Met 250 l lucht: Benzeen : 84 % Toluene : 97 % Andere → C ₁₂ H ₂₆ : ≈ 100 % Met 25.000 l lucht: zeer middelmatig → C ₁₁ | Benzeen : 74 % Toluene : 89 % |
| | [26] | CH ₂ Cl ₂ (beter dan CS ₂), CH ₃ OH, C ₆ H ₆ , CH ₃ COCH ₃) | (a) Furfural (b) Furfuryl alcohol | In fiool en roeren | > 1 h | t _o | (a) 69 % (b) 76 % | (a) 60 % ± 2 % |
| Actieve kool | [29] | CS ₂ | Toluene, styreen, M.E.C., T.C.E. ... | In fiool en roeren | 1 h | t _o | | 30 — 94 % volgens prod. en concentr. |
| | [30] | CS ₂ | Org. industrie-solvents (≥ 1/2 TLV) | In centrifugeerbuis en roeren | 30 min | t _o | 48 — 101 % volgens prod. en concentr. | |
| | [31] | CS ₂ | Benzeen- en chloorhoudende koolwaterstoffen | | | | | niet gegeven |
| | [32] | Aceton of ethylether | Organische stoffen in industriële lucht (Diacet. alc., dibutylfalaat...) | Elutie in tegengestelde richting v/d bemonstering met concentr. op 0,5 ml | 1 h | t _o | | niet gegeven |

Tabel III

THERMISCHE DESORPTIEMETHODES

| Methode | Omschrijving | Toepassingen | | Rendement en kritiek |
|---|---|---|---|--|
| | | Adsorptiemiddel | Geadsorbeerde-gedesorbeerde producten | (V) Voordelen (N) Nadelen |
| Desorptie in één stadium | fig. 2 [11] | — Voorbehandeld silicagel — Voorbehandeld en doordrenkt celite | — Arom. koolwaterstoffen en derivaten — Cyclohexaan en derivaten ≥ 1 ppm | (V) — Zeer eenvoudige en zeer snelle methode (N) — Globaal rendement : 60-100% volgens de producten — Moeilijk om een degelijke grondlijn te verkrijgen |
| Cropper en Kaminsky | | | | |
| Raymond en Guiochon | — gelijke opstelling als op fig. 2 — 400°C tijdens 10 min onder Ar [8] | Gegrafiteerd carbon-zwart | (a) IJkprod. van dimethylftalaat $0,02 \leq \text{conc.} \leq 4,5$ ppm (gewicht) [8] (b) Gesubst. arom. KWS in de stadslucht : $700 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [8] (c) Koolwaterst. in C_2H_4 [34] | Idem als hierboven (N) — Recuperatierendement voor (a) : $73,5\% < \eta < 104\%$ volgens conc. — Waarschijnlijke afbraak voor vele prod. bij deze t° |
| Janak | fig. 3 [38, 18] | Celite doordrenkt met silicon E.301 [18] | - benz., tol., xyl., acet., methanol : — ppb [18] — Benz., chlorobenz., nitrobenz. (sporen) [19] | (V) — Zeer eenvoudige en zeer snelle methode — Goede grondlijn en afscheiding (N) — Ongekend rendement — Volgens [5] zou het vluchtigste deel verloren zijn — Volgens [5] niet toepasbaar op een groot volume |
| | | Porapak P en Q [38] | Halothaan : 10-50 ppm | |
| | | Tenax-GC [46] | Aceton : enkele ppm | |
| Mieure en Dietrich : meth. A, B, gewijzigde B | fig. 4 [6] | Chromosorb 101 Chromosorb 105 Tenax-GC | Koolwaterst. en derivaten : 0,01-10 ppm | (V) — Eenvoudigste opstellingen — Zeer eenvoudige en zeer snelle methodes (N) — Ongekend rendement — Moeilijkheid om een goede grondlijn en afscheiding te verkrijgen vooral wijze A — Voorstel om B te verbeteren : draaggas na desorptie gedurende zeer korte tijd |

| Desorptie in twee stadia | | | | |
|-------------------------------|-------------------|----------|--|---|
| A. Val in de chromatogram | | | | |
| Zlatkis | fig. 5 [36, 5] | Tenax-GC | Stadsatm. [5, 36], vooral : — alkanen — arenen, alkylarenen | (V) — Goede grondlijn en afscheiding (N) — Ongekend rendement — Vrijwel ingewikkelde apparatuur — Nogal lange methode — Zelfkritiek [5] : verwikkelingen wegens ongelegen condensaties 1) van te analyseren prod. in verbindingen, waardoor verliezen en onnauwkeurigh. 2) van waterdamp, waardoor verstopping Remedie : verwarmde spiraalbuizen |
| | | | Skylab 4-atm. : — koolwaterstoffen — derivaten (ppb-ppm) [44] | |
| Novotny | [47] | Tenax-GC | Koolwaterst. en derivaten | (V) — In principe nogal eenvoudige apparatuur en methode (N) — Geen schema — Praktische realisatie ? — Rendement ? |
| B. Val buiten de chromatogram | | | | |
| Versino | fig. 6 [45] | Tenax-GC | Diverse org. prod. — in standaardmengsel — in door uitlaatgassen verontreinigde lucht 0,3-2,6 ppm | (V) — Uitstekende grondlijn — Hoge rendementen : $\geq 90\%$ (N) — Ingewikkelde apparatuur — Lange methode — Condensaties en gevolgen (zie hierboven), maar niet zo hinderlijk dank zij — verwarming verbindingen (onontbeerlijk wegens langere verbindingen) — de grotere binnendiameter van de val |

Cropper en Kaminsky [11] pasten deze techniek toe voor studies over organische verontreiniging. De opstelling, de methode en de werkingsomstandigheden zijn beschreven in figuur 2. De toepassingen en een kritische studie komen voor op tabel III.

Korzhova en zijn medewerkers [17] gebruiken een analoge methode om de op silicagel geabsorbeerde styreen- en ACN-dampen te recupereren door verwarming op 200°. Dmitriev [20] maakt op dezelfde manier, met behulp van een stikstofstroom bij 100°, de organische producten van uitlaatgassen vrij, die op anhydron werden bemonsterd. Turk [48] bevestigt dat de desorptie van op actieve kool opgevangen organische pollutanten aanzienlijk verbeterd wordt door de invoering van een vreemd gas, bij voorbeeld de

dampen van CCl₄. Raymond en Guiochon [8] moeten gedurende 10 min op 400°C onder Argon verwarmen om al hun op *gegrafiteerd carbonzwart* bemonsterde producten terug te winnen, waardoor het gevaar voor *thermische afbraak* van de opgevangen producten aanzienlijk toeneemt. Een dergelijke techniek moet dus worden uitgesloten, te meer daar zelfs bij die temperatuur de behandeling lang niet kwantitatief is en de rendementen sterk veranderen met de concentraties (tabel III). Men bereikt dus analoge resultaten als die van de extractie door solvent. Bruner en zijn medewerkers [35] bereikten trouwens slechts een recuperatierendement van 62 % voor ethyleen en van 70 % voor ethaan op dezelfde steunstof. Perry en Twibell [43] verwarmen ten slotte op 130° en sturen het draaggas gedurende 5 s door om 5 % van de

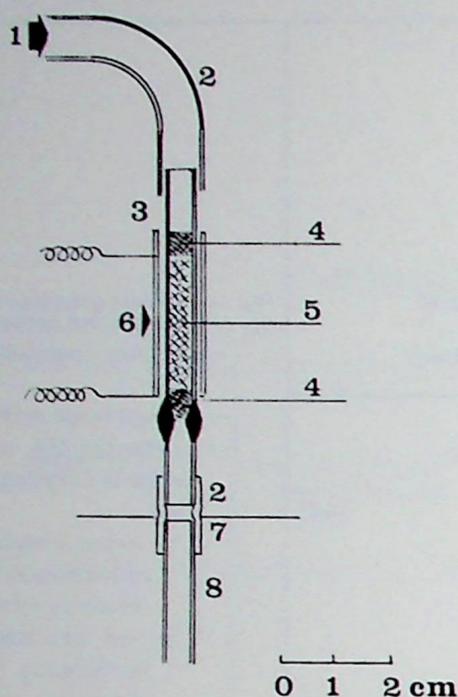


Fig. 2. — Thermische desorptie in één stadium : methode van Cropper en Kaminsky [11]

1. Draaggas : 1 : 1 H₂/N₂ 50 ml/min
2. Siliconrubber
3. Adsorptiepatroon
4. Glaswol
5. Adsorbens
6. Elektrische verwarming
7. Begin van de chromatograafoven
8. Chromatografische analysekolom

Werking en omstandigheden :

- Patroonverwarming gedurende 2 min
- Draaggas na 1 min om de produkten over te brengen in de kolom.

produkten terug te winnen. Na elutie herhalen zij dezelfde behandeling, en slechts na de derde keer analyseren zij. Ten opzichte van de techniek van Cropper en Kaminsky heeft hun bovendien ingewikkelder en trager methode dezelfde nadelen en het gevaar voor vergissingen is groter. Janak en zijn medewerkers [18, 38] gaan op dezelfde wijze te werk om de geadsorbeerde produkten over te dragen op hun patroon-spuut. De techniek welke deze auteurs toepassen is schematisch voorgesteld op figuur 3.

Wij verwijzen naar tabel III voor de toepassingen en een beoordeling van de methode.

Mieure en Dietrich [6] stellen de eenvoudigste opstellingen voor om deze desorptie in één stadium uit te voeren door integratie van de patroon, die een poreus polymeer bevat, in de chromatograaf en die aldus reeds als een voorkolom van gaschromatografie werkt (fig. 4).

In de opstelling A worden de patroon en de kolom op dezelfde temperatuur gebracht, waardoor dezelfde fase moet worden gebruikt. Anders bestaat er inderdaad gevaar voor verbreding van bepaalde pieken, en zelfs voor hervereniging, waaruit steeds een scheidingsverlies zal voortvloeien. Wat de desorptietem-

peratuur betreft is men dus vaak beperkt wegens de meestal tamelijk lage thermische stabiliteitsgrenzen van de gaschromatografiefasen. Aangezien de weerhoudingstijden op poreuze polymeren in het algemeen lang zijn, is de methode enkel geldig voor niet te zware verbindingen. Zij is bovendien niet toepasselijk op capillaire kolommen, daar de produkten warm in een warme kolom gaan en dus vlugger elueren, wat het belang van deze kolommen grotendeels doet dalen. Om bovendien een voldoende snelle desorptie te bewerken moet meestal verwarmd worden bij een veel hogere temperatuur dan de analysetemperatuur, waardoor enerzijds de kolommen sneller verouderen en anderzijds de afscheiding duidelijk afneemt.

In geval van te energieke adsorptie op de patroon zal opstelling B worden aangewend, waarvoor een hogere desorptietemperatuur vereist is, dus voor de zware verbindingen (Kookt° ≥ 300°, volgens de auteurs). In dit geval blijkt enkel Tenax-GC tot nu toe geschikt te zijn (tabel I). Deze opstelling zal ook worden toegepast wanneer twee verschillende adsorbentia gebruikt worden om enerzijds de concentratie op de patroon, en anderzijds de analyse uit te voeren. Dit zal tevens worden toegepast wanneer er verschillende temperatuurstelsels nodig zijn voor de desorptie en de analyse, en telkens er zich problemen voordoen i.v.m. de afscheiding. Vooral de capillaire kolommen vergen dit soort opstelling. Wij verwijzen naar tabel III voor de toepassingen en een beoordeling van deze methode.

2222. Desorptie in twee stadia

Wij hebben zopas aangetoond dat, wanneer er zich problemen voordoen op chromatografieniveau, onder meer met capillaire kolommen, de gedesorbeerde produkten zo vlug mogelijk bovenaan in de koude kolom moeten worden overgebracht. Derhalve moet :

- de desorptie en de chromatografie worden gescheiden ;
- de desorptie en de overdracht worden gescheiden, aangezien de desorptie steeds wat tijd in beslag neemt.

Dit sluit alle voorgaande methodes uit, behalve die van Janak. De B-methode van Mieure en Dietrich zou in aanmerking kunnen komen, mits een wijziging wordt aangebracht door het debiet van het draaggas slechts na de desorptie op te stellen en dit gedurende een zeer korte tijd. Sommige vorsers hebben juist te maken met gedetailleerde analyses van stads- en industriële lucht, welke capillaire kolommen vereisen voor de afscheiding en de gehaltebepaling, alsook een massaspectrograaf voor de identificering. Zo moeten zij een bijkomend stadium invoeren tijdens de

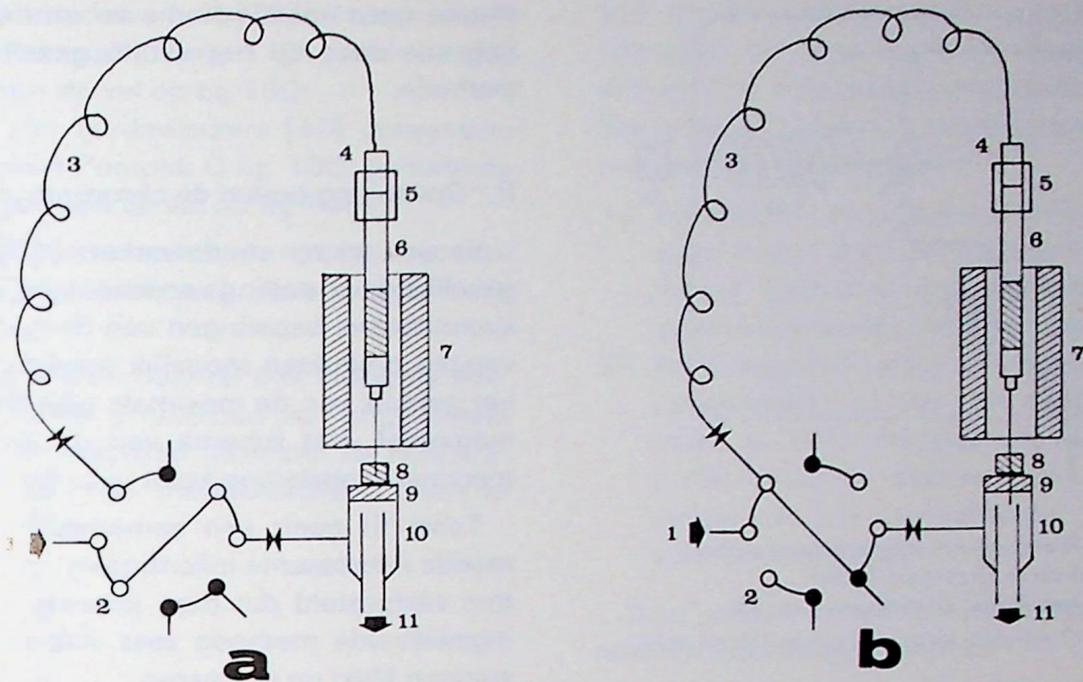


Fig. 3. — Thermische desorptie in één stadium : methode van Janak en medewerkers [38]

- 1. Draaggas : N₂
- 2. Afsluiter met 8 wegen
- 3. Capillaire kolom in Cu
- 4. Verbinding
- 5. Rubberdichting
- 6. Bemonsteringspatroon opgesteld in tegengestelde richting van de bemonstering
- 7. Oven
- 8. Rubberring

- 9. Septum
- 10. Chromatograafingang
- 11. Naar de analysekolom

Werking en omstandigheden

- a) Desorptie door verwarming op 180° gedurende 2 min
- b) Doorboring van rubberring en septum

Doorgang van het draaggas in de patroon gedurende 10 s om de te analyseren massa ineens over te brengen in de koud gebleven kolomkop. Verwijdering van de naald.

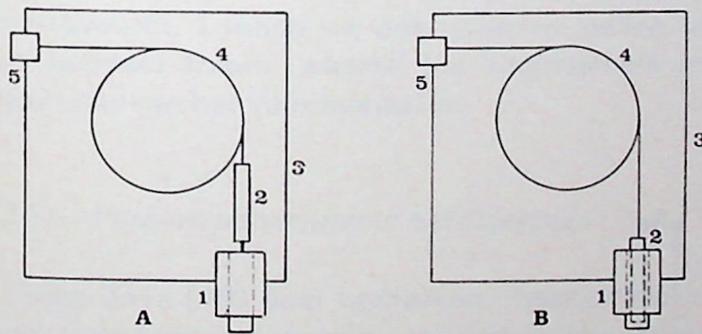


Fig. 4. — Desorptie in één stadium : methode van Miereu en Dietrich [6]

- 1. Injector
- 2. Bemonsteringspatroon opgesteld in tegengestelde richting van de bemonstering
- 3. Chromatograafoven
- 4. Analysekolom
- 5. Detector

Opstelling A : Gelijktijdige patroon- en kolomverwarming

- Invoering van de draaggasstroom
- Gelijktijdige desorptie en chromatografie door verwarming met de chromatograafoven

Opstelling B : Afzonderlijke patroon- en kolomverwarming

- Aanbrengen van de patroon in de gewijzigde injector
- Invoering van de draaggasstroom
- Verwarming en desorptie gedurende 1 tot 5 min op de gewenste temperatuur
- Gelijktijdige overdracht van de gedesorbeerde produkten in de koud gehandhaafde kolomkop, waar ze condenseren.

terugwinning door toevoeging van een cryogenische val. Dit brengt het aantal basiselementen van de opstelling op drie, d.i. in volgorde : de patroon, de cryogenische val en de chromatografiekolom. De thermische desorptie kan op twee verschillende manieren worden uitgevoerd : gebruik van ofwel de verwarmende elementen van de chromatograaf zelf, ofwel verwarmingsmiddelen die niet eigen zijn aan de chromatograaf.

A. Opvanging binnen de chromatograaf

Zlatkis en zijn medewerkers [36] gebruikten als eersten een gelijkaardig systeem als beschreven op figuur 5.

In tabel III zijn de systemen aangegeven waarop deze auteurs hun methode toepasten met de verkregen resultaten. Op te merken zij dat dergelijk procédé een nogal ingewikkelde apparatuur en werkwijze vereist, zonder garantie voor kwantitatieve resultaten. Novotny en zijn medewerkers [47] hebben dan ook getracht ze te vereenvoudigen door de eerste 15 cm van hun capillaire kolom, gekoeld in vloeibare stikstof, te gebruiken om de gedesorbeerde produkten uit Tenax op te vangen door verwarming gedurende 5 min bij 240°C onder helium. Jammer genoeg illu-

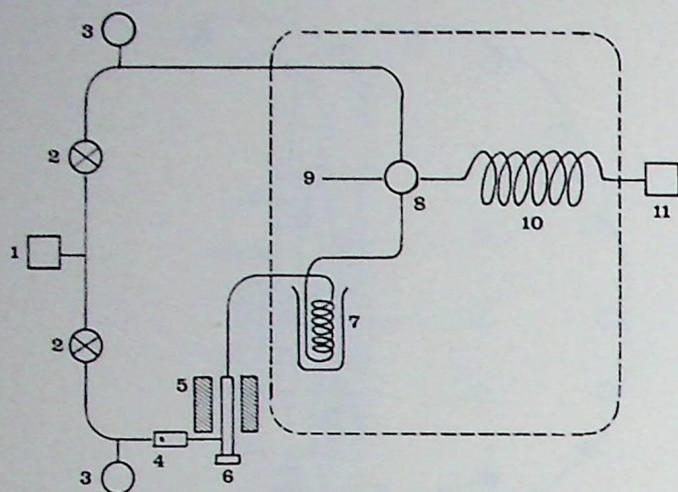


Fig. 5. — Thermische desorptie in twee stadia, met val in de chromatograaf : methode van Zlatkis en medewerkers [36]

1. Het draaggas (3-7 ml/min) en zuiveringsgas (20 ml/min)
2. Afsluiters
3. Drukregelaars
4. Rotameter
5. Injectorblok
6. Gewijzigde injectoringang met patroon
7. Val in koolzuurijs of vloeibare stikstof bestaande uit een capillaire kolom van 3 m met dezelfde fase als 10 en dienst doende als voorkolom
8. Afsluiters met 4 wegen voor gelijktijdige draaggas- en zuiveringsgasstromen
9. Uitgang
10. Analysekolom
11. FID-detector

- 1e stadium : Thermische desorptie van de produkten op 300° gedurende 20 min onder zuiveringsgas om ze bij het begin van de voorkolom af te zetten.
- 2e stadium : Gelijktijdig chromatografie en overdracht van de substanties, onder draaggas, vanuit de val naar de afscheidingskolom met de chromatograafoven.

streren geen enkel schema en rendement de uitvoering van deze op het eerste gezicht aantrekkelijke methode.

B. Opvanging buiten de chromatograaf

Versino en zijn medewerkers [45] hebben een ingewikkelde opstelling verwezenlijkt, die niet alleen de kwantitatieve bepalingen van de op Tenax-GC opgevangen produkten mogelijk maakte, maar eveneens het gebruik van de maximale prestaties van de chromatograaf. Het schema van de door deze auteurs toegepaste opstelling komt voor op figuur 6.

Tabel III geeft een samenvatting van de bijkomende interessante inlichtingen. In het kort kan worden vastgesteld dat deze jammer genoeg lange en ingewikkelde methode zeer voldoende resultaten blijkt op te leveren.

Vermeld moet worden dat andere vorsers reeds een analoge methode gebruikten, maar met andere adsorbentia dan Tenax-GC :

- Dravnieks en zijn medewerkers [41] desorberen opgevangen produkten bij 120° op Chromosorb 102 en geven een verlies van 5 tot 10 % toe.
- Schultz en zijn medewerkers [23] desorberen geadsorbeerde produkten bij 175° gedurende 12 tot 35 min op Porapak Q en Chromosorben 101 en 102 ; zij warmen de val op met glycerine op 140° ; de verbindingen worden op 140° gehandhaafd door verwarmende aluminiumblokken.

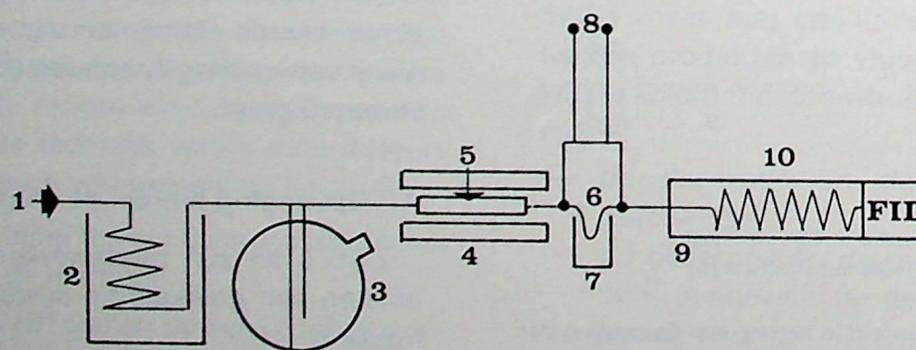


Fig. 6. — Thermische desorptie in twee stadia, met val buiten de chromatograaf : methode van Versino [45]

1. Draaggas : He-20 ml/min
2. Draaggaszuiveraar
3. Invoersysteem voor ijkprodukten
4. Desorptie-oven
5. Tenax-GC patroon opgesteld in tegengestelde richting van de bemonstering
6. Val : U-vormige buis
7. Koelprodukt op -180°C

8. Verwarmingssysteem-flash
9. Rechtstreekse chromatograafingang
10. Analysekolom

- 1e stadium : Thermische desorptie van de produkten op 250° gedurende 30 min onder draaggas om ze over te brengen in de val
- 2e stadium : Flashverdamping door plotse verwarming van de val op 300° en overdracht naar de koude chromatografische kolomkop.

- Legget en zijn medewerkers [39] verwarmen een patroon met Porapak Q-S op 110° gedurende 30 min en warmen de val op bij 190°.
- Bourdin en zijn medewerkers [40] verwarmen een patroon met Porapak Q op 100° gedurende één uur, en warmen de val op bij 140°.

De terugwinrendementen en de analysereproducteerbaarheden zijn middelmatig voor verschillende produkten.

Al deze auteurs koelen hun val met vloeibare stikstof. Zij hebben vooral problemen van ongewenste condensatie en van desorptie, waarvan de temperatuur beperkt is door de thermostabiliteit van de gebruikte adsorbentia.

23. Chromatografische analyse

231. Gebruikte methodes

Tabel IV geeft de door de vorsers gebruikte methodes aan waarbij de produkten worden teruggewonnen door thermische desorptie, die, zoals wij hebben vastgesteld, de enige geldige terugwinmethode is.

232. Studie van de vulmaterialen

Aangezien in ons geval het aantal te analyseren produkten het gebruik van capillaire kolommen niet verantwoordt, kunnen wij ons tevreden stellen met een normale kolom, waarbij het voornaamste probleem dat van het vulmateriaal is.

2321. Poreuze polymeren in het algemeen

Zoals Dave [49] doet opmerken, maakten de poreuze polymeren de jongste jaren een unieke vooruitgang mogelijk in de technologie van de gaschromatografiekolommen. Het is zelfs mogelijk geworden de synthese van polymeren te plannen om kolommen op maat te maken voor specifieke toepassingen.

Volgens Hollis [50] is de minimalisatie van de staartvorming te danken aan hun *opmerkelijke fysische en chemische stabiliteit* en, voegen we eraan toe, aan het *goede adsorptievermogen-desorptievermogen compromis*. Deze minimalisatie van de piekenverbreding maakte de werkelijke ontwikkeling van de vaste stof-gaschromatografie mogelijk en, in het bijzonder, de afscheiding van polaire moleculen. Deze produkten zijn geschikt om de meeste anorganische gassen en alle klassen van organische verbindingen af te scheiden. Zij blijken beter te zijn dan de klassieke fasen voor de analyse

van sporen van glycolen, polyolen, aminen en mengsels van organische en anorganische verbindingen. Om in de gaschromatografie te kunnen worden gebruikt moeten zij beantwoorden aan twee onontbeerlijke voorwaarden :

- 1°) de stijfheid : de globale structuur ervan moet zijn vorm en een groot percentage van de tijdens het drogen gebruikte oppervlakte behouden ; deze eigenschap wordt verkregen door vernetting ;
- 2°) de krimpgraad tussen de volledige smelt- of solvatiestoestand en die van volledige uitdroging moet zo klein mogelijk zijn en in elk geval < 50 % om de debietschommelingen met de temperatuur te minimaliseren, en bijgevolg de drift van de grondlijn.

Deze auteur vestigt ook de aandacht op de voornaamste te vermijden gevaren :

- 1°) de vernietiging van de kolom door oxyderende atmosfeer bij hoge temperatuur of door overdreven verwarming ;
- 2°) de wijziging van het polymeer door zeer zware organische moleculen ;
- 3°) de zoutafzetting voortkomende uit waterige monsters.

Dave [49] vergelijkt de chromatografische gedragingen van een bepaald aantal van deze vernette polymeren door een reeks verbindingen af te scheiden verdeeld in verschillende klassen. De voornaamste werkvoorwaarden zijn :

- glazen kolommen van 1,20 m × 3 of 4 mm binnendiameter ;
- draaggas : He — 50 of 58 ml/min ;
- maximale temperatuur van de kolom : minstens 25 tot 50° onder het aanbevolen maximum.

De in detail aangegeven resultaten in de vorm van tabellen van de weerhoudingsindexen en chromatogrammen zijn samengevat op tabel V die een zekere selectie van een produkt mogelijk maakt voor een bepaalde afscheiding. Als voornaamste eigenschappen die de prestaties beïnvloeden vermeldt de auteur : de stijfheid, de oppervlaktestaat voorgesteld door de soortelijke oppervlakte (S_p) en de gemiddelde diameter van de poriën (\bar{d}_p), de polariteit en, over het algemeen, de chemische affiniteit met de opgeloste stoffen. Indien \bar{d}_p toeneemt (S_p daalt) neemt het desorptievermogen toe t.o.v. het adsorptievermogen, de chromatografische analyse verloopt sneller en de weerhoudingswaarden dalen. Anderzijds verdikken de korrels en de kolom zal minder doelmatig zijn [50]. Er zal dus een *compromis duur-doelmatigheid* moeten worden verwezenlijkt.

2322. Tenax-GC

Sedert deze studies hebben wij de jongste jaren de snelle ontwikkeling bijgewoond van het gebruik van

Tabel IV — CHROMATOGRAFISCHE ANALYSEMETHODES (FID)

| Kolomtype | Ref. | Kolom | | | Draaggas | Kolomverwarming | Toepassingen en resultaten |
|-----------------|--------|----------------|--|--|---|--|--|
| | | Materiaal | Lengte X b.d. | Inhoud | | | |
| Kolom = patroon | [9] | Inox 1/4" | 1,8 m X 4,8 mm | Porapak Q en S 80-100 mesh | He | 100° - 210°C veranderlijk programma | Gehalogeneerde der. 10 ppb - 2 ppm Fouten ≤ 8 % (microcoulometrische detector) |
| | [11] | Glas | 0,9 m X 4 mm | Céélite 545 + vloeistoffen | 1 : 1 H ₂ /N ₂ - 50 ml/min | 20° - 120° | Zie tabel III |
| | [18] | Inox | 1,7 m X 6 mm | Céélite 545 + 25 % Apiezon | N ₂ - 48 ml/min | 100° | Niet pol. verbind. tabel III |
| | [18] | Inox | 0,85 m X 6 mm | Céélite 545 + polyethyl. glycol | N ₂ - 50 ml/min | 70° | Pol. verbind. tabel III |
| | [19] | Glas | 0,42 mm X 7 mm | Céélite 545 + 30 % E.301 | | 30° - 83° | Tabel III |
| | [6] | Inox 1/8" | 2 m X 2 mm | Chromosorb W 80-100 mesh + 5 % Dexsil 300 GC | | | Zie tabel III |
| | [45] | Glas 1/8" | 2 m | Chromosorb HP 60-80 mesh + 5 % OV.101 | He - 20 ml/min | | Tabel III (Geen studie over de afscheiding) |
| | [8] | Glas | 100 m X 0,4 mm | OV.101 (Supelco) | He | 50° - 250° : 2°/min | Tabel III Vrijwel middelmatige afscheiding |
| | [6] | SCOT | 30 m X 0,5 mm | | | | 2 X betere afschei- ding dan met gewone kolommen |
| | [5] | Nikkel | 90 m 2 X 90 m } X 0,5 mm 3 X 90 m } | Emulphor - ON.870 | He | 50° : 15 min 50° : 170° : 2°/min En 80° : 2 X 15 min 80° - 175° : 0,5°/min 70° : 15 min 70° - 170° : 2°/min | Tabel III : ~ 100 door M.S. geïdentificeerde verbindingen Stadslucht, adem |
| [36] | Nikkel | 180 m X 0,5 mm | Emulphor - O (poly- oxyethyleen glycol) | | | Goede afscheiding | |
| [44] | Nikkel | 180 m X 0,5 mm | Emulphor - ON.870 | He : 6,8 ml/min | | Tabel III 300 opgespoorde produkten | |
| [47] | Glas | 40 m X 0,2 mm | Emulphor - ON.870 | He | 70° - 190° | Plantkunde | |

B. Fijne analyse
en capillaire
kolommen

Tabel V

CHROMATOGRAFISCH GEDRAG VAN POREUZE POLYMEREN

| Klasse van de verbindingen | Chromosorb | | | Porapak | | | | | | | Par | |
|--|------------|-----|-----|---------|----|----|----|----|-----|-----|-----|----|
| | 101 | 102 | 103 | N | P | Q | R | S | T | Q-S | -1 | -2 |
| Paraffinen (C ₅ - C ₁₂) | a | a | a | f | a | a | ae | a | aef | ae | a | a |
| Alcoholen (C ₁ - C ₅) | ag | ag | ag | be | a | a | a | a | aeg | a | a | a |
| Ketonen (C ₃ - C ₆) | a | a | a | ae | a | a | a | a | ae | a | a | a |
| Ethers (C ₅ - C ₈) | a | a | a | ef | a | a | ae | a | ae | ae | a | a |
| Chloroalkylen (C ₁ - C ₃) | a | a | a | ae | f | a | a | a | ae | f | a | a |
| Glycolen (C ₂ - C ₄) | a | a | d | ae | a | b | be | be | e | ce | a | a |
| Aldehyden (C ₂ - C ₄) | a | a | a | ae | a | a | a | a | a | a | a | a |
| Acetaten (C ₃ - C ₅) | a | a | a | ae | a | ae | a | a | ae | a | a | a |
| Nitrilen (C ₃ - C ₄) | a | a | a | ae | a | a | a | a | ae | a | a | a |
| Aminen (C ₁ - C ₆) | c | c | a | c | c | c | c | c | c | c | c | c |
| Diaminen (C ₂ - C ₅) | c | c | a | c | c | c | c | c | c | b | c | c |
| Anilinen | ef | ef | ae | c | ef | c | be | c | c | c | ae | c |
| Arylen | a | a | a | ae | a | a | e | a | e | a | a | a |
| Zuren (C ₂ - C ₆) | a | b | d | ae | a | b | a | c | ae | a | a | a |

- a : goed scheidingsvermogen zonder merkbare staartvorming
- b : nogal goed scheidingsvermogen met lichte staartvorming
- c : slecht scheidingsvermogen, grote staartvorming
- d : volledige adsorptie
- e : betrekkelijk lange weerhoudingstijd
- f : zwakke doelmatigheid zonder staartvorming
- g : verbreding bij lage temperatuur wegens de vertakking van de ketens.

Tenax-GC, die uitsteekt boven de anderen door zijn *uitzonderlijke thermische stabiliteit* (tabel I) aangekondigd door de fabrikant. Sakodynskii en zijn medewerkers [51] bevestigden dit aangezien zij geen enkel verlies vaststelden op 400°C. Deze vorsers geven de waarden aan van \overline{dp} en Sp die wij overnamen in tabel I en waardoor een verklaring kan worden gegeven voor de *algemeen lage weerhoudingswaarden* t.o.v. die van de wedijverende produkten. Juister nog, zij bereiken lagere waarden voor polaire verbindingen en hogere voor niet-polaire. Dit zou betekenen dat Tenax *minder polair* is dan andere poreuze polymeren. De thermische stabiliteit en de lage polariteit van Tenax geven rekenschap van zijn *uitstekend gedrag voor de afscheiding van polaire verbindingen*, van de substanties *met hoog kookpunt*, en vooral van de verbindingen die deze twee eigenschappen bezitten.

De oppervlaktetaat laat niettemin een *over het algemeen minder uitgesproken afscheidingsdoelmatigheid* vermoeden dan voor andere materialen.

Al deze eigenschappen zijn bevestigd in een recent artikel van de vorsers van AKZO [52]. Zij bereiken een *stabiele grondlijn na 2 h conditionering*. Hun proefnemingen werden uitgevoerd op een glazen U-

vormige kolom, met 0,65 m × 2,5 mm binnendiameter, die Tenax-GC 60-80 mesh bevat en waardoor 15 ml/min stikstof gaat. Zij leveren in het bijzonder een interessante studie over de invloed van verschillende factoren op de afscheidingsdoelmatigheid en de symmetrie van de pieken. De eerste van deze grootheden wordt gemeten door het aantal afscheidingsbodems, berekend door :

$$N = 5,54 \frac{dr^2}{1^{1/2}}$$

waarin dr = benaderende weerhoudingsafstand
 $1^{1/2}$ = breedte van de piek halverwege.

De symmetrie van de pieken kan worden gemeten uitgaande van een assymmetriefactor :

$$As = \frac{B}{2F}$$

waarin B = breedte van de piek aan de grondlijn
 F = breedte, ter hoogte van de grondlijn,
 van het voorste deel onderschept door
 de loodrechte neergelaten uit de top
 van de piek.

Voor een perfect symmetrische piek, $A_s = 1$.

De figuren 7 en 8 illustreren respectievelijk de invloed van de geïnjecteerde massa m en van de afscheidingstemperatuur op de doelmatigheid van de kolom en de symmetrie van de piek. De afscheidingsdoelmatigheid werd er voorgesteld door het aantal bodems per lengteëenheid van de kolom (N = totaal aantal bodems, L = totale lengte van de kolom in m). Figuur 7 toont aan dat er in het nauwkeurige geval van 1,4-butanediol bij voorbeeld een optimaal te injecteren massa van $2 \mu\text{g}$ bestaat. In de praktijk ligt het evenwel tussen $0,5$ en $10 \mu\text{g}$; een niet te overschrijden grens. De ervaring bewijst overigens dat dit van toepassing is op andere verbindingen. Figuur 8 toont aan dat er voor elke substantie een specifieke temperatuur bestaat die het mogelijk maakt het beste compromis te zoeken tussen de doelmatigheid en de symmetrie van de piek. Bij te lage temperatuur is de staartvorming van de piek aanzienlijk (T). Door de temperatuurverhoging van de piek kan een symmetrische piek worden verkregen die verzwaart bij hogere temperatuur (R). Dave [37] had dit verschijnsel reeds waargenomen.

De symmetrie van de pieken is ook afhankelijk van de volgende factoren :

- de aard van de opgeloste stof,
- het debiet van het draaggas,
- het materiaal en de kolomconditionering,
- de grootte van de korrels.

Aangezien de andere chromatografievoorwaarden constant zijn hebben deze vorsers een verhoging waargenomen van de staartvorming naarmate de partikelafmetingen dalen. Dit is te begrijpen daar de specifieke oppervlakte toeneemt, en dus ook het adsorptievermogen en het gevaar voor overblijvende adsorptie. Wat de korrelgrootte betreft, moet er ook een *doelmatigheid-symmetrie compromis* worden verkregen.

Deze Nederlandse vorsers hebben ook de aanzienlijke daling van de weerhoudingstijd aangetoond naarmate de geïnjecteerde massa toeneemt. Dit verschijnsel werd bevestigd door Sadokynskii en zijn medewerkers [51] die het verklaren uitgaande van de structurele heterogeniteit van Tenax. Op te merken valt dat dit tevens voor andere poreuze polymeren werd waargenomen [53-55]. Het technisch bulletin van Applied Science Lab. [56] geeft de resultaten aan van de systematisch verkregen afscheidingen, voor

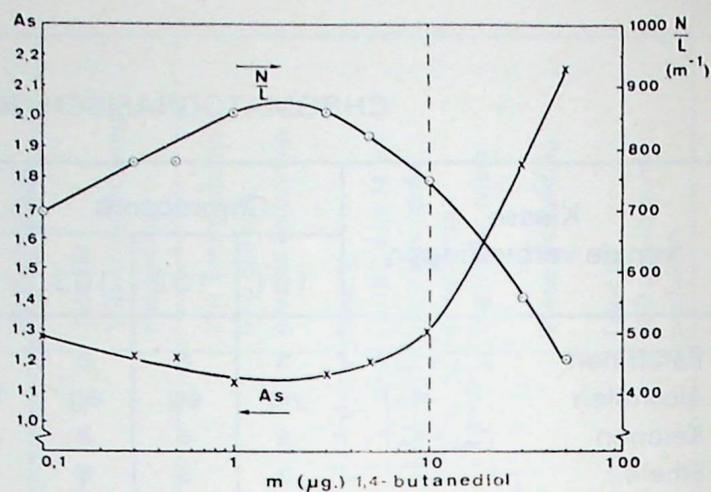


Fig. 7. — Invloed van de geïnjecteerde massa op de doelmatigheid en de symmetrie.

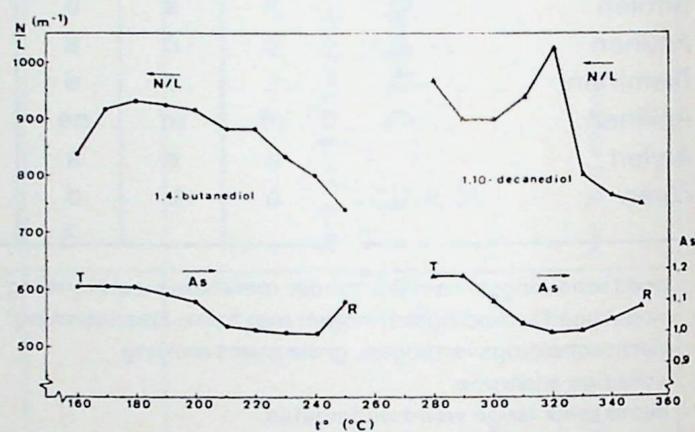


Fig. 8. — Invloed van de afscheidingstemperatuur op de doelmatigheid en de symmetrie

het merendeel in dezelfde voorwaarden als in het artikel [52]. Uit dit bulletin blijkt dat de polaire verbindingen met hoog kookpunt, waarvoor Tenax bijzonder geschikt is, zijn :

- de alcoholen, diolen, polyethyleenglycolen en fenolen,
- de aldehyden en de ketonen,
- de dicarboxylzuren en de esters,
- de aminen en de amiden.

Volgens Daemen en zijn medewerkers [52] is hij opmerkelijk selectief voor de chloriden en bromiden van de alkylen. Hij is nog meer in het bijzonder geschikt voor de aromatische diaminen en de nitroanilinen die zij op geen enkel ander poreus polymeer konden afscheiden. Van Wijk [57] die de aanwending van Tenax bestudeerde in het laboratorium van AKZO, bekam eveneens uitstekende resultaten voor de ethanolaminen en de polyethyleenglycolen.

3. VOORAFGAANDE PROEFNEMINGEN EN STAVING VAN DE GEBRUIKTE METHODE

31. Bemonstering met voorconcentratie

De bibliografische studie en onze laboratoriumervaring hebben er ons toe aangezet de *adsorptie* te kiezen voor de eerste verrichting, omdat wij geen zeer vluchtige produkten moesten bemonsteren. Het kwam erop aan het meest geschikte adsorbens te selecteren. Wij hebben eerst de klassieke methode met gekoeld silicagel beproefd. De bemonsteringsbuis is voorgesteld op figuur 9 en de opstelling op figuur 10. De buis is van glas en de afmetingen ervan zijn aangegeven in mm.

Wegens de zeer grote affiniteit van de silicagels t.o.v. water moet de vochtigheid in de lucht worden verwijderd vóór ze over de bemonsteringspatroon strijkt. Na verschillende proeven om de lucht te drogen hebben wij verschillende buizen (200 × 24 mm) in serie gebruikt die waterdicht calciumsulfaat bevatten met vochtigheidsindicator (blauw Sikkon in korrels van 1 tot 3 mm, Fluka AG, Chemische Fabrik, 9470 Buchs, Zwitserland), gevolgd door twee buizen met fosforpentoxyde op puimsteenkorrels van 2 tot 3 mm. De bemonsteringsbuis was aanvankelijk gekoeld in stikstof of vloeibare zuurstof. Wij hebben deze cryogene vloeistoffen evenwel vlug terzijde gelaten omdat de bemonsterde lucht in de patroon gedeeltelijk begon te condenseren, met alle ellende van dien. Wij hebben dan een mengsel van isopropanol en koolzuurijs gebruikt waarmee een voldoende lage temperatuur (-77°C) kon worden verkregen en de condensatie van de organische substanties mogelijk werd zonder dat de lucht condenseerde. Dit mengsel biedt tevens andere belangrijke voordelen: gezien de stabiliteit ervan kan het gemakkelijk vooraf worden bereid en het is onschadelijk.

Het angewende desorptiematerieel werd beschreven in een vorige publikatie [58]. De verwarming vond plaats met behulp van een kleine elektrische oven die gedurende 5 min tot 450°C werd opgevoerd. In die omstandigheden bedraagt de werkelijk waargenomen temperatuur ter hoogte van het adsorbens van de patroon 250°C .

Wij hebben deze methode om verschillende redenen moeten opgeven. De eerste was de vorming van condensatieringen te wijten aan de overblijvende vochtigheid en een bevochtiging van het silicagel tijdens de bemonstering. Deze misplaatste condensatie bewijst dat het niet mogelijk is de lucht voldoende te drogen, zelfs niet met het krachtigste wateronttrekkende middel. Dit is te begrijpen aangezien er, zelfs bij een wateronttrekking van 99 %, nog zowat 100 ppm waterdamp in de lucht blijft bij 25°C en 50 %

relatieve vochtigheid. Hierdoor doen zich organische dampverliezen en een snelle inactivering van het silicagel voor. Bovendien vertoonden de verkregen chromatogrammen bij het opzuigen van zuivere stikstof, een reeks zeer aanzienlijke pieken, zelfs wanneer de patroonmantel, de kolom en de chromatograaf gezuiverd zijn, de glazen buis gereinigd is met sulfo-chromisch mengsel, de klemmen gewassen zijn met methyleenchloride, de glaswol gecalcineerd is, de stoppen (Tygon + vol glas) en Tygonbuizen gewassen zijn met een geschikt detergent. Zelfs in het geval van Tygon moest dus worden besloten dat het plastic vervuilde. Deze twee vaststellingen brachten de uitsluiting met zich van elk toestel boven de bemonsteringspatroon en het verplicht gebruik van een *hydrofoob, dus organisch adsorbens*

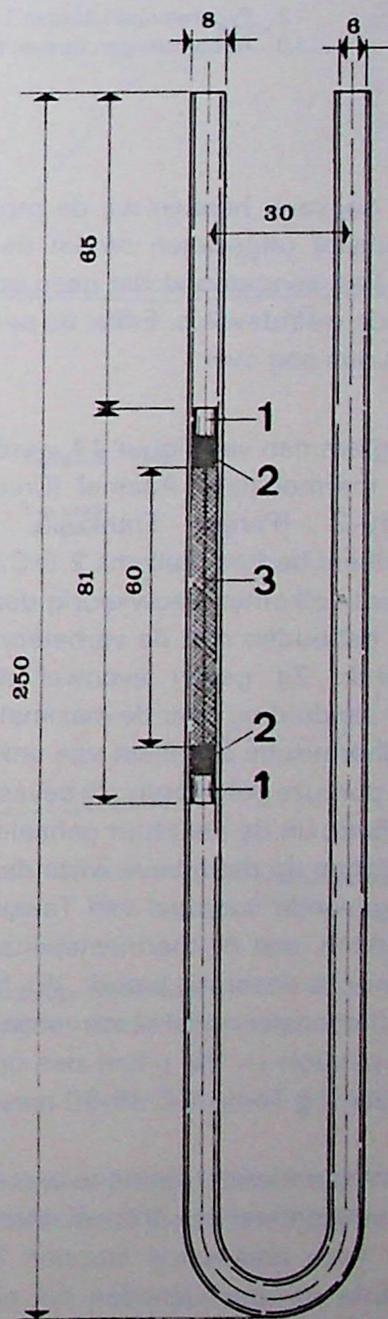


Fig 9 — Silicagelbuis voor de bemonstering en de voorconcentratie

1. Metalen klem
2. Glaswol
3. Silicagel Davison 912 (28-200 mesh-800 m²/g)

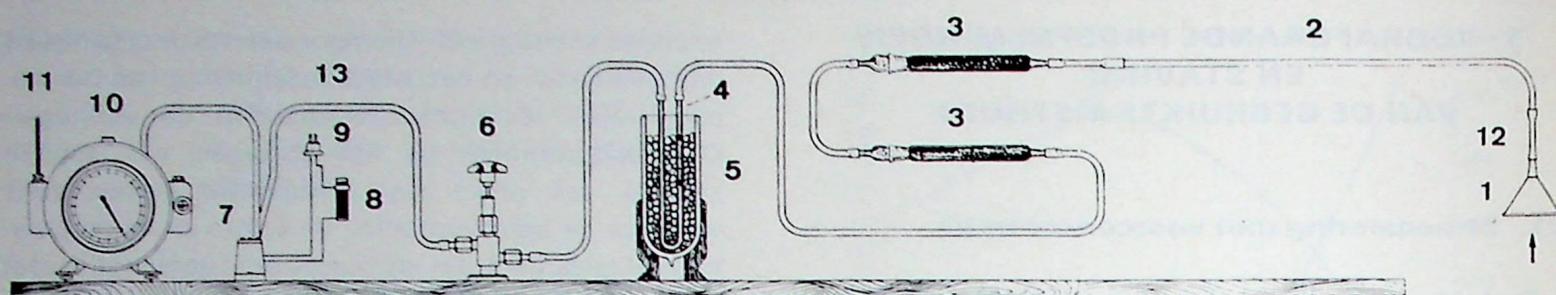


Fig. 10. — Opstelling voor bemonstering met voorconcentratie op silicagelbuis

1. Trechter
2. Inox buis (8 / 6 mm)
3. Buizen met uitdroogprodukten
4. Bemonsteringspatroon
5. Dewar met koelprodukt
6. Afsluiter voor fijne debietregeling
7. Diafragmapomp
8. Variabele elektrische weerstand (grove debietregeling)
9. Stopcontact
10. Natte precisie-gasmeter (1 liter) (Metterfabriek, Dordrecht, Holland)
11. Thermometer
12. Tygonslangen (tussen 1 en 6)
13. Rubberslangen (tussen 6 en 10).

Van bij de aanvang hebben wij de produkten op basis van koolstof uitgesloten omdat de bibliografische studie had aangetoond dat geen enkele recuperatiemethode waardevol is. Enkel de *poreuze polymeren* bleven dus nog over.

De thermogrammen van figuur 11 werden verkregen met de thermobalans Adamel (Creusot-Loire), model TH59-2 (Parijs, Frankrijk). De verwarmingssnelheid bedroeg telkens 2,5°C/min. Deze kurven zijn niet volkomen nauwkeurig daar geen rekening werd gehouden met de verbetering door de Archimedesdruk. Zij geven evenwel een vrijwel nauwkeurige aanduiding over de maximale temperatuur van de thermische stabiliteit van enkele van de belangrijkste poreuze polymeren. Zij bevestigen in elk geval duidelijk de uit de literatuur gehaalde waarden (tabel 1) en leggen op definitieve wijze de nadruk op het doorslaggevend voordeel van Tenax-GC op de andere produkten, wat de thermostabiliteit en bijgevolg de thermische desorptie betreft. Wij hebben dan ook enkele bemonsteringsproeven uitgevoerd met een metalen patroon — die u kan zien op figuur 12 — en ongeveer 2 g Tenax-GC 35-60 mesh bevat.

Het lichaam van deze inoxpatroon was 10 cm lang met een binnendiameter van 12 mm. Het Tenax nam 6 cm in en twee glaswollen stoppen hielden het tegen. Ondanks de moeilijkheden om een perfecte grondlijn te verkrijgen (amianten voegen...) bevestigden deze proeven het uitstekende compromis tussen het adsorptie- en het desorptievermogen van het produkt voor de organische dampen. Het werd dan ook definitief aangenomen voor de bemonstering.

32. Recuperatie

Het bibliografisch onderzoek en onze vroegere laboratoriumervaring hebben ons opnieuw van bij de aanvang de *thermische desorptiemethode* doen toe-passen om de bemonsterde produkten terug te winnen. Wij hebben eerst een methode beproefd die analoog is met die van Cropper en Kaminsky [11] (fig. 12). De tot 600°C opgevoerde oven maakte de desorptie van de produkten mogelijk op ongeveer 300°C; dit duurde 3 tot 7 min en verliep onder stikstof om de gedesorbeerde produkten over te brengen in de kolom. Wij hebben dit procédé moeten opgeven omdat bepaalde produkten te vroeg en zonder afscheiding te voorschijn kwamen. Daar deze produkten warm zijn elueerden zij rechtstreeks doorheen de kolom. Bovendien kon niet worden vermeden dat de overdracht enigszins duurde gezien de opgelegde temperatuurbeperving door het gevaar voor thermische afbraak van de te recupereren produkten. En — zoals wij hebben vastgesteld — moeten de (nog steeds warme) produkten ineens in de op omgevingstemperatuur gehandhaafde kolomkop worden ingevoerd. Wij hebben dan een methode met tussenopvanging beproefd, geïnspireerd door die van Versino [45] (fig. 13).

Er moest worden vastgesteld dat deze methode niet alleen ingewikkeld en saai is, maar ook zeer lang duurt. Er moest ongeveer 1 h 30 worden gerekend voor het opvoeren van de temperatuur, de bereiding van de koelstoffen, enz... Dit verdubbelde vrijwel de duur van een analyse, daar de chromatografie op zichzelf ook ongeveer 1 h 30 duurt. Dit zou bijgevolg leiden tot ten minste 3 h per analyse en slechts twee

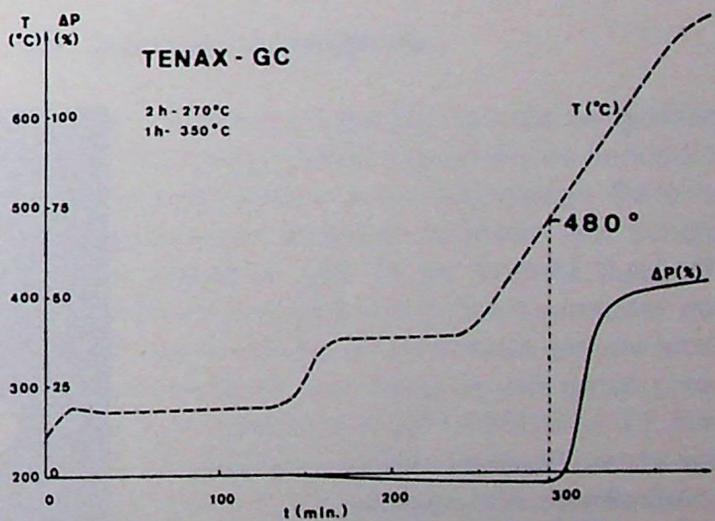
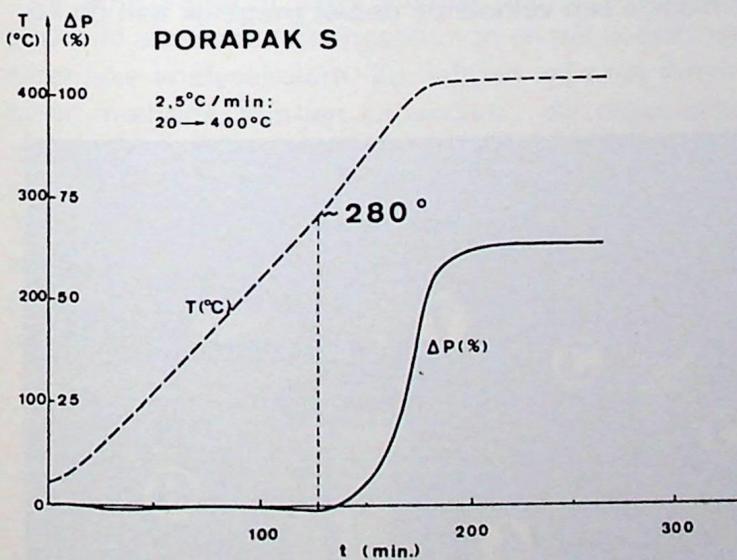
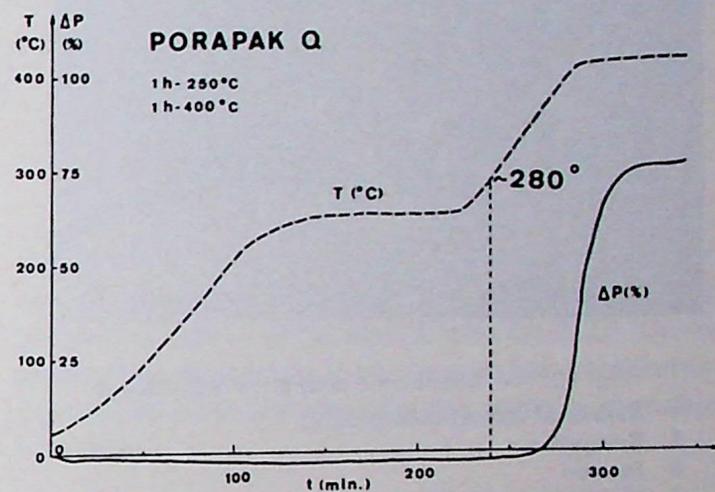
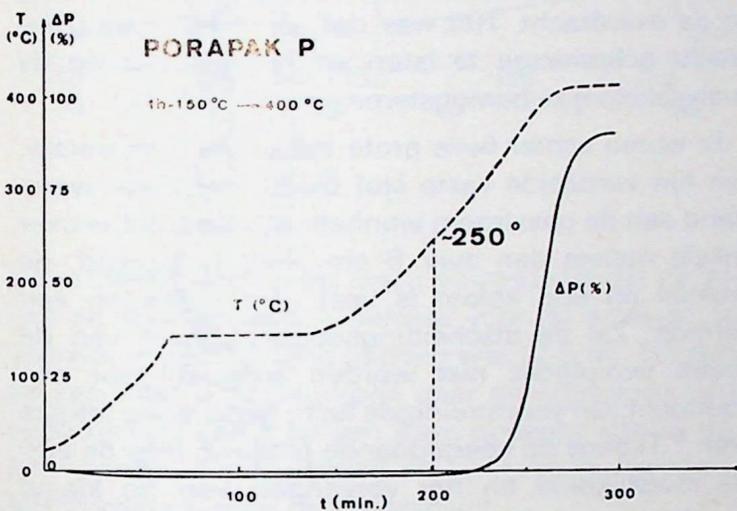
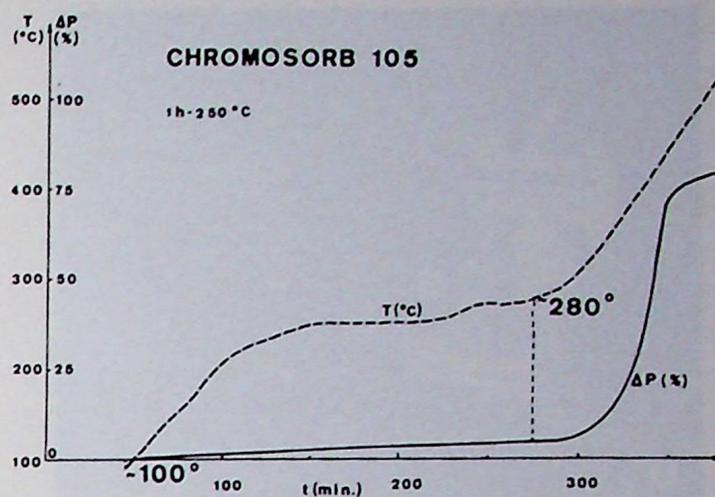
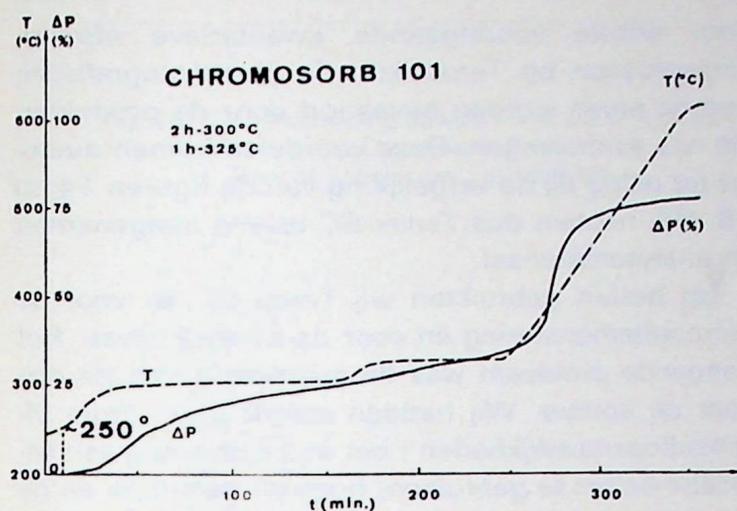


Fig. 11. — Thermogrammen van enkele poreuze polymeren relatief gewichtsverlies en temperatuur in verband met de tijd

analyses per dag. Om doorlopend bemonsteringen van verontreinigde lucht te kunnen uitvoeren zou dus per periode van 12 h moeten worden gewerkt, wat lang is en de opsporing van de verontreinigingspieken bemoeilijkt. De verwarming van de verbindingen was bovendien noch voldoende uitgebreid, noch rechtstreeks en krachtig genoeg om de verliezen van de produkten door condensatie te beletten en was bijgevolg een aanleiding tot onnauwkeurigheid. Wij

beschikken dus momenteel over *geen enkele, werkelijk waardevolle recuperatiemethode.*

33. Chromatografische analyse

Het onderzoek van de artikels toonde de voordelen aan van de *poreuze polymeren* en heel in het bijzonder van Tenax-GC als vulmateriaal voor de kolommen.

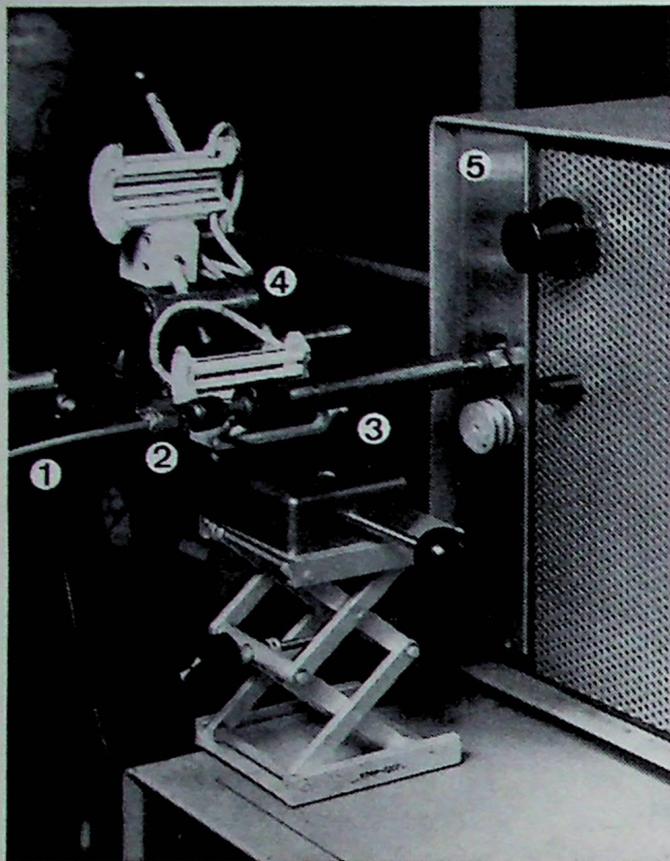


Fig. 12. — Thermische desorptie in één stadium

1. Aankomst van het draaggas (N_2)
2. Swageloks
3. Patroon
4. Mobiele oven Hösli
5. Chromatograaf PE. 881

Door enkele voorafgaande kwalitatieve afscheidingsproeven op Tenax kon de chromatografische waarde ervan worden bevestigd voor de produkten die ons aanbelangen. Deze voordelen komen duidelijk tot uiting bij de vergelijking van de figuren 14 en 18. Wij hebben dus *Tenax-GC* tevens aangenomen als analysemateriaal.

Tot besluit gebruikten wij *Tenax-GC* én voor de patroonbemonstering én voor de kolomanalyse. Het hangende probleem was de overdracht van de ene naar de andere. Wij hadden echter geen grote afscheidingsmoeilijkheden: het was niet nodig een capillaire kolom te gebruiken, noch de desorptie en de chromatografie te scheiden, evenmin als de desorptie en de overdracht. Het was dus verleidelijk de overdracht achterwege te laten en rechtstreeks op de analysekolom te bemonsteren.

Er waren echter twee grote bezwaren. Ten eerste, een fijn verdeelde vaste stof biedt veel meer weerstand aan de gasstroom wanneer zij verspreid is over enkele meters dan over 6 cm. Anders gezegd, de drukval op een kolom is veel groter dan op een patroon. Zal de afscheidingsdoelmatigheid van de kolom vervolgens niet worden ontaard door een doortocht van verontreinigde lucht gedurende talrijke uren? Tijdens de voorafgaande proeven rees de eerste moeilijkheid bij het vervangen van de kleine membraanpomp door een pomp Leybold van 75 W: ze maakte een voldoende debiet mogelijk aan de ko-

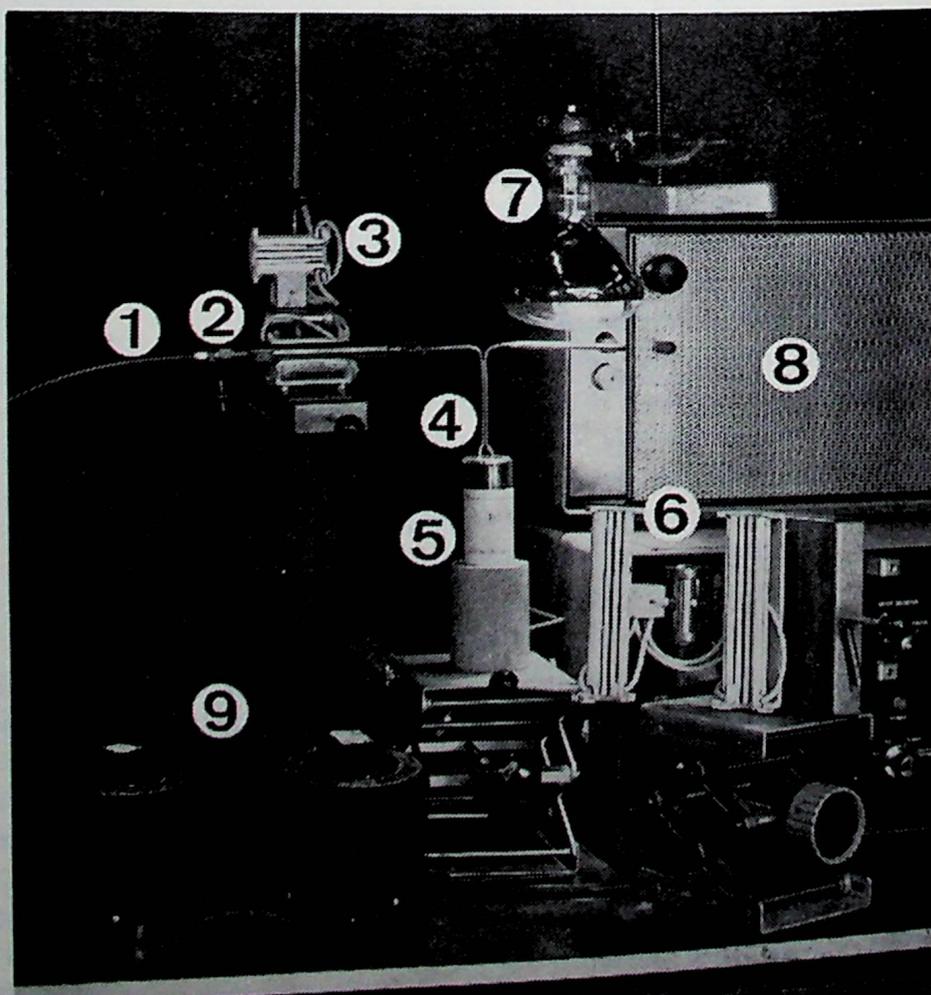
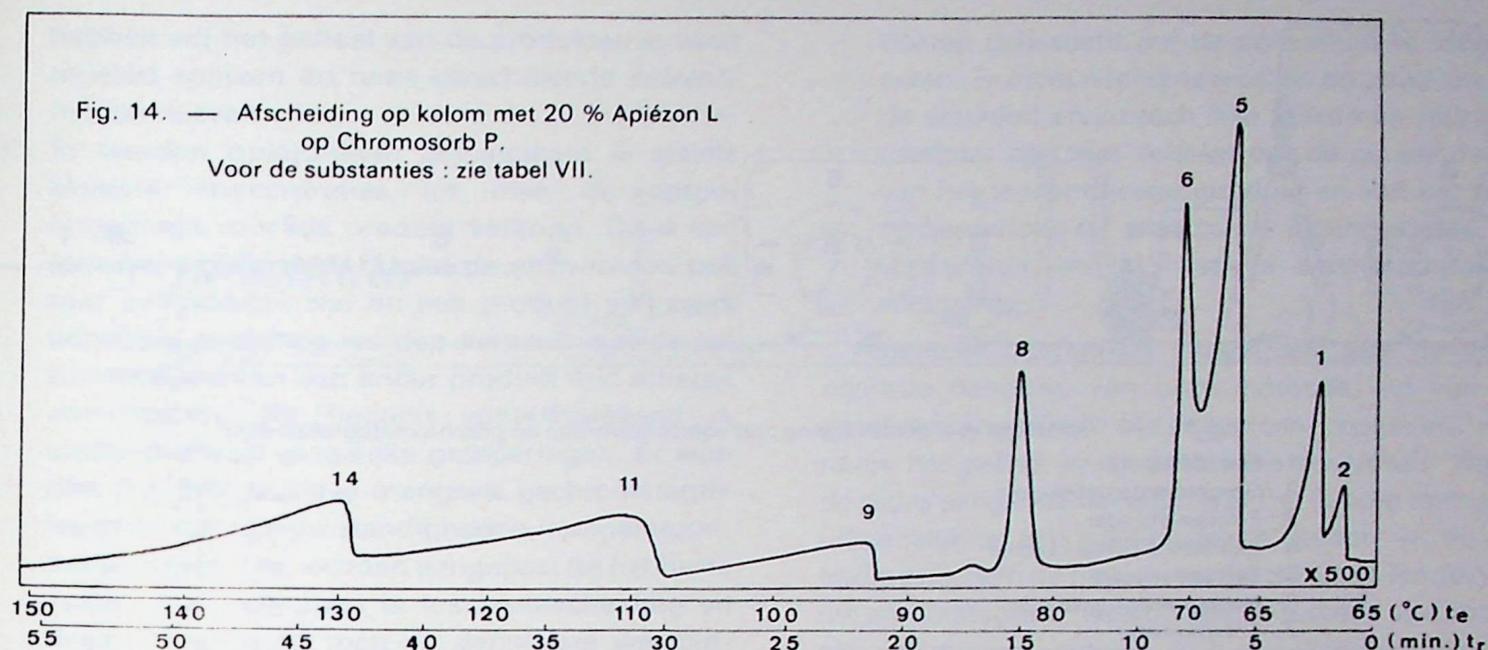


Fig 13 — Thermische desorptie in twee stadia

1. Aankomst van het draaggas (N_2)
 2. Bemonsteringspatroon in tegengestelde richting van de bemonstering
 3. Kleine mobiele oven Hösli
 4. Opvangkring met aansluitbocht aan de chromatograaf (inox)
 5. Dewar met het koelprodukt (koolzuurijs + isopropanol)
 6. Grote oven Hösli
 7. Lamp I.R. Osram (375 W)
 8. Chromatograaf PE. 881
 9. Regeltransformators Voltac voor de oventemperatuur (300 VA)
- a) Desorptie door verwarming op 260° gedurende 30 min onder $50 \text{ ml } N_2 / \text{min}$
Opvanging in de gekoelde kring
- b) Vervanging van de Dewar door de grote oven op 300° . Bocht verwarmd met lamp IR, doortocht van de produkten — enkele min en onder N_2 — en opvanging in de op gewone temperatuur gehandhaafde kolomkop.



lomuittgang. Anderzijds werd vastgesteld dat de kolom de eigenschappen behield voor de analyse, op voorwaarde dat ze lang genoeg was (2-3 m). Dit laatste resultaat is te begrijpen daar de produkten vanzelfsprekend enkel op een klein gedeelte van de kolom worden geadsorbeerd en het grootste gedeelte beschikbaar is voor de afscheiding.

In feite verloopt alles dus als diende het eerste gedeelte als bemonsteringspatroon en het tweede als eigenlijke analysekolom. Zo hebben wij onze definitieve methode kunnen uitwerken: de organische pollutanten ter plaatse bemonsteren met onze chromatografiekolom (inox, spiraalvormig — 3 m × 1/8"), ze overbrengen naar het laboratorium om het monster te analyseren door het tegelijkertijd te desorberen en chromatograferen in de chromatograafoven!

4. OMSCHRIJVING VAN DE GEBRUIKTE METHODE

41. Bemonsterings- en analysekolom

Wij hebben onze kolommen in het laboratorium vervaardigd. Zij bestaan uit een inox buis van 3 m × 1/8" buitendiameter, en bevatten ongeveer 2,3 g Tenax-GC 60-80 mesh. Alvorens te conditioneren moet de lucht worden verwijderd om oxydatie te vermijden. Deze reiniging gebeurt gedurende 1/2 h onder 50 ml/min stikstof A 28, gebruikt als draaggas. Daarna moet de polymerisatie van het produkt worden beëindigd en het polymeer moet vernetten onder stikstofatmosfeer. Daarom wordt de kolom van de gewone temperatuur verwarmd tot 320°C, tegen een snelheid van 6,7°C/min. Deze temperatuur van 320°C wordt gedurende een nacht gehandhaafd.

Dan wordt het stikstofdebiet verhoogd tot 50 ml/min om de gasachtige produkten van de conditionering gedurende een 1/2 h te verwijderen bij 200°. Om te eindigen ondergaat de kolom een echte gaschromatografie die herhaald wordt tot een perfecte grondlijn is bereikt.

42. Bemonsteringsmethode

Figuur 15 stelt de opstelling voor die aangewend wordt om de lucht te bemonsteren van de onmiddellijke omgeving van de verontreinigingsbron. De lucht wordt aangezogen doorheen de kolom met behulp van een minipomp van 75 W Leybold (Leybold-Heraeus GmbH, Keulen B.R.D.). Om te vermijden dat de kolom zou ontaarden en verstopten gaat de lucht eerst over een kleine filter Millipore voor gaschromatografie, type fluoropore FGLP 01300 met 13 mm diameter, waarvan de poriën een gemiddelde diameter hebben van 0,2 μ (Millipore Corporation, Bedford, Mass. 01730, U.S.A.). Het aangezogen luchtvolume wordt gemeten met behulp van twee precisiemeters (Metterfabriek, Dordrecht, Nederland). Deze meters zijn van het natte type, hebben een cyclisch volume van 1 liter en maken het mogelijk een volume te lezen op ± 10 ml. Hun gemeten reproduceerbaarheid bedraagt ± 2%. Er moest een artificieel en gecontroleerd lek worden aangebracht om de debieten lager dan 17 ml/min te meten, dat een noodzakelijk minimum is voor een goede continue werking van deze meters. De gebruikte pomp kan immers ongeveer 5 ml/min aanzuigen aan de kolomuittgang. Meter nr. I geeft dus het totaal volume aan gelijk aan het opgezogen volume + het lek (bij voorbeeld 29 liter) en meter nr. II enkel het lek (bij voorbeeld 27 liter).

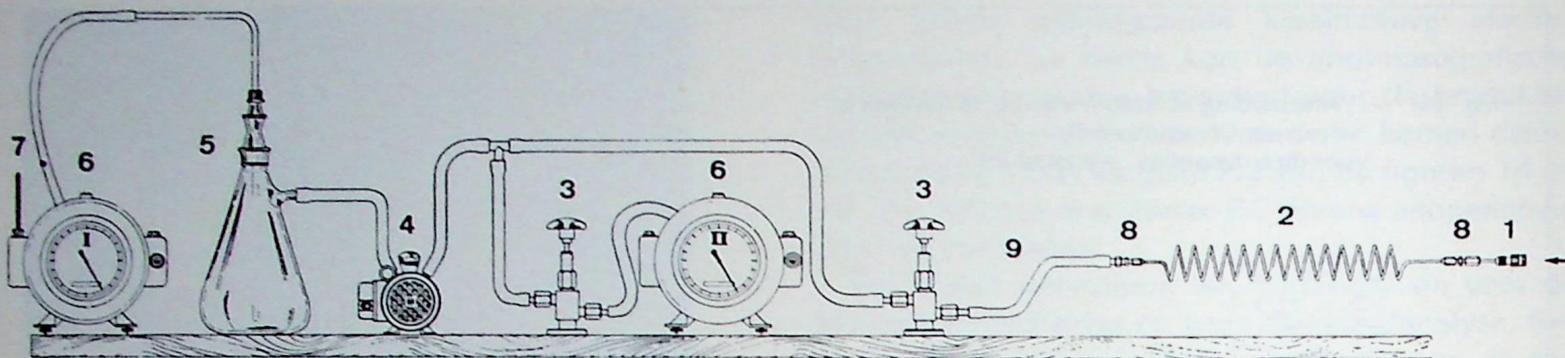


Fig. 15. — Opstelling voor bemonstering met voorconcentratie op gaschromatografiekolom

1. Filter Millipore
2. Gaschromatografiekolom
3. Precisie-afsluiter
4. Elektrische pomp Leybold
5. Bewaarrecipiënt
6. Natte precisie-gasmeter
7. Thermometer
8. Swageloks verbindingselementen
9. Rubberen vacuümslangen.

Door het verschil te maken verkrijgt men het werkelijk door de kolom gestroomde luchtvolume; het schommelt tussen 2 en 3 liter voor 8 h bemonstering. Zo geeft meter I ook het totale debiet (bij voorbeeld 45 ml/min) en meter II het lekdebiet (bij voorbeeld 40 ml/min). Het verschil is het werkelijke bemonsteringsdebiet. Precisiernaalafsluiters zorgen voor de fijne regeling van de debieten. Een recipiënt ad hoc vangt de door de pomp afgegeven oliedampen op waarvan de meters moeten worden gevrijwaard. Swagelokselementen zorgen voor de dichte verbindingen filter-kolom en kolom-eerste afsluiter. Dikke rubberen vacuümslangen worden aangewend voor de andere verbindingen. De ganse opstelling moet bijzonder verzorgd zijn om elk ongewenst lek te vermijden.

De temperatuur van de lucht wordt ter plaatse bij het begin en op het einde van de bemonstering gemeten; wat de druk betreft, deze moest in het laboratorium worden opgenomen waar hij continu met de barograaf wordt geregistreerd. In beide gevallen berekent men de gemiddelde waarden die het mogelijk maken het bemonsterde luchtvolume terug te brengen op de normale omstandigheden: 0°C en 760 mmHg. Ter plaatse wordt tevens de eventuele aanwezigheid van geuren genoteerd, en vooral de plaatselijke windrichting, de intensiteit ervan en de andere, plaatselijke klimatologische omstandigheden. De dagelijkse opmetingen van een nabijgelegen observatorium vullen dit geheel van gegevens aan die vervolgens een zekere interpretatie van de resultaten zullen mogelijk maken.

Het monster verontreinigde lucht wordt aldus bemonsterd op de analysekolom en alle omstandigheden worden opgetekend. Het moet nog worden gechromatografeerd met behulp van de chromatograaf P.E. 881 waarover wij beschikken, om de volledige analyse te verkrijgen.

43. Kwalitatieve analyse

De uitwerking van de afscheidings- en identificatiemethode van verschillende te analyseren substanties is een werk van lange adem, vooral wanneer men de aard van de op te sporen produkten niet kent en niet beschikt over een massaspectrograaf. In ons geval beschikten wij niet over dit laatste toestel, maar wij kenden de aard van de op te sporen produkten. Wij hebben bijgevolg in vier etappen moeten te werk gaan:

- 1°) Na de werkomstandigheden (uitgaande van de literatuurgegevens) te hebben gekozen die de beste resultaten blijken te geven, wordt elk zuiver produkt afzonderlijk gechromatografeerd. Zo verkrijgt men het uitgangsdomein ervan, zonder meer. Wij hebben inderdaad het literatuurre resultaat bevestigd volgens hetwelke de weerhoudingstijd gevoelig daalt naarmate de geïnjecteerde hoeveelheid te sterk toeneemt. Met een spuit Hamilton van 1 μ l kan tot 0,1 μ l voldoende nauwkeurig worden geïnjecteerd, d.i. 100.000 ng bij benadering, wat 10 keer meer is dan de hoogste aanbevolen grens. In dat geval verkrijgt men een zeer brede piek en een onderste grens voor de *weerhoudingstijd*.
- 2°) In onze toepassingen moesten wij een ruim domein van kooktemperaturen beslaan. Het was dus bijgevolg niet mogelijk bij de aanvang een solvent te selecteren dat uitstekend geschikt was voor alle produkten, d.w.z. dat goed vóór of na alle produkten in kwestie uittrad. In een dergelijk geval moeten enkele solvents — met spectrokwaliiteit — die op het eerste gezicht geschikt blijken, worden gechromatografeerd. Voor elk ervan verkrijgt men een hoofdpiek en een of enkele bijkomende pieken die behoren tot de eventuele onzuiverheden. Wat ons aangaat,

hebben wij het geheel van de produkten in twee moeten splitsen en twee verschillende *solvents* moeten kiezen.

- 3^o) Er worden oplossingen geïnjecteerd in steeds kleinere concentraties tot men de opsporingsgrens voor elk produkt verkrijgt. Dit is een zeer belangrijk werk omdat de antwoorden ook zeer veranderlijk zijn en een produkt met zwak antwoord niet mag worden verward met de onzuiverheden van een ander produkt met scherpe antwoorden. Dit beperkt vanzelfsprekend in sterke mate de mogelijke groeperingen. Er worden dus progressieve mengsels gechromatografeerd en de werkomstandigheden (temperatuur - debieten - kolom) worden aangepast tot het beste compromis verkregen is tussen afscheiding en duur. Zo verkrijgt men de *definitieve werkomstandigheden*.
- 4^o) In deze omstandigheden chromatografeert men het volledige mengsel (of de 2 mengsels), wat het referentiechromatogram oplevert voor de kwalitatieve analyse. Daar de chromatografische identificatiewaarden evenwel veranderen volgens de concentratie (zonder de reproduceerbaarheidsgrenzen mee te rekenen) moeten de gemiddelde waarden voor elk produkt en voor de verschillende concentraties worden berekend. Uiteindelijk geeft dit een tabel, waarop de verschillende produkten voorkomen in elutievolgorder met hun *gemiddelde identificatiewaarden*, die werkelijk dient om de kwalitatieve analyse uit te voeren van elk ongekend monster.

Het zijn de volgende grootheden :

- 1^o) De elutietemperatuur of de kolomtemperatuur waarbij de top van de piek uittreedt (t_r). Deze met behulp van een ijzer-constantaan thermokoppel gemeten waarde is slechts een aanduiding omdat ze op 5° na wordt gelezen en daar de temperatuur bovendien met sprongen van enkele graden per keer stijgt...
- 2^o) De absolute weerhoudingstijd of de uittredingstijd van de top van de piek (t_r). Daar de ontrolsnelheid van de gebruikte potentiometrische opnamer Integra 1 cm/min bedraagt, volstaat het de afstand te meten van de top van de piek af tot de aanvang van de tijd. Deze waarde is reeds meer betrouwbaar dan de vorige omdat ze nauwkeuriger is gemeten (0,1 mm = 0,1 min = 6 s). Hoewel de reproduceerbaarheid via instrumenten verbeterd is blijft de invloed van de concentratie evenwel van kracht.
- 3^o) De *relatieve weerhoudingstijd* of de verhouding van de absolute weerhoudingstijd van de verbinding tot de absolute weerhoudingstijd van een *referentiesubstantie* (t'_r). De proefnemingen toonden aan dat dit de best reproduceerbare grootheid is. Daarom hebben wij ons vooral

daarop gebaseerd om de pollutanten te identificeren. Er moet nochtans worden op gewezen dat de waarden ervan toch niet volkomen reproduceerbaar zijn. Het volstaat dat de concentraties van het te identificeren produkt en van het referentieprodukt ter plaatse in tegengestelde zin veranderen, en de relatieve weerhoudingstijd verandert.

Algemeen beschouwd moeten wij hier de voornaamste handicap van onze methode, en van de gaschromatografie in het algemeen, toegeven, met name het *gebrek aan kwalitatieve specificiteit*. Naast de zopas aangehaalde reden is er het feit dat men zich uiteindelijk op één enkele waarde baseert — de uittredingstijd van de piek — en dat de totale lengte van het chromatogram, waarop alle bestaande verbindingen zich moeten verdelen, toch zeer klein is (ongeveer 60 cm). Anders gezegd, in een monster weet men nooit of een ongekend produkt niet op de plaats van een gekend produkt zal uittreden...

Kortom, zolang wij bij de uitgang van de chromatografiekolom over geen hulpinstrumenten beschikken om door toevoeging van een nieuwe specifieke eigenschap bij de chromatografische waarden de geëluëerde produkten met zekerheid te identificeren, zullen wij enkel een sterk vermoeden hebben over de aard van de substanties. Vermelden wij terloops dat de spectrofotometers IR en UV niet geschikt zijn voor onze problemen aangezien de aangetroffen hoeveelheden veel kleiner zijn dan de opsporingsgrenzen van deze toestellen. Om benzeen op te sporen bij voorbeeld, is een minimum van 6.000 ng aan UV en een minimum van 200.000 ng aan IR nodig, terwijl men bij verontreiniging tot ten minste 100 moet kunnen dalen. Dit is wel degelijk de reden waarom men verplicht is via de *massaspectrografie* te gaan om de produkten met zekerheid te identificeren

44. Kwantitatieve analyse

De gehalten van de pollutanten worden berekend uitgaande van met chromatografie verkregen hoeveelheden en van het volume bemonsterde lucht. De hoeveelheden worden bepaald met behulp van de ijkcurven van de kolom die de massa's aangeven in ng in verband met de oppervlakten van de pieken in cm². Wat de ijkprodukten betreft, moeten verschillende oplossingen worden bereid die het mogelijk maken het ganse interessante massadomein (100-10.000 ng) te dekken met injecties schommelend tussen 0,1 en 1 µl. Boven 1 µl daalt de doelmatigheid van de afscheiding immers aanzienlijk. Gezien het volume en de schaalverdeling van de kleinste beschikbare spuit, spuit van 1 µl onderverdeeld in 0,01 µl, moet 0,1 µl bovendien worden beschouwd als het minimale, nauwkeurig injecteerbare volume

Wij hebben bijgevolg ijkoplossingen bereid van 10-1-0,1 % voor substanties met hoog antwoord en van 2,5-0,25 % voor substanties met zwak antwoord. Door injectie van 2 of 3 verschillende volumes van elke oplossing verkrijgt men aldus 5 tot 6 punten per ijkcurve en per produkt. De verbindingen kunnen worden gegroepeerd in de oplossingen op voorwaarde dat de pieken ervan volledig afgescheiden zijn. Er moet tevens rekening worden gehouden met de groepeeringsbependingen te wijten aan de solvents. De werkelijke massa wordt dan berekend uitgaande van het geïnjecteerde volume en van de vooraf met de picnometrie gemeten dichtheid van het produkt. Al deze bepalingen gebeuren vanzelfsprekend bij constante temperatuur. Daar het laboratoriumglaswerk op 20°C wordt getareerd hebben wij met een thermostaat gewerkt die op deze temperatuur gestabiliseerd is.

Wat de antwoorden betreft, d.w.z. de oppervlakten van de verkregen pieken, hebben wij bij gebrek aan

een integrator systematisch de oppervlakte van alle pieken moeten berekenen. Dit werd uitgevoerd met behulp van een planimeter die de oppervlakten aangaf in cm² op 0,1 cm² na. Wij verrichtten aldus de metingen tot we 3 lezingen verkregen die niet meer dan 0,1 cm² verschilden en berekenden het gemiddelde. Naast de aanzienlijke tijd die zij in beslag nemen, is de nauwkeurigheid van de metingen hoofdzakelijk afhankelijk van de grootte van de pieken. Wij hebben een grens aangenomen kleiner dan 1 cm² om een betere precisie te hebben dan 10 %. De definitieve oppervlakte wordt bekomen door het metingcijfer te vermenigvuldigen met de geselecteerde verzwakking om de piek te doen uittreden.

In FID zijn de ijkcurven lineair. Wij hebben ze in bilogarithmische coördinaten omgezet om de nauwkeurigheid te verbeteren in de kleine getallen die het meest voorkomen in het leefmilieu.

Tabel VI

LIJST VAN DE DOOR DE FABRIEK ALS VERFSOLVENTS
GEBRUIKTE PRODUCTEN

| Gewone naam | Uitgebreide naam | K _{1atm} (°C) |
|---|--------------------------------------|---------------------------|
| KOOLWATERSTOFFEN | | |
| Benzeen | | 80,1 |
| Tolueen | Methylbenzeen | 110,8 |
| m-Xyleen | 1,3-Dimethylbenzeen | 139,3 |
| ALCOHOLEN | | |
| Butanol | Butylalcohol of 1-butanol | 117,7 |
| Diacetonol | 4-Hydroxy 4-methyl 2-pentanon | 168,1 |
| Butylcellosolve of butylglycol | 2-Butoxyethanol | 170,2 |
| Ethylhexanol | 2-Ethyl 1-hexanol | 184 |
| KETONEN | | |
| Methylethylketon | 2-Butanon | 79,6 |
| Methylisobutylketon | 4-Methyl 2-pentanon | 116,5 |
| Isophoron | 3, 5,5-Trimethyl 2-cyclohexeen 1-one | 215 |
| ESTERS | | |
| Ethylcellosolve-acetaat of ethylglycolacetaat | 2-Ethoxyethylacetaat | 158 |
| Butylcellosolve-acetaat of butylglycolacetaat | 2-Butoxyethylacetaat | > 158 |
| COMMERCIELE MENGSELS | | |
| Solvesso 100 | | |
| Solvesso 150 | | |

5. TOEPASSINGEN

51. Probleemstelling

De verontreiniging die wij moesten bestuderen werd veroorzaakt door verfsolvents gebruikt door een plaatbestrijdingsfabriek. Daar de burens zich beklaagd hadden belaste het Mijnwezen ons met de rol van technisch bemiddelaar in het geschil. De fabriek gaf ons de samenstelling op van zijn solvents, evenals enkele monsters van de produkten die deel uitmaakten van deze samenstelling. De lijst van de 14 betrokken produkten komt voor op tabel VI die tevens de vluchtigheid aangeeft.

Benzeen is ten strengste verboden als verfsolvent wegens de giftigheid ervan. Het oorzakelijk verband tussen het inademen van benzeendampen en leukemie werd bewezen. Er was natuurlijk geen benzeen aanwezig tussen de geleverde monsters. Wij hebben het evenwel van bij de aanvang opgenomen op de lijst en in de kwalitatieve en kwantitatieve uitwerking. Zo konden wij het opsporen en het gehalte ervan bepalen indien het toch aanwezig zou zijn in de verontreinigde lucht. Het was immers de potentieel meest gevaarlijke pollutant; bovendien kon het, zelfs indien het niet als dusdanig door de fabriek werd aangewend, aanwezig zijn als onzuiverheid in andere solvents of ook worden veroorzaakt door nevenreactie...

Wat het xyleen betreft kon door de chromatografie-analyse worden bepaald dat het door de fabriek geleverde produkt de meta-isomeer was. Dit resultaat werd bevestigd door UV spectrometrie.

De Solvesso's 100 en 150 zijn commerciële mengsels van organische solvents, die door UV konden worden geïdentificeerd als zijnde alkylbenze-

nen... Op te merken valt dat sommige verbindingen gemeenschappelijk zijn voor de twee mengsels, wat het probleem nog bemoeilijkt.

52. Chromatografische uitwerkingen

Wat de kwalitatieve uitwerking betreft is het volledige chromatogram voorgesteld op figuur 18. Methyleenchloride is voor alle produkten goed geschikt als solvent, behalve voor diacetonalcohol. Daar ze tegelijk met CH_2Cl_2 uittrad moest ze afzonderlijk worden beschouwd in de oplossingen en opgelost in een ander solvent (tolueen).

De werkingsomstandigheden, alsook de gemiddelde chromatografische identificatiewaarden verkregen voor een der kolommen, komen voor op tabel VII.

Als referentiesubstantie hebben wij tolueen genomen daar dit produkt in de meeste geanalyseerde monsters verontreinigde lucht werd aangetroffen.

Wat de ijkcurven betreft, zij zien er allen uit als deze welke als voorbeeld werden genomen voor twee produkten en één kolom op figuur 19. De niveaus van deze kurven zijn verschillend genoeg om voor elk produkt een ijking onontbeerlijk te maken. Ze zijn lineair tot een massa begrepen tussen 5.000 en 10.000 ng. Boven deze bovenste grens verschijnt een kromming die te wijten is aan de verzadiging van de detector. Deze verzadiging veroorzaakt immers een onvolledig antwoord, dus een onderkwotering tijdens het ijkken. Omgekeerd, tijdens de analyse van een ongekend monster, zal de gelezen massa in deze zone voor een bepaald antwoord een bovenkwotering bevatten.

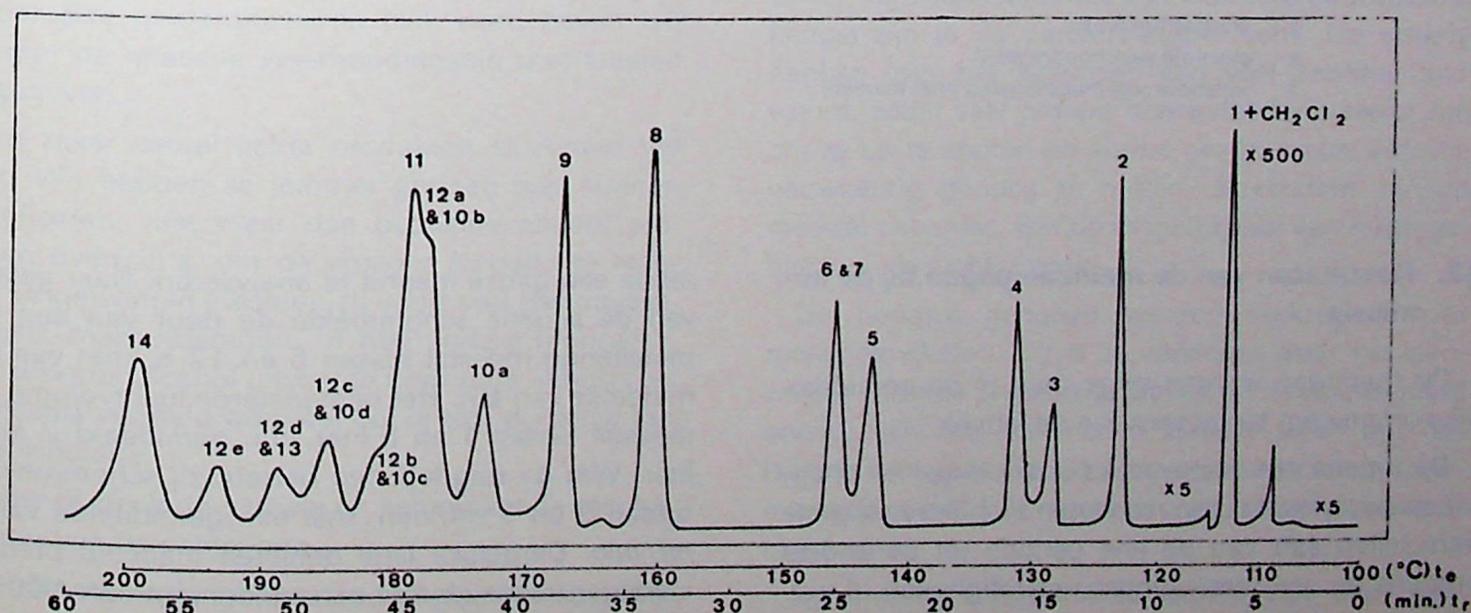


Fig. 16. — Chromatogram van het volledige mengsel van de door de fabriek gebruikte solvents
Werkomstandigheden en aard van de verbindingen: zie tabel VII

Tabel VII

IDENTIFICATIEWAARDEN

- Omstandigheden :
1. Solvent : CH_2Cl_2
 2. Kolom nr. 22-2
 3. Debieten (ml/min) : N_2 : 20 ; H_2 : 30 ; lucht : 300
 4. Aanvangstemp. ($^\circ\text{C}$) : injector : 250 ; detector : 130
 5. Kolomverwarming : temperatuurprogr. : 100-200 $^\circ\text{C}$ tegen 1,7 $^\circ\text{C}/\text{min}$
 6. Ontrolsnelheid van de opnemer : 1 cm/min.

| Nr van de piek | Produkt | | t_e ($^\circ\text{C}$) | t_r (min) | t'_r |
|----------------|---------------------|------------------|-------------------------------|----------------|--------|
| 1 | Diaketonalcohol | | 112 | 6 | 0,24 |
| 2 | Methylethylketon | | 121 | 11 | 0,45 |
| 3 | Butanol | | 127 | 14,5 | 0,59 |
| 4 | Benzeen | | 130 | 16 | 0,65 |
| 5 | Methylisobutylketon | | 141 | 22,5 | 0,92 |
| 6 | Tolueen | | 143 | 24,5 | 1,00 |
| 7 | Butylglycol | | 143 | 24,5 | 1,00 |
| 8 | Xyleen | | 159 | 33,5 | 1,37 |
| 9 | Ethylglycolacetaat | | 165 | 37,5 | 1,53 |
| 10 | Solvesso 100 | 10a | 171 | 40,5 | 1,65 |
| | | 10b | 174 | 43 | 1,76 |
| | | 10c | 179 | 46 | 1,88 |
| | | 10d | 181 | 48 | 1,96 |
| 11 | 2-Ethylhexanol | | 177 | 45 | 1,84 |
| 12 | Solvesso 150 | 12a \equiv 10b | 174 | 43 | 1,76 |
| | | 12b \equiv 10c | 179 | 46 | 1,88 |
| | | 12c \equiv 10d | 181 | 48 | 1,96 |
| | | 12d | 185 | 50,5 | 2,06 |
| | | 12e | 190 | 53 | 2,16 |
| | | 12f | 194 | 55,5 | 2,27 |
| 13 | Butylglycolacetaat | | 186 | 50,5 | 2,06 |
| 14 | Isophoron | | 195 | 56 | 2,29 |

- t_e elutietemperatuur
 t_r absolute weerhoudingstijd
 t'_r relatieve weerhoudingstijd (met tolueen)

53. Resultaten van de meetcampagne bij de immissie

De metingen werden uitgevoerd in de onmiddellijke omgeving, ten oosten van de fabriek.

De tijdens een eerste reeks uitwerkings- en oriëntatieproeven verkregen resultaten toonden zeer grote verschillen aan van de ene periode tot de andere volgens de verontreinigingsomstandigheden, d.w.z. de meteorologische en de fabrieksproductieve omstandigheden. Dit verplichtte ons in het bijzonder de verontreinigde lucht *doorlopend* (24 h op 24) gedu-

rende een ganse maand te analyseren. Naar gelang van de situatie schommelde de duur van een bemonstering meestal tussen 5 en 12 h, met een gemiddelde van 8 h. Het bemonsterde luchtvolume lag meestal tussen 1 en 6 liter, d.i. gemiddeld 2 tot 3 liter. Wat de zuigdebieten betreft, zij schommelden tussen 3 en 9 ml/min, met een gemiddelde van 5 ml/min. Dergelijke lage debieten maakten bemonsteringen mogelijk met een rendement van 100 %. Wij hebben het met zekerheid nagegaan voor diaketonalcohol en methylethylketon door een bemonstering uit te voeren met twee kolommen in serie : de

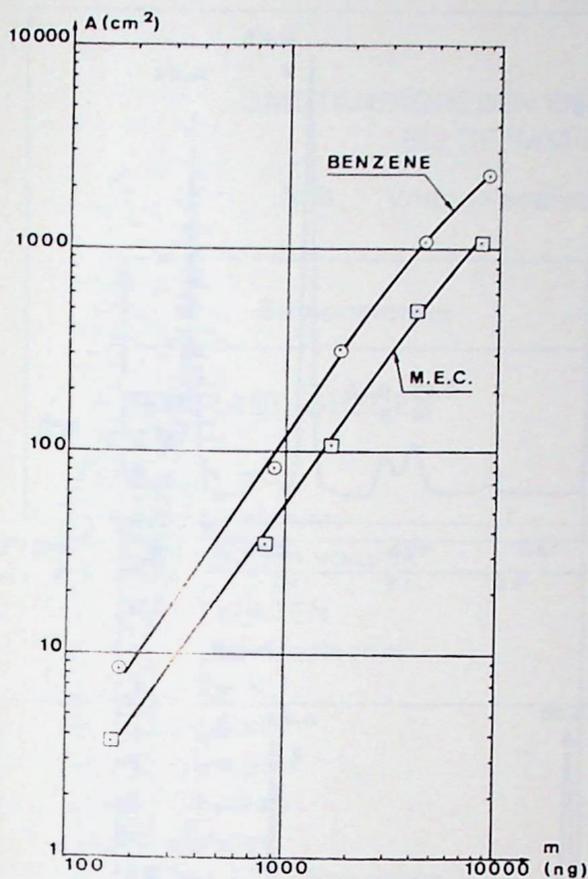


Fig. 17. — Voorbeeld van ijkcurven.
Werkomstandigheden: zie tabel VII.

eerste gaf aanzienlijke hoeveelheden van deze twee produkten en de tweede een uitstekende grondlijn. Wij kunnen een analoge conclusie trekken voor de andere produkten omdat ze allen hogere weerhoudingstijden bezitten dan die van M.E.K. Het desorptierendement bedroeg eveneens 100 % daar men na de chromatografie de grondlijn terugvond voor een kolom.

Figuur 20 en tabel VIII geven enkele voorbeelden van analyses verkregen tijdens deze campagne.

Voor elke geïdentificeerde piek werd boven het nummer de relatieve weerhoudingstijd met toluen aangegeven.

Een zeker aantal lichte produkten elueerden het eerst. Wij hebben ze jammer genoeg niet kunnen identificeren, niet meer dan bepaalde andere produkten overigens, om de vroeger toegelichte redenen. Ongetwijfeld kwamen zij voort van gasuitwasingen, mazoutdampen, of nog andere bronnen... Daar diaketonalcohol uittrad in deze zone hebben wij het slechts vermeld wanneer het er zich duidelijk van onderscheidde.

Tabel IX deelt de globale en kenmerkende resultaten mee van de campagne.

De meteorologische omstandigheden ter bevordering van een maximale verontreiniging werden bekomen door zwakke westenwind, wat wij slechts zelden hadden tijdens de periode in kwestie (in tegenstelling

met wat zich in 1974 had voorgedaan). Toen deze voorwaarden evenwel vervuld waren behoorden de gehalten effectief tot de hoogste.

Zoals deze tabel aantoont hebben wij geregeld benzeen verkregen en in niet te veronachtzamen concentraties. Deze ernstige vaststelling vereiste verdere studies om de herkomst van dit produkt, trouwens vaak vergezeld van toluen en xyleen, te bevestigen. Tijdens de campagne zelf hebben wij enkele benzinemonsters en rechtstreeks door uitlaatgassen van wagens verontreinigde luchtmonsters geanalyseerd. Wij hebben er telkens deze aromatische koolwaterstoffen aangetroffen, maar ze waren vergezeld van vele andere produkten die wij nooit terugvonden in de geanalyseerde omgevingslucht. De voertuigen zijn dus niet verantwoordelijk voor de tijdens de campagne verkregen benzeenhoeveelheden.

Anderzijds moet worden aangestipt dat wij de aanwezigheid van dit produkt konden opsporen in andere bemonsteringen dan deze voorkomende op tabel IX. De concentraties waren evenwel te zwak om nauwkeurig te kunnen worden gemeten, d.w.z. een piek groter dan 1 cm² en dus een fout in de oppervlaktemeting kleiner dan 10 % geven.

Naast de verschillende gemeten verbindingen waarvan de gehalten voorkomen op deze tabel, konden aldus ook andere worden opgespoord. Dit is het geval onder meer van methylisobutylketon. Deze produkten, in betrekkelijk kleine hoeveelheid, gaven een te zwak antwoord om nauwkeurig te kunnen worden gemeten. Wij hebben ze dan ook niet laten meespelen in onze overzichten. De produkten die wij het vaakst aantreffen, de aromatische koolwaterstoffen en methylethylketon, zijn van de door de fabriek gebruikte produkten die met de sterkste antwoorden bij vlamionisatie. Het is dus voor hen dat de methode het gevoeligst is. Bovendien behoren ze tot de vluchtigste; het is dus normaal dat wanneer alle andere omstandigheden hetzelfde zijn, hun concentraties het hoogst zijn in de verontreinigde lucht. De andere hebben over het algemeen een veel zwakker antwoord, zodat veel grotere hoeveelheden vereist zijn om ze op te sporen en vooral om hun concentratie nauwkeurig genoeg te meten. Bovendien zijn ze meestal zwaarder, wat de mogelijkheid van hoge gehalten in de lucht uitsluit.

De hoogste gehalten werden verkregen voor methylethylketon. Dit is te verklaren door het aanzienlijk verbruik ervan in de fabriek en de vluchtigheid ervan: van alle solvents in kwestie heeft het het laagste kookpunt. Er moet bovendien worden opgemerkt dat de M.E.K.-maxima vaak 's nachts werden opgenomen.

De meeste versochte resultaten zijn een middelmatig gehalte over een duur die meestal tussen 7 en 10 h ligt. Wij hebben echter meermaals vastgesteld dat er gedurende een veel kortere tijdsspanne

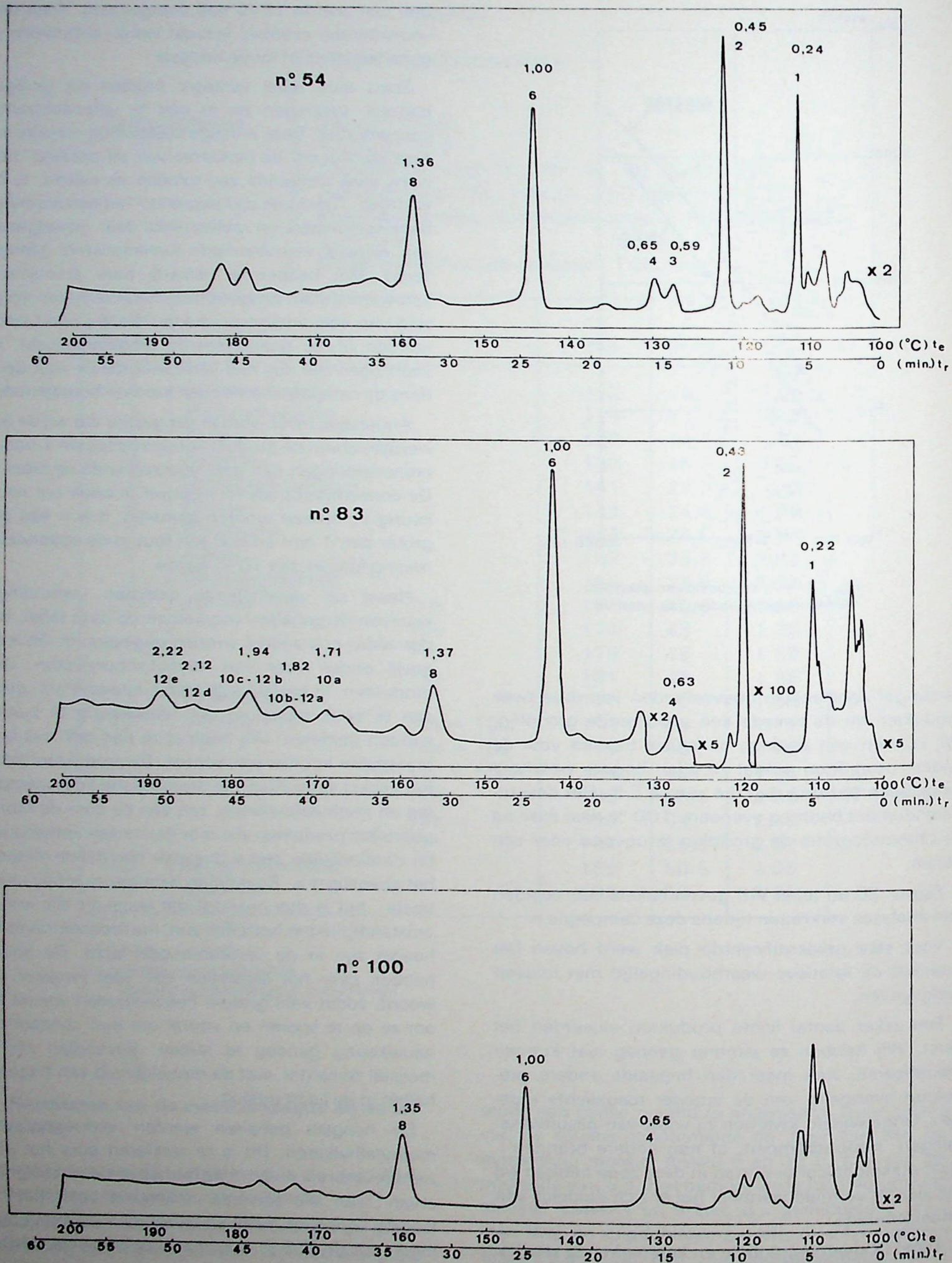


Fig. 18. — Chromatogrammen van bij de bestrijdingsfabriek bemonsterde lucht.
 Analyse-omstandigheden : tabel VII.
 Produkten, bemonsteringsomstandigheden en resultaten : tabel VIII.

Tabel VIII

OMSTANDIGHEDEN EN RESULTATEN VAN DE BEMONSTERINGEN
BIJ DE IMMISSIE VOORGESTELD OP FIG. 20

N.B. : Voor de analyse-omstandigheden zie tabel VII, nr 3 tot 6

| Bemonstering | nr. 54 | nr. 83 | nr. 100 |
|--------------------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| OMSTANDIGHEDEN | | | |
| Kolom | 22—2 | 22—1 | 22—4 |
| Duur | 5h 40 min | 10 h 10 min | 6 h 40 min |
| Aanzuigdebiet | 6,44 ml/min | 8,58 ml/min | 5,56 ml/min |
| Aangezogen volume | 2,19 liter | 5,23 liter | 2,22 liter |
| RESULTATEN | | | |
| | $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ | $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ | $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ |
| 1. Diaketonalcohol | 77 | 98 | |
| 2. M.E.K. | 192 | 1.802 | |
| 3. Butanol | 58 | | |
| 4. Benzeen | 31 | 43 | 46 |
| 6. Toluene | 113 | 100 | 68 |
| 8. Xyleen | 96 | 45 | 63 |
| 10. en 12. : Solvessos 100 en 150 | | 174 | |
| TOTAAL | 567 | 2.262 | 177 |

geuren werden waargenomen die naderhand bijna verdwenen. De omwonenden bevestigden vaak deze belangrijke vaststelling. Wij hebben bijgevolg meerdere bemonsteringen van ongeveer 1 h uitgevoerd op ogenblikken van sterke verontreiniging. Deze metingen leverden de hoogste waarden op die ooit voor vele produkten en voor het totaal werden opgenomen. Hieruit kan worden afgeleid dat een bepaald aantal gemeten hoeveelheden werden geloosd tijdens een veel kortere tijdsspanne dan die tijdens de welke ze werden bemonsterd. Zij stemmen dus overeen met een veel kleiner luchtvolume dan hetwelke werd aangezogen, en uiteindelijk met veel hogere concentraties. Dit « spits » verschijnsel is een van de meest typische kenmerken van de beschouwde verontreiniging : zij is kortstondig, maar soms zeer hevig.

In tabel IX hebben wij de gehalten uitgedrukt in μg produkt per Nm^3 verontreinigde lucht. Wij hebben de ppb van het produkt vermeden (of 10^{-3} cm^3 verontreinigende damp per Nm^3 verontreinigde lucht) daar wij het soortelijk gewicht niet kenden van de verbindingen in gastoestand en de benadering van de ideale gassen wilden vermijden. Wat het gehalte aan totale organische produkten betreft wordt methaan meestal als referentie genomen en het totale gehalte in $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ wordt dus gedeeld door het normaal soortelijk gewicht van methaan, d.i. 0,7168 g/IN.

Voegen wij er ten slotte aan toe dat er van de 51 vermelde bemonsteringen 25 waren met het gehalte aan totale organische produkten ≥ 1.000 ppb methaanequivalent,

12 waar het ≥ 2.000

7 waar het ≥ 3.000

5 waar het ≥ 4.000

2 waar het ≥ 5.000 en

1 waar het ≥ 7.000 ppb methaanequivalent is.

54. Latere studies

Het geval van benzeen werd zoals verwacht betwist door de betrokken fabriek. Het probleem moest dus grondiger worden onderzocht en er werd gepoogd de herkomst van de verkregen hoeveelheden met zekerheid te bepalen. Gezien het verkeer niet geïncrimineerd werd waren ze zeker van industriële oorsprong. Wat de fabriek in kwestie betreft, konden zij bij voorbeeld voortkomen van *onzuiverheden uit werkelijk gebruikte technische solvents*. Uitgaande van door de onderneming verschaft monsters, hebben wij bijgevolg eerst de diverse technische solvents, die benzeen als onzuiverheid zouden kunnen bevatten, geanalyseerd door gaschromatografie. Om dit te doen hebben wij telkens 1 μl solvent ingespoten op $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$.

Tabel IX

GLOBALE RESULTATEN VAN DE BIJ DE IMMISSIE UITGEVOERDE CAMPAGNE

| Produkt | Absolute frequentie | Minimale concentratie $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ | Maximale concentratie $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ |
|-----------------------------|---------------------|---|---|
| KOOLWATERSTOFFEN | | | |
| Benzeen | 31 | 16 | 211 (1) |
| Tolueen | 49 | 33 | 446 |
| Xyleen (m) | 47 | 27 | 442 (1) |
| ALCOHOLEN | | | |
| Butanol | 6 | 58 | 240 (1) |
| Diaketonalcohol | 14 | 25 | 303 |
| Butylglycol | | | |
| 2-Ethyl 1-hexanol | | | |
| KETONEN | | | |
| Methylethylketon | 40 | 62 | 4.593 (1) |
| Methylisobutylketon | | | |
| Isophoron | | | |
| ESTERS | | | |
| Ethylglycolacetaat | | | |
| Butylglycolacetaat | | | |
| COMMERCIELE MENGSELS | | | |
| Solvesso 100 | 2 | 103 | 114 |
| Solvesso 150 | 2 | 95 | 174 |
| TOTAAL | 51 | 131 (183)(2) | 5.366 (7.486)(2) |

(1) Bemonstering van ongeveer 1 h

(2) Totale concentratie in ppb CH₄ equivalent.

In het geval van tolueen gaf de verkregen piek, zoals het hoort, een veel zwakkere weerhoudingstijd dan de normale waarde. Wij hebben ons afgevraagd of dit invloed had op de plaats van de benzeenpiek. Wij hebben als volgt bewezen dat dit niet zo was. Wij hebben een mengsel bereid van 10 cc zuiver tolueen en 0,1 μl zuiver benzeen en we injecteerden 0,1 μl technisch tolueen + 0,1 μl van het vorige mengsel. De benzeenpiek trad op dezelfde plaats uit als die verkregen tijdens de chromatografie van enkel 0,1 μl technisch tolueen.

Ziehier de resultaten van deze analyses :

Benzeenconcentratie van de diverse gebruikte technische solvents

- Tolueen : 102 μg benz./g tol., d.i. 102 ppm of 0,01 % in gewicht
- Xyleen : 785 μg benz./g xyl., d.i. 785 ppm of 0,08 % in gewicht
- Solvesso 100 : 268 μg benz./g solv. 100, d.i. 268 ppm of 0,03 % in gewicht

— Solvesso 150 : 231 μg benz./g solv. 150, d.i. 231 ppm of 0,02 % in gewicht.

Het hoogste benzeengehalte ligt dus bij xyleen en bereikt geen 0,1 % in gewicht. Dit resultaat is verre van voldoende om de bij de immissie waargenomen hoeveelheden, die meestal half zo groot waren als die van xyleen (tabel IX), te verklaren. Zelfs indien men rekening houdt met het verschil in vluchtigheid tussen benzeen en xyleen blijken de onzuiverheden niet de gezochte benzeenbron te zijn.

De enige, werkelijk zekere manier om de aansprakelijkheid te bepalen in een dergelijk domein bestaat vanzelfsprekend in het *analyseren van de emissies* van de betrokken industrie. Dit hebben wij willen doen. Het was mogelijk daar de industrieel ons zijn medewerking verleende.

Het gaat hier evenwel over een probleem dat sterk verschilt van de immissie, in deze zin dat de aangetroffen concentraties van een gans andere grootte-orde zijn : meestal 1.000 ppm, d.i. ongeveer

$10^6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ of ng/l . Met het chromatografisch materieel waarover wij beschikten waren wij echter beperkt tot een analysedomein begrepen *tussen 100 en 10.000 ng* per produkt (fig. 19). De hierboven omschreven en bij de immissie aangewende bemonsteringstechniek zou ons er bijgevolg toe geleid hebben ongeveer 0,01 liter te bemonsteren, wat weliswaar onmogelijk is met deze methode.

Het klassieke procédé bestaat erin te werk te gaan in 2 etappes.

Aan de schouwsteen wordt eerst een gasmonster bemonsterd met behulp van een recipiënt en een pomp. Om elk gevaar voor verontreiniging te vermijden worden rubber en plastic uitgesloten en hebben wij een glazen fles aangewend van 500 ml voorzien van 2 kraantjes ad hoc.

In het laboratorium wordt dan het voor de analyse benodigde volume bemonsterd — d.i. zowat 10 ml — uit het globaal monster met behulp van een geijkte inox kring, een meerwegs afsluiter en een kleine membraanpomp. Dit definitieve monster wordt dan in de analysekolom gestuwd onder stikstofstroom en geanalyseerd.

Na toepassing van deze techniek op de lozingen waarvan sprake is hebben wij degelijk een gebrek aan geldigheid moeten vaststellen, voornamelijk wegens aanzienlijke verliezen door condensatie. Dit parasietverschijnsel doet zich vooral voor in de fles die overigens niet altijd de beste dichtheidswaarborg biedt. Deze mislukking, hoofdzakelijk te wijten aan de aanwezigheid van zware produkten in de desbetreffende monsters, samen met de materiële onmogelijkheid waarin wij ons tot nog toe bevonden om representatieve bemonsteringen uit te voeren aan de schoorstenen in kwestie, belette ons definitieve conclusies te trekken.

Wij geven ons evenwel rekenschap van het grote belang van dit stadium en daarom hopen wij binnenkort de gelegenheid te hebben een *rechtstreekse en zekere bemonsteringsmethode bij de emissie van met gaschromatografie te analyseren organische dampen uit te werken*. Ideaal zou immers zijn direct ter plaatse het voor de analyse benodigde volume (~ 10 ml) te bemonsteren en het onmiddellijk in de kolom te injecteren, waar het definitief gevangen zou zitten, in navolging van wat wij deden voor de immissie.

Deze werkzaamheid zal, naar wij hopen, het onderwerp vormen van een latere publikatie...

6. ALGEMENE CONCLUSIES

Hierna zetten wij de voornaamste elementen uiteen van een kritische studie van de voorgestelde methode alsook de mogelijke verbeteringen ervoor.

61. Nauwkeurigheid

Laten wij eerst de nauwkeurigheid bepalen van elke werketappe.

- Meting van het aangezogen luchtvolume (§ 42)
 $V = V_{\text{tot}} - V_{\text{rek}}$
 Elke term is op 2 % na bepaald, wat 4 % geeft in het totaal.
- Planimetrie (§ 44)
 De gemeten oppervlakken schommelen tussen 20 en 1 cm^2 .
 De reproduceerbaarheid bedraagt 0,1 cm^2 , de onnauwkeurigheid schommelt tussen 0,5 en 10 %.
- IJking (§ 44)
 De bereiding van de oplossingen en de picometrie kan worden verwaarloosd in de berekening. De geïnjecteerde volumes liggen tussen 1 en 0,1 μl .
 De spuitnauwkeurigheid bedraagt 0,01 μl , d.i. 1 tot 10 % voor de injectie.
 De planimetrie speelt een 2e maal mee met een reproduceerbaarheid van 0,5 tot 10 %.
 Voor de ijking bedraagt de totale nauwkeurigheid dus 1,5 tot 20 %.

Voor de metingen *bij de immissie* wordt dus een *globale nauwkeurigheid van 6 tot 34 %* verkregen en een *gemiddelde nauwkeurigheid van 20 %*.

62. Voordelen

621. Bemonstering

Wij herhalen niet de menigvuldige voordelen van de adsorptie ten opzichte van de andere bemonsteringsmethodes als de cryogenie en de indompeling in een solvent, wanneer de betrokken produkten niet te licht zijn.

Wij verwijzen de lezer eveneens naar de bibliografische studie en de voorafgaande proefnemingen voor de troeven van de organische adsorbentia op de minerale adsorbentia, van de poreuze polymeren op de produkten op basis van koolstof en van Tenax-GC op de andere poreuze polymeren.

In het kort kan worden gezegd dat de bemonsteringstechniek, *eenvoudig, snel, kwantitatief en onschadelijk* is.

622. Recuperatie

In vergelijking met de extractie heeft de toegepaste recuperatiemethode alle voordelen van de thermische desorptie welke werden omschreven in het tweede deel.

De verdeling van het adsorbens over een lange en fijne kolom i.p.v. de concentratie ervan in een patroon met grote sectie en de uitvoering van de desorptie door chromatografie (~ 60 min) zorgen voor een gelijkmatiger en vollediger verwarming. De aldus verkregen desorptie is *kwantitatief* en vereist *geen speciaal materieel*.

Met de uitschakeling van elke overdracht patroon-kolom kan weliswaar veel tijd worden ingewonnen (er kunnen tot 2 maal meer analyses worden verricht...) en kan een langdradige en risicovolle behandeling worden afgeschaft (elk condensatiegevaar wordt onder meer uitgeschakeld). De methode is dus *sneller* en tevens *nauwkeuriger*.

623. Analyse

De bibliografische studie en de uiteenzetting van de voorafgaande proefnemingen hebben voldoende de voordelen beklemtoond van de poreuze polymeren en meer in het bijzonder van Tenax-GC op de andere vulmaterialen voor chromatografiekolommen.

De metalen kommen met Tenax-GC worden met de hand en zonder moeilijkheid in het laboratorium bereid. Op één uur tijd ongeveer slagen zij erin de 14 beschouwde produkten voldoende af te scheiden in pieken, nagenoeg zonder staartvorming, zelfs voor de zwaarste produkten. Zij maken het dus effectief mogelijk *uitstekende compromissen* te bereiken tussen *afscheidingsdoelmatigheid en duur en ook tussen doelmatigheid en piekensymmetrie*.

63. Nadelen

631. Bemonstering

Daar een kolom gebruikt wordt i.p.v. een patroon om de pollutanten te bemonsteren is men verplicht gebruik te maken van een krachtiger en groter pomp, van (regelmatig te vervangen) olie, van vacuümslangen, van een bewaarrecipiënt, en van een bijkomende afsluiter en een teller. De *opstelling* en de *bemonsteringshandelingen* zijn dus ingewikkelder dan met een patroon. Bovendien veroorzaakt de invoering van een tweede teller een twee keer zo grote onnauwkeurigheid op de bepaling van het aangezogen luchtvolume.

Met een patroon en een kleine diafragmapomp bestaat er geen enkel probleem om een bemonsteringsdebit > 17 ml/min te verkrijgen. Er zou nog moeten worden nagegaan of het adsorptierendement in deze omstandigheden gelijk blijft aan 100 % voor alle produkten...

632. Recuperatie

De gebruikte recuperatiemethode heeft enkel voordelen ten aanzien van de andere.

633. Analyse

Het voornaamste intrinsieke nadeel van onze methode ligt in de noodzaak om alle benodigde kolommen voor de continubemonstering te ijken. Elke bemonsteringskolom is immers een analysekolom. Deze kolommen worden evenwel op een manier vervaardigd die duidelijk niet volledig reproduceerbaar is. Hieruit volgen lichte onderlinge verschillen i.v.m. de gemiddelde identificatiewaarden en de antwoorden. Deze verschillen zijn voldoende om een *kwantitatief en kwalitatief nazicht te vergen van elke kolom*. Daarom controleert men 2 of 3 — nauwkeurig verdeelde — punten van elke ijkcurve met behulp van dezelfde ijkprodukten als die welke dienden om de volledige kurven op te stellen van de eerste kolom. Toegegeven moet worden dat dit een aanzienlijk tijdverlies betekent ten opzichte van de methode die een reeks patronen gebruikt voor de bemonstering en één enkele kolom voor de analyse. Op te merken valt evenwel dat de kwalitatieve en kwantitatieve verificaties zich enerzijds gelijktijdig voordoen en dat anderzijds bepaalde gelijkenissen tussen de kolommen de beperking van de arbeidsomvang mogelijk maken. Bovendien wordt dit tijdverlies ruimschoots goedgemaakt door de geboekte winst bij de uitschakeling van de overdracht tijdens elke analyse. Er wordt dus tijd verloren bij de afstelling, maar er wordt er veel gewonnen tijdens de routine-analyses. Praktisch gezien blijkt het feit dat er vaker analyses kunnen worden verricht (tot 4 per dag i.p.v. 2) voor ons doorslaggevend, vooral in het geval van een door « spitsen » gekenmerkte verontreiniging. Uiteindelijk kan deze methode *een dergelijk probleem veel beter omvatten*. Anderzijds kunnen deze kolomverificaties plaatshebben na de meetcampagne of op een dood ogenblik.

Herinneren we eveneens aan het algemeen nadeel van de alleen toegepaste gaschromatografie, met name de *onmogelijkheid om zekerheid te hebben over de aard van de produkten*.

Beklemtonen we ten slotte de *planimetriegebreken* die een *enorm tijdverlies* betekenen en de *aanzienlijke onnauwkeurigheid op de kleine oppervlakken*. Dit laatste punt is belangrijk daar het aansprakelijk is voor het grootste gedeelte van de globale onnauwkeurigheid van de methode zoals de berekening van § 61 aangeeft. Indien men beschikte over een integrator — waarvan de onnauwkeurigheid te veronachtzamen is ~ 0,05 % — zou men tegelijkertijd $2 \times$ (0,5 tot 10 %) uitschakelen, wat de globale nauw-

keurigheid zou brengen op 5-14 % en het gemiddelde op ongeveer 10 % voor de immissie. Gemiddeld zou de methode dus 2 keer zo nauwkeurig zijn.

64. Toepasbaarheid

Onze methode is toepasselijk op *routinemetingen van diverse atmosferische pollutanten van organische oorsprong* die voldoende verschillen en beperkt genoeg in aantal zijn om op een normale metalen kolom te worden *afgescheiden*. Voor de bemonsteringen die gemiddeld 8 h duren moeten de concentraties bovendien *ten minste enkele tientallen ppb* belopen, wat de metingen bij de immissie en bij de emissie mogelijk maken. Ten slotte moet *de aard van de betrokken producten vooraf gekend* zijn.

Dit procédé is niet van toepassing op gevallen waar de pollutanten te sterk op mekaar gelijken of/en te talrijk zijn, evenmin, in het algemeen, telkens de afscheidingsproblemen een glazen of/en capillaire kolom vergen. Op te merken valt dat het in dat geval zeer interessant zou zijn te trachten de twee kolomtypes te combineren. De eerste — die wij gebruikten — zou nog steeds dienen voor de bemonstering met concentratie, de opslag en de recuperatie van de pollutanten en de tweede voor de eigenlijke analyse, waarbij de twee in serie zouden worden opgesteld in de chromatograafoven. Op het niveau van de desorptie zou dit ons in staat stellen de doorslaggevende voordelen van ons procédé ten nutte te maken t.o.v. de bemonstering op patroon, zonder de voorafscheidingsrol mee te rekenen die de normale metalen kolom kan spelen tijdens de analyse.

Onze techniek is ook niet toepasbaar op metingen in het eigenlijke leefmilieu op het ppb- en sub-ppb-niveau, waarvoor een gevoeliger FID-detector nodig is dan die waarover wij beschikten. Dit voorbehoud is weliswaar enkel geldig wanneer men concentratiegemiddelden wenst op betrekkelijk korte tijd.

65. Eindconclusie

Tot besluit kunnen wij zeggen dat de uitgewerkte, ter plaatse beproefde en hier omschreven techniek zeker van belang is voor talrijke studies over de organische verontreiniging, rekening houdend met de middelen waarover wij beschikten.

De vervanging van de planimeter door een integrator zou de analyse sneller en nauwkeuriger maken; de koppeling van de chromatograaf aan een massaspectrograaf zou ze kwalitatief zekerder maken; gevoeliger detectoren, zouden het toepassingsveld van de methode uitbreiden tot metingen in de eigenlijke omgeving en een rechtstreekse en zekere bemonsteringstechniek zou dit uitbreiden tot

metingen bij de emissie. Deze laatste zijn de onontbeerlijke aanvulling voor de milieustudies daar zij alleen het mogelijk maken de aansprakelijkheden te bepalen en bijgevolg over te gaan tot het actieve stadium van verontreinigingsbestrijding en vrijwaring van ons leefmilieu.

DANKBETUIGING

Wij staan erop hier onze dank te betuigen aan de HH. SAUSSEZ en MASSOTTE voor de thermogrammen die wij dank zij hen verkregen en die in dit werk werden opgenomen.

BIBLIOGRAFIE

- [1] M. FELDSTEIN en S. BALESTRIERI : J. Air Pollut. Control Assoc. 15 (4) 177-8 (1965).
- [2] E.R. STEPHENS en F.R. BURLESON : J. Air Pollut. Control Assoc. 17 (3) 147-53 (1967).
- [3] M.M. ROCKIND : Anal. Chem. 39 (6) 567-84 (1967).
- [4] R.A. RASMUSSEN en R.S. HUTTON : BioScience 22 (5) 294-8 (1972).
- [5] W. BERTSCH, R.C. CHANG en A. ZLATKIS : J. Chromatogr. Sci. 12 175-82 (1974).
- [6] J.P. MIEURE en M.W. DIETRICH : J. Chromatogr. Sci. 11 559-65 (1973).
- [7] T. zur MÜHLEN : Zentralbl. Arbeitsmed. Arbeitsschutz 22 264-76 (1972).
- [8] A. RAYMOND en G. GUIOCHON : Analisis 2 357-63 (1973).
- [9] F.W. WILLIAMS en M.E. UMSTEAD : Anal. Chem. 40 2232-4 (1968).
- [10] A.P. ALTSHULLER, T.A. BELLAR en C.A. CLEMONS : Am. Ind. Hyg. Assoc. Y 23 164-6 (1962).
- [11] F.R. CROPPER en S. KAMINSKY : Anal. Chem. 35 735 (1963).
- [12] N.E. WHITMAN en A.E. JOHNSTON : Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 25 (5) 464-9 (1964).
- [13] H. BUCHWALD : Occupational Health Rev. (Ottawa) 17 (4) 14-18 (1965).
- [14] A.Y. PING, L.R. CLAYTON, T.E. McEWEN en J.S. PAYDO : Air Pollut. Control Association, 59th Annual Meeting, rapport n° 66-79 (1966).
- [15] E.E. CAMPBELL en H.M. IDE : Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 27 (4) 323-31 (1966).
- [16] M. FELDSTEIN, S. BALESTRIERI en D.A. LEVAGGI : Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 28 (4) 381-5 (1967).
- [17] I.T. KORZHOVA, M.S. KLESHCHEVA, M.N. PORODINA, R.D. KORKHOVA, V.A. BALANDINA en V.A. KHOKHLOV : Plast. Massy 5 67-9 (1974); C.A. 81 (1974) 110759 J.
- [18] J. NOVAK, V. VASAK en J. JANAK : Anal. Chem. 37 660-6 (1965).
- [19] M. SELUCKY, J. NOVAK en J. JANAK : J. Chromatogr. 28 285-92 (1967).

- [20] M.T. DMITRIEV en N.A. KITROSSKII : *Gig. Sanit.* 33 (11) 48-54 (1968) ; *C.A.* 70 (1969) 22694b.
- [21] I.H. WILLIAMS : *Anal. Chem.* 37 (13) 1723-32 (1965).
- [22] W.A. AUE en P.M. TELI : *J. Chromatogr.* 62 15-27 (1971).
- [23] T.H. SCHULTZ, R.A. FLATH en T.R. MON : *J. Agr. Food Chem.* 19 1060-5 (1971).
- [24] F.H. REID en W.R. HALPIN : *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 29 (4) 390-6 (1968).
- [25] K. GROB en G. GROB : *J. Chromatogr.* 62 1-13 (1971).
- [26] R.A. GREINKE : *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 35 (12) 809-14 (1974).
- [27] S.B. SMITH en R.J. GRANT : Pittsburgh Coke and Chemical Co., Research and Development Dept. (1958).
- [28] A. TURK, J.I. MORROW en B.E. KAPLAN : *Anal. Chem.* 34 (4) 561-4 (1962).
- [29] C.L. FRAUST en E.R. HERMANN : *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 27 (1) 68-74 (1966).
- [30] L.D. WHITE, D.G. TAYLOR, P.A. MAUER en R.E. KUPEL : *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 37 (2) 225-32 (1970).
- [31] H.L. BOITEAU en S. GELOT : *Med. Leg. Dommage Corpor.* 7 136-44 (1974).
- [32] M. ROLLET en M. MOISSON : *Rev. Inst. Pasteur Lyon* 5 (4) 439-55 (1972).
- [33] F.X. MUELLER en J.A. MILLER : *Am. Lab.* 6 (5) 49-61 (1974).
- [34] A. RAYMOND en G. GUIOCHON : *Environ. Sci. Technol.* 8 (2) 143-8 (1974).
- [35] F. BRUNER, P. CICCIOLOI en F. Di NARDO : *J. Chromatogr.* 99 661-72 (1974).
- [36] A. ZLATKIS, H.A. LICHTENSTEIN en A. TISHBEE : *Chromatographia* 6 (2) 67-70 (1973).
- [37] S.B. DAVE : *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.* 14 (2) 85-9 (1975).
- [38] J. GELBICOVA - RUZICKOVA, J. NOVAK en J. JANAK : *J. Chromatogr.* 64 15-23 (1972).
- [39] D.G. LEGGET, R.P. MURRMANN, T.F. JENKINS en R. BARRIERA : *Special Report C.R.R.E.L.* 176 (1972).
- [40] M. BOURDIN, R. BADRE en C. DUMAS : *Analisis* 3 348 (1975).
- [41] A. DRAVNIKS, B.K. KROTOSZYNSKI, J. WHITFIELD, A.O'DONNELL en T. BURGWALD : *Environ. Sci. Technol.* 5 (12) 1220-2 (1971).
- [42] L.A. SHADOFF, G.J. KALLOS en J.S. WOODS : *Anal. Chem.* 45 2341-4 (1973).
- [43] R. PERRY en J.D. TWIBELL : *Atmos. Environ.* 7 929-37 (1973).
- [44] W. BERTSCH, A. ZLATKIS, H.M. LIEBICH en H.J. SCHNEIDER : *J. Chromatogr.* 99 673-87 (1974).
- [45] B. VERSINO, M. DE GROOT en F. GEISS : *Chromatographia* 7 302-4 (1974).
- [46] J. JANAK, J. RUZICKOVA en J. NOVAK : *J. Chromatogr.* 99 689-96 (1974).
- [47] M. NOVOTNY, M.L. LEE en K.D. BARTLE : *Chromatographia* 7 (7) 333-7 (1974).
- [48] A. TURK, J.I. MORROW, S.H. STOLDT en W. BAECHE : *J. Air Pollut. Control Assoc.* 16 (7) 383-5 (1966).
- [49] S.B. DAVE : *J. Chromatogr. Sci.* 7 389-99 (1969).
- [50] O.L. HOLLIS : *J. Chromatogr. Sci.* 11 335-42 (1973).
- [51] K. SAKODYNSKII, L. PANINA en N. KLINSKAYA : *Chromatographia* 7 (7) 339-44 (1974).
- [52] J.M.H. DAEMEN, W. DANKELMAN en M.E. HENDRIKS (AKZO) : *J. Chromatogr. Sci.* 13 79-83 (1975).
- [53] T.A. GONGH en C.F. SIMPSON : *J. Chromatogr.* 51 129 (1970).
- [54] L. EEK en T. GALCERAN : *Chromatographia* 2 541 (1969).
- [55] T.N. GVOSDOVICH, A.V. KISELEV en Y.I. YASHIN : *Chromatographia* 2 234 (1969).
- [56] APPLIED SCIENCE LABORATORIES (PENNSYLVANIA) : *Technical Bulletin* Nr. 24.
- [57] R. VAN WIJK : *J. Chromatogr. Sci.* 8 418 (1970).
- [58] J. BRICTEUX, W. FASSOTTE en P. LEDENT : *INICHAR Bulletin. « Steenkool en Derivaten »* 36 7 (1968).

Métallogénie et tectonique des plaques Réflexions méthodologiques

André Jean BERNARD et Christian MARIGNAC *

RESUME

On s'intéresse de plus en plus à l'efficacité métallogénique — réelle ou supposée — des phénomènes liés à la tectonique des plaques.

Dans une première partie, les auteurs s'interrogent sur la méthode qui permet d'aborder rationnellement ce problème compte tenu de la structure scalaire des objets géologiques. Ce sont des provinces métallogéniques qui doivent être corrélées avec les provinces géotectoniques et une réflexion s'impose sur la définition factuelle de la province métallogénique. Partant des conceptions originelles de L. De Launay et inspirée par la première proposition, factuelle, de F.S. Turneure, une définition permettant d'apprécier une association caractéristique de gisements types comme un groupement individualisable dans l'espace-temps est formulée. Ce sont ces « provinces-époques » métallogéniques qu'il convient alors de corréler sur la base de leur contenu géologique aux « provinces-époques » géodynamiques.

Dans une deuxième partie, des exemples choisis en sites disjonctif et compressif permettent de comprendre la nature de ces corrélations et de dégager le rôle métallogénique de l'activité géodynamique. Celle-ci présente une certaine probabilité de créer des dispositifs susceptibles, à leur tour, d'engendrer avec une autre probabilité des gisements minéraux.

SAMENVATTING

Er wordt meer en meer belangstelling aan de dag gelegd voor de metallogenische — werkelijke of onderstelde — doelmatigheid van de verschijnselen die verbonden zijn met de platentectoniek.

In een eerste deel stellen de auteurs zich vragen over de methode waarmee dit probleem rationeel kan worden aangevat, rekening houdend met de scalaire structuur van de geologische voorwerpen. De metallogenische provincies moeten in onderlinge betrekking worden gebracht met de geotectonische provincies en er moet worden nagedacht over de feitelijke bepaling van de metallogenische provincie. Vertrekende van de oorspronkelijke opvattingen van L. De Launay en beziend door het eerste feitelijke voorstel van F.S. Turneure, is een bepaling geformuleerd waardoor een kenmerkende associatie van type-ertsvindplaatsen kan worden beoordeeld als een individualiseerbare groepering in de ruimte-tijd. Deze metallogenische « provincies-tijdperken » moeten dus op grond van hun geologische inhoud in onderlinge betrekking worden gebracht met de geodynamische « provincies-tijdperken ».

In een tweede deel maken voorbeelden, gekozen in splitsende en samendrukkende plaatsen, het mogelijk de aard te vatten van deze onderlinge betrekkingen en de metallogenische rol van de geodynamische activiteit te onderscheiden. Deze kan heel waarschijnlijk inrichtingen scheppen die op hun beurt waarschijnlijk minerale ertsvindplaatsen kunnen voortbrengen.

* Professeurs de Métallogénie de l'Ecole Nationale Supérieure de Géologie Appliquée, B.P. 452 - 54001 Nancy Cedex.

Au total et en conclusion, c'est par une meilleure analyse typologique des provinces tant métallogéniques que géotectoniques que l'on pourra sans doute, à terme, reconnaître des corrélations suffisamment significatives pour être utilisées en prospection stratégique.

ZUSAMMENFASSUNG

Man interessiert sich mehr und mehr für die wirkliche oder vielleicht nur mutmaßliche metallogenetische Wirksamkeit der Phänomene, die mit der Plattentektonik in Zusammenhang stehen.

Im ersten Teil stellen die Verfasser Fragen über die Art und Weise, wie man an dieses Problem rationell herangehen sollte unter Berücksichtigung der skalaren Struktur der geologischen Gegenstände. Es sind metallogenetische Provinzen, die mit geotektonischen Provinzen in Wechselbeziehung zueinander gebracht werden sollen, und Überlegungen über die faktuelle Definition der metallogenetischen Provinz wären angebracht. Auf der Grundlage der ursprünglichen Auffassung von L. De Launay wird eine Begriffsbestimmung zur Einschätzung einer kennzeichnenden Verbindung von typischen Lagerstätten als eine individualisierbare Gruppe in der Raum-Zeit formuliert, die ebenfalls aus dem ersten von F.S. Turneure aufgestellten faktuellen Satz abgeleitet wurde. Diese metallogenetischen « Zeit-Provinzen » müssen daher auf der Grundlage ihres geologischen Inhalts mit den geodynamischen « Zeit-Provinzen » in Wechselbeziehung zueinander gebracht werden.

Im zweiten Teil ermöglichen Beispiele, die aus abgesonderten bzw. druckausübenden Gebieten herausgegriffen wurden, ein besseres Verständnis der Art dieser Wechselbeziehungen, und sie heben die metallogenetische Rolle der geodynamischen Tätigkeit hervor. Diese stellt eine gewisse Wahrscheinlichkeit dar · sie kann nämlich Voraussetzungen schaffen für das Hervorbringen von Minerallagerstätten mit einer weiteren Wahrscheinlichkeit.

Zum Abschluß wird man ohne Zweifel insgesamt durch eine bessere typologische Analyse der metallogenetischen und geotektonischen Provinzen genügend bedeutende Wechselbeziehungen in absehbarer Zeit erkennen, die dann in der strategischen Erdforschung ausgewertet werden.

In 't geheel beschouwd en tot besluit zullen ongetwijfeld door een betere typologische analyse van zowel de metallogenische als de geotectonische provincies, voldoende betekenisvolle onderlinge betrekkingen worden erkend om bij de strategische prospectie te worden aangewend.

SUMMARY

Increasing interest is being given to the metallogenic influence — real or hypothetical — of the phenomena associated with plate tectonics.

In the first part, the authors consider the method by which a rational approach to the problem can be achieved, taking due account of the scale structure of the geological features. The essential is to correlate the metallogenic provinces with the geotectonic areas ; this leads to the necessity for an examination of the factual definition of a metallogenic province. Taking L. De Launay's original ideas as a starting-point, and making use of the first factual proposition advanced by F.S. Turneure, the authors formulate a definition which makes it possible to consider a characteristic association of type deposits as a group which can be individually defined in a (four-coordinate) space-time system. These « province-epochs » are the entities which have to be correlated — on the basis of their geological content — with the geodynamic « province-epochs ».

In the second part, examples chosen from disjunctive and compressive plate-tectonic situations clarify the nature of these correlations and clearly reveal the metallogenic role of geodynamic activity ; the latter exhibits a certain probability of giving rise to geological features which are, in their turn, able — with a different degree of probability — to generate mineral deposits.

In summarizing, the authors conclude stating that it is no doubt by improved typological analysis of both metallogenic and geotectonic provinces that it will, in the medium term, become possible to identify correlations of sufficient significance to enable them to be used in strategic prospecting operations.

O. INTRODUCTION

D'inspiration fondamentalement géophysique, la tectonique globale fit en 1967-68 irruption dans le domaine géologique : l'indéniable originalité de la conception des plaques et de leur devenir, l'élégance des synthèses géologiques envisagées dans un esprit « global », la clarté des réponses enfin formulées aux vieux problèmes de l'orogénèse, de la dérive des continents, entre autres, ne pouvaient pas ne pas entraîner une révision, enthousiaste pour certains, déchirante pour d'autres, des concepts traditionnels. Depuis 1970, l'évolution de disciplines classiques telles la pétrologie, la sédimentologie, la géologie structurale, fut profondément marquée par le souci d'établir des corrélations entre des faits géologiques et les modèles géotectoniques. Réciproquement, l'analyse géologique apparut comme un outil géodynamique essentiel en ce qu'il permettait de se libérer de l'actualisme des modèles géophysiques et de restituer, par l'étude des terrains anciens, l'histoire géotectonique de la planète.

Avant tout discipline géologique, la métallogénie fut, elle aussi, profondément influencée par des préoccupations analogues : recherches de corrélations entre des types de gisement et des dispositifs géotectoniques bien définis, tentative d'interprétation génétique consistant à trouver les causes des concentrations métallifères dans le fonctionnement même des dispositifs géotectoniques. Ces démarches ne furent peut-être pas toujours conduites avec toute la sérénité souhaitable et une réflexion sur ces premiers travaux n'était peut-être pas inutile en 1976. Telle était du moins l'opinion de l'I.F.S.E.G. (International Federation of Societies of Economic Geologists) en organisant dans le cadre du Congrès Géologique International de Sydney un Symposium sur le thème des conséquences métallogéniques de la tectonique globale. Malheureusement, les difficultés de la conjoncture économique mondiale entraînèrent le retrait de nombreuses participations et l'abandon de la publication des communications maintenues. Le thème de réflexion reste donc ouvert et nous nous proposons, dans les lignes qui suivent, d'en examiner les principaux aspects.

1. CONSIDERATIONS METHODOLOGIQUES

(La notion de province métallogénique)

1°) Il est possible *a priori* d'envisager la recherche de corrélations factuelles entre des objets d'essence très différente à la condition cependant que les ensembles d'objets entre lesquels on recherche l'existence de certaines dépendances soient homogènes. Dans le cas présent, on pourrait tenter de corréler un site géotectonique et, un élément chimi-

que, ou, une espèce cristalline, ou, une association minérale (roche ou minéral), ou, un gisement de minéral, ou, une association régionale caractéristique (province) de gisements de minéral... C'est là un problème général d'épistémologie scalaire (Glangeaud, 1955 ; Routhier, 1969) sur lequel il ne paraît pas utile d'insister si ce n'est pour souligner que la démarche de corrélation risque d'être d'autant plus fructueuse que les objets considérés, et appartenant à deux ensembles homogènes, relèvent d'un même niveau de structure de la matière (hiérarchisation des objets, cf. Leymarie *et al.*, 1975). Ici, à l'évidence, ce sont des entités régionales ou provinces qu'il convient de corréler aux sites géotectoniques.

A ce titre, la démarche fréquemment suivie et qui consiste à rechercher les lois d'apparition d'un type de gisement dans le cadre de la tectonique des plaques (cf., par exemple, la démarche de R.H. Sillitoe, 1972, pour les gisements de type porphyrique) est dangereuse. En effet, corrélant deux objets d'échelle différente, elle court deux risques :

— d'une part, de réduire les phénomènes étudiés à des abstractions ; par exemple, on parle volontiers des relations entre la subduction et les porphyres cuprifères. Ainsi schématisée, la corrélation observée perd en fait toutes ses possibilités d'application, même en prospection stratégique ;

— d'autre part, de postuler implicitement — donc sans réflexion critique préliminaire — le caractère bi-univoque des relations entre les objets géotectoniques et les types de gisement, postulat qui, dans sa généralité, ne semble pas recevable : nous y reviendrons.

2°) Nous sommes donc conduits à corréler des sites géotectoniques avec ce que l'on a coutume d'appeler, depuis L. De Launay (1913), des provinces métallogéniques. De quoi s'agit-il pour cet auteur ?

« L'idée que nous avons essayé d'introduire (...) est celle des *provinces métallogéniques* ayant chacune un certain *type régional*, qui dépend de la *tectonique* et peut dans une certaine mesure être prévu par elle ».

— Tome I, p. 249, souligné par nous —

Sous-tendue par des conceptions magmatiques quant à la genèse des gisements et par la croyance à l'existence d'époques métallogéniques coïncidant avec les grands cycles orogéniques, cette notion de province métallogénique restait essentiellement factuelle :

« (...) il faut commencer par dresser un inventaire méthodique des gisements minéraux en les classant, non plus par type mécanique ou minéralogique, ni même par métal, mais géographiquement ou plutôt tectoniquement, par régions, comparer chaque fois le

type métallogénique avec le type tectonique, *et établir ainsi des lois (...) »*.

— Tome I, p. 249, souligné par nous —

Certes, cette conception demande à être à la fois précisée et actualisée. Elle le fut d'ailleurs, et notamment par W.L. Petraschek (1960), de manière très claire ; il définit la province comme :

« (...) réunissant tous les gisements formés pendant une même époque orogénique, donc métallogénique, d'un même orogène ».

Au terme « orogénique » près, ici trop restrictif, l'idée fondamentale d'une liaison génétique, et par conséquent spatiale et temporelle, entre l'activité géotectonique et la formation de gisements minéraux est bien respectée.

A l'échelle mégascopique de la province, la traduction factuelle de cette proposition réside bien dans une corrélation entre objets géotectoniques et objets métallogéniques, et c'est là que les problèmes apparaissent. En effet, de manière idéale, la définition de ces objets impliquerait connaissance de leur enveloppe géométrique et chronologique, connaissance de leur contenu. Or, il faut bien reconnaître qu'aujourd'hui encore, bien des difficultés restent à surmonter avant d'aboutir à l'identification analytique de tels objets dans l'espace et dans le temps. Nous n'insisterons pas ici sur les aléas de la reconnaissance, notamment dans les terrains anciens, d'objets géologiques créés par le fonctionnement, pendant une certaine durée, d'un dispositif classique de la tectonique des plaques. De même, l'individualisation, par une démarche purement factuelle et inductive, des provinces métallogéniques pose encore des problèmes préliminaires tenant à la définition même de ces objets, définition factuelle à laquelle nous voici ramenés.

Par souci de clarté, nous ne passerons pas en revue toutes les définitions proposées depuis 1913 et examinerons, de manière critique, la définition la plus couramment admise : celle de F.S. Turneure (1955). Il s'avère par ailleurs que c'est aussi une des plus factuelles et une des plus simples :

« Aires ou régions fortement minéralisées, contenant des gîtes minéraux d'un type spécifique, ou des groupes de gisements possédant des caractères qui suggèrent une relation génétique » (1).

— 1955, p. 40.

La province métallogénique repose là essentiellement sur l'observation factuelle d'une densité de minéralisation. En fait, cette grandeur est difficile à apprécier de manière autre que qualitative (Bernard, 1976) en raison du biais systématique, économique

et lié à l'exploitabilité de la concentration, qui altère la rigueur scientifique de la définition du gîte minéral : en tout état de cause, qui pourra jamais affirmer qu'une région minière est épuisée et que tous les gisements qu'elle recelait ont été découverts ? Parler de concentrations minérales ne fait jamais que repousser le problème, en le compliquant par l'inévitable prise en considération des provinces géochimiques (voir plus loin, p. 6).

Par ailleurs, la référence génétique utilisée pour caractériser des associations de gisements ôte à la formulation son caractère purement factuel. Pourtant, l'utilisation du terme « type », si on lui accorde sa pleine signification (Bernard, 1955 ; Routhier, 1958), permettrait de se sortir d'embarras : on conçoit en effet sans difficulté une « association caractéristique de gisements-types » (Bernard, 1958). Manifestement, dans sa définition comme dans son texte, F.S. Turneure limite l'acceptation du « type » aux caractères internes du gisement en en excluant les paramètres d'environnement ou, pour le moins, en en minimisant considérablement l'importance.

En définitive, on pourrait peut-être formuler de manière plus neutre, à défaut d'être plus adéquate, la conception de F.S. Turneure, de la manière suivante :

« Aires ou régions fortement minéralisées par des associations caractéristiques de gisements de type spécifique ».

A la limite, l'association pourrait se réduire à un seul type, mais, outre l'écueil méthodologique signalé précédemment, il semble bien que toute entité géologique suffisamment vaste pour être qualifiée de régionale contienne plusieurs types de gisement.

Telle quelle, cette définition purement factuelle est encore loin d'être parfaite : elle laisse notamment dans l'ombre toute référence à l'environnement des minéralisations, et, en deçà, toute inférence quant aux paramètres géologiques dont la permanence et l'association permettraient, si elles existent, de caractériser plus avant la province. Celle-ci apparaît effectivement comme une aire à haute densité de minéralisations considérées indépendamment de leurs roches-supports, *in abstracto* en quelque sorte.

Imprécis, puisqu'aussi bien l'information sur les gisements existants est toujours incomplète, le contourage des aires à haute densité de minéralisations fait souvent apparaître des groupements très hétéroclites de types de gisement, ce qui n'est pas gênant dans l'absolu, d'âge très différent, ce qui l'est beaucoup plus si l'on revient à l'esprit de la définition de L. De Launay : il est difficile d'imaginer une activité géotectonique se déroulant en une même région sur l'ensemble des temps géologiques. Cette notion de permanence d'un stock métal dans un prisme donné de la croûte terrestre (Laboratoire de Géologie

(1) « Strongly mineralized areas or regions containing ore deposits of a specific type or groups of deposits that possess features suggesting a generic relationship »

Appliquée de Paris VI, 1973) où des concentrations apparaissent à différentes périodes et suivant des modalités diverses, débouche à nouveau sur la notion de province géochimique tout en faisant appel à une notion nouvelle, au niveau des gisements, celle de l'héritage.

Dans ce type de province, de nombreux phénomènes de concentration et/ou de dispersion se produisent à des époques variées, conduisant à la formation de gisements dont l'ensemble constitue une « province minérale », plus ou moins poly-métallique. Il ne s'agit donc pas d'une « province métallogénique » au sens de L. De Launay, et nous ne suivons pas ici cette démarche qui apparaît cependant, dans une certaine mesure, complémentaire de la nôtre.

Si le contourage des aires minéralisées, en fonction des types par exemple, pouvait être suffisamment précis et pénétrant, il devrait permettre de séparer, dans l'espace et dans le temps, différentes provinces métallogéniques dans de telles aires à permanence métallisante. Tel n'est pas le cas — sauf de très rares exceptions — et l'on comprend mieux la référence génétique de la définition de F.S. Turneure : une province métallogénique créée par une même phase d'activité géotectonique doit se caractériser par des paramètres génétiques (et, ipso facto, chronologiques) communs.

Au terme de cette première réflexion, la définition factuelle à laquelle nous sommes parvenus en nous inspirant de la partie strictement analytique de la démarche de F.S. Turneure :

« Aires ou régions fortement minéralisées par des associations caractéristiques de gisements de type spécifique » —

révèle une carence majeure : le manque de prise en considération des observations permettant d'inférer rationnellement une phase d'activité géotectonique bien définie. Peut-on actuellement, compte tenu des concepts et des méthodes de la tectonique globale, et des progrès de la typologie métallogénique, résoudre ce problème ?

A l'évidence, il faut intégrer à la notion de type de gisement les paramètres géologiques d'environnement (Bernard, 1973). L'analyse de grappes de l'ensemble des gisements d'un même type montre sans ambiguïté qu'il est possible de caractériser un type aussi bien par ses paramètres internes (de gisements) que par ses paramètres d'environnement, ce qui conduisait V. Sattran (1968) à conclure, avec un certain étonnement :

« (...) d'où l'on pourrait conclure que les deux types de caractéristiques sont interliés et que l'environnement géologique influence la formation des paragenèses ».

Il convient également de se persuader que l'élaboration de ces paramètres géologiques ne relève pas

d'interprétations génétiques, mais d'observations directes (ou instrumentales) et qu'il s'agit bien de faits : insister sur ce point conduirait à mettre en cause le caractère scientifique de la discipline géologique. Telle n'est pas notre intention et c'est en considérant que l'environnement d'un gisement peut être décrit et particularisé par un ensemble de faits géologiques (pétrographiques, tectoniques, chronologiques, ...) clairement établis que nous poursuivons cette réflexion.

C'est par l'examen de l'environnement des gisements appartenant à une association statistiquement et régionalement caractéristique que l'on pourra établir un lien entre le contenu en minéralisations et le contenu géologique de la province métallogénique. De cette manière, il sera possible de mettre en évidence les permanences et les zonalités géologiques existantes, à l'échelle de la province, et d'associer, toujours à ce même niveau régional, le groupement caractéristique de concentrations à la période de l'histoire géologique de leur environnement pendant laquelle elles sont apparues.

Ceci revient à dire que, dans le déroulement du temps, on peut associer des périodes à haute intensité de minéralisations (époques métallogéniques) aux groupements spatiaux à haute densité envisagés jusqu'à présent. Comme il en est des provinces, la dimension de ces périodes métallogéniques (en fait leur durée) ne doit être ni trop petite ni trop grande : malheureusement, il n'existe pas de terme pour désigner l'échelle régionale ou mégascopique dans la dimension « temps ». Quoi qu'il en soit, les limites temporelles de l'époque métallogénique doivent correspondre au groupement caractéristique de gisements-types des aires à haute densité de minéralisation. Qu'il soit toujours facile ou possible de distinguer dans une aire à métallisation permanente les groupements spatiaux conduisant à individualiser des époques cohérentes à haute densité de minéralisation soulève un autre problème, théoriquement soluble par traitement informatique (analyse factorielle discriminante).

En tout état de cause, il nous paraît actuellement essentiel, dans cette recherche d'une méthode analytique et inductive permettant de définir factuellement la province métallogénique, d'associer, à l'échelle adéquate, le contenu minéralisé à son environnement géologique. Ceci revient à associer une période et une province métallogéniques grâce à l'analyse géologique qui introduit, indirectement, les données chronologiques, généralement relatives. On peut penser que les progrès de la géochronologie absolue permettront un jour d'accéder directement à ce résultat : il faudra alors, de toute manière, définir géologiquement la « province-époque » ainsi reconnue si l'on veut pouvoir la corrélérer avec un site géotectonique ayant fonctionné à la même époque.

Car, en définitive, c'est de la comparaison d'un certain nombre de paramètres géologiques régionaux (permanence, zonalité) que l'on pourra s'assurer des dépendances « métallogénie-géotectonique » et vérifier l'existence d'éventuelles relations bi-univoques entre gisements et dispositif géodynamique.

Notre définition factuelle de la province métallogénique pourrait dès lors se formuler ainsi :

« Aires fortement minéralisées par des associations caractéristiques de concentrations minérales de type spécifique apparues pendant une période définie de l'histoire géologique régionale ».

Comme il en est des aires à minéralisation permanente, il est possible, symétriquement, qu'une même période métallogénique affecte plusieurs provinces, la discrimination de ces dernières relevant alors de la nature des associations caractéristiques de concentrations-types.

Quoi qu'il en soit de ces difficultés inhérentes à la séparation d'objets mégascopiques dans l'espace et dans le temps en fonction de la quantité et de la qualité des informations dont on dispose sur une aire métallisée donnée, elles n'entament pas la rigueur souhaitée de la définition de la province métallogénique à laquelle nous sommes parvenus. Factuelle, celle-ci apparaît comme un outil analytique élaboré en vue d'apprécier d'abord concrètement la nature des corrélations existant entre cet objet métallogénique et la structure géologique développée par une phase d'activité géodynamique.

On pourrait s'interroger sur l'identité des objets conçus par L. De Launay, puis W.L. Petraschek, et ceux qui risquent d'apparaître au terme de notre démarche analytique. Dans quelle mesure la province-époque métallogénique empirique que nous retenons recouvre-t-elle bien (totalement ou partiellement) le concept théorique d'origine ?

En fait, l'argument (géo)tectonique est implicite dans notre définition. Déjà F.S. Turneure (1955), dans la mise en œuvre de sa propre définition des provinces métallogéniques, était conduit à recouvrir les provinces concrètes qu'il décrivait, par des provinces tectoniques (provinces de l'Ouest américain ou des Cordillères andines, définies segment de chaîne par segment de chaîne ; province à Ag-Au de la « Great Basin and Range Province » ; etc...) ; et il notait dès son introduction, que l'on observe « (...) un regroupement des provinces métallogéniques en fonction de leur environnement tectonique : les boucliers Précambriens, les régions stables, et les chaînes de montagne » (2).

(2) « (...) a grouping of the metallogenetic provinces according to their tectonic setting : the Precambrian shields, the stable regions, and the mountain belts » (p. 40).

Ainsi le contournage factuel, empirique, coïncide-t-il souvent, dans une large mesure, avec la définition de la province sur une base tectonique ; l'exemple de la province sous-cévenole définie par A.J. Bernard (1960) est à cet égard exemplaire.

Il y a, à cette coïncidence, une raison fondamentale. Le type de gisement, nous avons insisté là-dessus, n'est pas seulement défini par les caractéristiques internes de la concentration minérale, mais également par des paramètres externes qui font intervenir les caractéristiques de l'environnement géologique local. Dès lors, envisager l'existence d'une association *régionale* de types de gisements bien définis, revient à postuler (implicitement) l'existence d'un ensemble de conditions *régionales* favorisant l'émergence au niveau *local* des caractéristiques géologiques communes qui définissent chaque type ; c'est-à-dire l'existence d'une *enveloppe géologique cohérente* pour la province métallogénique.

Cependant, il n'y a aucune raison pour que cette coïncidence soit complète, du moins si l'on pense les enveloppes géologiques en termes géotectoniques. Car, même si l'expérience métallogénique montre à l'évidence qu'il existe une certaine dépendance entre l'évolution géodynamique et les phénomènes de concentrations, on sait, de façon tout aussi manifeste, que d'autres facteurs, largement indépendants du premier, interviennent également : comme, par exemple, l'existence de préconcentrations métalliques, ou les évolutions climatiques.

Dans ces conditions, nous estimons que la définition purement factuelle de la province métallogénique à laquelle nous ont conduits nos réflexions, si elle prend effectivement en charge les déterminants géotectoniques des phénomènes minéralisants, est également susceptible de révéler d'autres aspects de cette détermination. C'est pourquoi nous la préférons *dans son principe* à une définition plus strictement conforme à la pensée de L. De Launay, selon laquelle la province métallogénique pourrait être conçue comme « une association de types de gisements, contenus dans une aire (géo)tectonique donnée, et formés pour l'essentiel au cours de sa période d'existence ».

Il nous paraît cependant clair que, dans la mesure où les connaissances sur la typologie de nombreux gisements sont souvent hétérogènes et imprécises, notamment en ce qui concerne les paramètres de l'environnement géologique, la mise en œuvre de notre définition factuelle se heurte, dans la pratique, à des difficultés considérables.

Est-ce à dire que nous devons abandonner, dans l'immédiat, toute tentative d'apprécier les modalités (et les limites) de l'impact des phénomènes géotectoniques sur l'apparition de provinces métallogéniques ? Nous ne le pensons pas et les développements

qui précèdent montrent qu'il n'y a pas de contradiction, sur le plan de la méthode, à opérer de manière déductive pour répondre à cet objectif précis : il suffit de tenter d'apprécier pour chaque province géotectonique le contenu minéralisé et tectonique de la province métallogénique éventuellement associée. C'est ce que nous nous proposons de faire dans les pages qui suivent.

2. LES CONSEQUENCES METALLOGENIQUES DE LA TECTONIQUE GLOBALE

Différentes démarches deductives ont été proposées pour tenter de reconnaître les conséquences métallogéniques de la tectonique globale : partant de la reconnaissance d'un dispositif géotectonique, elles constatent la formation contemporaine de gisements spatialement liés aux formations géologiques nées du fonctionnement géodynamique. Il semble dès lors raisonnable d'expliquer cette association, dans le temps et dans l'espace, par un modèle interprétatif qui, en retour, permettra une estimation qualitative de la fréquence d'apparition des gisements dans un site géotectonique donné. On pourra en effet, connaissant le champ de variations de paramètres physiques et chimiques communs, apprécier la vraisemblance de leur réalisation et formuler des hypothèses sur la probabilité d'existence de leur conjonction.

Toutefois, différentes modalités d'application de cette démarche doivent être envisagées : en allant de la plus sûre vers la plus hasardeuse, nous en distinguerons trois pour préciser notre pensée quant à la qualité de l'élaboration des modèles.

21. Les boues sulfurées de la Mer Rouge

C'est bien au fonctionnement disjonctif actuel (et/ou récent) de la Mer Rouge que sont liées les boues sulfurées métallifères des fosses d'Atlantis II et de Discovery. C'est également par l'élaboration d'un modèle génétique (Bischoff, 1969 ; Craig, 1969 ; Backer, 1973) associant le flux thermique de la dorsale océanique (facteur géodynamique) à des circulations hydrothermales convectives externes (facteur métallogénique) que cette liaison « activité géodynamique - métallogénie » fut clairement appréhendée pour la première fois.

Ici, la démarche nous paraît sûre, car, même si elle était fortuite, la formation des boues sulfurées est bien liée au fonctionnement disjonctif, l'observation actuelle du déroulement des phénomènes géodynamiques et métallogéniques associés nous en donnant la certitude. En d'autres termes, c'est la qualité du modèle génétique qui assure la vraisemblance de la

liaison fonctionnelle « géodynamique - métallogénie », et partant, explique la logique de l'association « dorsale océanique — boues sulfurées » tout en permettant d'émettre un pronostic sur sa fréquence d'apparition.

Nous noterons enfin qu'en la circonstance, c'est par une connaissance approfondie du fonctionnement géodynamique, d'une part, du fonctionnement convectif, d'autre part, que l'articulation rationnelle du phénomène géodynamique et des processus métallogéniques a pu être appréhendée.

22. Les porphyres cuprifères

Une extension de cette démarche était séduisante qui consiste à restituer géologiquement le fonctionnement subductif (Cordillères de l'Ouest américain, par exemple) et à l'associer à l'apparition contemporaine et spatialement localisée d'une province porphyrique, cuprifère.

La liaison dynamique (3) est ici assurée de manière beaucoup plus fruste que précédemment, et il semble presque évident que l'interprétation génétique ne puisse être que sommaire ou contestable, et, en tout cas, controversée.

D'aucuns pensèrent remédier à la fragilité de la relation de départ, en trouvant dans le fonctionnement géodynamique même les éléments du modèle métallogénique (Sillitoe, 1972).

Nous avons déjà signalé, sur le plan factuel, le travers méthodologique d'une telle attitude (confusion des échelles régionale et locale), travers qui se double ici d'une erreur comparable au plan des phénomènes. En effet, de même que la sédimentologie du banc de quartzite n'explique en rien la cristallogénèse du grain de quartz, nous ne pensons pas, tant sur le plan factuel qu'au niveau de l'interprétation génétique, que l'activité géodynamique explique beaucoup de la genèse d'un gisement métallifère. En revanche, qu'elle soit génératrice de dispositifs géologiques susceptibles, ou non, d'entraîner concentration métallifère, relève de la même évidence : les mêmes processus sédimentologiques créent les mêmes bancs arénitiques, siliceux, calcaires, ferrifères, phosphatés...

Pour préciser cette comparaison, s'il est plausible qu'une activité subductive soit génératrice d'intrusions porphyriques, calco-alcalines, toutes ces intrusions ne sont pas cuprifères... La discrimination a

(3) En fait, on trouve au départ une corrélation factuelle immédiate, à l'échelle du Pacifique, entre un groupement de porphyres cuprifères et l'existence, très plausible au demeurant, d'un système subductif. La contemporanéité de ces deux objets est toutefois beaucoup moins évidente (voir p. 20)

priori entre intrusions fertiles et intrusions stériles est sans doute le problème tactique qui préoccupe le plus les professionnels depuis quelques années.

En d'autres termes, une activité géodynamique présente une certaine probabilité de créer des dispositifs susceptibles à leur tour d'engendrer, avec une autre probabilité, des gisements minéraux. Manifestement, nous sommes confrontés là aux aléas des relations existant entre deux niveaux de structuration.

23. Les « plumes »

Là ne s'arrêtent pas les excès de la démarche déductive. Ainsi, sur des liaisons dynamiques suggérées de manière de plus en plus légère, et relevant davantage de rapprochements analogiques que de corrélations, même grossières, il est aisé de proclamer une dépendance fonctionnelle entre des minéralisations connues, ou seulement probables, et un dispositif géodynamique d'autant plus efficace qu'il est plus mystérieux : les « plumes » manteliques, par exemple.

Tout, ou presque, du fonctionnement géodynamique de ces dispositifs étant hypothétique, leurs capacités métallogéniques ne soulèvent aucune difficulté. Aussi bien, les auteurs de tels rapprochements d'idées (voir p. 16) ne se préoccupent-ils pas des contraintes imposées par la typologie souvent très avancée des gisements concernés, non plus que des modèles génétiques qu'elle suggère, et laissent à d'autres le soin d'en tenir compte.

Or, précisément, et ainsi que nous l'avons souligné pour le modèle Mer Rouge, les interprétations génétiques ne peuvent valablement suppléer au manque de corrélations factuelles que dans la mesure où elles ménagent une articulation rationnelle du phénomène géodynamique et des processus métallogéniques envisagés à leur échelle propre. Ainsi, et pour les porphyres cuprifères, si le facteur géodynamique semble bien responsable des intrusions calcoalcalines, ce sont des paramètres locaux, de nature différente, qui paraissent régler le fonctionnement de circuits convectifs à vapeur dominante, en environnement sub-volcanique aérien, et conférer leur caractère métallogénique aux intrusions fertiles (voir p. 24).

En définitive, la démarche déductive que nous nous proposons d'utiliser, faute de mieux, pour apprécier la part des causes géodynamiques dans la genèse des provinces métallogéniques, peut être dangereuse dans la mesure où elle ignore les deux niveaux de structure des objets métallogéniques, la province et le gisement. Télescopant le modèle géodynamique et les processus métallogéniques en un modèle unique d'essence géodynamique, elle se libère des contraintes typologiques et perd ainsi toute

valeur diagnostique tant au niveau de la province qu'au niveau du gisement.

Nous allons tenter d'éviter cet écueil et illustrer notre cheminement par des exemples choisis respectivement dans le domaine des sites disjonctifs et compressifs de la tectonique des plaques.

24. Le cheminement déductif

241. Métallogenèse des sites disjonctifs

Depuis les travaux de J.F. Dewey et J.M. Bird (1970), il est devenu classique d'envisager l'évolution d'une zone de disjonction intracontinentale en dorsale océanique, en plusieurs étapes : stade « rift-valley », stade Mer Rouge, stade Atlantique, ... qui voient la croûte changer de nature au droit du site disjonctif lui-même, tandis que les bordures de l'ancien rift deviennent des « marges atlantiques » passives.

La démarche consistant à associer à cette évolution l'apparition d'un certain nombre de gisements-types parut naturelle à bon nombre d'auteurs, d'autant que la découverte des exhalaisons sulfurées de la Mer Rouge fournissait un exemple actuel très opportun : ainsi que nous l'avons signalé, on pouvait là, très précisément, associer un site disjonctif et une minéralisation.

Nous pourrions dans la logique des travaux de P.W. Guild (1972 ; 1974), notamment, proposer le tableau I. Suggestifs, de tels rapprochements résultent des informations très généralement sommaires qu'un métallogéniste recueille en prospection sur l'environnement des gisements qu'il étudie. Certaines kimberlites, carbonatites, certains granites hyperalcalins, ... paraissent bien liés à des environnements disjonctifs précoces. Mais, cette relation est-elle bi-univoque et toutes les kimberlites, carbonatites, tous les granites hyperalcalins apparaissent-ils dans de tels contextes ? La proposition est douteuse, au moins pour les spécialistes, et, si tant est qu'elle puisse être nécessaire, elle n'est certainement pas suffisante. Toutes les kimberlites, carbonatites, tous les granites hyperalcalins... recèlent-ils des gisements, c'est-à-dire présentent-ils des concentrations conformes à celles indiquées dans le tableau I, suffisamment riches pour être exploitables dans les conditions économiques actuelles ? Manifestement, là encore, les relations « roches-minerais » ne sont pas à la fois nécessaires et suffisantes et tous ces gisements de roches sont notoirement connus pour être, au mieux, parfois minéralisés. Deux niveaux d'affaiblissement des corrélations « gisements — sites géotectoniques » se font jour : celui du gisement et celui de sa province, celui de la province et de son site géotectonique. Cette conclusion n'est en fait que le strict reflet des liaisons qui existent entre deux niveaux de structuration différents de la matière : celui de la province et celui des gisements.

Il serait aisé de justifier plus amplement cette conclusion en partant des épandages pédimentaires (Red-Beds), des épanchements tholéitiques (trapps et imprégnations cuprifères), des shales noirs épicontinentaux (Kupferschiefer, roches carbonées), des basaltes océaniques (exhalaisons de dorsales, type Chypre...), des plates-formes carbonatées (Pb-Zn, Ba, F, ..., phosphates) ... sur le double plan métallogénique et géodynamique. Il ne nous paraît pas utile d'insister ici sur les aléas de la prospection tactique dans une province bien définie, c'est-à-dire sur les aléas de la distribution des gisements dans une province métallogénique ; en revanche, il peut être intéressant de s'interroger sur la probabilité d'apparition des provinces métallogéniques en fonction d'un site géotectonique apparemment unique.

Considérons, par exemple, la formation d'une aire d'épandage pédimentaire : les rythmes de subsidence et/ou de surélévation des fossés et de leurs épaulements, la nature et la quantité des produits du

magmatisme contemporain de cette étape de la distension, les particularités de la zone climatique (agressivité, pluviosité) où se déroulent ces phénomènes... conditionnent dans une large mesure l'accumulation et l'épandage des sédiments de piedmont. Si l'on s'en tient aux seules modalités de formation de cet environnement tectono-sédimentaire que sont les bassins intracratoniques (Krumbein et Sloss, 1963), ces facteurs tectoniques, climatiques, magmatiques... s'avèrent, classiquement, déterminants. Quelle que soit l'opinion du lecteur quant à la genèse des Red-Beds, l'un ou l'autre de ces facteurs pourra agir de manière déterminante sur la constitution de la concentration.

Partisans d'une genèse syngénétique-sédimentaire (Samama, 1969, 1972 ; Guillou, 1975), nous estimons que ces trois facteurs régionaux sont fondamentaux tant au niveau de l'apport métallifère qu'à celui de l'efficacité du dispositif de piégeage déterminant l'existence ou l'absence de Red-Beds exploitables.

TABLEAU 1. — Apparition de minéralisations en fonction de l'évolution théorique (idéale) d'un site disjonctif : esquisse sommaire.

| | |
|-----|--|
| I | — Stade « pré-rift » : |
| | — Granites hyperalcalins : Sn, W, Nb-Ta. |
| | — Kimberlites : diamants. |
| | — Carbonatites et syénites néphéliniques : apatite, Nb, T.R., V, F, Cu... (magmatisme alcalin sous-saturé). |
| II | — Stade « rift-valley » : |
| | — Basaltes tholéitiques (trapps ?) : éventuellement gisements de Cu (type Grands Lacs américains). |
| | — Arkoses et formations de piedmont : Red-Beds. |
| | — Evaporites. |
| III | — Stade Mer Rouge : |
| | — a) Dorsale : |
| | — Saumures métallisantes. |
| | — b) Marges : |
| | — Plates-formes carbonatées : Pb-Zn, Ba, F, ... |
| | — Kupferschiefer. |
| IV | — Stade Atlantique : |
| | — a) Dorsale : |
| | — Basaltes tholéitiques et exhalaisons basiques : amas sulfurés massifs à Cu, type Chypre ; amas Fe-Mn (Famous) ; nodules polymétalliques. |
| | — Sédiments. |
| | — b) Marges : |
| | — Plates-formes carbonatées : Pb-Zn, F, Ba. |
| | — Talus, courants d'« up-welling » : phosphates et hydrocarbures (Lucas et Prevot, 1975). |
| | — Kupferschiefer. |
| | — Placers côtiers : Sn, Ti, ... |

Nous noterons que, sur les trois facteurs primordiaux considérés ici, l'aspect climatique paraît tout à fait indépendant du site géotectonique. En revanche, les activités épirogénique et magmatique en relèvent directement : en toute première approximation, on pourrait penser caractériser la meilleure interférence métallogénique possible de ces deux facteurs par une vitesse d'expansion optimum. Or, les vitesses varient le long d'une même structure disjonctive et, *a priori*, tous les segments d'une rift-valley n'auront pas la même efficacité métallogénique.

Ainsi, dans cette conception très classique du rifting, on perçoit pourquoi la corrélation « site géotectonique — province métallogénique » ne pourra être que très faible et peu significative tant que l'objet géotectonique ne sera pas mieux défini dans l'espace et dans le temps, et ceci, indépendamment de l'inéluctable affaiblissement dû à l'intervention du facteur climatique. Chacun des thèmes géologiques envisagés précédemment conduirait à des conclusions similaires.

De surcroît, d'importantes variantes du « rifting » intracratonique classique ont été récemment invoquées :

a) *Les aulacogènes*

Des points triples peuvent apparaître dans la disjonction cratonique. Ils évoluent souvent vers un rift classique, d'une part, et un bras à développement plus ou moins avorté, l'aulacogène, d'autre part. Curieusement, le rôle métallogénique de l'aulacogène a été invoqué (Hoffman, 1972) avant que l'intervention des « plumes » manteliques ne soit requise (Burke et Dewey, 1973) pour expliquer ces points triples. En clair, il s'agit là d'une configuration disjonctive parfois métallisée... Le dénominateur commun de ces métallisations réside-t-il dans le fonctionnement disjonctif ou dans une cause commune possible des différentes modalités disjonctives des cratons, les « plumes » (Guild, 1974) ?

Au niveau actuel des connaissances régionales, il semble qu'on puisse en toute objectivité admettre une relation, relativement peu affirmée il est vrai, entre les phénomènes de disjonction cratonique et l'existence de provinces métallogéniques spécifiques. Mais les données ne sont pas suffisantes :

- pour évaluer l'intérêt métallogénique des différentes modalités possibles de ces disjonctions, elles-mêmes fonctions d'évolutions géodynamiques variées (et encore mal explorées) ;
- ni encore moins pour apprécier objectivement les relations causales entre les « plumes », invoqués

par certains comme causes de la disjonction (4), et les phénomènes de minéralisation.

On peut cependant observer que l'hypothèse d'un apport direct par les « plumes » d'éléments comme le fluor et le baryum, et de leur rôle général dans la genèse des gisements de plate-forme carbonatée, a été formulée par P.W. Guild (1974) à partir de la constatation que, dans l'aulacogène d'âge Crétacé du fossé de la Bénoué (Olade, 1975), on trouve des minéralisations consistant « essentiellement en plomb et zinc, avec des quantités mineures de cuivre, barytine, et fluorine ; la plupart en veines, mais certaines apparemment stratiformes dans des calcaires » et qui paraissent avoir « des affinités avec les gisements de la Vallée du Mississippi ». Or, si l'on en juge par les rares descriptions publiées de ces minéralisations (Farrington, 1952), cette comparaison est particulièrement aventurée : il semble en ressortir en effet qu'il s'agit de filons post-tectoniques en échelle, localisés dans une puissante formation de schistes (et grès subordonnés) d'âge Albien, déposés pendant et après une importante phase de volcanisme initiatrice du « rifting » ; la fluorine n'y est connue que dans deux filons (qui traversent exceptionnellement des calcaires) ; la barytine (de même que la fluorine) y accompagne, non pas la minéralisation sulfurée plomb-zinc, mais une phase de silicification postérieure. On peut penser qu'il est difficile de fonder un modèle génétique aussi ample que celui que propose P.W. Guild sur des comparaisons appuyées sur des faits aussi ténus, pour ne pas dire inexistantes.

b) *Les zones transformantes intra-continentales*

Le rôle métallogénique des sites disjonctifs ne se réduit pas aux manifestations liées aux abords des dorsales ou à l'évolution passive de leurs escarpements en marges de type « atlantique ». Par l'intermédiaire de certaines failles transformantes, les effets de l'expansion sont en effet susceptibles de se faire sentir à l'intérieur des zones cratoniques sous la forme de (ré)activations de linéaments qui apparaîtraient comme le siège de provinces métallogéniques.

Dès le début du « rifting », des accidents profonds peuvent se trouver réactivés par la disjonction commençante et donner naissance à de véritables « zones transformantes » intracontinentales exprimées sous la forme de chevelus de décrochements conjugués : c'est ce que l'on

(4) Il n'est pas dans notre propos de discuter l'hypothèse des « plumes » en elle-même ; il faut cependant noter ici que cette hypothèse est controversée parmi les spécialistes (cf. par exemple les arguments contradictoires à l'existence du point chaud des Canaries récemment développés par F. Anguita et F. Hernan, 1975).

peut inférer, par exemple, des caractéristiques de la transition du segment rhéan au segment rhodanien du système des fossés du Rhin (Illies, 1974). La localisation des fractures transformantes majeures de l'océan en gestation serait donc déterminée par des linéaments crustaux, ce qui, en retour, entraînera activation de ces linéaments lorsque les transformantes se seront exprimées et que leur jeu exigera un réajustement de position des blocs sialiques.

L'analyse récente (Garson et Krs, 1976) des phases initiales de l'ouverture de la Mer Rouge confirme ce point de vue, en mettant en évidence l'implantation, sur des accidents anciens réactivés, des failles transformantes océaniques ; ces auteurs présentent par ailleurs une observation intéressante : c'est précisément sur ces accidents transverses qu'apparaissent le volcanisme alcalin sous-saturé précoce et les intrusions annulaires associées (syénites néphéliniques, carbonatites, etc...).

Ce type d'interactions entre croûtes océanique et sialique peut prendre un développement significatif à l'échelle continentale : tel semble bien être le cas, aux U.S.A., du « linéament du 38^e parallèle » (Heyl, 1972). Défini par des alignements d'accidents décrochants, et souligné par des intrusions ultrabasiques et des crypto-explosions échelonnées depuis le Cambrien jusqu'au Tertiaire (5), ce linéament trouve une « prolongation » océanique aussi bien vers l'ouest (où il se rattache à la faille de Mendocino) que vers l'est (où il correspond grossièrement à l'accident des Açores) (Guild, 1974). Il est également particularisé par l'existence de nombreux districts miniers, parmi lesquels ceux du « Mississippi - Tri State », ainsi que plusieurs districts filoniens.

Quelles peuvent être, en fait, les incidences de tels dispositifs géotectoniques quant à la formation de provinces métallogéniques ? Manifestations épirogéniques jouant de socles à couverture, création de flux de chaleur intenses mais localisés, entre autres facteurs possibles, sont certainement aptes à créer des pièges métallogéniques, syngénétiques comme épi-génétiques d'ailleurs.

Invoquer à nouveau l'activité des « plumes » manteliques (Guild, 1974) pour rendre compte de cette efficacité métallogénique paraît quelque peu désinvolte : il existe bien quelques intrusions kimberlitiques le long de ce linéament, mais sont-elles suffisantes pour justifier l'existence de « plumes » capables de déterminer une grandiose mobilisation

des métaux du socle sialique ou un apport considérable de fluor mantelique ? Existe-t-il une corrélation statistique générale entre cheminées kimberlitiques et gisements du type « vallée du Mississippi » ? En fait, ce type de théorie se veut essentiellement une alternative aux modèles sédimentaires de concentration, qui, en tout état de cause, rendent infiniment mieux compte de la typologie des gisements du type vallée du Mississippi, ne sont pas fondamentalement incompatibles avec l'existence éventuelle de « plumes », mais n'en ont au demeurant aucunement besoin. Nous n'entrerons pas ici dans cette polémique : remarquons simplement que les caractéristiques principales du linéament (cassures qui le jalonnent) sont récentes. La nature coulissante des accidents suggère bien qu'il s'agit de phénomènes de réajustements du domaine cratonique pris entre les expansions atlantique et pacifique, au niveau des transformantes de Mendocino et des Açores. L'existence de « plumes » spécifiquement chargées de réactiver le linéament à intervalles répétés ne s'impose donc pas, sauf pour soutenir une thèse métallogénique.

En transposant les considérations précédentes en termes de provinces, on peut donc dire qu'il existe certainement une détermination géotectonique de l'existence de provinces métallogéniques associées à des sites disjonctifs ; mais le degré de dépendance peut être faible, et les déterminations multiples, de sorte que cette certitude n'entraîne pas, en l'état actuel des connaissances, la possibilité de prévoir, à partir de données géotectoniques, l'existence de provinces métallogéniques spécifiques.

La diversification des sites disjonctifs et des modalités de leur fonctionnement est en effet telle que, pour atteindre cet objectif, il faudrait être en mesure de *corrélés des « provinces-époques » métallogéniques* avec, non pas un site disjonctif, sans autre précision, mais *des étapes particulières de l'évolution de segments disjonctifs d'un type précis*. Il n'est d'ailleurs pas évident que l'analyse géologique permette actuellement de restituer avec la précision nécessaire l'histoire d'un dispositif disjonctif ancien, ni que l'on possède une théorie suffisamment élaborée de cette classe d'objets géotectoniques, pour que l'on puisse procéder valablement à de telles corrélations.

242. *Métallogenèse des sites compressifs*

Ce sont certainement les démarches réalisées en vue de dégager une logique d'apparition des gisements porphyriques (à Cu, Mo, Sn, W, ...) dans le fonctionnement même d'une zone de subduction qui font couler le plus d'encre depuis quelques années. Nous nous cantonnerons donc à l'examen de cette question qui illustre bien, semble-t-il, la nature des problèmes posés par la métallogenèse des sites compressifs.

(5) Il apparaît donc bien que l'apparition des complexes alcalins, des carbonatites et des kimberlites soit déterminée de façon plus complexe que par une simple évolution distensive « classique »

Nous avons précédemment récusé la démarche comme moyen de justification de statistiques insuffisantes ; elle présente cependant un intérêt certain dans la mesure où la discussion génétique qu'elle implique conduit précisément à apprécier les aléas possibles d'une dépendance que d'aucuns voudraient voir fonctionnelle.

Tous les modèles proposés (et, entre autres, ceux de Pelissonnier, 1971 ; Brousse et Oyarzun, 1971 ; Sillitoe, 1972 ; Mitchell et Garson, 1972 ; Sawkins, 1972 ; Hutchinson, 1973) postulent l'apport magmatique du stock métal concentré. Ce point de vue est justifié par deux hypothèses :

- a) Les (pré)concentrations disponibles sur (ou dans) le plancher océanique sont engagées dans la subduction.
- b) Elles enrichissent les magmas de fusion partielle formés au voisinage de la surface focale (plan de Benioff) et sont ainsi transférées jusqu'à la surface ; certaines hypothèses (Mitchell et Garson, 1972 ; Oyarzun et Frutos, 1973, *in*. Frutos, 1975) envisagent même le transport indépendant des métaux par des fluides issus de la croûte océanique en cours de subduction.

L'existence de gisements de cuivre porphyriques dans des arcs insulaires apparemment ensimatiques, comme par exemple le gisement de Panguna (île de Bougainville, arc des Salomons), semble donner de la consistance à ces modèles.

Examinons cependant de plus près les hypothèses précédentes.

Il existe effectivement des (pré)concentrations océaniques : boues sulfurées du type Mer Rouge, amas sulfurés massifs du type Chypre, clarkes élevés d'éléments comme le cuivre ou le molybdène dans les basaltes et les gabbros, concentrations métalliques associées aux nodules de manganèse... (Sillitoe, 1972). Participent-elles pour autant au fonctionnement subductif ?

L'analyse comparative des systèmes d'arcs insulaires actuels semble montrer (Dickinson, 1973 ; Karig et Sherman, 1975) que, dans une zone de subduction donnée, le volume du prisme d'accrétion de la plaque supérieure excède celui des sédiments fournis à la fosse. Ainsi, au moins une partie de la couche 2 de la croûte océanique (basaltes et « dyke complex ») doit s'incorporer à ce prisme. Il paraît donc peu probable que des quantités significatives de sédiments océaniques soient englouties le long de la surface focale pour participer à la formation des magmas calco-alcalins.

De toutes les sources de métaux disponibles sur le plancher océanique, seuls, le clarkes des basaltes et des gabbros et une partie de gisements type Chypre, pourraient intervenir dans la constitution d'une ano-

malie métallifère lors de la formation anatectique de ces magmas.

Mais les conceptions actuelles sur la genèse des magmas calco-alcalins au droit des zones de subduction vont à l'encontre de cette possibilité.

— Pour I. Kushiro (1973), la seule contribution de la croûte océanique descendante à l'élaboration de magmas calco-alcalins est constituée par l'eau qu'elle libère sous l'influence du métamorphisme thermique au cours de la subduction ; cette eau permettrait la fusion partielle de la lherzolite à spinelle constitutive du manteau dans la plaque surimposée, avec formation de magmas andésitiques.

Quoique D.H. Green (1973) ait contesté ce point de vue, estimant que ce processus s'appliquerait seulement à l'origine des magmas andésitiques insulaires, des expériences plus récentes (Mysen et Boettcher, 1975) concluent à la possibilité d'engendrer des magmas calco-alcalins par la fusion partielle de péridotites hydratées de composition adéquate.

— Des mécanismes plus complexes, cherchant à expliquer en particulier les phénomènes de fractionnement des terres rares dans les différentes lignées magmatiques insulaires, ont été envisagés par I.A. Nicholls et A.E. Ringwood (1973) ; I.A. Nicholls (1974) ; et A.E. Ringwood (1974) ; ils incluent : fusion des éclogites de la croûte descendante, donnant un premier magma calco-alcalin ; réaction de ce magma avec le manteau sus-jacent pour donner des corps de pyroxénites à grenat hydratées, instables dans le champ de la gravité, et susceptibles d'ascension diapirique ; fusion partielle de ces diapirs au cours de leur remontée, engendrant les magmas calco-alcalins caractéristiques des arcs insulaires.

Si le mécanisme proposé par I. Kushiro (1973) permet, en faisant intervenir des phénomènes de transfert gazeux à l'échelle des plaques qui restent hypothétiques, d'envisager à la limite l'incorporation éventuelle des (pré)concentrations de la croûte océanique dans les magmas calco-alcalins (Sillitoe, 1975), il n'en va plus de même du mécanisme de fusions étagées : les dilutions successives des stocks-métal initiaux y semblent inéluctables.

Or, les données récentes sur la géochimie des terres rares et des éléments traces dans les séries calco-alcalines des Iles Fiji (Gill, 1974) ou des Andes (Thorpe *et al.*, 1976) viennent à l'appui du modèle des fusions étagées, plutôt qu'à celui d'une origine directe des magmas andésitiques par fusion partielle d'un manteau supérieur hydraté. On sait d'ailleurs que les clarkes en cuivre des diorites ou des granodiorites sont inférieurs à ceux des basaltes, ce qui va bien dans le sens d'une dilution.

On peut donc conclure que le transfert d'anomalies géochimiques, d'une croûte océanique subductée vers la surface, par l'intermédiaire des magmas

calco-alcalins, n'est pas un phénomène plausible, du moins de façon générale (6).

On pourra nous objecter qu'il existe d'autres modèles de génération des magmas calco-alcalins et qu'en ce qui concerne les gisements porphyriques, l'essentiel est qu'ils soient géodynamiquement liés au fonctionnement subductif et métallogéniquement fertiles. Examinons brièvement cet aspect du problème.

Il apparaît que de nombreux phénomènes convergent vers l'apparition de tels magmas :

1. Fusion d'une croûte océanique le long d'une surface de Barroff, avec les phénomènes complexes évoqués précédemment.

2. Anatexis des parties profondes de la croûte sialique (bordure andine) ou des racines d'arcs complexes (Japon) en raison du flux thermique développé à proximité des zones de subduction (Toksoz *et al.*, 1971 ; Sugisura et Uyeda, 1973). On sait qu'il s'agit de phénomènes controversés ; cependant, outre les preuves directes de l'existence d'une anatexis fournies par des enclaves (Pichler et Zeil, 1971), et les arguments déduits de la répartition géographique des rapports isotopiques initiaux du strontium (Kistler et Peterman, 1973), il a été montré que les caractéristiques du système granitique sont telles que, dans le cas d'éruptions linéaires, sur une bordure andine, de magmas calco-alcalins nés dans une zone de subduction, il n'y aurait pratiquement pas de moyens d'éviter une fusion locale de la croûte inférieure (Presnall et Bateman, 1973). On notera à ce propos que, dans la croûte continentale andine du Sud Pérou, deux zones à faible vitesse de propagation des ondes sismiques ont été interprétées comme des régions productrices de magmas (Ocola et Meyer, 1972).

Parfois tardi-orogéniques, de telles intrusions calco-alcalines préparent alors au rifting diffus d'arrière-arc dont le développement conduit à l'individualisation de mer marginale.

De telles générations de magmas calco-alcalins peuvent également être précoces par rapport au déroulement de l'orogénèse (cas des arcs complexes, à substrat sialique) : ce serait le cas de la province miocène des kurokos japonais (Bernard et Soler, 1974).

3. Anatexis des parties profondes de la croûte continentale dans des sites intra-cratoniques en relation probable avec la montée de diapirs asthénosphériques sans qu'il y ait de liaison évidente ou démontrée avec le fonctionnement d'une zone de subduction. Tel semble être le cas du magmatisme intermédiaire de la province des « Basin and Range » aux U.S.A., dont l'origine anatectique a été démontrée par R.B. Scott *et al.*, (1971) ; cette province a été considérée par C.H. Scholz *et al.*, (1971) comme un « ensialic interarc basin » lié aux subductions laramiennes du Pacifique Oriental, mais sans arguments décisifs. La situation est comparable dans les bassins tertiaires de Méditerranée Occidentale, dont le magmatisme intermédiaire semble dû à une anatexis induite par des magmas basaltiques issus du manteau supérieur (Zeck, 1972) et où il est difficile d'envisager une origine par subduction classique.

4. Anatexis le long de la surface de cisaillement au cours d'une subduction intra-sialique (7) (Bird *et al.*, 1975). A vrai dire, ce mécanisme, évidemment actif dans la collision himalayenne (Le Fort, 1975) semble surtout susceptible d'engendrer des magmas leucogranitiques (Lameyre *et al.*, 1974) et son rôle métallogénique paraît surtout devoir concerner les types de gisement dits « de départ acide » (Maignac, 1976).

5. Fusions partielles à la base de la croûte sialique induites par la remontée post-tectonique rapide d'un socle avec forte érosion en surface, à la suite, par exemple, d'un épisode de collision continentale avec subduction intrasialique (7). Un régime thermique quasi-adiabatique peut en effet s'établir et engendrer des magmas à solidus de pente positive dans la croûte inférieure (Albarede, 1975).

Si, dans l'ensemble, l'apparition des magmas calco-alcalins signe bien l'activité d'une zone de subduction, on constate que de nombreuses modalités faisant appel à l'anatexis sialique s'éloignent passablement du modèle de base, fusion de croûte océanique le long de la surface focale, qui lie directement la génération calco-alcaline au fonctionnement subductif même. Les relations « zone de subduction — magma calco-alcalin » apparaissent ainsi beaucoup plus complexes, l'anatexis sialique introduisant notamment une grande variété de situations géotectoniques. Or, à l'exception (dans une certaine mesure) de A.M.G. Mitchell et J.D. Bell (1973) qui étudient l'ensemble des types de gisement éventuellement liés au développement spatial et temporel d'un arc insu-

(6) Ceci ne veut pas dire que nous sous-estimons, durant l'évolution des magmas calco-alcalins, le rôle des phénomènes de différenciation fractionnée, et de convection magmatique et/ou deutérique précoce, dans la (pré)concentration éventuelle du stock métal initialement diffus dans ces magmas. Nous affirmons seulement, pour autant que l'origine des magmas calco-alcalins doive être recherchée dans la croûte océanique descendante, ou le manteau supérieur, qu'il ne saurait être question d'une spécialisation géochimique de certains d'entre eux, par transfert d'anomalies jusqu'à la surface.

(7) Nous regroupons, sous le terme de « subduction intrasialique », les phénomènes conduisant à l'expression de grands sous-charriages crustaux du type du grand chevauchement central himalayen (MCT), dont l'interprétation en tectonique des plaques a été présentée par P. Le Fort (1975).

laire (8), la plupart des auteurs précédemment cités ne prennent pas en considération la diversité des provinces géotectoniques où s'expriment des concentrations porphyriques.

Ainsi, dans le seul cas des provinces circum-pacifiques, on peut distinguer :

- des systèmes d'arcs « ensimatiques », sans substratum sialique apparent ;
- des systèmes d'arcs à substrat sialique relativement mince, correspondant généralement à la disjonction d'une masse continentale proche par l'ouverture d'une « mer marginale » (Karig, 1972), et dont le prototype est le Japon ;
- des systèmes d'arc à substrat sialique « normal », voire épaissi, implantés sur des bordures continentales (bordure de type andin et de type cordillère), où il convient d'ailleurs de distinguer les portions sialiques anciennes (bordure andine de type péruvien) et les segments incorporés plus récemment par les mécanismes de la subduction et de la collision arc-continent (chaînes franciscaines, par exemple) ;
- des provinces intra-contininentales du type « Basin and Range » aux Etats-Unis, ou Sikhote Alin en U.R.S.S., caractérisables comme des « bassins d'arrière-arc intrasialiques » (Scholz *et al.*, 1971), où une nette remontée du Moho, une tectonique en horst et graben serrés, s'associent à l'existence d'un magmatisme intermédiaire.

Il paraît dès lors difficile de rendre compte d'une telle diversité magmatique et géodynamique par un modèle métallogénique unique, et ce, d'autant plus que les cas de subduction relativement « purs » — c'est-à-dire en contexte océanique — sont, sur le plan métallogénique, ceux qui semblent présenter le moins d'intérêt. A vrai dire, les exceptions sont rares : la plus nette est celle, déjà citée, du porphyre cuprifère de Panguna dans l'arc des Iles Salomon (Fountain, 1972) ; on peut encore signaler certains porphyres des Philippines (?), ou des Antilles (Cox *et al.*, 1973 ; Cheilletz, 1975).

Or, précisément, le contexte des Iles Salomon présente des caractéristiques particulières, puisqu'il s'agit en réalité d'une zone complexe où la plaque Pacifique entre en collision, par l'intermédiaire de ses arcs bordiers, avec la masse continentale australienne dont la Nouvelle-Guinée représente l'avancée extrême (Karig, 1972 ; Johnson et Molnar, 1972). Dans ce cadre, le bassin des Salomons représenterait un ancien bassin d'arrière-arc actuellement engagé dans une subduction sous les Iles Salomon, par inversion locale, au Miocène, de la zone de subduction

Ouest-Mélanésienne. Il en résulte que les magmas calco-alcalins produits le long de la nouvelle surface de Benioff sont intrusifs dans le complexe des roches basiques et de sédiments océaniques accumulés par accréation au toit de l'ancienne zone de subduction, et il n'est donc pas étonnant qu'ils puissent remobiliser le stock métal ainsi rassemblé et qu'apparaisse une concentration exploitable (9).

Cet exemple des gisements récents de Nouvelle-Guinée et des Iles Salomon est instructif à deux titres.

Tout d'abord, il montre que ce n'est pas l'existence d'une zone de subduction *en soi* qui est responsable de la présence de minéralisations, mais bien *une succession de phénomènes*, certes conditionnés par le fonctionnement de la subduction, *liés à des interactions actives entre plaques* : les épisodes de fermetures de bassins marginaux ou d'arrière-arc dans un contexte de collision arc-arc ou arc-continent semblent de ce point de vue hautement favorables à l'émergence de provinces minéralisées à gisements de type porphyrique.

Par ailleurs, et dans de tels contextes, il fournit une intéressante hypothèse sur l'origine des métaux. C'est lorsque les provinces porphyriques se développent en recoupant d'anciennes provinces métallogéniques ou géochimiquement anormales qu'elles présentent effectivement des concentrations exploitables. Ainsi :

- Dans l'Arizona, où existent de nombreux porphyres cuprifères laramiens, le substratum précambrien est riche en gisements filoniens et en amas sulfurés massifs, cuprifères (Lowell, 1974).
- Dans le Colorado, où les porphyres mésozoïques et tertiaires concentrent du molybdène et du tungstène, on connaît de même des gneiss à scheelite et powellite dans le socle précambrien, ainsi que des indices des autres métaux concentrés dans les porphyres de la province (Tweto, 1960 ; Laboratoire de Géologie Appliquée, 1963 ; Lowell, 1974).
- Les gisements porphyriques de la marge andine sont localement stannifères (Bolivie), là où la ceinture d'intrusions calco-alcalines liées au fonctionnement mésozoïque et tertiaire de cette marge, recoupe l'extrémité occidentale d'une vaste province stannifère sud-américaine (Lowell, 1974) attestée tout au long du Paléozoïque et du

(8) En supposant implicitement que tous les arcs insulaires actuellement observables représentent divers stades d'une lignée évolutive unique or, cette hypothèse rencontre, semble-t-il, des contradictions sérieuses (Bielly, 1972).

(9) De façon remarquable, les autres arcs ensimatiques à porphyres minéralisés ont également été le siège d'évolutions complexes ; on peut noter, en particulier, que les porphyres des Antilles apparaissent au moment d'une importante restructuration du dispositif géotectonique (Malfait et Kinkelman, 1972).

Mésozoïque en Bolivie (Laboratoire de Géologie Appliquée, 1973).

- De la même manière, la province de Sikhote Alin comprend des concentrations porphyriques stannifères d'âge crétacé-tertiaire, dans un contexte analogue à celui de la province des « Basin and Range » : ces concentrations paraissent liées à une spécialisation régionale en étain amorcée dès le Paléozoïque (Barsukov et Durasova, 1966).
- Enfin, on sait que, sur la majeure partie du tracé des Cordillères nord-américaines, la limite entre les « séries eugéosynclinales » du Paléozoïque, puis du Trias et du Jurassique, à l'ouest, et les séries « miogéosynclinales », à l'est, coïncide globalement avec une « ligne Cu : Pb » qui sépare un domaine cuprifère à l'ouest d'un domaine à Plomb à l'est (Wilson et Laznica, 1972). Il peut sembler naturel qu'une province « eugéosynclinale », constituée en grande partie par l'accumulation de grauwackes et de roches volcaniques, soit une province cuprifère ; il est plus remarquable que ce soit précisément lorsqu'elles y sont intrusives que des intrusions calco-alcalines postérieures soient le siège de minéralisations cuprifères de type « porphyry ».

Ainsi, sans nier la possibilité de préconcentrations magmatiques dans certains cas, il nous semble beaucoup plus probable que l'intervention des circuits convectifs externes dont l'existence est assurée (White *et al.*, 1971 ; Roedder, 1971) suffise dans la majorité des cas à rendre compte de la concentration au sein d'une intrusion porphyrique, ainsi que dans son environnement immédiat, de métaux remobilisés à partir d'un contexte régional spécialisé sur le plan géochimique (10). Le type de gisement serait alors essentiellement conditionné par la nature des magmas impliqués, à la fois assez acides pour que leur comportement subvolcanique soit fréquent, et assez chauds pour entretenir, pendant une durée suffisante, des circulations hydrothermales, convectives, externes. Dès lors, l'incidence de la tectonique des plaques sur les minéralisations porphyriques se restreindrait à la création des conditions génératrices

(10) Dans les cas où une anatexie semble être à l'origine d'une partie au moins des magmas calco-alcalins, les modalités de cette remobilisation demandent à être précisées : les arguments que nous avons avancés contre l'héritage, par ces magmas, d'anomalies préexistantes ne sont en effet, ici, plus valables, et rien ne s'oppose *a priori* à l'incorporation de préconcentrations crustales dans des magmas anatectiques. Dans la mesure, cependant, où il n'apparaît pas nettement de spécialisations géochimiques des porphyres fertiles, nous préférons penser que les intrusions remobilisent des préconcentrations plus superficielles, éventuellement héritées des concentrations anciennes (profondes) au cours de l'histoire du prisme lithosphérique qui constitue, précisément de ce fait, une « province géochimique ».

d'un magmatisme calco-alcalin, intermédiaire, élément nécessaire mais non suffisant, puisqu'aussi bien les modalités intrusives et la nature géochimique de l'environnement apparaissent tout aussi déterminantes quant à la genèse d'un gisement porphyrique

Nous retrouvons là de manière très concrète la proposition émise lors de nos considérations préliminaires : *l'activité géodynamique présente une certaine probabilité de créer des dispositifs susceptibles à leur tour d'engendrer avec une autre probabilité des gisements minéraux.*

Il est peut être utile de remarquer ici que, dans l'évaluation de ces probabilités, la connaissance de l'histoire antérieure de la croûte intervient considérablement ; ne faudrait-il pas, notamment, chercher dans l'intersection province géotectonique — province géochimique, la clé de l'expression de provinces métallogéniques spécifiques ? C'est en tout cas une hypothèse à laquelle nous conduisent naturellement les développements qui précèdent.

3. CONCLUSION

A la condition de se donner une définition de la province métallogénique susceptible de s'inscrire dans une enveloppe géologique cohérente, il apparaît que la démarche de corrélation « province métallogénique - province géotectonique » est possible et permet donc l'analyse des phénomènes métallogéniques en terme de tectonique des plaques : on peut attendre de la généralisation de cette démarche une appréciation objective des probabilités d'apparition, dans un contexte géotectonique donné, de tel ou tel type d'association de gisements.

A l'inverse, une analyse déductive des relations entre provinces métallogéniques et activité géodynamique permet de préciser les modalités et le degré de la dépendance entre l'apparition des concentrations et cette activité.

Menée sommairement à propos de deux grandes classes de sites géotectoniques (les sites disjonctifs et les sites compressifs), cette analyse nous conduit aux conclusions provisoires suivantes :

- La tectonique des plaques apporte effectivement quelque chose de nouveau aux conceptions métallogéniques ; dans la mesure où il apparaît qu'elle détermine en dernier ressort les grands processus géologiques (sédimentation, tectonique, métamorphisme, magmatisme), il ne pouvait d'ailleurs en être autrement.
- Cependant, cette détermination n'a pas le caractère mécaniste et bi-univoque que l'on veut trop souvent lui attribuer, et ce, pour deux catégories de raisons :

- D'une part, l'efficacité métallogénique de tel ou tel dispositif géotectonique ne dépend pas de son existence *en soi*, mais plutôt des modalités de son fonctionnement, de *son histoire*, et, plus précisément, des discontinuités qui s'introduisent au cours des interactions complexes entre plaques. En d'autres termes, l'activité géodynamique présente seulement une certaine probabilité de créer des dispositifs géologiques favorables à l'apparition de gisements minéraux et c'est la connaissance précise de l'évolution historique de tel ou tel dispositif qui permet seule d'apprécier au moins qualitativement cette probabilité.
- D'autre part, l'apparition de gisements dans des dispositifs favorables n'est pas, les prospecteurs ne le savent que trop bien, automatique ; une nouvelle probabilité d'existence s'exprime ici, qui relève, en première et bonne approximation, de facteurs indépendants de la tectonique des plaques : pour qu'il y ait gisement, il faut des métaux disponibles, pour qu'il y ait gisement (ou pré-concentration) sédimentaire, il faut un climat favorable...

Appréciés régionalement (provinces géochimiques, provinces paléo-climatiques...), ces facteurs, combinés avec les données géotectoniques, pourraient permettre un affinement considérable de la prospection stratégique des provinces métallogéniques, qui apparaissent ainsi à l'intersection de plusieurs causes régionales indépendantes.

Est-il possible de séparer, analytiquement, l'influence géodynamique des autres causes possibles pour une province métallogénique donnée ? Dans l'état actuel des connaissances et notamment en raison du caractère encore élémentaire de la typologie au niveau des gisements et surtout au niveau de la province métallogénique, nous serions tentés de répondre par la négative. Les progrès que l'on peut espérer de définitions claires et rigoureuses des gisements types et des provinces métallogéniques, et géotectoniques, nous conduisent cependant à penser, qu'à terme, ces difficultés pourront être surmontées.

D'aucuns, parmi les professionnels, jugeront sans doute ces résultats trop nuancés ou trop prospectifs pour justifier une mise en application immédiate, au niveau stratégique. Après un engouement normal, intellectuel, pour les conséquences stratégiques de la tectonique des plaques, la multiplication des modèles géodynamiques actuels, la fragilité de leur reconnaissance dans les terrains anciens, le manque de sérieux des corrélations avec telle ou telle métallisation connue sans autre précision..., entraînent normalement une réaction pouvant aller jusqu'à l'indifférence totale. En réalité, l'engouement ou l'indifférence ne sont pas plus justifiés l'un que l'autre : il

est tout simplement illusoire de vouloir utiliser la réciproque d'une condition nécessaire lorsque son caractère suffisant n'a pas été démontré, ou plus précisément, lorsque la probabilité de la réciproque n'a pas été établie au préalable. En conséquence, il nous paraît effectivement prématuré de vouloir utiliser actuellement les implications métallogéniques de la tectonique globale comme un outil fiable en prospection stratégique. Tout au plus peut-on rechercher, par l'interprétation globale des données géologiques existantes sur une région donnée, une présomption de province géotectonique susceptible d'être minéralisée. Maniées avec prudence, de telles indications peuvent sans doute être d'une certaine utilité en pays très couverts et simplement reconnu à petite échelle. Dans le même esprit, mais avec les mêmes réserves, les informations fournies par satellites de télédétection sont indiscutablement exploitables et fécondes.

BIBLIOGRAPHIE

- ALBAREDE, F. (1975). — Régime thermique de la croûte continentale et cinétique des mouvements verticaux post-tectoniques. 3^{ème} Réunion Ann. Sci. Terre, Montpellier, p. 5.
- ANGUITA, F. et HERNAN, F. (1975). — A propagating fracture model versus a hot spot origin for the Canary Islands. *Earth. Planet. Sci. Lett.*, 27, p. 11-19.
- BARSUKOV, V.L. et DURASOVA, N.A. (1960). — Metal content and metallogenic specialization of intrusive rocks in the regions of sulfide-cassiterite deposits (Miao-Chang and Sikhote-Alin). *Geochemistry International*, 3, p. 97-107.
- BACKER, H. (1973). — Rezente hydrothermal - sedimentäre Lagerstättenbildung. *Erzmetall*, Stuttgart, 11, p. 544-555.
- BERNARD, A.J. (1960). — Contribution à l'étude de la province métallifère sous-cévenole. *Sciences de la Terre*, VII, p. 123-403.
- BERNARD, A.J. (1973). — La prospection indirecte en mines métalliques. *Annales des Mines de Belgique*, n° 7-8, p. 703-723.
- BERNARD, A.J. (1976). — Quantitative fall-backs of naturalist classifications of ore deposits. Colloque C.O.G.E.O.D.A.T.A. A paraître.
- BERNARD, A.J. et SOLER, E. (1974). — Aperçu sur la province pyriteuse sud-ibérique. Centenaire de la Société Géologique de Belgique, Gisements Stratiformes et Provinces Cuprifères. Liège, p. 287-315.
- BIELYY, V.E. (1972). — Comparative tectonics of volcanic arcs in the western Pacific. *Geotectonics*, n° 4, p. 241-250.
- BIRD, P., TOKSOZ, M.N. et SLEEP, N.H. (1975). — Thermal and mechanical models of continent-continent convergence zones. *J. Geophys. Res.*, 80, p. 4405-4416.
- BISCHOFF, J.L. (1969). — Red Sea geothermal brine deposits : their mineralogy, chemistry and genesis. In : Hot Brines and recent heavy metal deposits in the Red Sea, Springer Verlag, p. 368-401.
- BLONDEL, F. (1955). — Les types de gisements de fer. *Chron. Min. et Colon.*, Sept. 1955, n° 231, p. 226-244.
- BROUSSE, R. et OYARZUN, J. (1971). — Les complexes calco-alcalins et la province cuprifère circum-pacifique. In : Les roches plutoniques dans leurs rapports avec les gîtes minéraux, Colloque E. Raguin, Masson et Cie, 1973, p. 309-314.

- BURKE, K. et DEWEY, J.F. (1973). — Plume-generated triple junctions : key indicators in applying plate tectonics to old rocks. *J. Geol.*, 81, p. 406-433.
- CHEILLETZ, A. (1976). — Etude géologique et métallogénique des indices à cuivre et molybdène de type porphyre cuprifère de la région de Vert-de-Gris — Jean Rabel, Presqu'île du Nord-Ouest, Haïti. Thèse de Doctorat de Spécialité, I.N.P.L. Nancy, à paraître.
- COX, D.P., LARSON, R.P. et TRIPP, R.B. (1973). — Hydrothermal alteration in Puerto Rico porphyry copper deposits. *Econ. Geol.*, 68, p. 1329-1334.
- CRAIG, H. (1969). — Geochemistry and origin of the Red Sea brines. In : Hot brines and recent heavy metal deposits in the Red Sea, Springer Verlag, p. 208-302.
- DE LAUNAY, L. (1913). — Traité de Métallogénie. Gîtes minéraux et métallifères. Librairie Polytechnique, Ch. Béranger éd., 3 vol.
- DEWEY, J.F. et BIRD, J.M. (1970). — Mountain belts and the new global tectonics. *J. Geophys. Res.*, 75, p. 2625-2647.
- DICKINSON, W.R. (1973). — Widths of modern arc-trench gaps proportional to past duration of igneous activity in associated magmatic arcs. *J. Geophys. Res.*, 78, p. 3376-3389.
- FARRINGTON, L. (1952). — A preliminary description of the nigerian lead-zinc field. *Econ. Geol.*, 47, p. 583-608.
- FOUNTAIN, R. (1972). — Geological relationships in the Panguna porphyry copper deposit, Bougainville Island, New Guinea. *Econ. Geol.*, 67, p. 1049-1064.
- FRUTOS, J. (1975). — Porphyry copper — type of mineralization and geosynclinal tectonic evolution in the Chilean Andes. *Ann. Soc. Géol. Belg.*, 98, p. 5-15.
- GARSON, M.S. et KRS, M. (1976). — Geophysical and geological evidence of the relationship of Red Sea transverse tectonics to ancient fractures. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 87, p. 169-181.
- GILL, J.B. (1974). — Role of underthrust oceanic crust in the genesis of a Fijian calc-alkaline suite. *Contr. Mineral. Petrol.*, 43, p. 29-45.
- GLANGEAUD, L. (1955). — L'écorce terrestre. In : Introduction à la géologie, Sté Nelle de l'Encyclopédie Frçse, Larousse, 1 vol., 134 p.
- GREEN, D.H. (1973). — Contrasted melting relations in a pyrolite upper mantle under mid-oceanic ridge, stable crust and island-arc environments. *Tectonophysics*, 17, p. 285-297.
- GUILD, P.W. (1972). — Distribution of metallogenic provinces in relation to major Earth features. In : Metallogenetic and Geochimische Provinzen, Symposium Leoben, p. 10-24.
- GUILD, P.W. (1974). — Application of global tectonic theory to metallogenic studies. Texte présenté au : Symposium on ore deposits of the Tethys region in the context of global tectonics, Varna, Bulgaria, Sept. 1974, 21 p.
- GUILLOU, J.J. (1974). — Le rythme « apport-altération-enfouissement » et l'évolution métallogénique des formations détritiques continentales à uranium, cuivre, plomb (red beds). *C.R. somm. Soc. Géol. Fr.*, 1974, p. 78-79.
- HEYL, A.V. (1972). — The 38th Parallel lineament and its relationships to ore deposits. *Econ. Geol.*, 67, p. 879-89.
- HOFFMAN, P. (1972). — Evolution of an early Proterozoic continental margin : the coronation geosyncline and associated aulacogens of the Northwestern Canadian Shield. In : Symposium : Evolution of the Precambrian Crust, Phil. Trans. Roy Soc., London.
- HUTCHINSON, R.W. (1973). — Volcanogenic sulfide deposits and their metallogenic significance. *Econ. Geol.*, 68, p. 1223-1246.
- ILLIES, J.H. (1974). — Taphrogenesis and plate tectonics. In : Approaches to taphrogenesis, J.H. ILLIES and K. FUCHS ed., Inter-Union Commission on Geodynamics, Scientific Report n° 8, Stuttgart 1974, p. 433-460.
- JOHNSON, T. et MOLNAR, P. (1972). — Focal mechanisms and plate tectonics of the southwest Pacific. *J. Geophys. Res.*, 77, p. 5000-5032.
- KARIG, D.E. (1972). — Remnant arcs. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 83, p. 1057-1068.
- KARIG, D.E. et SHERMAN, G.F., III (1975). — Subduction and accretion in trenches. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 86, p. 377-389.
- KISTLER, R.W. et PETERMAN, Z.E. (1973). — Variations in Sr, Rb, K, Na and initial Sr^{87}/SR^{86} in Mesozoic granitic rocks and intruded wall-rocks in Central California. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 84, p. 3489-3512.
- KRUMBEIN, W.C. et SLOSS, L.L. (1963). — Stratigraphy and sedimentation, 1 vol. 2nd ed., Freeman and Co., 660 p.
- KUSHIRO, I. (1973). — Origin of some magmas in oceanic and circum-oceanic regions. *Tectonophysics*, 17, p. 211-222.
- LABORATOIRE DE GEOLOGIE APPLIQUEE, UNIVERSITE DE PARIS, FRANCE (1973). — Some major concepts of metallogeny (consanguinity, heritage, province) illustrated by examples. *Mineral. Deposita (Berl.)*, 8, p. 237-258.
- LAMEYRE, J., ROCCI, G. et DIDIER, J. (1974). — Granites orogéniques et granites cratoniques : réflexions sur un aspect fondamental de la géotectonique. In : Centenaire de la Société Géologique de Belgique, Géologie des domaines cristallins, Liège, p. 183-221.
- LE FORT, P. (1975). — Himalayas : the collided range. Present knowledge on the continental arc. *Amer. J. Sci.*, 275 A, p. 1-44.
- LEYMARIE, P., DE BEAUCOURT, F. et ISNARD, P. (1975). — Le traitement automatique des données géochimiques. Méthodes utilisées au Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques de Nancy. *Sciences de la Terre, sér. Informatique Géologique*, n° 5, 69 p.
- LOWELL, J.D. (1974). — Regional characteristics of porphyry copper deposits of the Southwest. *Econ. Geol.*, 69, p. 601-617.
- LUCAS, J. et PREVOT, L. (1975). — Les marges continentales pièges géochimiques ; l'exemple de la marge atlantique de l'Afrique à la limite Crétacé-Tertiaire. *Bull. Soc. Géol. Fr.*, (7), XVII, p. 496-501.
- MALFAIT, B.T. et DINKELMAN, M.G. (1972). — Circum Caribbean tectonic and igneous activity, and the evolution of the Caribbean Plate. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 83, p. 251-272.
- MARIGNAC, Ch. (1976). — Les phénomènes de collision continentale peuvent-ils avoir des conséquences métallogéniques : exemple des gisements de tungstène du Massif Central français. A paraître in : Sciences de la Terre.
- MITCHELL, A.H.G. et BELL, J.D. (1973). — Island-arc evolution and related mineral deposits. *J. Geol.*, 81, p. 381-405.
- MITCHELL, A.H.G. et GARSON, M.S. (1972). — Relationship of porphyry copper and circum pacific tin deposits to paleo-Benioff zones. *Trans. Inst. Min. Metall.*, sec. B, 81, n° 783, p. B10-B25.
- MYSEN, B.O. et BOETTCHER, A.L. (1975). — Melting of a hydrous mantle : II. Geochemistry of crystals and liquids formed by anatexis of mantle peridotite at high pressures and high temperatures as a function of controlled activities of water, hydrogen and carbon dioxide. *J. Petrology*, 16, p. 549-593.
- NICHOLLS, I.A. (1974). — Liquids in equilibrium with peridotitic mineral assemblages at higher water pressures. *Contr. Mineral. Petrol.*, 45, p. 289-316.
- NICHOLLS, I.A. et RINGWOOD, A.E. (1973). — Effect of water on olivine stability in tholeiites and the production of silica-saturated magmas in the island-arc environment. *J. Geol.*, 81, p. 285-300.
- OCOLA, L. et MEYER, R.L. (1972). — Crustal low-velocity zones under the Peru-Bolivia Altiplanos. *Geophys. J. R. astr. Soc.*, 30, p. 199-209.
- OLADE, M.A. (1975). — Evolution of Nigeria's Benue Trough (Aulacogen) : a tectonic model. *Geol. Mag.*, 112 p. 575-583.
- PELISSONNIER, H. (1971). — La position géotectonique des porphyres cuprifères. In : Les roches plutoniques dans leurs rapports avec les gîtes minéraux. Colloque E. Raguin, Masson et Cie, 1973, p. 315-323.

- PETRASCHEK, W.E. (1960). — Die alpin-mediterrane Blei-Zinkprovinz, *Erzmetall.*, Bd. 13, h. 5, p. 199-214.
- PICHLER, H. et ZEIL, W. (1971). — The Cenozoic rhyolite-andesite association of the Chilean Andes. *Bull. Volc.*, Napoli, 35, p. 424-452.
- PRESNALL, D.C. et BATEMAN, P.C. (1973). — Fusion relations in the system Na Al Si₃ O₈ - Ca Al₂ Si₂ O₇ - K Al Si₃ O₈ - SiO₂ - H₂O and generation of granitic magmas in the Sierra Nevada Batholith. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 84, p. 3181-3202.
- RINGWOOD, A.E. (1974). — The petrological evolution of island arc system. *J. Geol. Soc. Lond.*, 130, p. 183-204.
- ROEDDER, E. (1971). — Fluid inclusion studies on the porphyry copper ore deposits at Bingham, Utah, Butte, Montana, and Climax, Colorado. *Econ. Geol.*, 66, p. 98-120.
- ROUTHIER, P. (1958). — Sur la notion de « types » de gisements métallifères. *Bull. Soc. Géol. Fr.*, (6), VIII, p. 237-243.
- ROUTHIER, P. (1969). — Essai critique sur les méthodes de la Géologie. Masson et Cie, Paris, 204 p.
- SAMAMA, J.C. (1969). — Contribution à l'étude des gisements de type red-beds. Etude et interprétation de la géochimie et de la métallogénie du plomb en milieu continental. Cas du Trias ardéchois et du gisement de Largentière. Thèse, Nancy, 450 p.
- SAMAMA, J.C. (1972). — Ore deposits and continental weathering : a contribution to the problem of geochemical inheritance of heavy metal contents of basement areas and of sedimentary basins. In : Ores in Sediments, G.C. Amstutz et A.J. Bernard éd., Springer-Verlag, p. 247-265.
- SATTRAN, V. (1968). — La systématique naturelle par mesure des ressemblances des gîtes de Beryllium numérique en métallogénie. Document Interne du Centre d'Informatique Géologique de Fontainebleau, 30 p.
- SAWKINS, F.J. (1972). — Sulfide ore deposits in relation to plate tectonics. *J. Geol.*, 80, p. 377-397.
- SCHOLZ, C.H., BARAZANGI, M. et SBAR, M.L. (1971). — Late Cenozoic evolution of the Great Basin, Western United States, as an ensialic interarc basin. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 82, p. 2979-2990.
- SCOTT, R.B., NESBITT, R.W., DASH, E.J. et ARMSTRONG, R.L. (1971). — A strontium isotope evolution model for Cenozoic magma genesis, Eastern Great Basin, U.S.A. *Bull. Volc.*, Napoli, XXXV, p. 1-26.
- SILLITOE, R.H. (1972). — A plate tectonic model for the origin of porphyry copper deposits. *Econ. Geol.*, 67, p. 184-197.
- SILLITOE, R.H. (1975). — Subduction and porphyry copper deposits in Southwestern North America — a reply to recent objections. *Econ. Geol.*, 70, p. 1474-1477.
- SUGIMURA, A. et UYEDA, S. (1973). — Island arcs. Japan and its environs. Developments in Geotectonics, 3, Elsevier, 247 p.
- THORPE, R.S., POTTS, P.J. et FRANCIS, P.W. (1976). — Rare earth data and petrogenesis of andesite from the North Chilean Andes. *Contr. Mineral. Petrol.*, 57, p. 65-75.
- TOKSOZ, M.N., MINEAR, J.W. et SULLIVAN, B. (1971). — Temperature field and geophysical effects of a subgoing slab. *J. Geophys. Res.* 76, p. 1113-1122.
- TURNEAURE, F.S. (1955). — Metallogenic provinces and epochs. In : *Econ. Geol.*, Fifteenth Anniversary Volume, p. 38-98.
- TWETO, O. (1960). — Scheelite in the precambrian gneisses of Colorado. *Econ. Geol.*, 55, p. 1405-1428.
- WHITE, D.E., MUFFLER, J.P. et TRUESDELL, A.H. (1971). — Vapor dominated hydrothermal systems compared with hot-water systems. *Econ. Geol.*, 66, p. 75-97.
- WILSON, H.D.B. et LAZNICA, P. (1972). — Copper belts, lead belts and copper-lead lines of the world. 24th Intern. Geol. Cong., Montreal, Sec. 4, p. 37-51.
- ZECK, H.P. (1972). — A migmatitic lava from S.E. Spain, *Bull. Volc.*, Napoli, 36, p. 301-302.

Les ambiguïtés de la typologie classique des gisements de cuivre

Hubert PELISSONNIER *

RESUME

La plupart des caractères distinctifs des trois principaux types de gisements de cuivre distingués par les métallogénistes (amas pyriteux, schistes et grès cuprifères, gisements porphyriques) paraissent actuellement remis en cause :

1) par certaines compréhensions extensives des définitions (Kesler, 1973, Hollister, 1975, pour les gisements porphyriques ; Bouladon, 1975, pour les amas pyriteux) ;

2) par des observations de continuité à l'intérieur de chacun des trois types et entre eux : association spatiale très générale de morphologies différentes, ubiquité des minéraux ou des éléments chimiques réputés caractéristiques, parallélisme des zonalités, continuité par rapport à l'évolution orogénique.

Seules parmi les paramètres classiques, les altérations hydrothermales recéleraient encore certaines différences.

Ces continuités paraissent traduire l'unité d'un processus métallogénique s'exerçant dans des contextes géologiques différents. Elles pourraient s'éclairer par des considérations géotectoniques que leur caractère induit et global rend encore très hypothétiques. Avec ces réserves, nous proposons une différence fondamentale entre :

- les occurrences à forte teneur en cuivre de schistes et grès cuprifères installés sur des discontinuités intracratoniques majeures à magmatisme basique,
- et les amas pyriteux et gisements porphyriques associés à des zones de subduction.

SAMENVATTING

De meeste kenmerkende eigenschappen van de drie voornaamste types van kopervindplaatsen die de metallogenisten onderscheiden (pyrietophoppingen, koperhoudende lei- en zandsteen, porfiervindplaatsen) blijken momenteel opnieuw te worden afgewogen :

1) door bepaalde extensieve bevattingen van de definities (Kesler, 1973, Hollister, 1975, voor de porfiervindplaatsen ; Bouladon, 1975, voor de pyrietophoppingen) ;

2) door aaneenschakelingswaarnemingen binnen elk van de drie types en onderling : zeer algemene ruimtelijke associatie van verschillende morfologische vormen, alomtegenwoordigheid van de als kenmerkend bekend staande mineralen en chemische elementen, parallelisme van de zonaliteiten, aaneenschakeling in verhouding tot de orogénische evolutie.

Van de klassieke parameters kunnen enkel de hydrothermale alteraties nog enkele verschillen tonen.

Deze aaneenschakelingen blijken verbonden aan de eenheid van een metallogénisch proces dat zich voordoet in verschillende geologische contexten. Zij zouden verduidelijkt kunnen worden door geotektonische beschouwingen die hun geïnduceerd en globaal karakter nog zeer hypothetisch maakt. Onder dit voorbehoud stellen wij een fundamenteel verschil voor tussen :

- het voorkomen van een hoog kopergehalte in koperhoudende lei- en zandsteen gevestigd op grote intracratonische diskontinuiteiten met basisch magmatisme,
- en de pyrietophoppingen en porfiervindplaatsen verbonden met subductiezones.

* Professeur, à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 60, Boulevard Saint-Michel - 75272 Paris Cedex 06.

La position et l'importance relative dans l'espace et le temps des amas sulfurés et des gisements porphyriques seraient conditionnées par l'évolution des zones de subduction associées, soumises à de multiples facteurs, notamment les rapports entre croûte continentale et croûte océanique.

De ligging en de relatieve belangrijkheid in de ruimte en in de tijd van de pyrietmassa's en van de porfiervindplaatsen zouden worden bepaald door de evolutie van de verbonden subductiezones die onderhevig zijn aan talrijke factoren, met name de verhoudingen tussen continentale en oceanische korst.

ZUSAMMENFASSUNG

Es hat den Anschein, daß die meisten typischen Merkmale der drei von der Fachwelt anerkannten Hauptarten von Kupferlagerstätten (Pyritlager, Kupferschiefer und kupferhaltiger Sandstein, Porphyrlagerstätten) heutzutage in Frage gestellt werden :

1) aufgrund gewisser ausgedehnter Interpretationen der Begriffsbestimmungen (Kesler, 1973, Hollister, 1975, was die Porphyrlagerstätten betrifft ; Bouladon, 1975, hinsichtlich der Pyritlager) ;

2) durch die Beobachtung von Stetigkeit innerhalb jeder der drei Hauptarten bzw. unter diesen drei Hauptarten : sehr allgemeine räumliche Verbindung verschiedener Morphologien, Allgegenwart der Mineralien bzw. der chemischen Elemente, die als charakteristisch gelten, Parallelität der Zoneneigenschaften, Stetigkeit im Hinblick auf die gebirgsbildende Entwicklung.

Unter den klassischen Parametern würden allein die hydrothermalen Veränderungen noch einige Unterschiede verbergen.

Es hat den Anschein, daß diese Stetigkeiten die Einheitlichkeit eines metallogenetischen Prozesses widerspiegeln, der sich in unterschiedlichen geologischen Kontexten abspielt. Betrachtungen geotektonischer Art könnten sie in ein besseres Licht stellen, denn aufgrund ihres induzierten bzw. globalen Charakters erscheinen sie noch als sehr fragwürdig. Mit diesen Vorbehalten schlagen wir einen radikalen Unterschied vor zwischen :

- den Lagerstätten mit hohem Gehalt an Kupferschiefer und kupferhaltigem Sandstein in intrakratonischen Unstetigkeiten mit basischem Magmatismus ;*
- den Pyritlagern und Porphyrlagerstätten, die mit Subduktionszonen verbunden sind.*

Die Lage und die relative Bedeutung der Schwefelager bzw. der Porphyrlagerstätten im Raum und in der Zeit wären durch die Entwicklung der verbundenen Subduktionszonen bestimmt, die durch eine Vielzahl von Faktoren beeinflusst werden, wie zum Beispiel die Verhältnisse zwischen kontinentaler und ozeanischer Kruste.

SUMMARY

The present paper deals with a reappraisal of the typical characteristics of the three main types of copper deposits : massive sulphide deposits, cupriferous shales and sandstones and porphyry deposits. New enlarged definitions of these deposits (Kesler, 1973, Hollister, 1975, for the porphyry deposits ; Bouladon, 1975, for the massive sulphide deposits) and the observed continuity within and among these deposits call for such a new approach. As far as the above continuity is concerned, a spatial relationship with different types of deposits is normally observed ; the minerals and chemical elements thought to be typical of a type of deposit are ubiquitous, the zoning is non distinctive and a progressive variation with respect to the orogenic cycle is to be noted.

Among the classical parameters only the kind of hydrothermal alteration would seem to be different to some extent.

These continuities appear to be the expression of a metallogenic process occurring in different geological environments. They might be explained by geotectonic considerations, the inductive and general character of which renders them highly hypothetical. Having stated these reservations, we propose to identify a fundamental distinction between :

- the copper-rich cupriferous shales and sandstones located on major intracratonic discontinuities associated with a basic magmatism ;*
- the massive sulphide deposits and the porphyry deposits associated with subduction zones.*

It is further suggested that the position in space and time of the massive sulphide and porphyry deposits and their relative magnitude would be governed by the development of associated zones of subduction, subject to several parameters, particularly the relationships between the continental crust and the oceanic crust.

1. INTRODUCTION

Il est bien admis que les gisements de cuivre du monde se répartissent en trois types principaux couvrant 95 % du tonnage métal total (quantités exploitées + quantités en réserves) : amas sulfurés massifs associés à des roches volcaniques, schistes et grès cuprifères, gisements porphyriques. Rappelons brièvement les définitions classiques de ces trois types.

11. Amas sulfurés massifs

Etroitement associés à la fois dans l'espace et le temps à un volcanisme différencié généralement calco-alcalin, ces gisements sont constitués de lentilles concordantes sur la stratification de sulfures massifs où domine la pyrite. Ils sont exploités surtout pour le cuivre et zinc avec récupération de l'or et de l'argent. Soumis très généralement à une intense tectonique souple dans des zones orogéniques, voire à une recristallisation métamorphique, ils paraissent s'être mis en place au cours de la phase précoce de l'orogénèse.

12. Schistes et grès cuprifères

Situés sur les marges de bassins sédimentaires associés à des tectoniques d'extension post-orogéniques, ces gisements se développent d'une manière très stratiforme à certains niveaux privilégiés des séries transgressives : passage de la sédimentation détritique fine à la sédimentation carbonatée ; des niveaux évaporitiques distincts sont toujours présents dans la série et des semelles de volcanites à dominante basique forment souvent un matelas entre la zone minéralisée et le socle. Le minerai primaire présente l'aspect d'une roche sédimentaire ; le cuivre est porté par des sulfures à fine cristallinité dont une partie au moins accuse un déficit en soufre ; le spectre géochimique très large est dominé, à quelques exceptions près, par le cobalt.

13. Gisements porphyriques

Etroitement associés à un cortège de roches intrusives subvolcaniques complexes de caractère grano-dioritique à monzonitique, toujours en partie porphyriques, dont la mise en place est conditionnée par la tectonique cassante, ces gisements forment de gros amas tridimensionnels où la chalcopryrite et la pyrite sont disséminées dans de multiples fissures. D'une manière irrégulière, mais constante, le molybdène est associé au cuivre. L'altération hydrothermale est importante et comporte différentes zones, dont un cœur à feldspath potassique caractéristique. Tous ces gi-

sements sont situés dans des zones orogéniques, les roches porphyriques étant de mise en place tardive dans l'évolution orogénique.

Cependant, certaines compréhensions extensives de ces définitions ont été proposées récemment qui rendent les caractéristiques de chacune plus floues et donc moins assurées :

— d'une part, Hollister (1975) propose une extension de la notion de gisement porphyrique, avec un modèle « dioritique », dont les caractéristiques sont données par comparaison au modèle classique dans le tableau I ; ce modèle généralise la distinction faite par Kesler (1973) qui individualise un type porphyrique à or par opposition au type classique à molybdène ; il correspond très exactement au type n° 8 (gisements cuprifères à fer oxydé et associés à des roches intrusives basiques) de ma propre classification (Pelissonnier, 1972) ;

— d'autre part, J. Bouladon et al. (1975) proposent de distinguer dans les amas pyriteux deux catégories selon la distance de dépôt au centre d'émission volcanique ou hydrothermale, les gisements « proximaux » et les gisements « distaux » ; les tableaux II et III indiquent les principales caractéristiques de ces deux catégories dans le cas des pôles acide ou basique du magmatisme associé ; on remarque que les gisements distaux se rapprochent beaucoup des schistes cuprifères.

Plus anciennement, Hutchinson et Hodder (1972) avaient attiré l'attention, à partir d'observations faites au Canada dans la province archéenne « supérieure » et aussi surtout dans les Cordillères de l'Ouest (Colombie britannique), sur les relations tectoniques et métallogéniques entre les porphyres cuprifères et les amas pyriteux.

Une analyse plus large de données anciennes ou récentes sur l'ensemble des gîtes mondiaux de cuivre confirme et généralise ces interférences de paramètres entre les types au point d'amener à reconsidérer les définitions elles-mêmes des types.

2. INTERFERENCES

21. Association très générale de morphologies différentes

Dans le cas des amas sulfurés massifs, une zonalité entre des minéralisations stratiformes et des zones de stockwerks *au mur* de ces dernières avait été mise en évidence depuis longtemps au Japon sur les districts des minerais kurokos (Kinoshita, 1931). On l'a reconnue maintenant dans beaucoup d'autres districts : 50 % des amas archéens du Canada (D.F. Sangster, 1972) ; plusieurs exemples dans la pro-

TABLEAU I.

Gîtes porphyriques — Comparaison des caractéristiques du modèle de Lowell et Guilbert et du modèle dioritique (d'après Hollister, 1975)

| Caractère | Modèle de Lowell & Guilbert | Modèle dioritique |
|--|---|--|
| <i>Roches intrusives</i> : en liaison étroite avec la minéralisation autres intrusions présentes | monzonite quartzique à grano-diorite diorite quartzique | monzonite à syénite diorite |
| <i>Altération</i> du cœur à la périphérie quand la pyrite diffuse, elle inclut les zones potassiques et phyllitiques | 1) potassique (à orthose - biotite et/ou orthose - chlorite) 2) phyllitique (quartz - séricite - pyrite) 3) argilitique 4) propylitique (chlorite - épidote) | 1) potassique (à orthose - biotite et/ou orthose - chlorite) 2) propylitique (chlorite - séricite à chlorite - épidote) |
| <i>Minéralisation</i> quartz en fissures orthose en fissures albite en fissures magnétite pyrite en fissures molybdénite rapport chalcopyrite / bornite chalcopyrite disséminée or | commun commun rare faible commun commun ≥ 3 présente rare | irrégulier irrégulier commun commun commun rare ≤ 3 importante important |
| <i>Structure</i> brèche stockwerk | occasionnel important | rare important |

vince dévonienne d'Huelva, dont le fameux Cerro Colorado (Bouladon et al., 1975) ; le Protérozoïque supérieur d'Arabie Saoudite ; au point que P. Routhier (1973) propose aux prospecteurs du BRGM : « du minerai étant connu dans un site, penser aux autres sites et les tester, même s'ils n'affleurent que très peu ou pas du tout ».

Moins connu, le même phénomène peut être appréhendé au mur (*) des gisements de schistes cupri-

(*) Nous mettons à part les minéralisations « latérales » (cf. Rücken de Mansfeld) ou traversant les séries supérieures (cf. Kipushi).

fères dans beaucoup de districts : à Lubin, en Basse-Silésie polonaise, sous l'horizon minéralisé des Kupferschiefer, les grès supérieurs du Rotliegendes sont fortement imprégnés de cuivre sur des puissances importantes au droit des zones riches dans les Kupferschiefer, au point de recéler 46 % du cuivre contenu dans le district d'après Konstantynowicz (1973) ; en Zambie, d'après l'ouvrage de Mendelsohn (1961), des essaïms de filons minéralisés, de faible extension verticale, se rencontrent fréquemment sous les couches minéralisées ; à White Pine, sous le niveau principal de shales minéralisés en chalcosite, des grès à cuivre natif ont été exploités au

TABLEAU II.
Minéralisation liée au volcanisme calco-alkalin « épicontinental »
d'après J. Bouladon et al. (1975)

| | PROXIMALE | DISTALE |
|---|--|--|
| <i>Position lithostratigraphique</i> | se situe dans la partie sommitale d'une pile de volcanites intermédiaires et acides (laves, agglomérats, brèches, tufs) surmontant des épanchements basiques | accompagne un épisode volcanique acide discret (tufs généralement) dans une série détritique fine (flysh, grauwackes, calcschistes, schistes carbonés) |
| <i>Situation paléovolcanique</i> | au contact d'une protrusion de lave acide ou sur les flancs d'un paléodôme volcanique | dans un bassin confiné, situé parfois à plus de 40 km du plus proche centre d'émission |
| <i>Morphologie</i> | amas de minerai massif surmontant une zone altérée en forme de pédoncule (« pipe »), à minéralisation en stockwerk | couches minéralisées minces et régulières, parfois répétées, et formant en plan une sorte de « flaque », dépourvue de pipe d'altération |
| <i>Zonalité</i> | développement de la barytine et du zinc à la partie supérieure de l'amas ; du cuivre à la partie inférieure et dans le « pipe » ; la pyrite étant ubiquiste | barytine, zinc et plomb tendent à s'accumuler en bordure de la « flaque » métallifère, tandis que pyrite et cuivre en occupent la partie centrale |
| <i>Composition des sédiments chimiques associés</i> | essentiellement siliceuse, avec séricite, chlorite, pyrite, barytine ; un peu plus haut apparaissent parfois des jaspes à hématite et oxydes de Mn | plus variée, avec silice, mais aussi séricite, chlorite, albite, actinote ou tourmaline ; parfois carbonates (calcite, dolomie, ankérite), arséniures (arsénopyrite) ou sulfures (de Cu, Pb, Zn, Bi, etc.) |
| <i>Exemples</i> | Delbridge (Québec), J. Sayid (Arabie séoudite), Cerro Colorado et San Miguel (Espagne), Kosaka (Japon) | Sottiel (Espagne), Baïcolliou (Suisse), Thiviers (Dordogne), Boddenec (Nord Finistère) |

voisinage de la faille principale (Old White Pine - White & Wright, 1954). En s'éloignant un peu plus du mur des couches minéralisées, on trouve même des minéralisations qui ont pu être baptisées cuivre porphyrique : citons les minéralisations en stockwerks des porphyrites de Halle (volcanites d'âge permien) sur les marges du bassin du Mansfeld, des rhyolites d'Alous, Anti-Atlas, Maroc (Protérozoïque supérieur à Infracambrien) sur les marges du bassin adoudounien à schistes cuprifères de Talate n'Ouamane, les pipes de brèches de Batchawana, Ontario, d'âge keweenawien sur les marges du bassin qui porte les minéralisations stratiformes de White Pine.

Normalement, il ne paraît pas possible d'envisager le passage d'une minéralisation en stockwerks de type porphyrique à des amas sulfurés massifs stratiformes, puisque les amas devaient se trouver originellement *au-dessus* de la partie en stockwerks, et que celle-ci est généralement affleurante. Et pourtant dans les gîtes porphyriques les moins érodés à caractère subvolcanique, de tels passages semblent avoir été observés : citons l'amas pyriteux de Cerro de Pasco (Pérou) au-dessus du chevelu filonien inclus dans une cheminée volcanique.

Plus largement à l'échelle du cadre géologique, les sites des gisements présentent, quel que soit leur

TABLEAU III. — *Minéralisation liée aux ophiolites*
d'après J. Bouladon et al. (1975)

| | <i>Proximale A</i> | <i>Proximale B</i> | <i>Distale</i> |
|---|--|--|---|
| <i>Position lithostratigraphique</i> | au contact des ultrabasites ou des gabbros lités | surmonte directement les spilites ou les basaltes à pillow-lava | accompagne de minces intercalations de tufs dans des sédiments de type calcschistes ou schistes carbonés, au-dessus des laves basiques. |
| <i>Site du dépôt</i> | ségrégations sulfurées au sein du complexe ophiolitique | dépôt exhalatif au sommet du complexe ophiolitique | dépôt chimique éloigné du complexe ophiolitique s.s. mais contemporain de celui-ci |
| <i>Morphologie</i> | amas de minerai massif, bordé d'une zone à minéralisation en stockwerk, ou disséminée-interstitielle, dans les ultrabasites ou les gabbros | amas de minerai massif surmontant une minéralisation en stockwerk dans les laves | lits minéralisés minces et réguliers se groupant en « couches » lenticulaires |
| <i>Composition des sédiments chimiques associés</i> | quartz, albite, chlorites, amphiboles, parfois barytine ou ilvaïte, parfois carbonates (magnésite-sidérite) | essentiellement siliceuse, avec chlorite, hématite, albite, calcite, ilménite, apatite | essentiellement siliceuse, avec chlorite, hématite, parfois magnétite, et calcite |
| <i>Exemples</i> | Ergani (Turquie), Perivoli (Grèce), Monte Catini et Vigonzano (Italie), Pte Leccia (Corse), Akjoujt (Mauritanie) | Mavrovouni (Chypre), Alagnapp (Italie) | Bleida (Maroc), Diaghili (Mauritanie), Balade (Nlle Calédonie). |

type, des ressemblances de formes *géométriques* frappantes qu'on pourrait qualifier de structure en champignon : bombement en dôme de protrusions subvolcaniques pour les amas sulfurés massifs (Hutchinson, 1973) et les gîtes porphyriques (Pelissonnier, 1960) ; bombement en dôme de paléoreliefs du socle pour les schistes et grès cuprifères (Guilloux & Pelissonnier, 1974).

22. Ambiguïté du distal

Les gisements distaux ressemblent souvent aux gisements de schistes cuprifères.

Les caractères retenus par Bouladon et al. se retrouvent dans beaucoup de gisements classés

« schistes cuprifères », notamment la position lithostratigraphique, la composition chimique des sédiments associés (schistes carbonés, carbonates, chlorites), la morphologie, les zonalités. Si l'on peut faire une différence, c'est peut-être par rapport au volcanisme : les gisements de schistes cuprifères présentent aussi une liaison distale avec un volcanisme (dans la plupart des districts, un matelas de roches volcaniques différenciées sépare du socle les séries transgressives minéralisées), mais il s'agit d'une liaison distale *dans le temps* et non d'abord dans l'espace.

Cette différence peut être envisagée à condition que, pour les gisements distaux regroupés par J. Bouladon et al., on soit sûr du caractère synchrone

avec le volcanisme de leur mise en place. Or, ce n'est pas évident : l'interstratification dans une série détritico-volcanique à matériaux volcaniques fins prouve seulement que du matériel volcanique était soumis à l'érosion à l'époque du dépôt de la série depuis un certain temps déjà pour avoir eu le temps d'un affinage. D'ailleurs, P. Gilmour (1971) a déjà concentré l'attention sur la variabilité de la liaison avec le volcanisme des amas pyriteux stratiformes à la fois dans l'espace et le temps.

23. Pas de coupure géochimique ou minéralogique franche

Même pour les éléments chimiques ou les minéraux répétés caractéristiques.

Passons en revue ces éléments ou minéraux :

Éléments

Le *molybdène* très abondant, quoique à des teneurs très irrégulières dans les porphyres cuprifères du type classique, est aussi très abondant dans les schistes cuprifères. Il peut être parfois présent dans les amas pyriteux (par exemples à Mount Lyell, Tasmanie ; Sulitjelma, Norvège ; Kilembe, Uganda).

L'*arsenic* se rencontre parfois en quantités très importantes dans les différents types et s'exprime en général par des minéraux différents : *énargite* très abondante dans certains gisements rattachés aux gîtes porphyriques (Cerro de Pasco, Pérou ; Bor, Yougoslavie ; Butte, Magma, USA) ou disséminée dans beaucoup d'amas pyriteux ; *mispickel* pour certains amas pyriteux (par exemple, Boliden) ; *tennantite*, voire *domeykite*, associée à beaucoup de schistes cuprifères.

Le *cobalt*, en principe caractéristique des schistes et grès cuprifères, est très souvent présent dans les amas pyriteux (exemple : Sazaré, Japon ; Bathurst, Canada ; Mount Lyell) et parfois en quantités importantes (Kilembe) ; il est présent aussi dans le type porphyrique « dioritique ».

Le *zinc*, le plus abondant des métaux après le fer dans les amas pyriteux, est aussi le plus important métal dans certains schistes cuprifères, tels que ceux du Zechstein inférieur du Mansfeld et de Basse-Silésie polonaise (Autorenkollektiv, 1968), mais ce zinc est dispersé sur des surfaces considérables sans concentrations exploitables.

L'*or*, qui caractérise le sous-type porphyrique « dioritique », est en réalité franchement ubiquiste ; il est récupéré de la plupart des minerais de porphyres classiques (Bingham est le deuxième producteur d'or des USA après Homestake) ; il est également récupéré dans les amas pyriteux. Enfin il est signalé dans

certaines schistes cuprifères (par exemple, à Ruwe et Musonoï, Zaïre).

L'*argent* est général dans les amas pyriteux, important dans beaucoup de gisements de schistes et grès cuprifères et récupéré dans tous les gîtes porphyriques de type classique.

Minéraux

La *pyrite* est ubiquiste, mais son importance varie selon les types, encore qu'elle soit loin d'être accessoire dans certaines parties de schistes cuprifères.

Les sulfates de chaux (*gypse* et *anhydrite*) existent fréquemment en association spatiale plus ou moins lâche dans tous les types. La *barytine* est plus rare, mais se rencontre aussi dans tous les types.

24. Pas de distinction nette dans les rapports isotopiques

Soufre

S'il semble bien (Hollister, 1975) que la composition isotopique du soufre des gisements porphyriques s'écarte peu de la valeur définie pour le soufre des météorites, par contre les deux autres types montrent l'un et l'autre la même très large amplitude de variation (Dechow & Jensen, 1965 ; Stanton & Rafter, 1966 ; Schwarcz & Burnie, 1973).

Strontium

La considération du rapport isotopique initial $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dans les roches ignées associées ne permet pas de séparer les amas sulfurés massifs et les gîtes porphyriques : ainsi les données obtenues sur les kurokos (Lambert & Sato, 1974) se rapprochent-elles de celles obtenues sur les gîtes porphyriques formés sur arcs insulaires (Kesler et al. 1975), c'est-à-dire du type « dioritique ». Pour Kesler et al. (1975), le rapport isotopique initial $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ accuse des différences significatives entre les deux sous-types de gîtes porphyriques : valeurs autour de 0,704 pour le sous-type dioritique, valeurs autour de 0,708 pour le sous-type classique de Lowell et Guilbert.

Hydrogène et oxygène

Les études actuellement réalisées conduisent, tant pour les gîtes porphyriques que pour les amas sulfurés massifs, à une interférence entre des dépôts à partir d'eau magmatique (suggérés par les biotites hydrothermales des cœurs potassiques des gîtes porphyriques) et des dépôts à partir d'eau météorique et/ou marine (suggérés par la séricite et les minéraux argileux de la zone phyllitique) (Sheppard et al., 1969 ; Sheppard & Taylor, 1974 ; Taylor, 1974 ;

Ohmoto & Rye, 1974). Les importances relatives des deux circuits varient, semble-t-il, en liaison avec la position de la surface topographique au moment du dépôt.

25. Parallélisme des zonalités

Par rapport à la structure en champignon, les zonalités quand elles ont pu être complètement décrites^(*), montrent parfois des parallélismes frappants entre les types. La figure 1 suggère un schéma de zonalité pour chacun des trois types : le cas I paraît susceptible de généralité pour les amas sulfurés massifs ; mais le cas II (schistes et grès cuprifères), qui s'intègre bien par rapport au schéma de Garlick (1961), supporte de nombreuses exceptions.

Le parallélisme entre les trois cas réside dans l'augmentation du soufre de la base du pied du champignon aux extrémités du chapeau.

26. Continuité par rapport à l'évolution orogénique

En supposant même que la notion d'évolution orogénique continue de correspondre à un concept clair, la règle classique affectant les amas sulfurés massifs au stade préorogénique, les gîtes porphyriques au stade tardiorogénique et les schistes cuprifères au stade post-orogénique est mise en défaut.

Les amas sulfurés massifs sont loin d'être tous préorogéniques (par exemple, les kurokos). Par ailleurs, l'importante province de Colombie britannique nous montre une continuité dans la mise en place des amas sulfurés massifs (Britannia, Western Mine) et de gisements porphyriques dont les âges s'échelonnent de 200 à 15 Ma. Mais à dire vrai, la chose avait été déjà mise en évidence par l'initiateur du paramètre évolution orogénique, Bilibin, qui proposait un schéma *récurrent* de mise en place des minéralisations par rapport à l'évolution orogénique !

3. CARACTERES DISTINCTIFS

Quelles différences restent donc sans ambiguïté ?

(*) Il faut évidemment une large reconnaissance des gisements qui n'est pas toujours obtenue dans certains districts à teneur subéconomique pour certains métaux. En outre, les gisements, comme les champignons, ont tendance à se grouper en colonies et il en résulte souvent une coalescence des « chapeaux » qui rend difficile le décryptage des zonalités dans le plan des chapeaux. Enfin, l'échelonnement dans le temps de la mise en place doit aussi être pris en considération.

31. Altérations hydrothermales

Hutchinson et Hodder (1972) font ressortir, comme caractère distinctif entre gîtes porphyriques et amas sulfurés massifs, les altérations hydrothermales dans et au voisinage des gîtes : le noyau *potassique* à orthose des porphyres cuprifères n'a pas son équivalent dans les racines d'amas pyriteux. Ils insistent par comparaison sur le caractère *sodique* des altérations au voisinage des amas pyriteux, visible dans les spilites et kérotophyres toujours largement associés spatialement.

Si l'on tient compte de l'ensemble des gisements, ces distinctions n'apparaissent pas aussi nettes : il y a une séricitisation importante en bordure des stockwerks racines d'amas pyriteux, donc un apport de potassium, qui est souligné notamment par Lambert et Sato (1974) dans le cas des kurokos. A l'opposé, le tableau I nous montre un développement d'albite dans le type porphyrique éoritique. Il ne faut pas perdre de vue non plus que l'albitisation des spilites et des kérotophyres paraît un phénomène deutérique lié d'assez près à la mise en place des laves et relativement dissocié des minéralisations sulfurées.

En outre, selon Gilmour (1968) et Sangster (1972), le noyau d'altération enveloppant les stockwerks racines d'amas pyriteux comprend avec les sulfures disséminés surtout beaucoup de chlorite, ce qui correspond chimiquement en dehors du fer à un apport de *magnésium*.

Rappelons encore que Creasey (1959), dans une étude très générale sur le chimisme des altérations des porphyres cuprifères — les porphyres classiques — concluait à une diminution nette du sodium et du calcium dans les zones d'altérations hypogènes, sans aucun gain en magnésium, même dans la zone extérieure propylitisée où il s'agit seulement d'un réarrangement minéralogique du magnésium. La belle étude de F. Camus (1975) sur El Teniente confirme ce point de vue, sauf sur la perte du calcium, mais l'enrichissement de ce dernier élément peut être mis en relation avec l'apparition d'une gangue d'anhydrite, qui pourrait être liée aux conditions locales des gisements chiliens surmontant un socle mésozoïque qui présente un niveau de gypse lusitanien très puissant et régulier.

Retenons en définitive que, mis à part les apports de soufre et fer directement liés à la minéralisation, l'altération hydrothermale se manifeste pour les amas pyriteux massifs par un *apport de magnésium*, pour les gîtes porphyriques par un *apport de potassium* et généralement une *perte en calcium*.

32. Chimisme des minéralisations

En faisant une synthèse générale, on peut sans doute affirmer les inégalités suivantes à la fois pour la

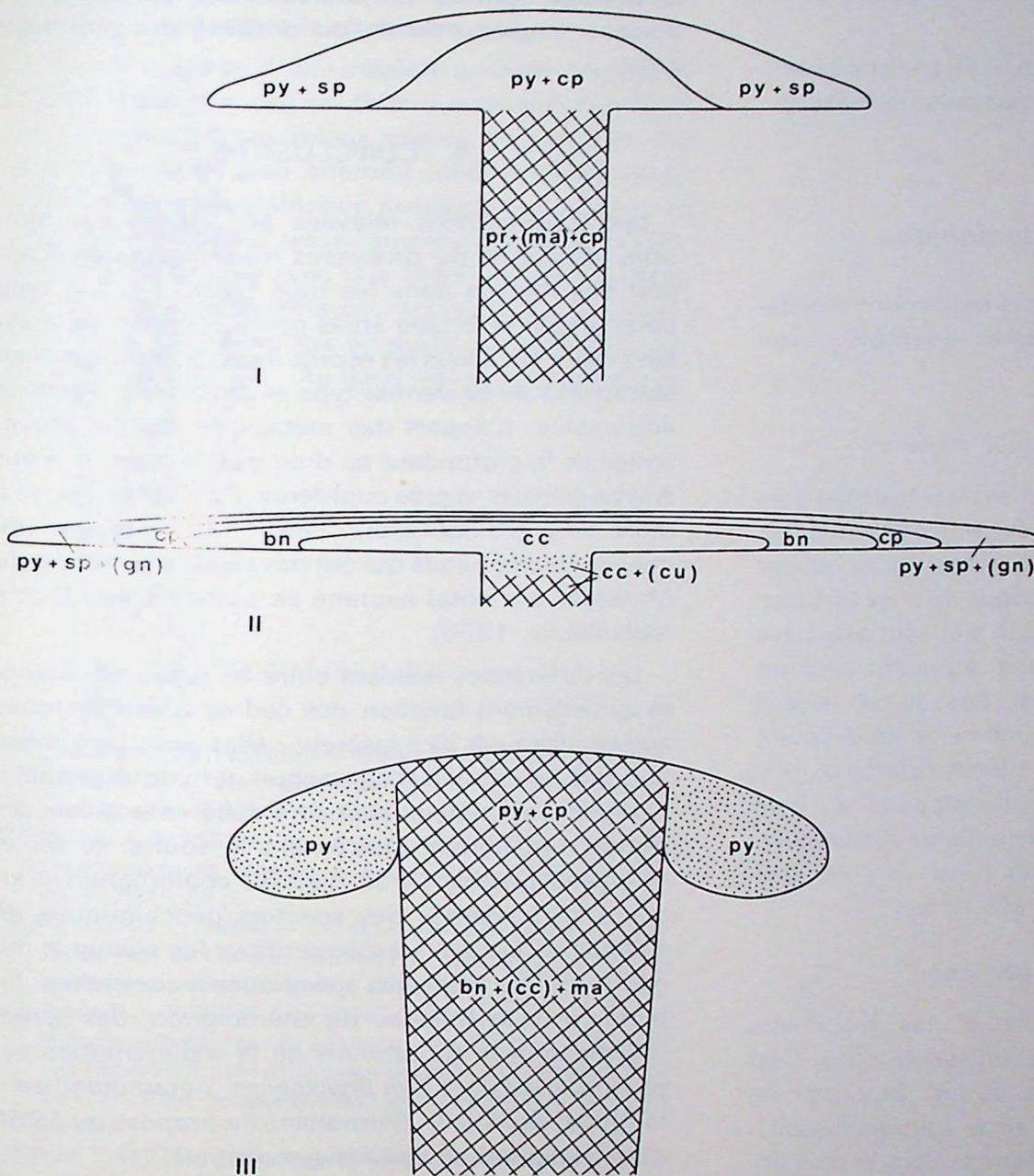


Fig. 1. — Schéma des zonalités pour les principaux minéraux métalliques

- I. Amas sulfurés massifs (cas des gîtes canadiens, d'après Sangster, 1972)
- II. Schistes et grès cuprifères : White Pine, Mansfeld, Basse-Silésie, Corocoro ; de nombreuses exceptions peuvent toutefois être opposées à ce schéma
- III. Porphyres cuprifères :
 - halo de pyrite disséminée dans le « chapeau »
 - variation dans le « pied » observée dans certains porphyres de Colombie britannique (Field et al., 1974) et en partie à El Teniente, Chili (Camus, 1975).

| | |
|-------------------|-----------------|
| bn = bornite | ma = magnétite |
| cc = chalcocite | pr = pyrrhotite |
| cp = chalcopyrite | py = pyrite |
| cu = cuivre natif | sp = blende |
| gn = galène | |

teneur en fer et la teneur en soufre : amas sulfurés massifs > gîtes porphyriques classiques > gîtes porphyriques dioritiques > schistes et grès cuprifères.

Du point de vue minéralogique, *la chalcocite primaire est impossible dans les amas sulfurés massifs.*

33. Position géotectonique

Si l'on élimine les occurrences faiblement minéralisées de schistes et grès cuprifères, il semble y avoir deux cas bien tranchés.

1) Discontinuités intracratoniques majeures

Les districts importants et riches de schistes et grès cuprifères paraissent installés sur *des discontinuités structurales majeures intracratoniques* qui ne jouent pas le rôle de subduction à l'époque de mise en place des gisements ; les volcanites qui leur sont associées présentent un caractère basique dominant avec un déficit en soufre correspondant, dans le cas le plus typique du Lac Supérieur, à une série tholéitique : cinq grands districts répondant à ces caractères renferment 93 % du tonnage métal rapporté au type schistes et grès cuprifères (presqu'île de Keewenaw, copperbelt du Shaba et de la Nord Zambie, Bas se-Silésie - Thuringe, Udokan, Mount Isa).

2) Zones orogéniques ou de subduction

Les amas sulfurés massifs et les gisements porphyriques sont liés aux zones de subduction. Ceci est maintenant classiquement admis, sauf pour le pôle basique ophiolitique des amas sulfurés massifs. Ce cas, restreint à quelques districts dont le plus important est Chypre, est discuté. Certains y voient une position de type rift ou ride médio océanique ; en opposition, Miyashiro (1975) vient de montrer à l'aide d'arguments pétrologiques qu'il s'agit d'une position de subduction en milieu plus océanique de style arc insulaire. Il faut faire des réserves aussi pour les gisements très anciens, à une époque où le mécanisme de la subduction n'était peut-être pas susceptible de jouer de la même façon, par suite de différences sensibles dans la constitution de la croûte.

Pour les gisements porphyriques, les différences entre les deux sous-types porteraient sur le matériel qui s'affronte dans la subduction :

- au moins une plaque continentale dans le sous-type classique ;
- plus océanique, correspondant à un site d'arcs insulaires pour le sous-type dioritique.

Pour les amas sulfurés massifs, les distinctions entre les sous-types décrits dans la littérature peuvent se fonder de la même manière sur des différences

dans le matériel qui s'affronte, mais il intervient sans doute plus probablement aussi des différences dans la position spatiale transversalement à l'orogène : position eugéosynclinale ou position miogéosynclinale.

4. CONCLUSION

Les convergences relevées proviennent, à mon sens, de l'unité du processus métallogénique d'apport des métaux dans les trois types. Pour le type porphyrique et le type amas pyriteux, cette unité est bien claire dans tous les esprits à cause des racines en stockwerks de ce dernier type et de sa liaison avec le volcanisme. L'apport des métaux se fait en provenance de la profondeur au début des gisements. Pour le type schistes et grès cuprifères, il en est de même à mon avis (Pelissonnier, 1943). Les équipes de géologues allemands qui ont travaillé sur le district du Mansfeld ont aussi exprimé ce point de vue (Autorenkollektiv, 1968).

Les différences relevées entre les types paraissent essentiellement fonction des cadres géotectoniques au sein desquels ils s'insèrent ; elles nous font entrevoir que l'évolution magmatique et hydrothermale à l'origine des métaux doit être différente selon ces cadres, notamment concernant le soufre, le fer et l'oxygène pour la partie pied du champignon. Certaines particularités des spectres géochimiques résultants paraissent s'expliquer pour les éléments mineurs par des emprunts spécifiques à ces cadres. En outre, pour le chapeau du champignon, des contaminations avec les produits de la sédimentation superficielle doivent être envisagées, notamment pour le soufre, comme P. Bartholomé l'a proposé en 1964 pour le copperbelt de l'Afrique centrale.

La proportion relative de métal dans le pied et le chapeau du champignon doit dépendre de la position géotectonique.

A un extrême dans un affrontement intracontinental, dont le modèle pourrait être pris en Iran, la surépaisseur de croûte légère entraîne par le jeu de l'isostasie une surélévation qui empêche un dépôt quelconque sédimentaire marin ou lagunaire : tout est dans le pied. Il en est de même de beaucoup d'affrontements où la croûte océanique est descendue sous la croûte continentale, cas général des zones internes des Cordillères des deux Amériques.

A l'autre extrême, dans une fosse « eugéosynclinale » d'assez grande profondeur, on peut concevoir que les solutions débouchant sur le fond marin n'aient pas été suffisamment déprimées pour perdre leur contenu métal : alors tout est dans le chapeau.

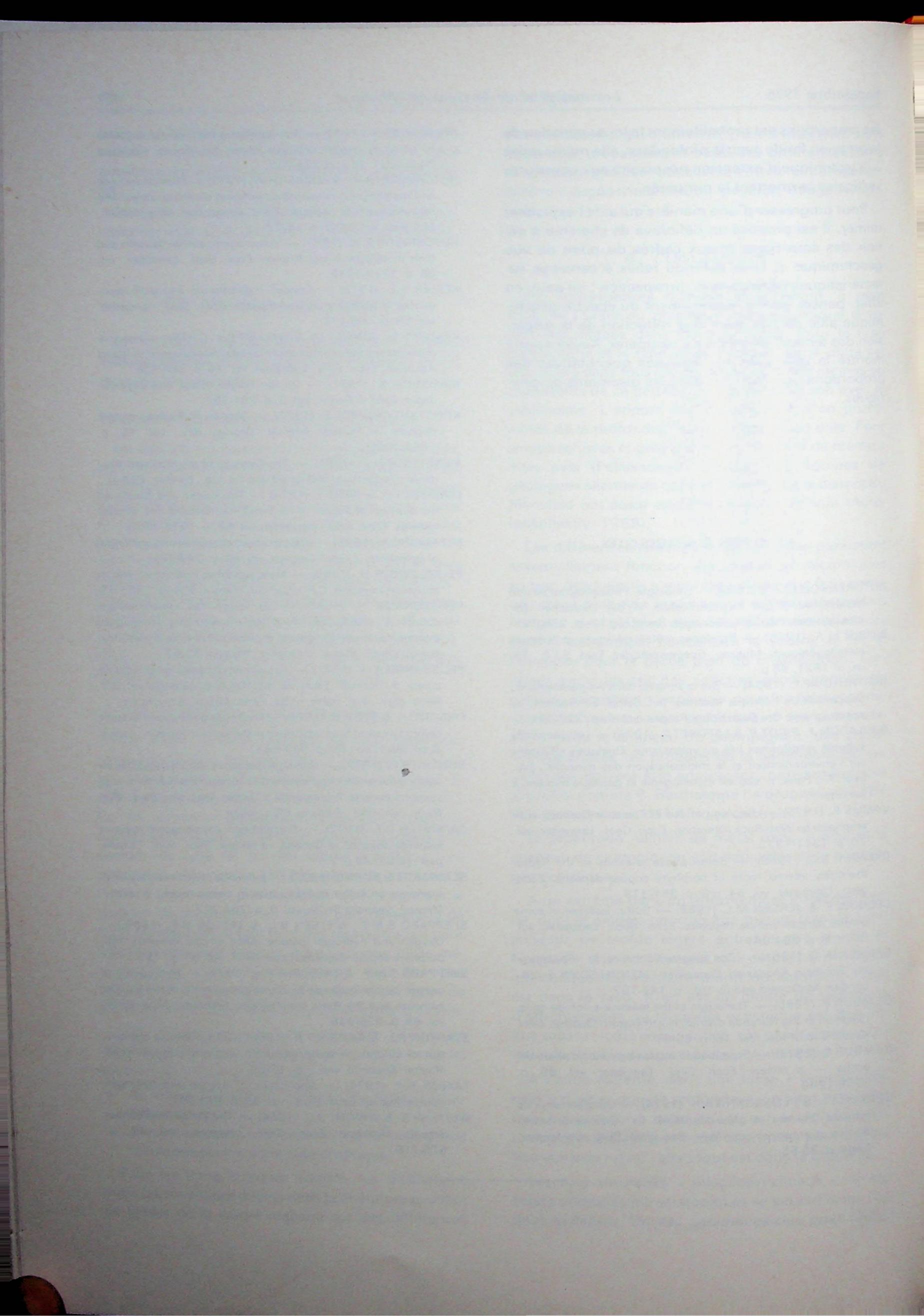
Les arcs insulaires « miogéosynclinaux » et les fossés effondrés intracratoniques se situent entre ces deux extrêmes. Un des paramètres-clés pour régler

les proportions est probablement la loi de variation de la pression fluide avec la profondeur, elle-même reliée à la tectonique d'extension nécessaire aux ouvertures verticales permettant la remontée.

Pour progresser d'une manière qui aide l'exploitant minier, il est proposé en définitive de chercher à définir des sous-types mieux cadrés du point de vue géochimique et bien entendu reliés à certaines caractéristiques décelables en prospection : on peut, en effet, penser que le resserrement du spectre géochimique aille de pair avec une réduction de la dispersion des teneurs en métaux à récupérer. Kesler nous a montré la voie avec ses analyses quantitatives des proportions Cu - Mo - Au dans les gisements porphyriques.

ARTICLES ET OUVRAGES CITES

- AUTORENKOLLEKTIV (1968) — Lithologie, Paläogeographie und Metallführung des Kupferschiefers in der Deutschen Demokratischen Republik. *Geologie*, Berlin, Jg 17, p. 776-791.
- BILIBIN Iu.A. (1955) — Provinces métallogéniques et époques métallogéniques. Moscou, *Gosgeoltekizdat*, Trad. S.I.G., Paris, n° 1521, 86 p.
- BARTHOLOME P. (1964) — Sur la zonalité dans les gisements du Copperbelt de l'Afrique centrale. In : *Symp. on Problems of postmagmatic Ore Deposition*, Prague, vol. 1, p. 317-321.
- BOULADON J., PICOT P. & LAFORET C. (1975) — Les gisements sulfurés stratiformes liés au volcanisme. Quelques réflexions sur l'environnement et la minéralisation des minerais. *Soc. géol. Fr.*, Paris, n° spécial métallogénie et géologie minière, à paraître.
- CAMUS F. (1975) — Geology of the El Teniente Orebody with emphasis on Wall-Rock Alteration. *Econ. Geol.*, Lancaster, vol. 70, p. 1341-1372.
- CREASEY S.C. (1959) — Some phase relations in the hydrothermally altered rocks of porphyry copper deposits. *Econ. geol.*, Lancaster, vol. 54, n°3, p. 351-373.
- DECHOW E. & JENSEN M.L. (1965) — Sulfur isotopes of some central African sulfide deposits. *Econ. Geol.*, Lancaster, vol. 60, n° 5, p. 894-941.
- GARLICK W.G. (1961) — The syngenetic theory. In : *Geology of the Northern Rhodesian Copperbelt*. MENDELSON F. ed., London, McDonald and Cy Ltd., p. 146-167.
- GILMOUR P. (1965) — The origin of the massive sulphide mineralization in the Noranda district, Northwestern Quebec. *Geol. Assoc. Can., Proc.*, vol. 16, p. 63-81.
- GILMOUR P. (1971) — Stratabound massive pyritic sulphide deposits — a review. *Econ. Geol.*, Lancaster, vol. 66, p. 1239-1249.
- GUILLOUX L. & PELISSONNIER H. (1974) — Les gisements de schistes, marnes et grès cuprifères. In : *Gisements stratiformes et provinces cuprifères*. Soc. géol. Belg., Centenaire, Liège, p. 35-55.
- HOLLISTER V.F. (1975) — An appraisal of the nature and source of porphyry copper deposits. *Miner. Sci. Engng*, Auckland Park, vol. 7, n° 3, p. 225-233.
- HUTCHINSON R.W. & HODDER R.W. (1972) — Possible tectonic and metallogenic relationships between porphyry copper and massive sulphide deposits. *Trans. Canad. Inst. Ming. Metall.*, Montréal, vol. LXXV, p. 16-22.
- HUTCHINSON R.W. (1973) — Volcanogenic sulfide deposits and their metallogenic significance. *Econ. Geol.*, Lancaster, vol. 68, p. 1223-1246.
- KESLER S.E. (1973) — Copper, molybdenum and gold abundances in porphyry copper deposits. *Econ. Geol.*, Lancaster, vol. 68, p. 106-112.
- KESLER S.E., JONES L.M. & WALKER R.L. (1975) — Intrusive rocks associated with porphyry copper mineralization in Island Arc areas. *Econ. Geol.*, Lancaster, vol. 70, p. 515-526.
- KINOSHITA K. (1931) — On the kuroko (black ore) deposits. *Japur. Geol. & Geogr.*, vol. 8, p. 281-352.
- KONSTANTYNOWICZ E. (1973) — Genesis of Permian copper deposits in Poland. *Internat. Geology Rev.*, vol. 15, p. 1054-1066.
- MENDELSON F. (1961) — The Geology of the Northern Rhodesian Copperbelt. McDonald and Co, Ltd., London, 523 p.
- LAMBERT I.B. & SATO T. (1974) — The kuroko and associated ore deposits of Japan : A review of their features and metallogenesis. *Econ. Geol.*, Lancaster, vol. 69, p. 1215-1236.
- MIYASHIRO A. (1975) — Classification, characteristics and origin of ophiolites. *J. Geol. Chicago*, vol. 83, p. 249-281.
- PELISSONNIER H. (1960) — Minéralisations hydrothermales et structures centrées. *C.R. Acad. Sc.*, Paris, t. 251, p. 2561-63.
- PELISSONNIER H. (1965) — La liaison des minéralisations cuprifères stratiformes avec les mouvements tectoniques d'après l'exemple du district du Boléo (Basse-Californie, Mexique). *Chron. Mines, Rech. min.*, Paris, p. 43-52.
- PELISSONNIER H. (1972) — Les dimensions des gisements de cuivre du monde. Essai de métallogénie quantitative. *Bur. Rech. géol. min.*, mém. n° 57, Paris, 405 p., 4 cartes h.t.
- OHMOTO H. & RYE R.O. (1974) — Hydrogen and oxygen isotopic compositions of fluid inclusions in the kuroko deposits, Japan. *Econ. Geol.*, vol. 69, p. 947-953.
- ROUTHIER P. (1973) — Géologie des amas sulfurés associés au volcanisme acide. Application à la reconnaissance de ces gisements dans le Précambrien d'Arabie Saoudite. *Rapp. Bur. Rech. Géol. Min.*, Orléans, 68 p. inédit.
- SANGSTER D.F. (1972) — Precambrian volcanogenic massive sulphide deposits in Canada : a review. *Geol. Surv. Canada*, pap. 72-22, 44 p.
- SCHWARCZ & BURNIE (1973) — Influence of sedimentary environments on sulfur isotope ratios in clastic rocks : a review. *Mineral. Deposita* Berlin, vol. 8, p. 264-277.
- SHEPPARD S.M.F., NIELSEN R.L. & TAYLOR H.P. (1969) — Oxygen and hydrogen isotope ratios of clay minerals from porphyry copper deposits. *Econ. Geol.*, vol. 64, p. 755-777.
- SHEPPARD S.M.F. & TAYLOR H.P. jr (1974) — Hydrogen and oxygen isotope evidence for the origins of water in the boulder batholith and the Butte ore deposits, Montana. *Econ. Geol.*, vol. 69, p. 926-946.
- STANTON R.L. & RAFTER T.A. (1966) — The isotopic constitution of sulphur in some stratiform lead-zinc sulphide ores. *Mineral. Deposita*, vol. 1, p. 16-29.
- TAYLOR H.P. (1974) — Application of oxygen and hydrogen isotope studies. *Econ. Geol.*, vol. 69, p. 843-883.
- WHITE W.S. & WRIGHT J.C. (1954) — The White Pine copper deposit, Michigan. *Econ. Geol.*, Lancaster, vol. 49, p. 675-716.



L'altération de l'ilménite dans les sédiments

Son intérêt métallogénique⁽¹⁾

Paul BARTHOLOME*

et François DIMANCHE**

RESUME

La fraction duritique des sédiments contient souvent des grains d'ilménite. Après leur dépôt, ceux-ci s'altèrent selon trois schémas différents : en effet, le fer de l'ilménite peut, soit se dissoudre et être emporté par les eaux interstitielles, soit s'oxyder sur place en hématite, soit lorsque le milieu est réducteur se combiner au soufre. Dans les trois cas, on retrouve l'essentiel du titane sous forme d'oxyde (généralement rutile) à l'intérieur du grain d'ilménite initial.

Le premier mode d'altération est connu par l'étude des sables noirs, qui sont exploités dans diverses régions du monde. Il est relativement complexe, l'enlèvement du fer étant un phénomène discontinu et le pseudo-rutile apparaissant parfois au cours d'une étape intermédiaire. Le produit final est cependant un rutile qui devient de plus en plus pur au fur et à mesure que l'altération se poursuit. On a vraiment affaire ici à un phénomène « pré-métallurgique ».

Le second mode d'altération est observé dans les grès rouges : il aboutit au remplacement de l'ilménite par une association syntactique, très caractéristique, de rutile (ou leucoxène) et hématite.

Le troisième mode d'altération est observé dans les roches sédimentaires contenant ou ayant contenu des matières organiques. Dans les roches communes, le sulfure qui se forme est de la pyrite. Mais dans les minerais des gisements stratiformes de cuivre, c'est de la chalcopryrite ou de la bornite.

SAMENVATTING

De afvalfractie van sedimenten bevat vaak ilmenietkorrels. Na de afzetting ervan verwerken deze volgens drie verschillende schema's : het ilmenietijzer kan zich immers ofwel oplossen en worden meegevoerd door het interstitiële water, ofwel ter plaatse oxyderen tot hematiet, ofwel zich verbinden met zwavel, wanneer het midden reduceert. In de drie gevallen wordt het voornaamste van het titaan binnen de oorspronkelijke ilmenietkorrel teruggevonden in oxydevorm (meestal rutiel).

De eerste verweringswijze is gekend door de studie van zwart zand dat in diverse streken ter wereld wordt ontgonnen. Ze is betrekkelijk complex aangezien de ijzerverwijdering een discontinu verschijnsel is en het pseudorutiel soms tijdens een tussenfase voorkomt. Het eindproduct is evenwel een rutiel dat zuiverder wordt naarmate de verwering vordert. Men heeft hier werkelijk te doen met een « premetallurgisch » verschijnsel.

De tweede verweringswijze wordt waargenomen in rode zandsteen : ze leidt tot de vervanging van het ilmeniet door een zeer kenmerkende, syntactische associatie van rutiel (of leucoxeen) en hematiet.

De derde verweringswijze wordt waargenomen in sedimentgesteenten die organische stoffen bevatten of bevat hebben. In de gewone gesteenten is het zich vormende sulfide pyriet. Maar in de ertsen van de gelaagde kopervelden is het chalcopryriet of borniet.

(1) Le texte complet de cette communication n'a pas pu être publié ici en raison des nombreuses illustrations en couleur qui l'accompagnent. Il paraîtra dans « Minerals Science and Engineering » sous le titre « The alteration of ilmenite in sediments ».

* Professeur à l'Université de Liège et à l'Université Libre de Bruxelles, av. des Tilleuls 45, B-4000 Liège.

** Maître de Conférences à l'Université de Liège, av. des Tilleuls 45, B-4000 Liège.

Dans les roches magmatiques, l'ilménite est souvent associée à l'hématite ou à la magnétite dans des textures qui, elles aussi, sont très reconnaissables et qui facilitent grandement l'identification des grains d'ilménite altérée dans les sédiments. Ces textures permettent également de confirmer la conclusion obtenue par ailleurs que, dans bien des cas, l'altération de l'ilménite a lieu après le dépôt.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Zerstückelung der Sedimente enthält des öfteren Ilmenitkörner. Nach deren Niederschlag verändern sich diese nach drei verschiedenen Schemata. Das Ilmeniteisen kann nämlich entweder aufgelöst und vom Porenwasser mitgerissen oder an Ort und Stelle in Hämatit oxydiert werden. Es kann sich auch in einem Reduktionsmedium mit Schwefel verbinden.

In diesen drei Fällen findet sich das Wesentliche vom Titan in Oxydform wieder (im allgemeinen handelt es sich um Rutil) innerhalb des ursprünglichen Ilmenitkornes.

Die erste Veränderungsart wurde durch die Untersuchung von schwarzem Sand bekannt, der in verschiedenen Gegenden der Welt gewonnen wird. Es handelt sich dabei um ein relativ kompliziertes Verfahren; denn das Herausholen des Eisens ist ein unterbrochener Prozeß, und der Pseudorutil kommt mittlerweile zum Vorschein im Laufe einer Zwischenphase. Das Enderzeugnis jedoch ist Rutil, der mit fortschreitender Veränderung immer reiner wird. Man hat also hierbei wirklich mit einem vormetallurgischen Phänomen zu tun.

Die zweite Veränderungsweise wird im Rotliegenden beobachtet. Sie führt zur Ersetzung des Ilmenits durch eine sehr typische syntaktische Verbindung von Rutil (oder Leucoxen) und Hämatit.

Die dritte Veränderungsweise wird in dem Ablagerungsgestein festgestellt, das organische Stoffe enthält bzw. enthalten hat. Im normalen Gestein ist das sich bildende Sulfid nichts anderes als Pyrit. In den Erzen aus schichtförmigen Kupferlagerstätten allerdings ist es Chalkopyrit oder Bornit.

In den Eruptivgesteinen ist Ilmenit öfters mit Hämatit oder Magneteisenerz verbunden, und zwar in Strukturen, die ebenfalls sehr gut erkennbar sind und die die Identifizierung der in den Sedimenten veränderten Ilmenitkörner wesentlich erleichtern. Diese Strukturen lassen ebenfalls die anderweitig bestätigte Schlußfolgerung zu, daß in einer großen Anzahl von Fällen Ilmenit nach der Ablagerung verändert wird.

In magmatische gesteenten is het ilmeniet vaak verbonden met hematiet of magnetiet tot samenstellingen die ook duidelijk herkenbaar zijn en de identificatie van de verweerde ilmenietkorrels in de sedimenten ruimschoots vergemakkelijken. Deze samenstellingen maken het tevens mogelijk de elders bereikte conclusie te bevestigen dat in vele gevallen de verwerking van het ilmeniet plaats heeft na de afzetting.

SUMMARY

The detrital fraction of sediments often contains grains of ilmenite. After deposition these grains may alter according to three different schemes; for, the iron present in them may dissolve and be carried away by interstitial waters, or oxidize into hematite, or else combine with sulfur if the environment is reducing. In all three cases, most of the titanium is left as oxide inside the ilmenite grains.

The first scheme of alteration is displayed by black sands, which are mined in various parts of the world. The removal of iron there appears to be a complex discontinuous process, pseudorutile being sometimes present during an intermediate step. The final product is a rutile which becomes purer and purer as the alteration proceeds. This is truly a pre-metallurgical process.

The second scheme of alteration is observed in red sandstones; the result of it is replacement of ilmenite by a quite distinctive assemblage of rutile and hematite.

The third scheme is observed in sedimentary rocks where organic matter is or was present. In usual sediments, pyrite is the only sulfide present. But in stratiform copper deposits chalcopyrite and bornite are found.

As is well known, in magmatic rocks, ilmenite is often associated with hematite and magnetite as very distinctive intergrowths, which are of great help in the recognition of altered ilmenite grains in sediments. The study of such intergrowths confirms the conclusion already reached from other lines of evidence that in many cases the alteration of ilmenite takes place after deposition.

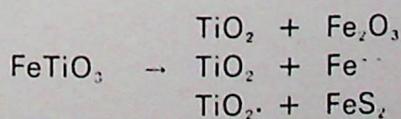
L'ilménite est, parmi les constituants détritiques des sédiments, un minéral particulièrement intéressant. On l'étudie en fait pour trois raisons principales :

- a) tout d'abord parce que c'est une matière première, recherchée comme source de titane et exploitée comme telle dans les *sables noirs* de nombreuses régions du monde;
- b) ensuite parce que c'est un contaminant ou une impureté, dont il importe de limiter la teneur en dessous de certains niveaux, dans d'autres matières premières, parmi lesquelles les sables de verrerie et les kaolins papetiers;
- c) finalement parce que c'est un indicateur capable d'identifier, d'une part, la région-source du sédiment et, d'autre part, les propriétés du milieu dans lequel il a été trouvé après son dépôt.

C'est à ce dernier aspect, relatif à la diagenèse, que nous nous intéresserons ici. Et il est peut-être utile d'expliquer d'abord pourquoi, fondamentalement, l'ilménite possède de telles propriétés de minéral-indicateur.

C'est en fait pour un ensemble de raisons pétrographiques et physico-chimiques. Premièrement, l'ilménite n'est pas stable dans les milieux sédimentaires, sauf dans des circonstances exceptionnelles (fig. 1); elle a donc tendance à réagir, contrairement au quartz ou à la cassitérite par exemple. Deuxièmement, elle n'est pas chimiquement inerte, comme le diamant qui, bien que métastable, peut survivre inaltéré dans les sédiments pendant des centaines de millions et même des milliards d'années. Enfin, elle réagit lentement et, qui plus est, en laissant nécessairement un résidu; car le titane qu'elle contient est pratiquement insoluble. Cette dernière caractéristique doit être considérée en relation avec les textures que présente l'ilménite lorsqu'elle est associée à d'autres minéraux, et en particulier avec celle de l'ilméno-magnétite et de l'ilméno-hématite. En effet, celles-ci restent facilement reconnaissables, même après altération complète du minéral primaire (fig. 2).

Revenant à la figure 1, nous pouvons deviner que l'ilménite s'altère dans les milieux sédimentaires suivant trois modes majeurs. Selon que le potentiel d'oxydo-réduction est élevé, moyen ou faible en effet, on observera une oxydation, une mise en solution ou une sulfuration du fer; ce qui schématiquement peut se représenter comme suit :



le TiO_2 subsistant le plus souvent sous forme de rutile ou éventuellement d'anatase (le terme de leucoxène est utilisé quand la forme ne peut pas être identifiée).

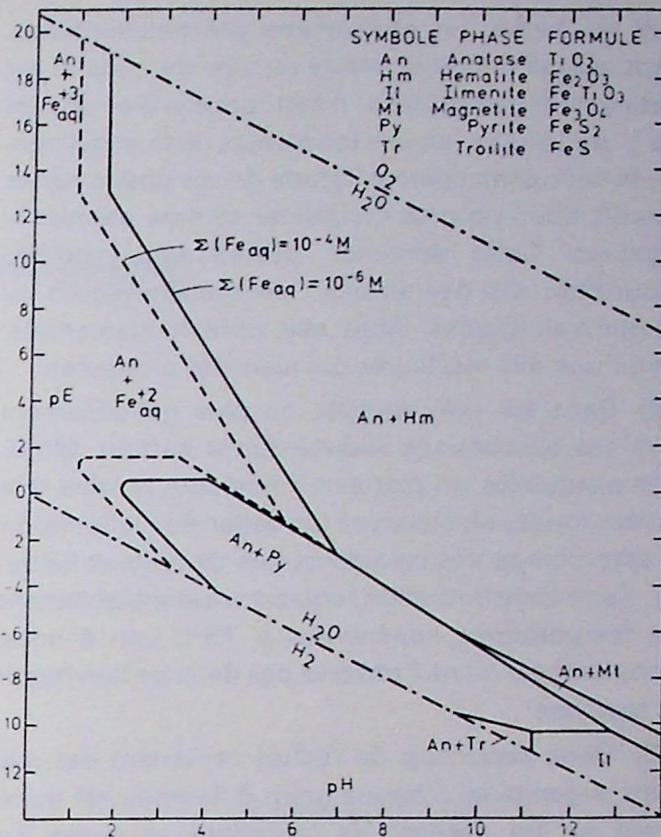


Fig. 1. — Stabilité de l'ilménite et de ses produits d'altération dans le système Fe-Ti-S-O-H à 25°C et 1 bar, la teneur en soufre dissous étant au total de 0,001 iongramme par kg d'eau (d'après Adams, Curtis et Hafen, in « Formation of uranium ore deposits », I.A.E.A., Vienne, 1974, pp. 219-253). La solubilité totale du fer dans la solution en équilibre avec les divers assemblages minéralogiques est prise égale à 10⁻⁴ (trait interrompu) et à 10⁻⁶ (trait plein) iongramme par kg d'eau.

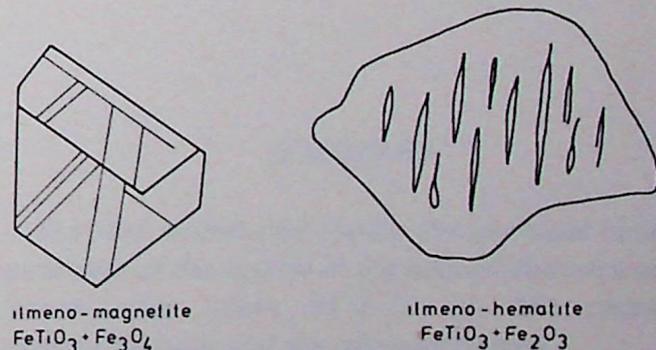


Fig. 2. — Représentation schématique des principales micro-textures où intervient l'ilménite.

En fait ces trois modes majeurs d'altération sont effectivement observés.

A) Dans les sables où règne un milieu moyennement réducteur (ce qui paraît être souvent le cas des *sables noirs*), le fer est dissous et emporté par les eaux circulant dans les interstices. L'ilménite se transforme progressivement en rutile; d'où la forte teneur en TiO_2 des concentrés extraits de ces sables. En fait, chaque grain d'ilménite s'entoure d'une écorce de rutile qui s'épaissit au fur et à mesure que l'altération progresse. Cette extraction du fer est, au sens le plus

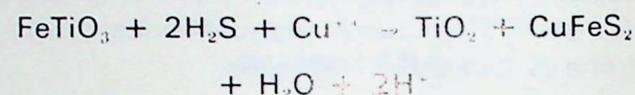
strict du terme, un phénomène pré-métallurgique, grâce auquel le traitement de ce type de minerai est relativement peu coûteux. Il faut rappeler à ce propos que L. de Launay, un des fondateurs de la métallogénie, la définissait comme l'étude de ces phénomènes naturels que l'on peut considérer comme pré-métallurgiques. Cette définition devrait être modifiée aujourd'hui. On devrait dire : pré-métallurgiques ou pré-minéralurgiques. Mais elle reste fondamentalement l'une des meilleures qui aient été proposées.

B) Dans les grès rouges, ou plus généralement dans ces successions sédimentaires surtout détritiques auxquelles un pigment d'hématite confère une couleur rouge, on observe l'oxydation de l'ilménite en un assemblage très caractéristique de rutile et hématite. Cette transformation requiert vraisemblablement des températures supérieures à 25°C car, à notre connaissance, on ne l'observe pas dans les latérites et les bauxites.

C) Dans beaucoup de roches contenant des matières organiques, chaque grain d'ilménite est transformé en un agrégat de leucoxène et pyrite (ou marcassite). Cette transformation a été réalisée expérimentalement à 200°C mais manifestement elle se produit, bien qu'à une vitesse assurément plus faible, à la température ordinaire.

Nous avons eu l'occasion au cours de ces dernières années de faire des observations sur les transformations subies par l'ilménite dans les minerais de divers

gisements stratiformes de cuivre. Ces transformations sont en général complètes : il s'est formé du rutile qui, dans certaines exploitations, est récupéré par flottation. Les grains de rutile sont souvent adjacents à des grains de sulfures. Parfois, il s'agit d'un sulfure double de cuivre et de fer et, dans ce cas, on se trouve devant un nouveau mode d'altération de l'ilménite, distinct des trois modes majeurs cités ci-dessus. Schématiquement, on pourrait l'écrire comme suit :



ilménite \longrightarrow rutile + chalcopryrite

En d'autres termes, l'ilménite fixe le cuivre dissous dans les eaux interstitielles des sédiments là où il y a production d'H₂S par réduction des sulfates.

Mais il existe des cas où il s'agit d'un sulfure de cuivre : chalcosine ou digénite. Il faut alors admettre, nous semble-t-il, que le fer initialement présent dans l'ilménite a été mis en solution et exporté de la roche par la circulation de ces mêmes eaux interstitielles qui ont apporté le cuivre.

Nous découvrons ici un intérêt supplémentaire à l'ilménite qui s'altère dans les sédiments : c'est de nous aider à comprendre comment se sont formés les gisements stratiformes de cuivre.

Présentation de la carte hydrogéologique des graviers de base des alluvions de la Senne

Planchette 31.3.7

Louis DOYEN*

RESUME

La carte présentée figure les principales données hydrogéologiques de la nappe aquifère des alluvions de la vallée de la Senne (planchette 31.3.7), à savoir : les zones d'isotransmissivité et les courbes isopièzes.

L'utilisation de cette carte doit se faire conjointement avec celle des isochores des alluvions de la vallée de la Senne.

SAMENVATTING

De voorgestelde kaart stelt de voornaamste hydrogeologische gegevens voor van de waterlaag van de alluviale afzettingen in de Zennevallei (plankje 31.3.7.), met name : de isotransmissiviteitszones en de isopièzekurven.

Deze kaart moet worden gebruikt samen met die van de isochoren van de alluviale afzettingen in de Zennevallei.

ZUSAMMENFASSUNG

Die vorgestellte Karte zeigt die wichtigsten hydrogeologischen Daten des Grundwasserspiegels der Ablagerungen im Sennetal (Brettchen 31.3.7), d.h. die Isotransmissivitätszonen sowie die isopiezen Kurven.

Die Auswertung dieser Karte soll zusammen mit derjenigen der Isochoren der Ablagerungen im Sennetal erfolgen.

SUMMARY

The map reproduced shows the principal hydrological data of the aquifer in the alluvial deposits of the Senne valley (sheet 31.3.7), i.e., the zones of isotransmissivity and the isopiezic curves.

This map must be used together with the map showing the isochores of the Senne valley alluvium.

* Chef de Travaux, Service de Géologie et Géologie Appliquée, Faculté des Sciences Appliquées, Université Libre de Bruxelles, avenue F.D. Roosevelt, 50 - B-1050 Bruxelles.

1. INTRODUCTION

Le nombre et l'importance des grands travaux de génie civil réalisés ces dernières années dans le bas de la ville de Bruxelles, principalement dans la vallée de la Senne, nous ont incités à dresser un document cartographique donnant les principales caractéristiques de la nappe aquifère.

La zone cartographiée correspond à la feuille 31.3.7. de la carte au 1/5.000^e publiée par le Ministère des Travaux Publics. Elle est entièrement située en zone urbaine.

Les paramètres hydrogéologiques ont été reportés sur un fond topographique simplifié.

2. APERÇU GEOLOGIQUE

Les alluvions de la vallée de la Senne sont constituées par des dépôts d'origine fluviatile comblant le fond de vallée. Elles sont constituées par des formations argileuses, tourbeuses, silteuses, sableuses et conglomératiques.

Ces alluvions peuvent être subdivisées en trois formations, du sommet à la base :

- « *Les argiles alluviales* » : ce sont des argiles fines présentant localement des passées sableuses et tourbeuses.
- « *Les limons alluviaux* » : sous les argiles alluviales, on peut trouver localement des lentilles de terrains silteux.
- « *Les sables et graviers alluviaux* » : il s'agit de sables très grossiers et de graviers dont les éléments peuvent atteindre des tailles considérables. Des lentilles d'argile, de limon ou de tourbe peuvent y être interstratifiées.

Ces alluvions reposent sur les formations sablo-argileuses et argileuses subhorizontales de l'Yprésien.

Les versants de la vallée sont constitués par l'Yprésien surmonté à l'est par le Bruxellien. Les versants sont recouverts par des limons de plateaux et de versants. A leur base apparaissent fréquemment un ou plusieurs niveaux de gravier de faible épaisseur.

3. HYDROGEOLOGIE

3.1. Caractéristiques générales

La nappe aquifère des alluvions de la Senne se développe dans des formations hétérogènes de la couverture. La partie supérieure de celle-ci est constituée par des successions de terrains sablo-argileux (loess, argiles, tourbes) relativement peu perméables.

Il s'y développe donc une nappe phréatique peu importante.

Par contre, les sables et graviers alluviaux de base sont nettement plus grossiers ; ils reposent sur un substratum imperméable (argile yprésienne). La perméabilité est très nettement supérieure à ce qu'elle était dans la partie supérieure des alluvions. Bien que la prise d'échantillons non remaniés soit très difficile à réaliser dans de tels terrains, on peut évaluer la perméabilité moyenne (k_m) à 10^{-2} cm/s.

La perméabilité relative des sables et graviers de base est plus de cent fois supérieure à celle des formations sablo-argileuses et/ou argileuses surincombantes. Dès lors, il se développe une nappe aquifère importante dans les graviers de base qui, en raison de la discontinuité des formations argileuses ou limoneuses supérieures, acquiert les caractères d'une nappe semi-captive.

Par conséquent, c'est la nappe semi-captive des graviers de base qui conditionne presque entièrement le régime aquifère des alluvions de la Senne.

3.2. Extension latérale des graviers de base

Le problème de l'extension latérale des sables et graviers de base mérite une attention particulière. Comme nous l'avons déjà signalé, il existe à la base des limons de plateau un ou plusieurs niveaux de gravier. La limite d'extension des sables et graviers de base des alluvions est de ce fait délicate à tracer.

Nous avons cartographié une zone de largeur variable, en pointillé sur la carte, pour laquelle la description des graviers rencontrés en sondage est trop imprécise et ne permet pas de trancher avec certitude quant à l'origine géologique de ces matériaux. Quoi qu'il en soit, et quelles que soient leurs origines, ces graviers se comportent du point de vue hydrogéologique de manière identique à ceux des alluvions.

3.3. Transmissivité

Compte tenu de la valeur moyenne de la perméabilité $k_m = \sim 10^{-2}$ cm/s et des épaisseurs des sables grossiers et graviers, des zones d'isotransmissivité $T = kH$ ont été établies*.

* La transmissivité des formations argileuses ou limoneuses supérieures est en effet négligeable devant celle des sables et graviers de base.

BRUXELLES: 31.3.7.



Ces zones se superposent aux couches isochores des graviers de base, mais sont distinctes de celles de l'ensemble des sédiments alluvionnaires de la Senne.

Les transmissivités de la nappe des graviers ont été groupées en 7 zones à savoir :

| | | |
|----------|-----------|--------------------------------|
| Zone I | 0 à 100 | $10^{-2} \text{ m}^2/\text{h}$ |
| Zone II | 100 à 200 | » |
| Zone III | 200 à 300 | » |
| Zone IV | 300 à 400 | » |
| Zone V | 400 à 500 | » |
| Zone VI | 500 à 600 | » |
| Zone VII | > à 600 | » |

3.4. Courbes isopièzes

Des courbes isopièzes ont été tracées de 50 en 50 centimètres par application d'un modèle analogique mathématique. Elles reflètent l'état de la nappe aquifère à un moment donné : décembre 1973. La surface de la nappe aquifère peut fluctuer autour de ces valeurs, notamment sous l'influence de facteurs externes tels que : rabattement de nappe temporaire ou permanent.

Les niveaux piézométriques utilisés s'étendent sur une période de 75 ans ; ils ont des valeurs inégales et ont dû être réinterprétés.

Compte tenu de ce fait et de l'échelle de la carte, le report des points d'observation n'a que peu de signification.

4. CONCLUSIONS

La carte présentée ici, bien que schématique, donne les principales caractéristiques hydrogéologiques de la nappe des alluvions de la Senne.

Elle peut être utilisée avec fruit pour des études prévisionnelles.

Sélection des fiches d'INIEX

INIEX publie régulièrement des fiches de documentation classées, relatives à l'industrie charbonnière et qui sont adressées notamment aux charbonnages belges. Une sélection de ces fiches paraît dans chaque livraison des Annales des Mines de Belgique.

Cette double parution répond à deux objectifs distincts :

- a) *Constituer une documentation de fiches classées par objet*, à consulter uniquement lors d'une recherche déterminée. Il importe que les fiches proprement dites ne circulent pas ; elles risqueraient de s'égarer, de se souiller et de n'être plus disponibles en cas de besoin. Il convient de les conserver dans un meuble ad hoc et de ne pas les diffuser.
- b) *Apporter régulièrement des informations groupées par objet*, donnant des vues sur toutes les nouveautés.

C'est à cet objectif que répond la sélection publiée dans chaque livraison.

A. GEOLOGIE — GISEMENTS PROSPECTION — SONDAGES

IND. A 34

Fiche n. 64.483

M. GRENON. A propos des ressources mondiales de pétrole. III. La méthode d'analogie géologique. — **Revue de l'Energie**, 1976, avril, p. 226/231, 3 fig.

La méthode d'analogie géologique consiste, en connaissant la production passée et les réserves estimées d'un bassin bien connu au point de vue géologique et pétrolier, à lui comparer d'autres bassins connus du point de vue géologique, mais peu ou pas explorés du point de vue pétrolier, pour évaluer le potentiel de ceux-ci par analogie avec le premier. Analyse des premières applications en 1962. Zapp, de l'US Geological Survey, en additionnant la superficie des bassins sédimentaires des Etats-Unis et du plateau continental, arrive à un potentiel ultime (somme de la production passée, des réserves prouvées et des découvertes futures) de 590 milliards de barils ; à comparer aux 170 milliards prévus par King Hubert quelques années auparavant. Analyse

des modifications de la méthode ou « hypothèse » de Zapp. Programme ANOGRE, estimation nationale accélérée des ressources de pétrole. Comparaison de la méthode d'analogie géologique et de la méthode statistique logistique de King Hubert.

IND. A 34

Fiche n. 64.578

J. GRIBBIN. Trouver du pétrole grâce à la dérive des continents. — **La Recherche**, 1976, avril, p. 371/373, 1 fig.

L'application de la tectonique des plaques — nouvelle version de la dérive des continents — pour la localisation des nouvelles réserves de pétrole est à ses tous débuts. Justification de la présence de pétrole en Mer du Nord par cette théorie. Où trouver de chaque côté de l'Atlantique des régions qui correspondent à celle de la Mer du Nord ? Les grandes sociétés pétrolières ont terminé leurs travaux de base et elles ont toutes des rapports — gardés rigoureusement secrets — explicitant les prochaines régions à explorer.

collecteur de poussières, tête de coupe de 3,89 m avec 14 ou 18 outils à triple disque, vérins exerçant une poussée de 320 t et ayant une course de 800 mm. Evacuation des produits par wagons de 5,5 m³ tractés par locomotive électrique et déchargés à un puits commun aux 2 galeries et de là évacuation des terres dans une carrière abandonnée. Description de l'organisation du travail de l'équipe comprenant 12 hommes.

IND. B 31

Fiche n. 64.580

R. CORDEL. Passage d'un accident géologique dans une galerie exécutée au tunnelier. — **Tunnels et Ouvrages Souterrains**, 1976, janvier-février, p. 18/24, 17 fig.

Passage d'un accident géologique dans la partie aval creusée au tunnelier de la grande galerie Arc - Isère de 14,900 km devant transiter 70 m³/s d'eau. Durant le creusement d'une zone mylonitisée, la tête du tunnelier s'est trouvée bloquée ; toutes les tentatives de déblocage par renforcement avec des cintres et enfilage de rails ont échoué. La décision fut prise de contourner le tunnelier par une galerie, creusée à l'explosif, de 53 m de longueur et de 8 m² de section, et permettant d'atteindre la galerie principale devant la tête du tunnelier. Travaux de dégagement de la machine : linteau à la jonction des 2 galeries — dégagement de la demi-section supérieure jusqu'à la tête de forage — dégagement du stross sur 3 m en amont de la tête du tunnelier — parallèlement à ces travaux, creusement de la demi-section supérieure dans la direction de l'avancement et ensuite creusement de la demi-section inférieure. Exécution d'un sondage carotté de reconnaissance de 117 m ; la longueur de bon terrain décelée a permis de reprendre le creusement au tunnelier. Durée totale des travaux : 4 mois.

IND. B 31

Fiche n. 64.591

X. Alpine hydraulics. *Les hydrauliques Alpine*. — **Mine and Quarry**, 1975, décembre, p. 53/57, 9 fig.

Il y a actuellement un certain nombre de tunnels en cours de creusement dans les Alpes. Ils diffèrent par l'usage et en dimensions, mais ils ont un facteur commun : tous ces tunnels sont équipés avec des installations de foration Atlas Copco et de perforatrices hydrauliques COP 1038 HD. Dans le tunnel ferroviaire Furka, emploi d'une Promec TH 414 à 5 bras, une TH 416 à 4 bras et une TH 415 à 3 bras ; dans le tunnel pour la centrale électrique Grimsel, une Promec TH 425 à 6 bras ; dans le tunnel routier Rugen, une Promec TH 437 à 2 bras ; dans le tunnel

routier Arlberg, des installations de forage Boomer et Promec et, dans le tunnel routier de Fréjus, une installation à 6 bras baptisée « Jumbo Fréjus ». Caractéristiques principales de ces tunnels. D'après Atlas Copco, la vitesse d'avancement est 50 % plus élevée avec les perforatrices hydrauliques et les coûts sont de 6,5 couronnes suédoises par m pour l'hydraulique, contre 7,3 couronnes suédoises pour le pneumatique.

IND. B 35

Fiche n. 64.522

X. Rabassenage et nettoyage sous bandes. Machines Salzgitter H.L. 154 et Hausherr GSR III - Tr - N - T. — **Charbonnages de France. Publications Techniques**, 1976, n° 1, p. 23/32, 12 fig., 1 tabl.

Caractéristiques demandées aux machines : garage sous bande situé à 1 m du sol et nettoyage sous une bande au sol, dont la hauteur libre sous le brin inférieur est de 600 mm. Etudes menées en commun par les H.B.L. avec chacun des 2 constructeurs. Description des 2 machines. Essais de nettoyage et de rabassenage en boueux et montages où les 2 machines ont été placées dans des conditions de travail identiques. Le tableau comparatif des résultats fait apparaître une supériorité de la machine Salzgitter au point de vue performances ; nettoyage sous bande 5,2 m³/h contre 3,9 m³/h à la Hausherr, rabassenage en voie de tête 5,8 m³/h contre 3,9 m³/h et rabassenage en montage 7,0 m³/h contre 6,6 m³/h. Les Houillères de Lorraine lui ont donc donné la préférence ; parc actuel : 7 machines, 3 sont en commande.

IND. B 4112

Fiche n. 64.595

J.B. KEIRS. Retreat mining in the Barnsley area. *Exploitation rabattante dans le district de Barnsley*. — **The Mining Engineer**, 1975, décembre/1976, janvier, p. 197/209, 5 fig., 5 tabl.

Le district minier de Barnsley est le plus vieux bassin minier du pays. Suite à l'épuisement de ses réserves et aux difficultés d'exploitation des couches restantes, l'exploitation rabattante devient une nécessité pour une extraction efficace. Description des exploitations rabattantes dans plusieurs veines où les longueurs de tailles sont comprises entre 64 m et 110 m, avec des piliers entre panneaux de 36 à 45 m. Avantages et inconvénients des exploitations simplement rabattantes et des exploitations rabattantes entre 2 tailles chassantes. Caractéristiques des machines de creusement de voie. Abatteuses-chargeuses utilisées dans les tailles. Système de transport. Importance d'une planification détaillée et précise de prévision de creusement des galeries et du

déplacement des machines, si l'on veut éviter des pertes de gisement. Problèmes de ventilation et de sécurité. Conclusions et techniques développées suite à l'exploitation rabattante dans le district de Barnsley. Considérations sur les nouveaux projets d'exploitation rabattante.

IND. B 512

Fiche n. 64.590

X. Reducing downtime at Bardon Hill quarry. *Réduction des temps d'arrêts à la carrière de Bardon Hill.* — **Mine and Quarry**, 1975, décembre, p. 44/46, 5 fig.

Dans cette carrière de pierre très dure est utilisé depuis 1973 le système « Zipper Lip » permettant de réduire le temps de remplacement des pièces usées des godets des chargeuses frontales. Sur la lèvre, en acier coulé, soudée à la benne viennent se fixer mécaniquement, par crampons et clavettes, les parties soumises à usure : les pièces de côté, les dents et les pièces comprises entre les dents. Le remplacement des pièces d'usure dure environ 20 minutes. Jusqu'à présent, la lèvre soudée à la benne n'a pas encore été remplacée.

IND. B 54

Fiche n. 64.512

C.C.CROSSON, M.J.H. TONKING et Coll. The development of drilling and blasting practice at Palabora Mining Company Limited. *Mise au point du forage et minage à la Palabora Mining Company Limited.* — **Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy**, 1976, février, p. 325/336, 12 fig., 4 tabl.

Mise au point des opérations de forage et minage à la mine de cuivre à ciel ouvert de Palabora, située à 550 km de Johannesburg. Dans le domaine de la foration, le développement le plus important a été celui de divers outils tricônes (suivant la nature des roches rencontrées) qui a permis une augmentation de la vitesse de forage de 36 % avec une réduction des coûts de 20 % par mètre foré. Dans le domaine du minage, mise au point des explosifs en gel aqueux aluminisé (ils ont complètement remplacé l'ANFO), pour arriver à la nouvelle série 600 des slurries ; diminution de la consommation de 0,307 kg à 0,267 kg/t de roches. Les améliorations ainsi obtenues dans le forage et minage ont permis d'augmenter la hauteur des gradins de 25 % (12,2 m à 15,2 m).

Biblio. : 4 réf.

C. ABATTAGE ET CHARGEMENT

IND. C 4231

Fiche n. 64.514

X. Exploitation de la veine 1 par havage intégral, soutènement marchant et foudroyage. Siège de La Houve. — **Charbonnages de France. Publications Techniques**, 1975, n° 7. **Charbonnages de France. Note Technique**, 1975, décembre, n° 4, 11 p., 4 fig., 1 tabl.

Le gisement est situé entre 6,5 et 10,5 km au nord des puits. Deux veines sont exploitables, la couche Schwalbach et la veine n° 1. Les 2 tailles du siège sont en veine n° 1. Puissance sur ouverture : 1,62 m/2,09 m et 1,45 m/1,85 m. L'exploitation se fait par tailles montantes (0° à 15°) rabattantes avec foudroyage de la voie de tête et réutilisation de la voie de base comme voie de tête pour le panneau adjacent. Matériel utilisé : remplacement des haveuses bi-directionnelles à 2 tambours Anderson Boyes par des haveuses double tambour fixe (D.T.F.). Installation de refroidissement et dispositifs d'abattage des poussières de la D.T.F. Essais en cours ou à venir : réduction de la vitesse de rotation du tambour, pics auto-affûtants (coniques), tambours type « Sarre ». Temps de remplacement des têtes de havage, moteurs, etc... en cas de panne. Déblocage en taille par blindé mono-chaîne Halbach et Braun et évolution du profil des couloirs, arrêt d'urgence. Déblocage hors taille par blindé de 650 mm à 3 chaînes de 18 mm, ripage en fin de semaine. Energie hydraulique et électrique. Soutènement marchant : caractéristiques des piles caissons à 4 étauçons licence Gullick, améliorations apportées. Pose de grillage au toit ; les essais et le coût. Résultats obtenus en octobre 1974 ; 4014 t de production journalière — rendement taille 60.839 kg/Hp — rendement quartier 34.752 kg/Hp. Prix de revient.

IND. C 4231

Fiche n. 64.518

P. AURIOL. Compte rendu de voyage de MM. Pot, de la Garanderie, Travert, Auriol dans les mines de fer de l'Arbed. — **Charbonnages de France. Publications Techniques**, 1975, n° 7, p. 405/413, 6 fig., 1 tabl.

Généralités sur les mines de l'Arbed et notamment les rendements. La mine de Serrouville, avec abattage du minerai par mineur continu, a été visitée. Méthode d'exploitation (chambres et piliers, mais on envisage aussi par courtes tailles) ; boulonnage (jumbo Secoma). Cinq mineurs continus Heliminer Jeffrey 120 HR abattent 6000 t/jour. Conditions de marche ; elles sont visiblement améliorables, très nettement ; moyens envisagés. Aérage et aspiration

des poussières par ventubes. Tableau comparatif avec les méthodes classiques d'abattage par tir ; le mineur continu est jusqu'à présent plus coûteux, mais les améliorations envisagées, ainsi que d'autres arguments, convient à l'essayer à l'Aumance.

Résumé de la Revue.

D. PRESSIONS ET MOUVEMENTS DE TERRAINS — SOUTÈNEMENT

IND. D 0

Fiche n. 64.487

D.G.F. HEDLEY et J.C. WILSON. Rock mechanics applications in Canadian underground mines. *Applications de la mécanique des roches dans les exploitations souterraines canadiennes.* **C.I.M. Bulletin**, 1975, novembre, p. 61/73, 14 fig., 4 tabl.

La mécanique des roches est une science qui a permis de résoudre divers problèmes posés par l'exploitation souterraine. Influence des facteurs géologiques pour l'établissement d'une mine. Calcul des piliers dans une exploitation par chambres et piliers et dans une exploitation par piliers-étançons (dépilage de sous-niveaux remontants et chambres magasins), essais in situ et de laboratoire. Récupération des piliers. Systèmes de soutènement par terrains artificiels : remblayage (matériaux utilisés) cimenté ou non. Soutènements localisés : boulonnage et câbles, gunitage, béton projeté. Consolidation des puits par béton projeté. Orientation des recherches : l'exploitation se faisant à plus grande profondeur, risques plus grands d'éboulement : détecteur des bruits (géophone), amélioration du remblayage hydraulique par une granulométrie plus fine des produits, par compactage électrocinétique du remblai, par ajout d'additifs (ciment ou produit moins coûteux).

Biblio. : 52 réf.

IND. D 13

Fiche n. 64.537

D. NGUYENMINH. Contribution à l'étude de la « taille » des roches. — **Revue de l'Institut Français du Pétrole**, 1975, n° 3 mai-juin, p. 473/497, 21 fig., 3 tabl.

Une étude expérimentale détaillée du processus local de destruction des roches par un outil de forage pétrolier a été faite par une méthode de similitude utilisant des matériaux équivalents tendres. On examine l'influence de la forme de l'outil, de la rugosité du contact et de la ductilité « globale » du matériau. Les résultats obtenus sont ensuite comparés à ceux de l'analyse plastique par la théorie des charges limites.

Cette étude met en évidence l'existence de 2 modes de rupture, l'action différente du frottement superficiel selon le sens de l'écoulement relatif du matériau en contact, le phénomène de la ductilité apparente qui dépend de la forme de l'outil, elle précise les paramètres mécaniques importants du forage.

Biblio. : 6 réf. Résumé de la Revue.

IND. D 34

Fiche n. 64.550

J.M. DELISLE. Les adjuvants du béton. — **Revue Technique du Bâtiment et des Constructions Industrielles**, 1975, mars-avril, p. 55/62, 4 fig., 7 tabl.

Définition des adjuvants : produit qui, incorporé à faible dose (5 % maximum) dans le béton, mortier ou coulis au moment de leur malaxage ou étendu à la surface du béton ou mortier lorsqu'ils sont encore frais, provoque les modifications recherchées de leurs propriétés habituelles ou de leur comportement. Comportement des principaux constituants (alumine tricalcique, silicates tricalcique et bicalcique et alumino ferrite tétracalcique) du clinker et leur proportion dans les ciments fabriqués en France, en présence d'eau. Examen des adjuvants en fonction de la qualité du ciment et des modifications recherchées. Les adjuvants étudiés sont : accélérateur de prise et durcissement, accélérateur de prise seul, accélérateur de durcissement seul, entraîneur d'air, pare-gel (bétonnage par temps froid), antigélatif (amélioration de la résistance au gel du béton déjà durci), antigel (pare-gel et antigélatif), hydrofuge, plastifiant réducteur d'eau, retardateur de prise et durcissement, injection précontrainte (plastifiant réducteur d'eau) et produit de cure (protègent de la chaleur et du vent des surfaces importantes — autoroutes).

IND. D 34

Fiche n. 64.553

M.R. DE PREVILLE. Le béton projeté. — **Revue Technique du Bâtiment et des Constructions Industrielles**, 1975, novembre-décembre, p. 23/32, 11 fig.

Le béton projeté est un béton mis en œuvre par refoulement dans une conduite et projeté sur une paroi par un jet d'air comprimé. Deux techniques : par voie sèche — le mélange est propulsé par de l'air comprimé dans la conduite d'amenée vers la lance où l'eau est introduite ; par voie humide — la machine propulse le mélange préalablement gâché dans la conduite d'amenée à la lance, et de l'air comprimé introduit dans le circuit augmente la vitesse de circulation du mélange. Comparaison des 2 méthodes. Ciment : tous conviennent. Granulats : granulométrie continue (entre 8 et 30 mm). Contrôle de la

qualité. Domaines d'application : tunnels et travaux souterrains, murs de soutènement, constructions neuves, réparations : bâtiment, ouvrages d'art ; renforcement des constructions, divers.

IND. D 54

Fiche n. 64.493

K.H. SINGH. Cemented hydraulic fill for ground support. *Le soutènement du terrain par remblayage hydraulique avec addition de ciment.* — **C.I.M. Bulletin**, 1976, janvier, p. 69/74, 11 fig., 1 tabl.

Considérations sur le comportement du remblai hydraulique composé d'un mélange de stériles et de ciment dans la proportion de 30 à 1. L'hydratation produit un mince film d'un gel de ciment entre les différentes particules et l'adhérence se fait uniquement entre les points de contact, mais les vides ne sont pas remplis, contrairement à ce qui se passe dans le béton. Importance de la granulométrie des stériles, de l'humidité — 10 % d'eau pour maintenir à long terme la stabilité du remblai. Risque de lixiviation en présence de minerais sulfureux si le pH est en dessous de 6. Self cimentation en présence d'un pourcentage élevé de pyrrhotite. Temps de consolidation de 4 mois environ ; après cette période, la résistance n'augmente plus que légèrement. Etudes de laboratoires montrant les changements de résistance suivant les proportions de ciment. Effets bénéfiques des fines pénétrant dans les zones fracturées des roches. Il apparaît que le remblai cimenté n'a pas un comportement différent de celui du remblai composé uniquement de stériles, sauf peut-être qu'il retient plus d'eau et qu'il y a une réduction moindre du volume. Etudes à poursuivre.

Biblio. : 7 réf.

IND. D 63

Fiche n. 64.534

R. SELMER-OLSEN et E. BROCH. Some reservations on the use of shotcrete. *Restrictions à l'utilisation du béton projeté.* — **Tunnels and Tunnelling**, 1976, mars, p. 40/41, 1 fig.

L'emploi du béton projeté à l'échelle mondiale a eu pour conséquence d'améliorer la vitesse de creusement des tunnels et dans la plupart des cas d'en réduire les coûts de construction. Il existe des conditions défavorables d'utilisation qui sont les argiles plastiques et les sables mouvants, il faut faire très attention aux argiles gonflantes qui exercent des pressions sur le revêtement, suppriment son adhérence à la roche et peuvent conduire à des éboulements. Précautions à prendre lorsqu'on constate la présence de ces argiles sujettes à gonflement. Celles-ci se présentent, soit sous forme d'intercalations plus ou moins épaisses et composées d'argile

morillonite pure, soit un mélange de ces argiles et de différentes roches. Exemple de traitement par boulonnage avec intercalation de laine de roche entre le béton projeté et l'argile. Les auteurs attirent également l'attention sur les roches humides, où il faut ajouter un accélérateur de prise au béton, ou dans les cas de venue d'eau il faut procéder au captage avant la mise en place du béton sans ou avec accélérateur. Problèmes du gel dans les régions à climat froid pour les entrées de tunnel.

Biblio. : 6 réf.

IND. D 73

Fiche n. 64.516

P. AURIOL. Consolidation des terrains par injection. — **Charbonnages de France. Publications Techniques**, 1975, n° 7, p. 383/400, 20 fig.

Différences entre les problèmes de consolidation des terrains par injection dans les travaux publics et les mines. Paramètres de l'injection : débit, pression, perméabilité ; formule théorique. Essai Lugeon : estimation de la perméabilité apparente d'un terrain permettant l'élaboration de règles empiriques très utiles en pratique. L'injection dans les mines de charbon en France : les fluides utilisés (coulis instables, stables, liquides à l'état moléculaire, aérés) ; prix relatifs des coulis ; injection dans les bassins du Nord - Pas-de-Calais (silicates pour les galeries au rocher, Rocagill F 22 US pour les massifs de charbon), de Lorraine (consolidation locale en taille, des carrefours taille-voie, avec le Rocagill F 22 U), du Centre-Midi (consolidation de la couronne de charbon dans les tailles à soutirage, des couronnes ébouleuses des traçages avec le Rocagill) ; consommation des coulis, répartition par domaine d'application. L'injection dans les mines de charbon à l'étranger : en RFA : deux coulis, le magnésien (suppression des zones de toit fissurées) et le polyuréthane (dérangement en taille ou carrefour taille-voie) ; en Grande-Bretagne : une résine à faible viscosité sous forte pression pour améliorer les roches friables ou des charbons peu fissurés, et une méthode originale associant le brochage à l'injection. Conclusions : résultats favorables, mais il reste beaucoup à apprendre tant du point de vue savoir-faire que sur le plan technique pour déterminer les critères du choix d'un liant.

E. TRANSPORTS SOUTERRAINS

IND. E 122

Fiche n. 64.511

N.C. JOUGHIN et A.C. BUCKMASTER. The use of face conveyors in gold mines. *L'utilisation de convoyeurs de taille dans les mines d'or.* — **Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy**, 1976, février, p. 315/324, 14 fig., 3 tabl.

Mise au point de convoyeurs à raclettes, description des essais, pour la mécanisation des chantiers d'abattage dans les mines d'or. Ces convoyeurs doivent résister au minage, contenir les produits minés, avoir une usure acceptable compte tenu des roches quartzitiques abrasives à transporter et avoir une durée de vie d'au moins 100.000 t pour être rentables. *Convoyeur à raclettes à double chaîne*. Essais en surface, essais souterrains aux mines de West Driefontain et à la Blyvooruitzich Gold Mining. Améliorations apportées : station d'ancrage, vitesse plus lente pour réduire l'usure ; augmentation de la dimension des chaînes et de la dureté des bacs, nouveau profil des raclettes pour empêcher les roches de se placer en dessous et de rainurer les bacs, système de barrage des terres placés derrière le blindé s'avancant avec un ci-ci, rabot chargeur, piles mécanisées. Description d'un cycle. Résultats obtenus : 27 m²/homme/mois (moyenne de 5,5 mois). *Essais avec un nouveau type de convoyeur à raclettes « va-et-vient »*. Dans ce convoyeur, une seule chaîne équipée de raclettes pivotantes poussant le charbon et placées perpendiculairement à la chaîne. Dans la course retour, ces raclettes se mettent parallèlement à la chaîne et les produits restent sur le blindé. Comparaison des deux types de convoyeur : capacité, puissance des moteurs, coût, rapport puissance/charge, hauteur, temps d'installation. Le convoyeur « va-et-vient » est moins coûteux, plus léger, plus compact, résiste mieux à l'usure que le convoyeur à raclettes à double chaîne. Il serait possible d'arriver à des avancements de 40 m²/homme/mois.

IND. E 1332

Fiche n. 64.488

I.M. THOMPSON. Operational experience and the development of cable belt conveyors. *Résultats de marche et évolution des bandes transporteuses à câbles*. — **C.I.M. Bulletin**, 1975, novembre, p. 75/81, 12 fig., 2 tabl.

Evolution dans la conception des bandes transporteuses supportées par des câbles. Courroie : gorges en V placées légèrement à l'intérieur pour le brin porteur, ce qui augmente la stabilité de la courroie en cas de surcharge, et gorges en V toujours aux extrémités pour le brin de retour. Nouvelles courroies à l'essai où une matière synthétique en 2 couches séparées est reliée par du caoutchouc. Câbles : augmentation du diamètre de 0,875" à 1" et 2", fils galvanisés, durée de vie 15 millions de t au lieu de 400.000 t à l'origine. Poulies porteuses des câbles en acier forgé, augmentation du nombre de poulies, 4 poulies porteuses par chevalet. Puissance : jusque 4000 cv au lieu de 350 maximum à l'origine. Modification des boîtes de vitesse et de la station de retour.

Calcul du profil et du tracé à l'ordinateur pour les courroies de grandes longueurs (5 à 10 miles). Systèmes d'entraînement adaptés à la puissance demandée, du moteur à cage d'écureuil avec accouplement hydraulique au système Ward Leonard. Protection des courroies tout le long du parcours : voltmètre numérique en cas d'avaries mécaniques indiquant la zone où le défaut est constaté et arrêt immédiat du convoyeur.

IND. E 252

Fiche n. 64.495

D.B. STEWART, E.D. DAINTY et Coll. Diesel emissions with respect to the mine environment. *Emissions des Diesel, considérations sur l'environnement*. — **C.I.M. Bulletin**, 1976, janvier, p. 85/89, 4 tabl.

Après un rappel du fonctionnement du moteur Diesel et des produits de combustion complète, les auteurs donnent des considérations sur les produits de combustion incomplète dans les gaz d'échappement : aldéhydes, CO, suies dans les fumées, NO, NO₂. Types de moteur : injection directe du fuel pulvérisé dans le haut de la chambre de combustion (consommation plus faible, 10 %) ; injection indirecte, c'est-à-dire injection dans une pré-chambre avec comme avantage une réduction de la formation du NO suite à une meilleure distribution du fuel pulvérisé. Examen des émissions des chargeuses L.H.D. où le système d'injection indirecte est supérieur suite à la réduction du NO et du CO. Systèmes d'épuration : 2 types d'épurateurs catalytiques : l'un à nodules et l'autre à nid d'abeilles (CO converti en CO₂) ; épurateurs à l'eau additionnée de sulfate de sodium et d'hydroquinone (retient 50 % des aldéhydes) — SO₂, SO₃ solubles dans l'eau — CO et NO non solubles ; avantage de placer en série ces épurateurs catalytiques et à l'eau. Teneurs limites des différents composants des gaz d'échappement dans l'air des mines : CO, 50 ppm — CO₂, 5000 ppm — NO, 25 ppm — NO₂, 5 ppm — SO₂, 5 ppm — SO₁, 1 mg/m³ — suies, 2 à 3,5 mg/m³. Nécessité de poursuivre des études toxicologiques pour déterminer la nocivité des gaz et des particules solides.

Biblio. : 2 réf.

IND. E 53

Fiche n. 64.530

X. Appareils de communication orale dans les voies de desserte et de transport de matériel. Poste haut-parleur TS 601 pour réseau généphonique. — **Charbonnages de France. Publications Techniques**, 1976, n° 1, p. 61/63, 2 fig.

Pour améliorer les communications dans les galeries — et parallèlement la sécurité du personnel — le

B.N.P.C. a décidé de réaliser, à partir d'éléments existants, un appareil haut-parleur couplable sur une ligne ordinaire de télépho. Cet appareil permet : une réception très puissante des communications au niveau du poste de travail bruyant du préposé à la conduite du treuil monorail, une réception très puissante des signaux d'appel et une amélioration importante du niveau sonore et de l'intelligibilité des transmissions dans les communications poste — haut-parleur télépho. Description et schéma de l'appareil. Essais et développements prévus.

IND. E 53

Fiche n. 64.558

L. DERYCK. Etude de la propagation des ondes électromagnétiques guidées le long d'une ligne bifilaire dans les galeries souterraines. — **Commission des Communautés Européennes. CECA**, 1974, Recueil n° 64, 83 p. 66 fig.

Les résultats publiés dans ce recueil sont extraits d'une thèse de doctorat soutenue brillamment par M. Deryck à l'Université de Liège en janvier 1973. La thèse elle-même a eu pour origine la solution d'un problème posé par l'INIEX dans le cadre d'une recherche visant l'amélioration de la propagation des ondes radio en milieu souterrain. En 1970, le Professeur Delogne a inventé un système de transmission utilisant une ligne d'onde coaxiale et des dispositifs rayonnants ; la station de recherches « Propagation des ondes électromagnétiques » de l'INIEX a mis au point ce système dans ses laboratoires et l'a fait breveter sous le nom de système INIEX—Delogne. M. Deryck donne une explication scientifique originale du fonctionnement des lignes guides d'ondes bifilaires et en détermine les lois de propagation ; il fournit les données nécessaires à la construction des convertisseurs de mode qui rendent la propagation des ondes électromagnétiques indépendante de la nature de la galerie.

Biblio. : 5 réf.

IND. E 54

Fiche n. 64.593

K. JONES. The environmental monitoring and remote control scheme for Manton colliery. *Projet de contrôle de l'environnement et de commande à distance à la mine de Manton.* — **The Mining Engineer**, 1975, décembre - 1976, janvier, p. 169/180, 6 fig., 2 tabl.

Le charbonnage de Manton exploite 4 tailles chassantes mécanisées et la production est de 780.000 t/an. L'ouverture des couches est comprise entre 1,50 m et 1,80 m, dont 20 à 30 cm sont laissés au toit. Des convoyeurs transportent le charbon jusqu'au puits d'extraction équipé de skips de 12 t.

L'exploitation est rendue difficile par la température élevée des terrains et dans le retour d'air (98°F), les fortes pressions de terrain et le dégagement important de grisou (captage dans tous les chantiers, 5.105 m³/semaine). Le projet comporte : contrôle et commande à distance de l'aéragé, captage de grisou, installations d'exhaure, installations de déblocage et de stockage, possibilités de contrôle de la marche des tailles, de la marche du lavoir. Le gain de main-d'œuvre serait de 39 hommes. Discussion sur toutes les données recueillies et applications ultérieures possibles au projet.

IND. E 6

Fiche n. 64.513

O. SEMIN et R. HENNAUT. L'amélioration des conditions du transport et de la circulation du personnel au fond. — **Charbonnages de France. Publications Techniques**, 1975, n° 1, p. 199/300, 82 fig.

Etude de la situation actuelle du transport du personnel entre recettes et chantiers du fond, trajets horizontaux et dénivelés ; les trajets mécanisés (train ordinaire, divers types de monorail, télésiège, télémine, Alimak, Streckenkuli, scout-bus, jeep, vélomine), comparativement aux trajets à pied, suppriment une part importante de la fatigue du personnel et des risques d'accidents et accroissent la durée de présence au chantier. L'enquête porte sur 8 sièges-tests des Charbonnages de France. Enseignements à tirer : notamment extension du transport du personnel et améliorations possibles. 7 annexes : 1. Le transport du personnel par convoyeur à bande à l'U.P. Bruay. 2. Utilisation du télémine à chaîne aux Houillères du Bassin de Lorraine (dérivé des télésièges de montagne). 3. Le transport du personnel au fond dans les Houillères de Provence (« Scout »-jeep). 4. Fiches descriptives des engins de transport du personnel utilisés dans les différents bassins : H.B.N.P.C. (convoyeur à bande, bande glissante, télésiège Lasso, téléplate-forme). H.B.L. (monorail télécommandé, télésiège diabolito, télémine à chaîne, Alimak de cheminée, streckenkuli, tire-fesses à monorail). H.B.C.M. (camions, télésiège Apod, vélomine). 5. Evaluation des déplacements du personnel au fond à la date du... 6. Transport du personnel. Catalogue des moyens possibles. 7. Bibliographie.

IND. E 6

Fiche n. 64.529

X. La bande glissante. — **Charbonnages de France. Publications Techniques**, 1976, n° 1, p. 52/59, 5 fig.

La bande glissante est un moyen de transport discontinu du personnel pour galerie rectiligne pentée jusqu'à environ 17° pouvant transporter 20 personnes par cordée à 1,3 m/s. Deux convois se déplacent simultanément, l'un montant, l'autre descendant, chacun sur un chemin de glissement propre. Ces convois sont entraînés par un treuil à transmission hydraulique. L'installation nécessite un espace libre au sol de 1,50 m de largeur et de 0,35 m de hauteur. Description du matériel : treuil, chemin de glissement, ensembles mobiles (convois), câble. Caractéristiques de l'installation du siège 5 de Bruay : dispositifs de sécurité, recettes, performances. Coût et rentabilité : dépenses d'équipement (fournitures et main-d'œuvre), dépenses de fonctionnement (main-d'œuvre, fournitures, entretien, rentabilité). Champ d'application : voie rectiligne à pente régulière et dont le mur a une tendance à souffler.

F. AÉRAGE — ECLAIRAGE HYGIÈNE DU FOND

IND. F 113

Fiche n. 64.494

D.C. PRESS et J. JOHNSTONE. Ventilation at Craigmont mines. *La ventilation à la mine de Craigmont.* — **C.I.M. Bulletin**, 1976, janvier, p. 75/84, 8 fig.

Mise au point de la ventilation de la mine de cuivre de Craigmont (N-E de Vancouver) qui est passée de l'exploitation à ciel ouvert à l'exploitation souterraine en 1965. Production : 3000 t/jour en 1967 à 5200 t/jour actuellement. Détermination du volume d'air : $165 \text{ m}^3/\text{s}$ dont $9,5 \text{ m}^3/\text{s}$ de perte. Détermination des coefficients de résistance des circuits. Système de ventilation aspirant et soufflant. Analyse systématique du réseau par ordinateur. Aménagement des circuits de ventilation pour réduire les pertes de charge par augmentation des sections des galeries et bétonnage des parois. Conditionnement de l'air : réchauffeur au gaz naturel et détecteur de CO coupant l'alimentation si la teneur atteint 50 ppm. Aménagement de la ventilation secondaire. Entretien des circuits d'aéragé. Contrôle des teneurs en gaz nocifs : CO (épurateur OXY, catalyseur sur les engins Diesel), NO et NO_2 . Problèmes des poussières : pulvérisation d'eau et maintien sous dépression des points de chute des produits.

Biblio. : 5 réf.

IND. F 2321

Fiche n. 64.583

P. MOVILLIAT et M. GILTAIRE. Risques d'origine électrostatique liés à l'utilisation de canalisations souples d'aéragé en matière plastique. — **Industrie Minérale**, 1976, avril, p. 168/172, 2 fig., 4 tabl.

Ces essais ont consisté à mesurer de façon précise les caractéristiques électriques de différents ventubes et l'intensité des phénomènes électrostatiques qui apparaissent lorsque, dans des conditions analogues à celles du fond, on y fait circuler de l'air empoussiéré. Ces phénomènes électrostatiques peuvent conduire à des décharges électriques qui provoquent un risque d'inflammation du grisou. Ces risques justifient les prescriptions des normes françaises d'emploi.

Biblio. : 7 réf.

IND. F 53

Fiche n. 64.598

M.J. McPHERSON. Refrigeration in South African gold mines. *Réfrigération dans les mines d'or sud-africaines.* — **The Mining Engineer**, 1976, février, p. 245/258, 6 fig., 1 tabl.

Les travaux d'exploitation des mines d'or en Afrique du Sud ont déjà atteint les profondeurs de 3500 m et bientôt certains chantiers seront à 4000 m. A de telles profondeurs, l'air frais au fond du puits a une température trop élevée et peut atteindre 31°C . Les principales sources de chaleur sont l'auto-compression de l'air dans le puits d'entrée et la température des roches qui dépasse 40°C et peut même atteindre 60°C . Le matériel de réfrigération de l'air, dont les premières applications situées en surface avaient peu d'efficacité suite à l'échange de chaleur dans le puits, est installé au fond. Description des équipements de refroidissement : cycles d'échange de chaleur, installation de réfrigération, système réticulaire de l'eau refroidie, tours de refroidissement, contrôle et vérification. Les études d'un projet de réfrigération ne peuvent être dissociées de l'aéragé ni des méthodes de travail ; étude d'un projet à la mine Western Deep Levels.

Biblio. : 19 réf.

IND. F 61

Fiche n. 64.532

B. SAYERS. An approach to the design of fire detection systems for quantitative reliability. *Une approche pour la conception de dispositifs de détection d'incendie de sûreté quantitative.* — **Mining Technology**, 1976, mars, p. 96/102, 4 fig., 2 tabl.

La fonction d'un système de détecteur d'incendie est de détecter la présence d'un feu dans la zone surveillée et de donner l'alarme ou de mettre en service le système automatique de lutte ou les 2 à la fois. Critères de sûreté d'un tel système. Notions de « hauts risques » (pertes de vies humaines ou pertes financières importantes) et de basse probabilité (événement qui, par exemple, se présente une fois sur 100.000 — 10^{-5}). La sûreté d'un système de dé-

tection dépend de la sûreté de chacun de ces composants. Tableau montrant la probabilité de défectuosité de divers composants. La probabilité de défectuosité d'un système est égale à la somme des probabilités de défectuosité de ces divers composants. Comment déterminer cette probabilité. Comparaison entre les chiffres obtenus et les chiffres réels. Technique pour améliorer la sûreté d'un système. Exemples.

Biblio. : 10 réf.

G. EPUISEMENT

IND. G 14

Fiche n. 64.599

D.A.S. COX. Exploration and recovery in flooded workings. *Reconnaissance et sauvetage dans les travaux inondés.* — **The Mining Engineer**, 1976, février, p. 265/274, 1 fig.

Historique des accidents par inondation dans les exploitations minières britanniques et du développement du matériel de secours depuis la cloche de plongée jusqu'aux appareils en circuits fermés. Rappel des conditions de travail sous eau et les effets physiologiques dus à l'augmentation de la pression de l'air respiré. Formation d'une équipe de secours d'intervention. Description des travaux de reconnaissance et de sauvetage au charbonnage de Lofthouse, où le 23 mars 1973 un coup d'eau survint dans la taille S 9 B et où, sur 22 mineurs occupés, 15 purent s'échapper.

Biblio. : 11 réf

H. ENERGIE

IND. H 0

Fiche n. 64.501

I. PEYCHES. Les ressources énergétiques et la croissance. — **Revue de la Société Royale Belge des Ingénieurs et des Industriels**, 1975, n° 1, p. 3/11, 1 fig.

Estimation de la consommation d'énergie à $6 \cdot 10^9$ kcal en 1973, entre 15 et $40 \cdot 10^{16}$ kcal en l'an 2000. Où aller chercher cette énergie ? Evaluation des ressources énergétiques de la terre. *Energies renouvelables.* Energie solaire (examen de la photosynthèse). Conversion photo-électrique et comparaison avec l'énergie produite par les grands barrages. Concentration de l'énergie solaire au moyen de lentilles ou de capteur-plan. Association de l'énergie solaire et de la pompe de chaleur. Energies marée motrice, éolienne, hydraulique, géothermique. Energie thermique des mers. *Energies non renouvelables.* Charbon. Pétrole.

Gaz naturel. Nucléaire. Fusion hydrogène-hydrogène. Conclusions : la plupart de ces sources d'énergie sont : soit insuffisantes, soit inaccessibles à court terme. L'énergie hydro-électrique ne peut fournir que le 1/20, les marées le 1/100 ainsi que l'énergie géothermique. Le soleil représente 1000 fois nos besoins, et le vent 100 fois, mais ces sources sont difficiles à capter. Il reste l'atome pour 1 ou 2 siècles, en espérant que la fusion remplacera la fission avant que l'accumulation des déchets radioactifs ne pose de problèmes écologiques.

IND. H 9

Fiche n. 64.503

R. van den DAMME. La crise de l'énergie et les centrales nucléaires. — **Electricité**, 1974, février, p. 3/8, 4 fig.

Dépendance très grande de l'étranger pour notre approvisionnement en énergie primaire ; en 1973, 85 % de l'énergie pour la production d'électricité étaient importés. Nécessité d'une diversification des sources d'énergie primaire. Rôle de l'énergie nucléaire pour la production d'électricité : elle s'inscrit dans la politique de diversification des sources d'approvisionnement en énergie primaire, elle permet une capacité de stockage extraordinaire (réserve d'énergie dans le noyau d'uranium d'une centrale). Les ressources connues d'uranium naturel sont considérables et ne semblent pas poser de problèmes d'approvisionnement car elles sont réparties à travers le monde. Concernant l'uranium enrichi pour les réacteurs à eau légère, des accords ont été conclus pour en assurer notre approvisionnement à court et à moyen terme. La hausse des combustibles fossiles donne l'avantage économique aux centrales nucléaires pour des utilisations annuelles sensiblement réduites. Non pollution de l'atmosphère car les réacteurs nucléaires ne sont le siège d'aucun phénomène de combustion.

IND. H 9

Fiche n. 64.504

E. STUBBE. Sources alternatives d'énergie et leur influence éventuelle sur la politique énergétique future. — **Electricité**, 1975, décembre, p. 5/16, 7 fig., 3 tabl.

Il ressort d'études approfondies que l'énergie nucléaire est la seule source qui, à l'heure actuelle, puisse remplacer les combustibles fossiles. Cela signifie que d'autres motifs doivent justifier la recherche de sources d'énergie différentes, soit : conversion rentable en forme d'énergie utilisable, restriction des influences néfastes sur l'environnement, autonomie régionale en matière de politique de l'énergie. Examen successif des sources d'énergie ci-

après : *La fusion thermonucléaire* : principe, réserves de combustible, état actuel de la recherche, aspects écologiques, délais de réalisation et prix de revient. *L'énergie solaire* : potentiel, possibilités de conversion, conversion en chaleur, conversion directe du rayonnement solaire en électricité. *L'énergie éolienne* : réalisation, perspectives. *L'énergie de la mer* : réalisations possibles. *L'énergie des marées*. *L'énergie géothermique* : réalisations. *Les supports d'énergie secondaire* : combustibles synthétiques, l'hydrogène. Conclusions. Tableau synthétisant certains aspects (réserves d'énergie, puissance continue, aspects géographiques, technologiques, économiques, financiers, écologiques, stockage de l'énergie, date probable de l'exploitation industrielle) des sources alternatives d'énergie étudiées.

Biblio. : 6 réf.

I. PRÉPARATION ET AGGLOMERATION DES COMBUSTIBLES

IND. I 35

Fiche n. 64.596

G. DAVID. The practice of mineral flotation. *La pratique de la flottation minérale*. — **Mine and Quarry**, 1976, février, p. 37/43, 13 fig.

En 1911, le seul minerai récupéré était le sphalérite (ZnS) et la capacité de l'installation était de 50 t/jour. Actuellement, plus de 100 minerais sont commercialement récupérés et les nouvelles installations traitent jusque 100.000 t/jour. Théorie de la flottation. Rôle important du broyage et préparation de la pulpe. Le rôle important des réactifs et du conditionnement des minerais. Les machines de flottation et revue de celles-ci. Deux grands groupes : les pneumatiques (cellule Davcra) et les mécaniques (cellule Denver et Wemco Fagergren). Systèmes de flottation ; exemples de circuits de flottation.

Biblio. : 5 réf.

J. AUTRES DEPENDANCES DE SURFACE

IND. J 211

Fiche n. 64.489

E.I. ROBINSKY. Thickened discharge — A new approach to tailings disposal. *Décharge de stériles épaissis* — *Une nouvelle méthode d'entreposage des schistes*. — **C.I.M. Bulletin**, 1975, décembre, p. 47/53, 6 fig.

Remplacement de la décharge périphérique traditionnelle de la pulpe schisteuse dans un bassin à

schlamms entouré de digues (construites avec les stériles) par une décharge centrale épaissie (35 à 60 % de matières solides), où le dépôt se présente sous la forme d'un cône dont les pentes des parois varient de 3 à 6°. La décantation s'effectue alors sur les parois du cône et l'eau est retenue par une digue de peu de hauteur (2,40 m à 3,60 m). Avantages de cette méthode : capacité de stockage plus grande pour une même surface, meilleure stabilité du dépôt, élimination des systèmes de décantation, pollution réduite du terrain par infiltration d'eau, facilité de remise en culture après l'exploitation.

Biblio. : 5 réf.

IND. J 213

Fiche n. 64.554

X. Une usine moderne de production de granulats légers de schistes expansés. — **Equipement Mécanique**, 1975, décembre, p. 51/55, 4 fig., 2 tabl.

La société Surex, suite aux résultats techniques très encourageants obtenus par l'unité pilote de 100 m³/jour d'Hulluch et à la percée commerciale effectuée par les produits Surex sur le marché des granulats légers, a décidé de construire une importante usine de fabrication de granulats légers d'une capacité de 1000 m³/jour sur le site du terril de Fouquières-lez-Lens. Ce terril représente un gisement de 10 Mio.t de schistes, soit 50 ans d'alimentation de l'usine. Le processus de recherche et de contrôle, actuellement au point, requiert l'ensemble des opérations suivantes : analyse des schistes permettant de fixer le traitement thermique, décarbonation, réduction de l'oxyde ferrique par le carbone, préparation des schistes avant traitement thermique. Caractéristiques des granulats légers et des bétons de granulats légers. Réalisations avec les granulats légers Surex. Schéma de fabrication.

IND. K 118

Fiche n. 64.520

R. MARCELLINI et G. PRUDHON. Enfournement préchauffé. Etude systématique de l'influence de divers paramètres. — **Charbonnages de France. Publications Techniques**, 1976, n° 1, p. 7/13, 2 fig., 2 tabl.

Les procédés d'enfournement de pâtes à coke préchauffées permettent un élargissement important de l'éventail des charbons utilisables pour la fabrication du coke. Résultats des essais effectués à la station expérimentale de Marienau : influence de la température de préchauffage et de la densité de chargement sur la qualité du coke ; influence de la granulométrie de la charge ; mesure de la poussée des mélanges ; retrait latéral de la charge ; gain de

productivité apporté par le préchauffage se révélant être lié à la nature des charbons présents dans le mélange.

Biblio. : 7 réf.

K. CARBONISATION

IND. K 118

Fiche n. 64.521

D.G. MARTING et R. MARCELLINI. Le chargement du charbon préchauffé dans les fours à coke selon le procédé Coaltek. — **Charbonnages de France. Publications Techniques**, 1976, n° 1, p. 15/22, 2 fig.

Description du procédé Coaltek fonctionnant sous pression et évitant tout contact entre le charbon et l'oxygène (atmosphère de fumées ou de vapeur d'eau), comprenant un broyeur préchauffeur, un système de chargement par entraînement à la vapeur et un traitement des gaz émis pendant le chargement et récupérés dans un barillet spécial. Avantages du procédé, outre le gain de productivité : suppression de la pollution, élargissement de la gamme des charbons utilisables en cokerie.

Biblio. : 5 réf.

Résumé de la Revue.

L. GAZEIFICATION

IND. L 20

Fiche n. 64.549

X. Bi-Gas pilot plant begins operation. *Une installation pilote Bi-Gas entre en exploitation.* — **World Coal**, 1976, mars, p. 31/32, 2 fig.

L'installation pilote (30 Mio. \$) de Homer City (Pennsylvanie) a été réalisée par U.S. Energy Research and Development en coopération avec l'American Gas Association dans le but de gazéifier le charbon par le procédé Bi-Gas. Commencée en 1973, elle fut terminée fin 1975. Elle produira 100.000 pieds cubes (2831 m³) par h de gaz synthétique naturel équivalent à 5 t de charbon. Le but de cette installation pilote est de perfectionner le procédé de gazéification et de résoudre les problèmes opérationnels d'une installation industrielle qui produira 250 millions de pieds cubes (7,1 Mio.m³) de gaz par jour provenant de 12.000 t de charbon. Flow sheet et détails sur le processus de gazéification. Cette installation devra également montrer ses capacités à respecter l'environnement. Tous ces produits devront être non polluants pour l'air et l'eau. Récu-

pération du soufre comme sous-produit (690 t/jour pour l'installation industrielle et celui-ci sera commercialisé), utilisation des cendres pour la fabrication de blocs de béton légers ou de panneaux préfabriqués. On pense qu'une installation industrielle pourrait être opérationnelle en 1980 et créerait 1600 emplois qui, à leur tour, créeraient 1000 emplois nouveaux pour le commerce et les autres professions.

M. COMBUSTION ET CHAUFFAGE

IND. M 24

Fiche n. 64.544

E. PERTHUIS. Techniques de combustion. — **Revue de l'Institut Français du Pétrole**, 1975, n° 4, juillet-août, p. 593/618, 33 fig.

L'efficacité d'un processus de chauffage par flamme est étroitement liée à la maîtrise des techniques de combustion. Le brûleur, organe essentiel de l'équipement de chauffe, doit, d'une part, assurer une combustion complète pour utiliser au mieux l'énergie potentielle du combustible et, d'autre part, provoquer dans le foyer les conditions aérodynamiques les plus propices aux transferts de chaleur. En s'appuyant sur les études expérimentales effectuées à la Fondation de Recherches Internationales sur les Flammes (FRIF), au Groupe d'Etude des Flammes de Gaz Naturel (GEFGN) et à l'Institut Français du Pétrole (IFP) et sur des réalisations industrielles, on présente les propriétés essentielles des flammes de diffusion aux combustibles liquides et gazeux obtenues avec ou sans mise en rotation des fluides, et leurs répercussions sur les transferts thermiques. La recherche des températures de combustion élevées conduit à envisager la marche à excès d'air réduit, le réchauffage de l'air ou son enrichissement à l'oxygène. Par quelques exemples, on évoque l'influence de ces paramètres d'exploitation sur l'économie possible en combustible.

Biblio. : 36 réf.

Résumé de la Revue.

IND. M 52

Fiche n. 64.589

W.L. EVANS. I. Air pollution control in the minerals processing industry. II. Which type of pollution control? I. *Contrôle de la pollution atmosphérique dans l'industrie minière.* II. *Quel appareil de contrôle de pollution?* — **Mine and Quarry**, 1975, décembre, p. 18/31, 7 fig., 1 tb. 1976, janvier, p. 26/31, 5 fig. 3 tb.

I. Rappel des normes de pollution admises par l'Alkali Inspectorate. Paramètres fixant le choix et la

conception des systèmes de dépoussiérage : volume, température, humidité, acidité des gaz — granulométrie, forme, composition chimique, concentration et densité des poussières — coût de l'énergie, eau, air comprimé — espace disponible. Conception et caractéristiques des divers systèmes de dépoussiérage : cyclone, filtres à sacs et filtres électrostatiques. II. Principe de fonctionnement des scrubbers à l'eau type Venturi à haute énergie (grande perte de charge) et des scrubbers à basse énergie (faible perte de charge). Les premiers conviennent même si les poussières sont inférieures au micron, tandis que les seconds voient leur rendement diminuer si les poussières sont inférieures à 5 microns. Comparaison des prix de revient du dépoussiérage des gaz d'un sécheur, d'une installation d'enrobage de pierres par du bitume au moyen de filtres, d'un scrubber Venturi à haute énergie et d'un précipitateur électrostatique.

Q. ETUDES D'ENSEMBLE

IND. Q 1101

Fiche n. 64.499

N.C. JOUGHIN. Potential for the mechanization of stoping in gold mines. *Les possibilités de la mécanisation des chantiers dans les mines d'or.* — **Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy**, 1976, janvier, p. 285/300, 10 fig.

Caractéristiques du gisement. Répartition inégale de l'or dans les filons dont la puissance varie de quelques cm à quelques m (50 % de l'or extrait proviennent de filons de moins de 30 cm d'épaisseur, 40 % de 30 cm à 1 m et 10 % de plus de 1 m). Exploitation par panneaux. Travail par équipe, 15 m² par homme et par mois, prix du m² abattu 10 à 20 rands. Les conséquences de la mécanisation sont l'amélioration du rendement, des conditions de travail, mais peu d'influence sur le prix de revient. Propriétés structurelles des filons, influence des failles, de la non rectilignité sur la mécanisation. Augmentation très forte des pressions de terrain avec la profondeur. Conception des machines d'abattage : critère 0,25 m d'avancement par poste — les machines doivent être compactes vu l'étroitesse des chantiers. Energie électrique et hydraulique. Energie nécessaire pour la fragmentation des roches quartzitiques. Problèmes du soutènement. Essais avec des machines d'abattage et possibilités de celles-ci : haveuse pour roche avec remblayage des stériles — forage et réalésage de trous jusqu'à un diamètre de 500, longueur maximum 20 m — mineur à marteau pivotant (Swing hammer miner) — impacteur (600 coups par minute, énergie de chaque coup : 2500

joules), machines d'abattage avec minage. Marché potentiel de ces machines. Conclusions.

Biblio. : 6 réf.

IND. Q 1132

Fiche n. 64.515

L. REMILLIEUX. Amélioration des longues tailles de Folschviller. — **Charbonnages de France. Publications Techniques**, 1975, n° 7, p. 371/382, 15 fig.

Avec 2 longues tailles, le siège de Folschviller produit environ 3000 t/jour, avec un rendement de 5000 kg. En 1970, brillant succès du soutènement marchant, suivi d'échecs dans certaines couches. Il fallut revenir aux étançons Gerlach de 95 kg. En juin 1973, succès affirmé dans 2 longues tailles classiques où le rendement taille est monté de 41 % en 1974, par rapport à la période 1966-1971, et les accidents en taille ont diminué de 10,5 %. Analyse des causes de ces progrès. La taille Gamma 25 a une puissance de 2,40 m, une ouverture de 2,64 m et une pente de 17,5°, elle est exploitée en rabattant. Havage par haveuse Double Ranging Anderson, blindé de 650 m à triple chaîne, remblayage par conduite noyée placée derrière les étançons du côté remblai, dégazage par sondages en mur. Manipulation des étançons et des chapeaux : mode opératoire et chiffrage de l'économie d'énergie musculaire par rapport à l'ancienne manipulation. Améliorations possibles en cours d'étude.

IND. Q 1132

Fiche n. 64.597

X. Thoroughly modern Monktonhall. *Le charbonnage entièrement moderne de Monktonhall.* — **Mine and Quarry**, 1976, février, p. 46/55, 5 fig.

Cette mine est située à Millerhill à 5 miles au S-E d'Edimbourg. Le fonçage des 2 puits de 7,32 m de diamètre a commencé à la fin de 1955 et s'est terminé en 1961. Les couches exploitées se trouvent dans le calcaire carbonifère. L'exploitation a démarré en 1964 et la production actuelle de 5000 t/jour (destinée à la centrale électrique de Cockenzie) provient de 7 tailles situées dans 3 veines dont les ouvertures variables (1,05 m à 1,80 m) exigent l'emploi de piles étançons doublement télescopiques. Énumération des types de soutènement mécanisé et des abatteuses-chargeuses utilisées dans les tailles. Creusement des voies principales à l'explosif Pitex P 4/5 ; les voies d'amenée du matériel sont creusées avec des bosseyeuses à percussion (essai en cours de la Gullick Dobson), dont l'avantage principal est que le personnel de l'équipe est de 4 hommes au lieu de 6 avec le bosseyement traditionnel.

Biblio. : 4 réf.

IND. Q 134

Fiche n. 64.492

W.H. POTTS. Development of a design procedure for a shallow rock salt mine. *Mise au point du plan d'exploitation d'une mine de sel gemme peu profonde.* — **C.I.M. Bulletin**, 1976, janvier, p. 60/68, 12 fig., 4 tabl.

La Meadow Bank Mine (Cheshire — Grande-Bretagne) exploite 2 couches de sel séparées par 9 à 12 m de marne. La couche supérieure a 60 m de profondeur, une épaisseur de 30 à 51 m, la couche inférieure a 24 à 26 m. Exploitation de la base de la couche inférieure, de très bonne qualité, par chambres et piliers. Le mur de cette couche se trouve à 180 m de profondeur. Application de la mécanique des roches à la planification de la mine. Description d'un programme de recherches pour établir la corrélation entre les mesures de déformation et de fluage exécuté en laboratoire sur des éprouvettes de sel et les mesures in situ. Etablissement d'abaques permettant de déterminer la vitesse de convergence du toit et du mur avec une bonne précision.

Biblio. : 7 réf.

IND. Q 117

Fiche n. 64.582

G. DELANNOY. Visite dans les charbonnages de la République Populaire Chinoise. — **Industrie Minière**, 1976, avril, p. 163/167.

Compte rendu d'un voyage d'étude de 2 semaines, centré essentiellement sur les charbonnages chinois. L'auteur donne tout d'abord son impression sur l'accueil, la population ; il s'attaque au passage à certaines idées préconçues ; il met en garde contre la fragilité des renseignements statistiques diffusés. Il fait enfin une rapide description des bassins houillers visités, en particulier Datong, Fushun, Keilon. Les mines classiques, relativement industrialisées, produiraient 100 Mio.t/an, des dizaines de milliers de mines artisanales en produiraient le double.

Résumé de la Revue.

IND. Q 7

Fiche n. 64.536

H. PFENNINGER. Le charbon en tant que combustible pour turbines à vapeur et turbines à gaz. — **Revue Brown Boveri**, 1975, octobre-novembre, p. 456/465, 12 fig., 5 tabl.

Les réserves de pétrole sont très limitées, tandis que les réserves de charbon suffisent encore pour quelques centaines d'années. Il faudra donc les utiliser à côté de l'énergie nucléaire dans l'avenir. Pourquoi liquéfier ou gazéifier le charbon ? Celui-ci ne peut être utilisé directement pour certaines applica-

tions telles que : chimie, turbines à gaz, chaudières à foyer suralimentées. Le charbon peut être brûlé directement dans les centrales à vapeur, mais les matières nocives (S) doivent être éliminées avant le rejet des gaz brûlés dans l'atmosphère. Il existe 2 méthodes : élimination en amont de cheminée (très coûteux) et élimination par la gazéification du charbon. Si l'on compare les 2 méthodes, on aboutit à la conclusion que la gazéification est économiquement supérieure à l'épuration des gaz brûlés ; de plus, l'emploi de gaz ainsi épuré pour centrales à vapeur et à turbines à gaz constitue une technologie intéressante sur les plans techniques et économiques et réduit au minimum la pollution. Essais réalisés, de 1943 à 1948, par la firme Brown Boveri sur la gazéification sous pression. Les gazogènes sous pression sont particulièrement intéressants pour les centrales à vapeur avec générateur de vapeur à foyer suralimenté. Les investissements ne sont pas supérieurs à ceux relatifs à une centrale classique sans dépoussiérage et sans désulfuration. Ces gazogènes sous pression exigent, en outre, une pureté moindre du gaz combustible que pour les centrales à turbines à gaz.

Biblio. : 2 réf.

S. SUJETS DIVERS TECHNIQUES ET SCIENTIFIQUES

IND. S 3

Fiche n. 64.587

X. Les applications industrielles du laser. — **Chantiers de France**, 1976, mars, p. 67.

Le laser est un amplificateur de lumière par émissions stimulées de radiations. Principe du laser : il existe un photon rouge dont la longueur d'onde est parfaitement définie (6945 Å), c'est le phénomène de fluorescence. Si l'un de ces photons rouges rencontre un atome excité, il stimule sa chute et donc l'émission d'un autre photon. Chaque photon détermine ainsi la production d'un autre. On obtient donc une amplification progressive. Le laser se caractérise par 4 termes de concentration : la concentration angulaire, la possibilité de focaliser cette énergie sur une très petite surface ou dans un très petit volume, la concentration spectrale, la concentration temporelle. De ces 4 facteurs, on peut déduire les applications du laser par action directe sur la matière et par interaction de la lumière. Les applications énergétiques du laser seront : le micro-usinage, la micro-soudure, le perçage, le découpage de l'acier, mais aussi des matières plastiques, bois, tissus, la micro-électronique ; le laser signal et information pour l'alignement des galeries de mines et des tun-

nels, équipé de niveaux à bulles il peut devenir un véritable fil à plomb ; si le faisceau laser d'alignement est capté par un système photo-électrique, il peut régler l'épaisseur de la couche de béton bitumineux ou l'usinage d'une pièce avec une précision de 1/100 mm, le laser signal peut être utilisé à la télémétrie, triangulation, relevé automatique des profils de route ou tunnels.

IND. S 454

Fiche n. 64.505

J. LEYSSEN. La pompe à chaleur — Principe et performances. — *Electricité*, 1975, décembre, p. 23/30, 6 fig., 1 tabl.

La pompe à chaleur n'est qu'une machine frigorifique plus élaborée, dont on peut choisir l'effet utile : soit une production de froid, soit une production de chaleur ; pompe réversible quand elle permet les 2 productions. Description du circuit des pompes à chaleur. Le coefficient de performance (COP) permet à l'utilisateur de savoir combien d'énergie électrique il devra dépenser pour obtenir une certaine quantité de calories à un certain niveau de température ; il est défini comme le rapport entre la production de cha-

leur au condenseur et l'énergie consommée par le compresseur. Le COP dépend de la température absolue de condensation et de la différence des températures absolues de condensation et d'évaporation. Le COP est d'autant plus élevé que la source froide (côté évaporateur) est aussi chaude que possible et la source chaude (côté condenseur) aussi froide que possible ; la source froide doit être une source gratuite et permanente. Examen du COP pratique qui est inférieur au COP théorique (cycle de Carnot). Les sources froides qu'on peut exploiter sont : l'air extérieur, l'air extrait des immeubles ($\pm 20^{\circ}\text{C}$), l'eau des nappes phréatiques ($\pm 10^{\circ}\text{C}$), les eaux des rejets industriels (20° à 30°C), le sol (0 à 5°C). Les sources chaudes sont, soit l'eau, soit l'air, qui servent à véhiculer les calories. Pour définir le type de pompe à chaleur, on le fait suivre du nom des sources utilisées (source froide pour commencer). 4 types de pompe à chaleur : air-eau, air-air, eau-eau, eau-air. La pompe à chaleur constitue une source d'économie de consommation importante (2 à 8 fois moins d'électricité qu'une installation traditionnelle de chauffage électrique). Domaines d'application de la pompe à chaleur.

Biblio. : 4 réf.

The first part of the paper deals with the general theory of the reaction of a radical with a molecule. It is shown that the rate of reaction is determined by the energy of the transition state, which is in turn determined by the energy of the radical and the energy of the molecule. The energy of the radical is determined by the energy of the bond that is broken in the reaction. The energy of the molecule is determined by the energy of the bond that is formed in the reaction. The energy of the transition state is determined by the energy of the radical and the energy of the molecule. The energy of the radical is determined by the energy of the bond that is broken in the reaction. The energy of the molecule is determined by the energy of the bond that is formed in the reaction. The energy of the transition state is determined by the energy of the radical and the energy of the molecule.

The second part of the paper deals with the reaction of a radical with a molecule. It is shown that the rate of reaction is determined by the energy of the transition state, which is in turn determined by the energy of the radical and the energy of the molecule. The energy of the radical is determined by the energy of the bond that is broken in the reaction. The energy of the molecule is determined by the energy of the bond that is formed in the reaction. The energy of the transition state is determined by the energy of the radical and the energy of the molecule. The energy of the radical is determined by the energy of the bond that is broken in the reaction. The energy of the molecule is determined by the energy of the bond that is formed in the reaction. The energy of the transition state is determined by the energy of the radical and the energy of the molecule.

5. SUMMARY OF THE REACTION MECHANISMS

The reaction mechanisms are summarized in the following table. The first column shows the reaction, the second column shows the rate law, and the third column shows the energy of the transition state. The energy of the transition state is determined by the energy of the radical and the energy of the molecule. The energy of the radical is determined by the energy of the bond that is broken in the reaction. The energy of the molecule is determined by the energy of the bond that is formed in the reaction. The energy of the transition state is determined by the energy of the radical and the energy of the molecule.

The reaction mechanisms are summarized in the following table. The first column shows the reaction, the second column shows the rate law, and the third column shows the energy of the transition state. The energy of the transition state is determined by the energy of the radical and the energy of the molecule. The energy of the radical is determined by the energy of the bond that is broken in the reaction. The energy of the molecule is determined by the energy of the bond that is formed in the reaction. The energy of the transition state is determined by the energy of the radical and the energy of the molecule.

ANNALES DES MINES DE BELGIQUE

ORGANE OFFICIEL

de l'Institut National des Industries Extractives et de l'Administration des Mines

Editeur : EDITIONS TECHNIQUES ET SCIENTIFIQUES
rue Borrens 35-43 - 1050 Bruxelles - Tél. (02) 640 10 40

NOTICE

Les « Annales des Mines de Belgique » paraissent mensuellement. En 1975, 1204 pages de texte, ainsi que de nombreuses planches hors texte, ont été publiées.

L'Institut National des Industries Extractives assume la direction et la rédaction de la revue. Celle-ci constitue un véritable instrument de travail pour une partie importante de l'industrie nationale en diffusant et en rendant assimilable une abondante documentation :

- 1) Des statistiques très récentes, relatives à la Belgique et aux pays voisins.
- 2) Des mémoires originaux consacrés à tous les problèmes des industries extractives, charbonnières, métallurgiques, chimiques et autres, dans leurs multiples aspects techniques, économiques, sociaux, statistiques, financiers.
- 3) Des rapports réguliers, et en principe annuels, établis par des personnalités compétentes, et relatifs à certaines grandes questions telle que la technique minière en général, la sécurité minière, l'hygiène des mines, l'évolution de la législation sociale, la statistique des mines, des carrières, de la métallurgie, des cokeries, des fabriques d'agglomérés pour la Belgique et les pays voisins, la situation de l'industrie minière dans le monde, etc...
- 4) Des traductions, résumés ou analyses d'articles tirés de revues étrangères.
- 5) Un index bibliographique résultant du dépouillement par INIEX de toutes les publications paraissant dans le monde et relatives à l'objet des Annales des Mines.

Chaque article est accompagné d'un bref résumé en français, néerlandais, allemand et anglais.

...

N.B. — Pour s'abonner, il suffit de virer la somme de 1.733 F (TVA incluse) (1.860 FB pour l'étranger) au compte de chèques postaux n° 000-0104829-69 des Editions Techniques et Scientifiques, rue Borrens 35-43 - 1050 Bruxelles.

Tous les abonnements partent du 1^{er} janvier.

Tarifs de publicité et numéro spécimen gratuit sur demande.

ANNALEN DER MIJNEN VAN BELGIE

OFFICIEEL ORGAAN

van het Nationaal Instituut voor de Extractiebedrijven en van de Administratie der Mijnen

Uitgever : EDITIONS TECHNIQUES ET SCIENTIFIQUES
Borrensstraat, 35-43 - 1050 Brussel - Tel. (02) 640 10 40

BERICHT

De Annalen der Mijnen van België verschijnen maandelijks. In 1975 werden 1204 bladzijden tekst alsmede talrijke tabellen buiten tekst gepubliceerd.

Het Nationaal Instituut voor de Extractiebedrijven neemt de taak van het bestuur en de redactie van het tijdschrift op zich. Dit laatste vormt een wezenlijk arbeidsinstrument voor een groot aantal nationale bedrijven dank zij het verspreiden en het algemeen bruikbaar maken van een zeer rijke documentatie :

- 1) Zeer recente statistieken betreffende België en de aangrenzende landen.
- 2) Originele memories, gewijd aan al de problemen van de extractieve nijverheden, de kolen- en de ijzer- en staalnijverheid, de chemische nijverheid en andere, onder haar veelvoudige technische, economische, sociale, statistische en financiële aspecten.
- 3) Regelmatige verslagen — principieel jaarlijkse — opgesteld door bevoegde personaliteiten, betreffende bepaalde grote problemen zoals de mijntechniek in 't algemeen, de veiligheid in de mijnen, de mijnhygiëne, de evolutie van de sociale wetgeving, de statistiek van de mijnen, van de groeven, van de ijzer- en staalnijverheid, van de agglomeratenfabrieken voor België en aangrenzende landen, de toestand van de steenkolenijverheid over de gehele wereld enz.
- 4) Vertalingen, samenvattingen of ontleding van aan buitenlandse tijdschriften ontleende artikelen.
- 5) Een bibliografische inhoudsopgave, opgesteld na grondig onderzoek van alle publicaties ter wereld die betrekking hebben op de door de Annalen der Mijnen behandelde onderwerpen.

Elk artikel wordt voorafgegaan van een beknopte samenvatting in 't Frans, in 't Nederlands, in 't Duits en in 't Engels.

...

N.B. — Men abonneert zich door de som van 1.733 F (BTW inbegrepen) (1.860 BF voor het buitenland) over te schrijven op de postrekening n° 000-0104829-69 van « Editions Techniques et Scientifiques », Borrensstraat 35-43 te 1050 Brussel.

Alle abonnementen nemen aanvang van 1 januari af.

Men bekomt, kosteloos en op aanvraag, de publiciteitstarieven alsmede een proefaflevering.