



HAL
open science

Analyse des éléments majeurs autres que NA-Si ”par la spectrométrie X”

Ahmet Sevket Catakli

► **To cite this version:**

Ahmet Sevket Catakli. Analyse des éléments majeurs autres que NA-Si ”par la spectrométrie X” : des échantillons provenant de Mauritanie et leurs interprétations géochimiques. Géochimie. 1975. hal-01898143

HAL Id: hal-01898143

<https://hal.univ-lorraine.fr/hal-01898143>

Submitted on 18 Oct 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

UNIVERSITE DE NANCY I
LABORATOIRE DE PETROLOGIE

Ahmet Şevket ÇATAKLI

=====

ANALYSE DES ELEMENTS MAJEURS AUTRES QUE Na - Si
"PAR LA SPECTROMETRIE X" ; DES ECHANTILLONS
PROVENANT DE MAURITANIE
ET
LEURS INTERPRETATIONS GEOCHIMIQUES

=====

"En vue d'obtention du Diplôme d'Etudes Approfondies en Géochimie"

Prof. G.ROCCI

Juin 1975

TABLE DES MATIERES

	page
A-PRESENTATION GEOLOGIQUE ET PROVENANCE	
DES ECHANTILLONS A ANALYSER	I
B-ANALYSE DES ELEMENTS MAJEURS PAR EX	
AUTRES QUE Na - Si	5
PARTIE THEORIQUE.....	5bis
BI-Généralité sur RX	6
BI-I-Nature et propriété des RX.....	7
BI-2-Production et émission des RX.....	8
a)Atomes de Bohr	8
b)Emission de RX.....	9
c)Sources de RX.....	I5
BI-3-Intéraction de RX avec la matière.....	I6
a)Absorption de RX.....	I6
b)Diffusion de RX par un électron.....	22
1°-Diffusion de Thompson.....	22
2°-Diffusion de Compton.....	22
c)Diffusion par un atome	
"effet photoélectrique".....	23
d)Diffraction des RX.....	23
BI-4-Séparation des différentes radiations:	26
a)Les cristaux analyseurs.....	26
b)Les filtres.....	26
c)Séparation par discrimination	
d'énergie	27

	pages
BI-5-Compteurs et enregistrement de RX.....;	28
a)Compteur à scintillation.....;	28
b)Compteur à flux gazeux.....;	31
c)Enregistrement.....;	33
BII-Généralités sur FX et principe de l'analyse parFX:	34
BII-1-Généralité.....;	35
BII-2-Principe.....;	37
BII-3-Différents types de spectromètres X	37
a)Appareils manuels	37
b)Appareils séquentiels automatiques	39
BII-4-Relation entre l'intensité et la concentration	39
PARTIE PRATIQUE.....;	45
BIII-Opération expérimentale.Analyse par FX réalisée	
dans le laboratoire de Petrologie à NANCY.....;	46
BIII-1-Introduction.....;	47
BIII-2-Préparation des échantillons à analyser..:	53
a)Broyage	53
b)Porphyrisation	54
c)Calcination	54
1°-Elimination de l'eau d'absorption..:	54
2°-Perte au feu	54
3°-Appareils utilisés pour le "PF".....:	58
4°-Resultats expérimentales des PF.....:	59
d)Perles.....;	61
e)Résines.....;	62

	pages
BIII-3-Description du spectrométrie X et	
l'accessoires utilisés pendant l'analyse.....:	64
a)Spectromètre séquentiel SRS à RX.....:	66
b)Générateur Kristalloflex 4 Siemens.....:	72
c)Commande par tabulateur	72
BIII-4-Choix des différents paramètres	
Conditions opératoires et réglage.....:	81
a)Choix des paramètres pour réaliser l'analyse	81
1°-Coix des tubes	81
2°-Choix de cristal analyseur	81
3°-Choix des compteurs.....:	82
4°-Choixde collimateurs	82
5°-Choix des raies de dosages	82
b)Conditions opératoires	83
c)Règlage de l'appareil.....:	84
1°-Programmation	84
2°-Règlage de la largeur de la fenêtre	
de discrimination d'énergie.....:	85
BIII-5-Dosage des elements et dépouillement	
des mesures.....:	86
a)Processus de dosage	86
b)Dépouillement des mesures.....:	89
BIII-6-Représentation des resultats expérimentales	
complètes de 7 elements à part Na-Si de	
50 échantillons analysés par FX	98
BIII-7-Conclusion	101

	pages
C-INTERPRETATIONS GEOCHIMIQUES DES DONNEES CHIMIQUES	
OBTENUES PAR L'ANALYSE.....	I03
CI-Sur les données obtenues du socle archéen	
"le granite du Ghallaman....."	I04
CI-1-Expression graphique de " La Roche de.".....	I05
CI-2-Calcul de Norme	I09
CII-Sur les données obtenues du granite de l'Est	
d'Alous Tmar	III
CII-1-Expression graphique de " La Roche de. ".....	II2
CII-2-Calcul de Norme	II3
CIII-Sur les données obtenues de la série d'Alous Tmar..	II5
CIV-Sur les données obtenues de la région de	
Tsalabia el Khadra	II7
CIV-1-Problème de spilite-kératophyre	II8
a)Diagramme de " La Roche de. " Al,Na,K	II8
b)Paramètres et diagrammes de Niggli.....	I23
CIV-2-Diagramme de Jung "Calco-alcalinité".....	I24
CIV-3-Indice de Rittmann.....	I27
CIV-4-Problème de titane	I29
La liste des figures	I3I
La liste des tableaux	-
BIBLIOGRAPHIE	I32

A-PRÈS DÉTERMINATION GÉOLOGIQUE ET PROVENANCE

DES ÉCHANTILLONS À ANALYSE R.....

Les échantillons proviennent de la Dorsale Requibat, fragment du craton occidental africain constitué par un ensemble de formations métamorphiques et granitisées d'âge PC "précambrien". Le craton ouest africain comprend:

- Un socle métamorphique et granitique antécambrien.
- Une couverture infracambrienne.

Tous les échantillons proviennent du socle antécambrien. Ce socle comprend :

- Un vieux socle archéen (2600 MA), représenté par des séries gneissiques néo-catazonal et par des séries granitiques.

- Une série éburnéenne (Protérozoïque inf.) "1800-2000 MA" peu ou pas métamorphique, plissée, discordante sur ce socle développée dans la partie orientale du Dorsale.

La carte de Tin Bessais 1/200.000 de position 23 à 24 N et 8 à 9 W présente les différents ensembles du socle archéen et série éburnéenne.

A-SOCLE ARCHÉEN : On a deux ensembles dans le socle archéen:

1- Granite du Ghallaman (γ_{GH}) / "éch. IAS 265". situé à l'ouest de l'Oudian et il est de type intrusif dans la série Oudian Kharroub.

2- Série Oudian Kharroub (OK) : "éch. IAS I36a-I36b"; définie par G. ROCCI (1957). Il affleure dans la partie occidentale de la carte Tin Bessais de direction de I50-I60 N. Cette série est caractérisée par une couleur noire (gneiss micacés à biotite). Le métamorphisme est régionale. A l'ouest, le métamorphisme est plus intense. On y rencontre des gneiss à muscovite+grenat et à 2 nicas.

B- SÉRIE EDURIAHINI :

I- Série du Maret : "Sch. MAS 151 a-b (leptynite) et MAS 152 (schiste). Cette série est métamorphique. Le faciès dominant est le x suivant :

° gneiss ° leptynite ° amphibolite ° schiste. La direction est de $E40-E60^{\circ}N$. Le pendage est de 60 à 90° . La continuité des bancs est interrompue par des grands décrochements NS dextres.

2- Série Tsalebia el Khadra : a été définie par G. ROCCI en 1955, en mentionnant l'existence d'une série épi-métamorphique formée des tuffs et des artozes. Elle affleure juste en $L=23^{\circ}10'$, $L=2^{\circ}35'$. Cette série constitue une étroite bande NW-SE décalée en bloc par les décrochements dextres. La série affleure sur une largeur de 12 km. Le cœur est constitué par des quartzites et brèches siliceuses encadrées à l'est et à l'ouest par des métasédiments (artozes, calcschistes), métatuffs et des roches vertes épi-métamorphiques. Le contact est difficile à voir avec le socle. On note surtout, la grande discontinuité du métamorphisme entre les gneiss et leptynites catazonaux du socle et les formations épi-métamorphiques de la série. Elle comporte essentiellement des roches vertes, des tuffs (artoziques) et des quartziques bréchiques.

Légend : rv = roches vertes étant marines et conglomératiques
 s = métatuff étant détritique et grossière vers l'ouest et devenant très fin.
 q = quartzite bréchique.

Le métamorphisme est très léger, il augmente vers le nord. Les roches vertes sont transformées en amphibolites à l'W et les tuffs en gneiss.

Les méta-roches vertes associées aux tuffs se trouvent en bancs concordants au sein de formations détritiques. Cette série est plissée errodée, métamorphisée avant le dépôt des formations sédimentaires de la base synclise de Taoudeni (1000 MA). Elle a en générale un caractère volcano-sédimentaire. Les formations volcaniques (de basiques à acides) semblent s'apparenter à une association du type "spillite - kénatophyre". (Voir le chapitre C -interprétation.). Cette série est recoupée sur sa bordure occidentale par un granite de Karot (γ_k) "éch. MAS 140-179-180 " défini par G. ROSSI (1955-1957). Ce granite est riche en ferromagnésions. Par exemple : éch. MAS 140 est un granite à biotite. Il a une composition variable allant de granite aux granodiorite.

Macroscopiquement: ils ont une couleur grise; les plagioclases sont verdâtres; il a une forme granulitique du quartz.

Microscopiquement: Le quartz est en agrégats arrondis, les plagioclases sont subautomorphes et zonées; la biotite est plus ou moins chloritisée et existence de hornblend.

3- Série d'Alous Tnar : C'est une série volcanique acide plutôt volcanique détritique. Le faciès est le suivant:

- Rhyolite rubané : éch. MAS 217
- Rhyolite brèche : éch. MAS 165-165
- Rhyolite noire : éch. MAS 169-177-178
- Brèche rhyolitique : éch. MAS 171
- Rhyolite porphyrique : éch. MAS 222
- Tuff rubané : éch. MAS 220a-b
- Rhyolite rose.

Cet ensemble est recoupé par un granite calco-alcalin rouge grenue (γ_{BT}) affleurant en batholite.

4- Série granitique de l'est de "ALOUS EMAR" : (YA)-(YA).
Granite A (YA) est appelé comme "le granite d'Alous Emar" par
G.ROCCI en 1957.IL coupe toute la partie orientale du socle.IL est
sous forme de batholite et présenté un faciès porphyrique avec des
grands cristaux de microcline à auréole de plagioclase .Le quartz est
bleuté.La pâte à grain fin est rose,violacé,tacheté .Ech. MAS 213-215.
A l'ouest ,présente un faciès de bordure microgranu.Ech; MAS 211. YPA
Rhyolite de la série d'Alous Emar est séparé de ce microgranite par
une zone mylonitique.

CAEANKI Ahmet Sevket.

B- ANALYSE DES ELEMENTS MAJEURS PAR FI

AUTRES QUE Fe - Si

B- PARTIE THEORIQUE.....

BI- Généralité sur RX.....

BI-I- Nature et Propriété des RX-----

Les RX sont des rayonnements électromagnétiques transversales dont la longueur d'onde est plus courte que celle de la lumière. La longueur d'onde des RX se situe entre 0.1 et 200 Å°.

Au dessus de 200 Å° il y a le rayonnement ultra-violet et au-dessous de 0.1 Å° il ya le rayonnement gamma. Donc le RX se situe entre ces deux rayonnements de façon continue.

Les RX ont été considérés comme des ondes ayant une longueur d'onde λ ou bien comme un faisceau des photons ayant une énergie E et se propageant à la vitesse de la lumière. Donc l'énergie de propagation des photons est la suivante:

$$E = h\nu \dots\dots\dots(B1).$$

ν = la fréquence

h = la constante de Planck : $6.62 \cdot 10^{-34}$ joule/sec.

c = la vitesse de la lumière : $3 \cdot 10^8$ m/sec.

ν est égale à $\frac{c}{\lambda}$ donc :

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \dots\dots\dots(B2).$$

Roentgen en 1895 constate qu'un tube à gaz de Crooks même recouvert de carton noir excité la fluorescence du platincyane de Ba. Le rayonnement qui traverse le carton noir est appelé "le RX". Les RX ont des propriétés des rayonnements électromagnétiques comme la lumière. En 1912 Laue prévoit la diffraction des RX par les cristaux. Friedrich et Knipping réalise l'expérience et ensuite Bragg (père et fils) utilisent cette propriété pour déterminer la structure de certains cristaux.

Les propriétés de RX sont les suivantes:

- Les RX sont invisibles;
 - La longueur d'onde est voisine de 1 \AA ;
 - La longueur d'onde la plus utilisée par les cristallographes est entre $0.1 - 4 \text{ \AA}$. Les plus courtes sont utilisées par les médecins.
- Elles sont entre :
- ° $0.1 - 0.2 \text{ \AA}$ -----:Médecin
 - ° $0.70 - 2 \text{ \AA}$ -----:Diffraction
 - ° $2 - 4 \text{ \AA}$ -----:RX.
- Propagation rectiligne dans le vide à la vitesse de la lumière.
 - Impression de la plaque photographique.
 - Mêmes propriétés que la lumière. Par ex. : Réflexion, Diffraction, Polarisation.
 - Absorbé par les matières et même par les corps humains.
 - Ionisation des gaz qui devient conducteur.

II-2-1 Production et émission des RX

a) Atome de BOHR

Un atome de nombre atomique Z est constitué d'un noyau de charge $+Ze$ entouré de Z électrons de charge $-e$. Les électrons se gravitent sur des orbites fermées appelées "couches électroniques". Ces couches électroniques sont désignées par les lettres K; L; M; N ... etc. Par exemple: pour $n=1$ couche K
 $n=2$ " L
 etc.

Chaque couche a une énergie W_n bien définie. La couche la plus proche au noyau est la couche K.

Chaque de ces couches électroniques se subdivise en plusieurs sous-niveaux. Ce sont les suivantes:

- ° La couche K a un niveau: K
- ° La couche L a 3 niveaux: L_I, L_{II}, L_{III} ..
- ° La couche M a 5 niveaux: M_I, M_{II}, M_{III}, M_{IV}, M_V ..
- ° La couche N a 7 niveaux: N_I, N_{II}, N_{III}, N_{IV}, N_V, N_{VI}, N_{VII} ..
- °etc.....etc.....etc..

Le nombre total des électrons d'une couche doit être égale à $2n^2$.
C'est à dire, les couches K, L, M, N auront respectivement 2, 8, 18, 32 ..
électrons. Il y aura une émission de rayonnement lorsque l'électron
en gravitation passe d'une orbite d'énergie W_I à une autre énergie
 W_2 . Ce passage d'électrons se fait avec absorption ou émission d'une
radiation de fréquence telle que :

$$h \nu = W_2 - W_I \dots\dots\dots(33).$$

Si l'électron saute sur une orbite plus externe (si $E_2 > E_I$); il y a
l'absorption c'est un état instable.

Si l'électron saute sur une orbite plus interne (si $E_2 < E_I$); il y a
l'émission d'un photon.

b) Émission de RX - Spectre de raies

On a vu que lorsque l'atome est dans un état stable
l'électron n'émet aucun rayonnement au cours de sa révolution sur son
orbite. Par contre une variation de l'énergie d'un électron donne lieu
à l'émission ou l'absorption d'un rayonnement dit RX. Alors pour qu'il
y ait une émission, il faut donc créer un déséquilibre au sein de l'atome

Si on fournit à l'atome une énergie suffisante pour arracher un électron sur une de ces couches électroniques, l'atome devient ionisé et un électron des couches extérieures viendra le remplacer. A chaque transition d'un électron d'une couche à une autre correspond l'émission d'une raie dont la fréquence représente la différence des énergies W_1 et W_2 des trajectoires entre les quelles l'électron peut sauter.

$$\nu = \frac{W_1 - W_2}{h} \dots\dots\dots(B4).$$

Si la couche K est ionisée il y aura une émission d'un photon dont l'énergie sera différence entre les énergies des niveaux L et K donc : (il y aura un saut d'électron de la couche L -----> K).

$$h\nu = W_L - W_K \dots\dots\dots(B5).$$

On dit qu'il y a une émission de la raie $K\alpha$.(Fig.I).

Si électron vient de la couche M -----> K ,il y aura une émission de la raie $K\beta$, donc :

$$h\nu_{MK} = E_M - E_K ; \dots\dots\dots(B6).$$

Le schéma de Kossel (fig.I) montre d'ailleurs que toutes les transition électroniques qui ont pour le niveau d'arrivée , le niveau K constitue la série K. Par exemple :

- ° L-----> K: Raie $K\alpha$
- ° M -----> K: Raie $K\beta$
- ° N -----> K: Raie $K\gamma$.

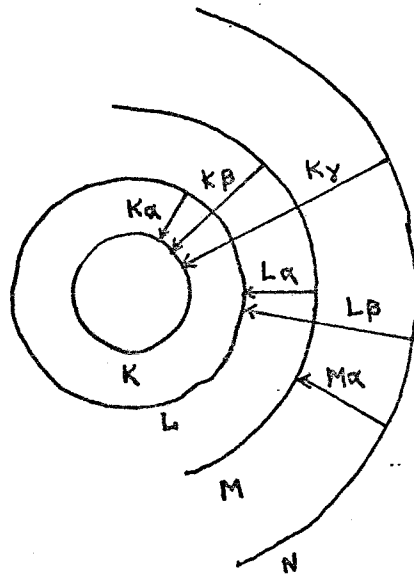
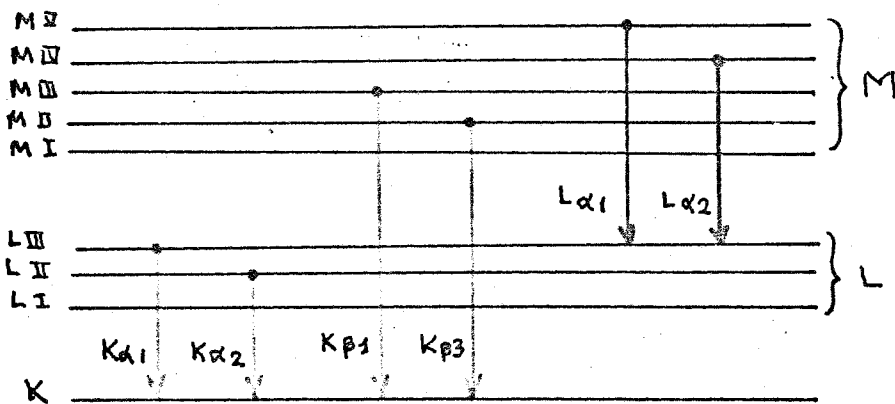


Schéma de Kossel.

FIG. I- Schéma de Kossel



Changements Possibles de niveau

FIG. 2- Changement possible des niveaux.

de même pour le niveau d'arrivée L :

- ° M -----> L: Raie L α
- ° N -----> L: Raie L β .

L'ensemble de ces raies $K_{\alpha}, K_{\beta}, L_{\alpha}, L_{\beta}, \dots$ etc. appelés raies caractéristiques de l'élément considéré constitue l'émission K de cet élément.

Seulement il n'y a pas de couches K, L, M, N.....mais il y a plusieurs sous-couches. Et toutes les transitions ne sont pas possibles, les seules principales transitions possibles sont représentées dans la figure 2.

(fig.2). Donc en générale, un spectre d'émission K est constitué principalement des raies $K_{\alpha_1}, - K_{\alpha_2}, - K_{\beta_1}, - K_{\beta_2}$, dans la série K et $L_{\alpha_1}, - L_{\alpha_2}, - L_{\beta_1}, - L_{\beta_2}$ dans la série L. Il est difficile de séparer les raies $K_{\alpha_1}, - K_{\alpha_2}$ et $K_{\beta_1}, - K_{\beta_2}$ donc on parle des raies K_{α} et K_{β} . Pour un élément, la raie K_{β} a une longueur d'onde plus courte que la raie K_{α} .

Par exemple pour le Na (Sodium). : $Z = 11$

$$° K_{\alpha} = 11.909 \text{ \AA} \quad K_{\beta} = 11.617 \text{ \AA}.$$

Pour Ca (Calcium). : $Z = 20$

$$° K_{\alpha_1} = 3.359 \text{ \AA} \quad K_{\alpha_2} = 3.352 \text{ \AA} \quad K_{\beta} = 3.089 \text{ \AA};.$$

Ceci veut dire que :

$$\frac{E_M}{h} - \frac{E_K}{h} > \frac{E_L}{h} - \frac{E_K}{h} \dots\dots\dots(B7).$$

Car ;
$$\frac{E_M}{h} - \frac{E_K}{h} = h \nu_{MK} = \frac{hc}{\lambda_{K\beta}} \dots\dots\dots(B8).$$

$$\frac{E_L - E_K}{h} = \nu_{LK} = \frac{hc}{\lambda_{K\alpha}} \dots\dots\dots(B9).$$

$$\frac{hc}{\lambda_{K\beta}} > \frac{hc}{\lambda_{K\alpha}} \quad \text{=====} \quad \lambda_{K\alpha} > \lambda_{K\beta} \quad \dots\dots\dots(B10).$$

Les deux raies les plus intenses qui sont $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ forment un doublet resserré $K\alpha_1 - K\alpha_2$. La raie $K\alpha_1$ est deux fois plus intense que $K\alpha_2$. On adopte pour la longueur d'onde de $K\alpha$:

$$\lambda_{K\alpha} = \frac{2\lambda_{K\alpha_1} + \lambda_{K\alpha_2}}{3} \quad \dots\dots\dots(B11).$$

La troisième raie forte de la série est appelée $K\beta$. Elle a une longueur d'onde plus courte : 10 % et une intensité de l'ordre de 1/7 $K\alpha$. (Fig. 3). Dans ce figure 3 on observe les spectres de raies $K\alpha K\beta$ de Mo (Molibdène).

Pour Mo

$\lambda_{K\alpha_1}$: 0.709 Å°	
$\lambda_{K\alpha_2}$: 0.713 Å°(B12).
$\lambda_{K\beta}$: 0.633 Å°	

$$\lambda_{K\alpha} = \frac{1.418 + 0.709}{3} = \frac{2.127}{3} = 0.709 \text{ Å}^\circ \dots\dots(B13)$$

10 % de $\lambda_{K\alpha} = 0.07 \text{ Å}^\circ$. (Fig.3).

Pour une raie donnée , la fréquence dépend du numéro atomique Z de l'element .(Loi de Moseley). La loi de Moseley est la suivante :

$$\sqrt{\nu} = c (Z - \sigma) \dots\dots\dots(B13).$$

c et ν sont des constantes. On voit que pour les éléments légers (Z faible) les fréquences sont plus petites donc la longueur d'onde plus grande, ceci correspond à une énergie plus faible. Les électrons venant de la cathode dans un tube à RX (voir plus loin) bombardent les atomes de l'anode en les ionisant par arrachement des électrons des couches internes. Et par la suite de la transition des électrons d'une couche sup. vers une couche inf. Donc il y aura une émission de K.

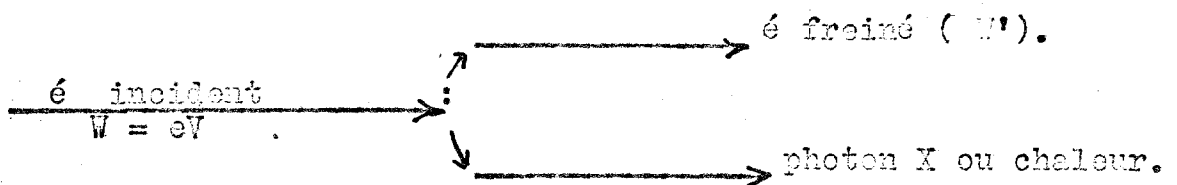
Pour que un électron arrache un électron "p r choc" de la couche K il faut que son énergie W soit supérieur à l'énergie de la liaison W_K de l'électron de la couche K.

K

$$W > W_K \quad \text{or} \quad W = eV \quad \text{donc} \quad eV > W_K \quad \dots\dots\dots (BI4).$$

Les électrons tombant sur l'anode avec une énergie $W = eV$ sont freinés et leur énergie deviennent $W' \leq W$. L'énergie perdue se transforme en chaleur pour la plus grande part (99 %) ou en rayonnement K continue d'énergie $h\nu$ (K). Ce rayonnement K continue appelé "rayonnement de freinage ou Bremsstrahlung".

En résumé pour le spectre de rayonnement K continue:



Si la tension des électrons incidents a une certaine valeur, les spectres de raies caractéristiques de l'élément apparaissent. Donc chaque raie apparaît pour une certaine tension correspondant à la longueur d'onde

λ_{min} au-dessus de la quelle il ne peut y avoir émission de cette série.

On a dit que :

$$eV \geq \frac{W}{K}$$

$$eV \geq h$$

$$eV \geq \frac{hc}{\lambda} \dots\dots\dots(BI5).$$

$$\lambda \geq \frac{hc}{eV}$$

Donc pour une certaine tension les raies apparaissent si

$$\lambda_{min.} = \frac{hc}{eV} \dots\dots\dots(BI6).$$

- avec :
- ° $h = 6.626 \cdot 10^{-34}$ joule/sec.
 - ° $c = 3 \cdot 10^8$ m/sec.
 - ° $e = 1.6 \cdot 10^{-19}$ coulomb.
 - ° $1A^\circ = 10^{-10}$ m.

Donc (BI6) devient :

$$\lambda_{min.} = \frac{12400}{V(\text{volt})} \text{ en } \text{Å}^\circ \dots\dots\dots(BI7).$$

$\lambda_{min.}$ est bien inversement proportionnelle à V. On augmente V pour avoir une raie caractéristique de l'élément cible (anodicathode) à partir de $\lambda_{min.}$ (Fig.4). Dans cette figure, on observe bien le spectre continu "quand V faible" et le spectre continu+la raie caractéristique "quand V forte". Le fond continu comprend toutes les longueurs d'onde supérieures à la longueur d'onde $\lambda_{min.}$ correspondant aux électrons incidents ayant été complètement arrêtés. Si V est supérieur, il y a peu d'électrons incidents ayant une énergie cinétique suffisante au moment de la collision pour provoquer -

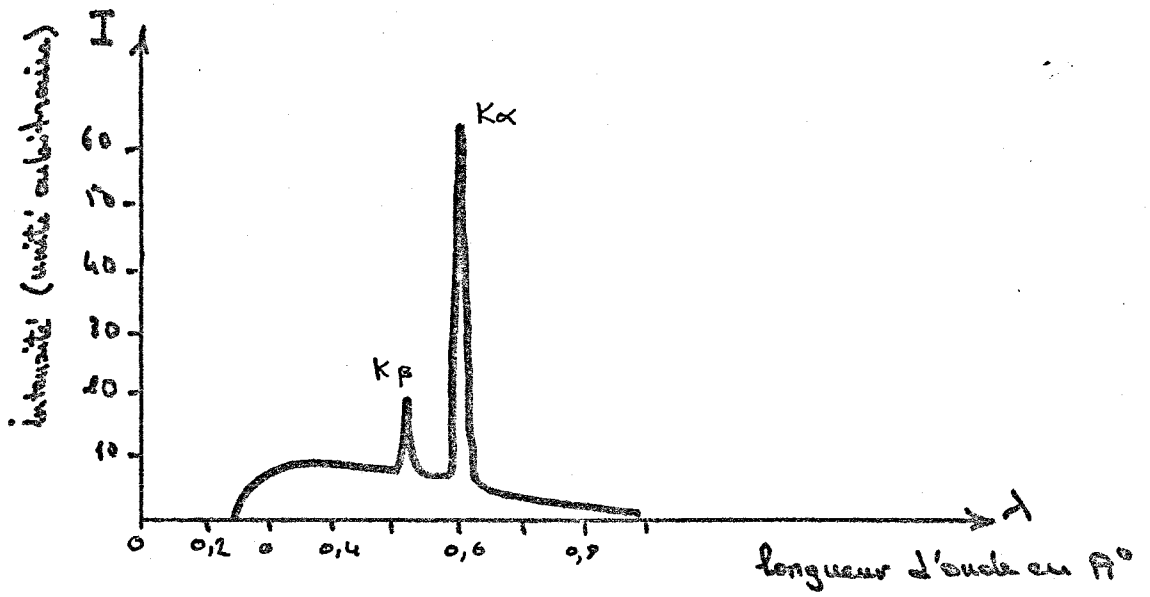


FIG.3

spectre obtenue avec $V_K = 35$ KV sur Molybdène.

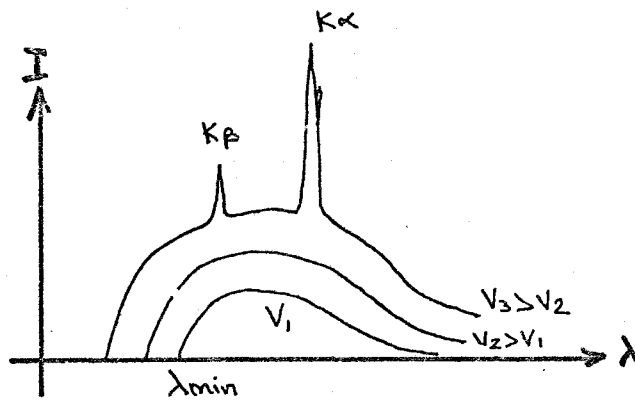


FIG.4

l'arrachement des électrons de la couche K et l'intensité des raies caractéristiques de la série K est faible. On a intérêt à avoir $V = 3 \text{ à } 4 \text{ fois } V_K$. Lorsque l'ionisation d'un élément obtenue par un bombardement d'électrons. On dit que le spectre K est d'émission direct ou primaire (RK). Lorsque l'ionisation est obtenue par RK, on dit que le spectre K est d'émission de fluorescence (FK) ou secondaire (Voir le chapitre BII).

La condition nécessaire pour qu'une raie soit excitée est que les électrons incidents aient une énergie suffisante pour arracher un électron de la couche vers laquelle se fait la transition. ($eV \geq W_K$).

c) Sources de RK

Elle est constituée par un tube à RK soit scellé soit démontable, fonctionnant sous vide poussée. Tube à RK est constitué d'une anodicathode et d'une cathode. L'anodicathode bombardée par les électrons émis par la cathode étant un filament en W et accélérée par une forte tension. L'énergie de ces électrons se transforme d'une part en rayonnement (spectre continu + spectre caractéristique dépendant du métal de l'anodicathode) et d'autre part en chaleur. Cette chaleur a été éliminée en refroidissant le tube au moyen de la circulation de l'eau.

-Tube de Crooks :

L'anodicathode de ce tube a été constituée par un métal lourd en raison de l'énergie globale du fond continu étant proportionnel à ZV^2 . Les plus utilisés sont : Cu - Mo - Cr - W.

La fenêtre de sortie de RK doit être la plus perméable aux RK.

Par exemple : Be - Al (Les éléments légers étant moins absorbants).

Le rendement de tube X est très faible, 1 % de l'énergie est transformée en RX. (Fig. 5 - Tube de Crookes).

-Tube de Philips :

L'anticathode est pourvu d'une circulation de l'eau (Fig. 6 - Tube de Philips).

-Tube de Coolidge :

Les électrons nécessaires pour exciter sont produits par la spirale métallique, (filament de W) constituant la cathode, chauffée électriquement. Les intensités de l'émission d'électrons produits, c'est à dire le nombre d'électrons dans l'unité de temps est fonction de la température atteinte par le filament et le circuit de chauffage est séparé du circuit fournissant le potentiel d'accélération. Le choc des électrons accélérés avec l'anticathode cause l'émission d'un spectre continu ayant des raies caractéristiques de longueur d'onde indépendante du matériel d'anticathode et d'un spectre discontinu (raies caractéristiques des éléments anodiques.) avec des longueurs d'onde déterminées par anticathode. (Fig. 13).

Remarque : Tous les tubes ont des constances de fonctionnement, il ne faut jamais dépasser la tension conseillée. Faut utiliser le tube avec une tension 10 % inférieure à la tension conseillée.

BI-3-Interaction de RX avec la matière-----

a) Absorption de RX

Les RX traversant les substances opaques subissent une certaine absorption et l'énergie qu'ils perdent se dissipe par la diffusion et par l'ionisation dans la matière. Cette ionisation est la manifestation de l'absorption de RX. Considérons -par exemple-

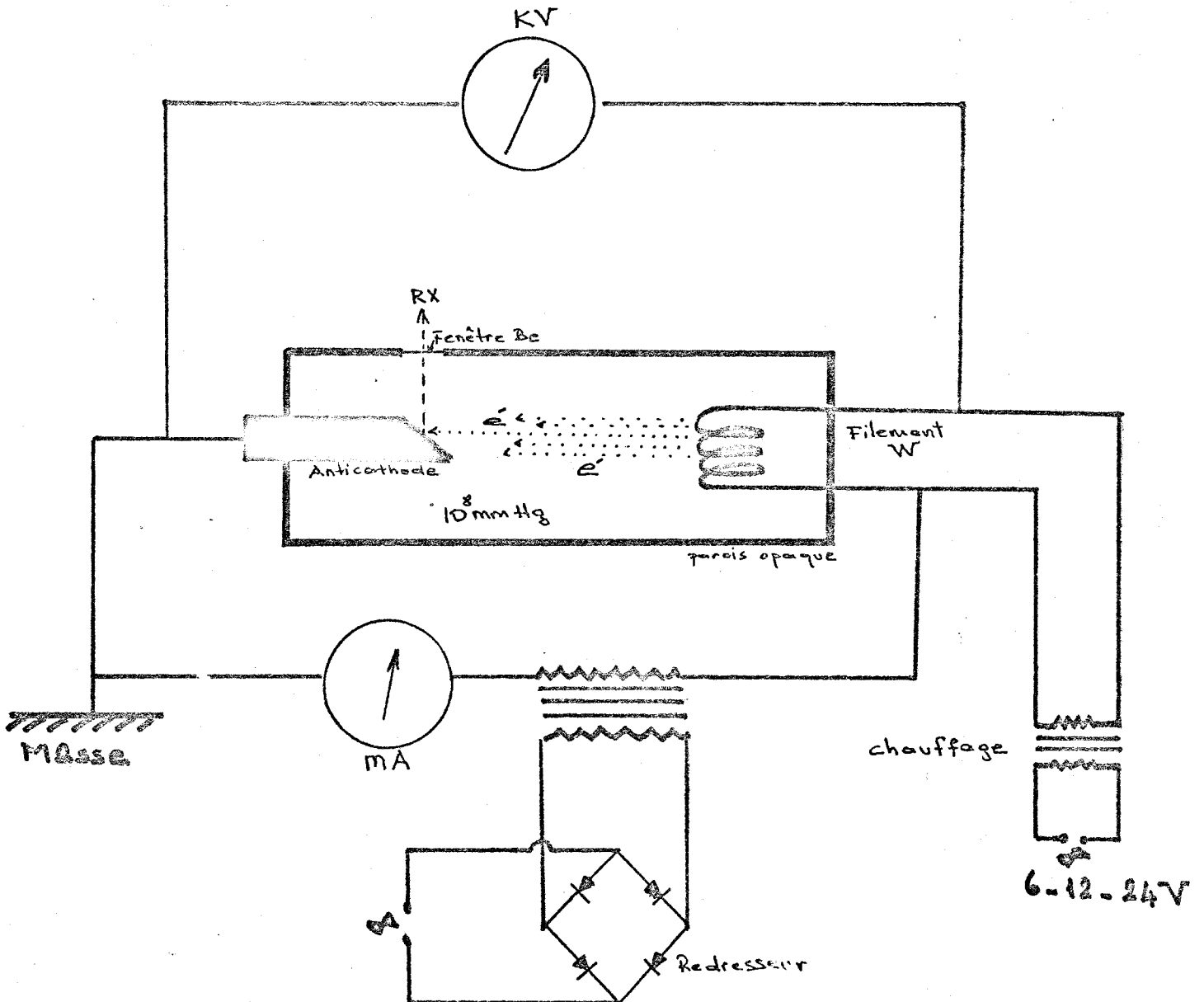


FIG.5

Tube de CROOKS à RX
vide poussé à 10^8 mm Hg.

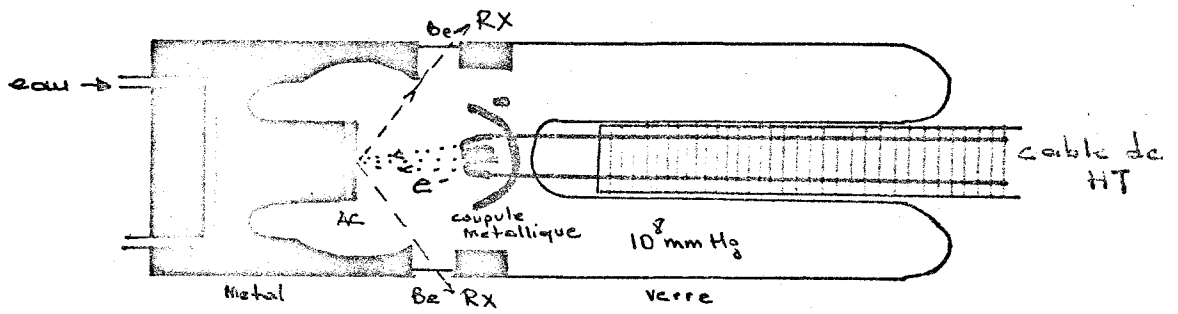
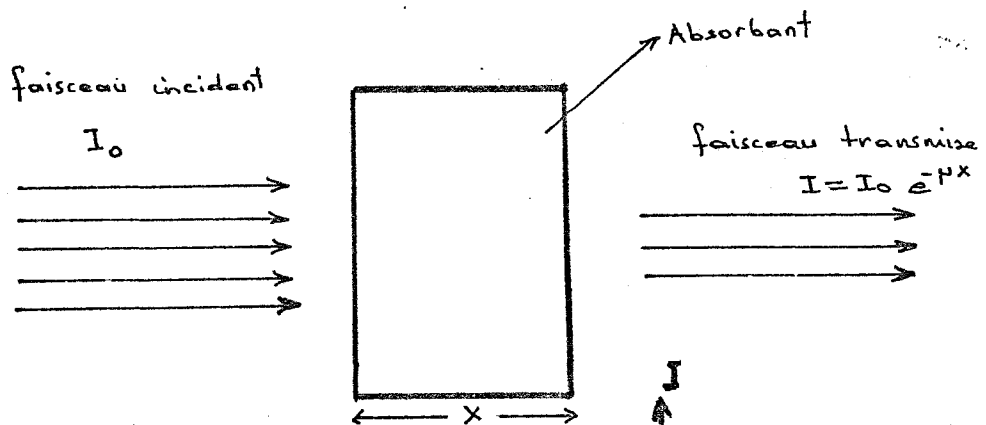


FIG.6

Tube de Philips à RX



Absorption de RX.

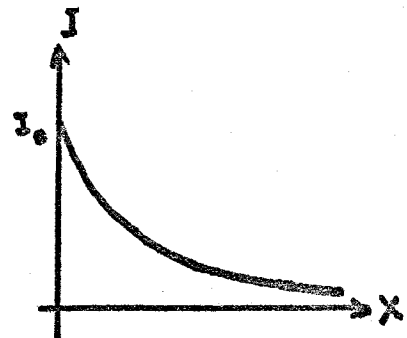


FIG.7

un faisceau monochromatique d'intensité initiale I_0 traversant une matière absorbante et I son intensité transmise. (Fig.7).

Donc :

$$I = I_0 e^{-\mu x} \dots\dots\dots (B18).$$

μ = coefficient de l'absorption linéaire.

x = l'épaisseur de matière absorbante.

Par unité de masse.....:

$$I = I_0 e^{-\mu' m} \dots\dots\dots (B19).$$

m = masse absorbante par cm^2 .

μ' = coefficient d'absorption massique.

Si ρ est masse volumique ; donc :

$$\mu = \mu' \rho \dots\dots\dots : I = I_0 e^{-\mu' \rho x} \dots\dots\dots (B20).$$

Le phénomène d'absorption ne dépend pas de l'état physique de l'absorbant mais seulement du nombre d'atomes et de leur nature pour une longueur d'onde fixée. Le calcul de coefficient d'absorption massique pour un mélange est comme le suivant :

X_1 %	E_1	μ_1	:	$\mu_m = \frac{X_1 \mu_1 + X_2 \mu_2 + X_3 \mu_3 + \dots}{100}$
I_1	I_1	μ_1		
X_2 %	E_2	μ_2		
I_2	I_2	μ_2		
X_3 %	E_3	μ_3		$\mu = \frac{\sum_{i=1}^n X_i \mu_i}{100}$
I_3	I_3	μ_3		
.....etc.....			(B21).

Exemple : AIR ---:

$$\begin{array}{lll}
 75.5 \% \text{ H} & \mu'_{\text{H}} = 0.5 \text{ cm}^2 / \text{g.} & \\
 23.2 \% \text{ O} & \mu'_{\text{O}} = 12.7 \text{ " " .} & \rho = 0.0013 \text{ à } 20^\circ\text{C} \\
 1.3 \% \text{ Ar} & \mu'_{\text{Ar}} = 113 \text{ " " .} & X = 10 \text{ cm d'air.}
 \end{array}$$

$$\mu_{\text{air}} = \rho \mu'_{\text{air}} \dots\dots\dots (\text{B22}).$$

$$\mu'_{\text{air}} = \frac{75.5 \times 0.5 + 23.2 \times 12.7 + 1.3 \times 113}{100} = 10.8$$

$$\mu = 0.0013 \times 10.8 = 0.014$$

$$I_{\text{R}} = I_{\text{O}} e^{-0.14} \dots\dots\dots I = 0.87 I_{\text{O}} \dots\dots\dots (\text{B23}).$$

μ est fonction de longueur d'onde. Quand λ croît (l'énergie des photons décroît) l'absorption augmente jusqu'à une valeur max. puis brusquement la matière devient transparente au rayonnement donc l'absorption diminue. Si on continue à augmenter la longueur d'onde l'absorption augmente de nouveau. Cette discontinuité d'absorption correspond aux longueurs d'onde critiques pour l'ionisation des différentes couches électroniques des atomes absorbantes. La figure 8 montre l'ionisation de la couche K. (Fig. 8).

Lorsque la longueur d'onde augmente, μ augmente et le nombre de photons disparaissant avec ionisation de la couche K augmente.

Pour λ , l'absorption conduisant à l'ionisation de la couche K est maximale. Au delà de λ_{K} , l'énergie des photons devient

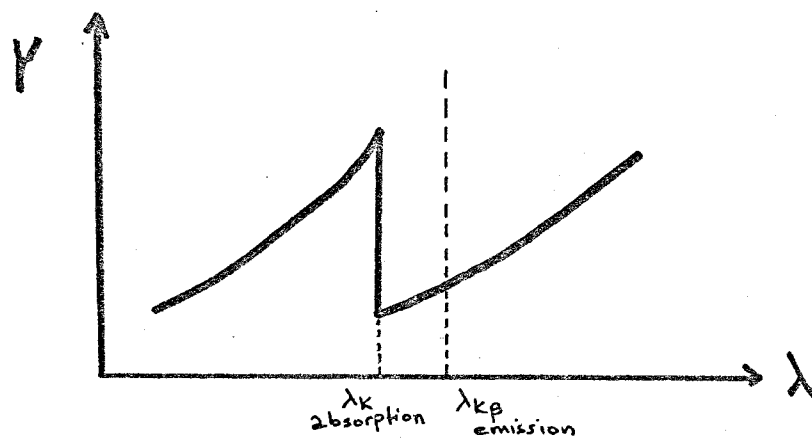


FIG.8 :L'ionisation de la couche K

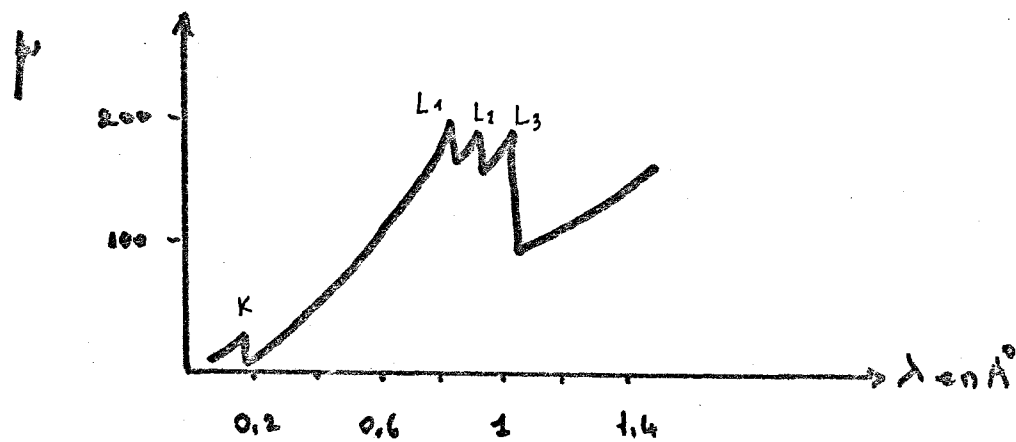


FIG.9 :Discontinuité d'absorption.

trop faible et la couche K ne peut plus être ionisée. Donc la brusque baisse d'absorption se produit. On a toujours :

$$\lambda_{K \text{ absorp.}} < \lambda_{K \text{ émission}} \dots\dots(B24).$$

Il y a la discontinuité d'absorption par couche ou sous-couche. (Fig 9). Pour la couche L, il y a trois sous-niveaux donc il y a trois discontinuités. Entre deux discontinuités, μ suit la loi de Bragg Pierce

$$\mu = c Z^4 \lambda^3 \dots\dots(E25).$$

c est un constant. Pour les éléments lourds, l'absorption est importante donc μ croît très rapidement avec le numéro atomique. Les atomes légers comme Al et Be absorbent peu les RX. (application aux fenêtres de tube X)

b) Diffusion de RX par un électron

1°-Diffusion de Thompson "choc élastique"

Quand un photon X ($h\nu$) heurte un électron cet électron peut se mettre à vibrer et restituer dans toutes les directions un rayonnement de même énergie $h\nu$. Donc dans ce cas on a la conservation de fréquence. Cette diffusion est importante pour les éléments lourds.

2°-Diffusion de Compton "choc anélastique"

Il peut y avoir un choc d'un photon X sur un électron avec perte d'énergie. Le photon X est diffusé dans une autre direction avec l'augmentation de sa longueur d'onde. elle devient importante pour les éléments légers. L'accroissement de la longueur d'onde est en fonction de l'angle de diffusion 2θ .

$$d\lambda = 0.0243 (1 - \cos 2\theta) \dots\dots(E26).$$

c) Diffusion par un atome - effet photoélectrique

Si l'énergie des photons X incidents est suffisante il peut ioniser l'atome de l'élément par arrachement d'un électron interne. La place vide ainsi créée est comblée par le saut d'électrons des couches plus externes, il y a émission des raies caractéristiques de l'élément. C'est l'effet photoélectrique. On dit qu'on a un rayonnement de fluorescence X ou secondaire. (Voir le chapitre BII).

d) Diffraction de Bragg

Considérons un cristal ayant une famille réticulaire (hkl). cette famille comment va-t-elle agir contre le rayonnement monochromatique ($K\beta$ filtré)?

De façon suivante, les plans réticulaires sont capables de diffuser les radiations incidents. Chacun des atomes va fonctionner comme source de Thompson. (Fig. IO).

Le faisceau incident et diffracté font le même angle avec le plan h réticulaire du réseau direct comme s'il y avait réflexion sur ces plans. Afin que les deux rayons soient en concordance de phase, il faut que la différence de marche entre deux rayons soit égale à un numéro entier de la longueur d'onde. (Fig; IO).

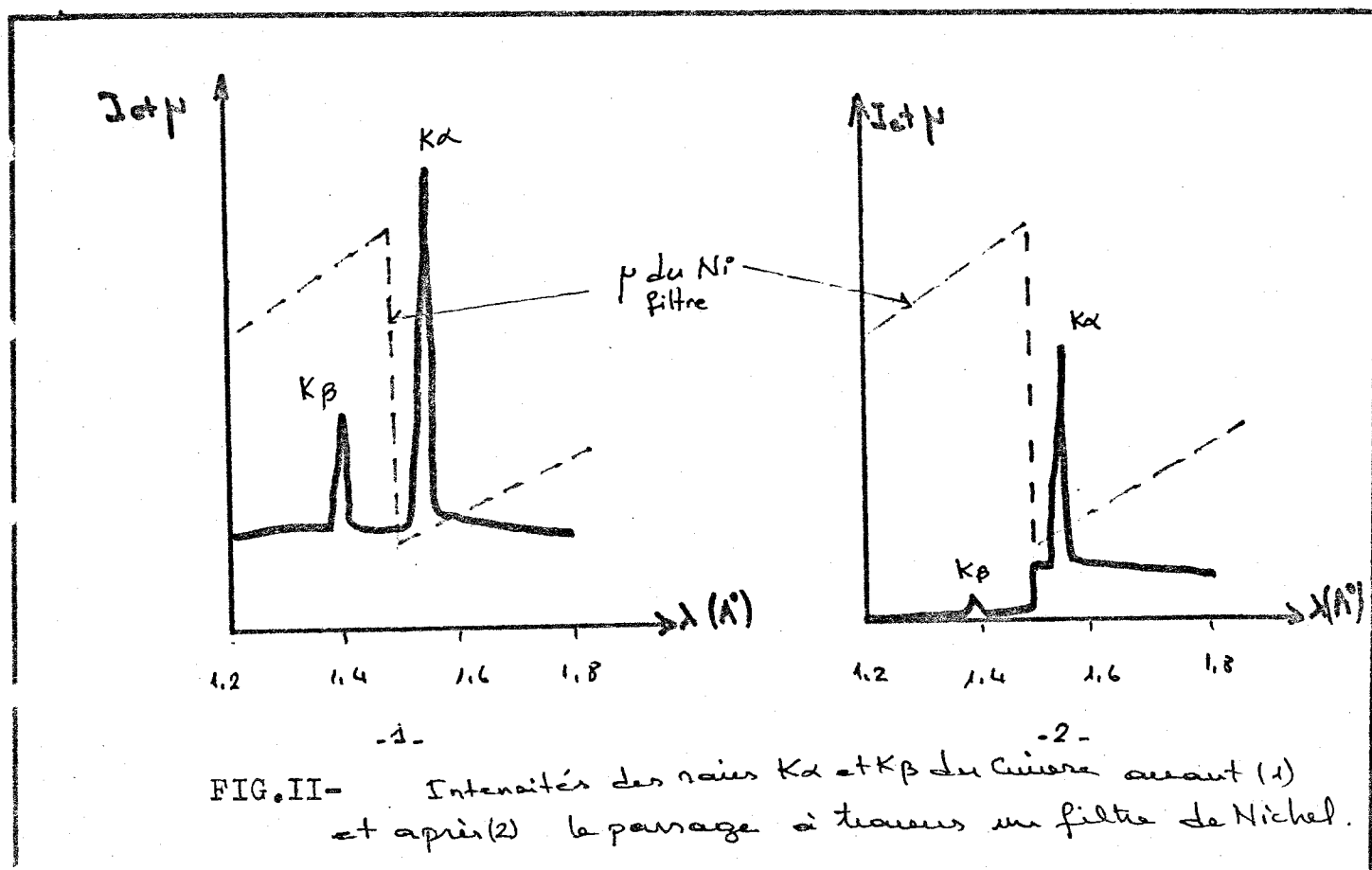
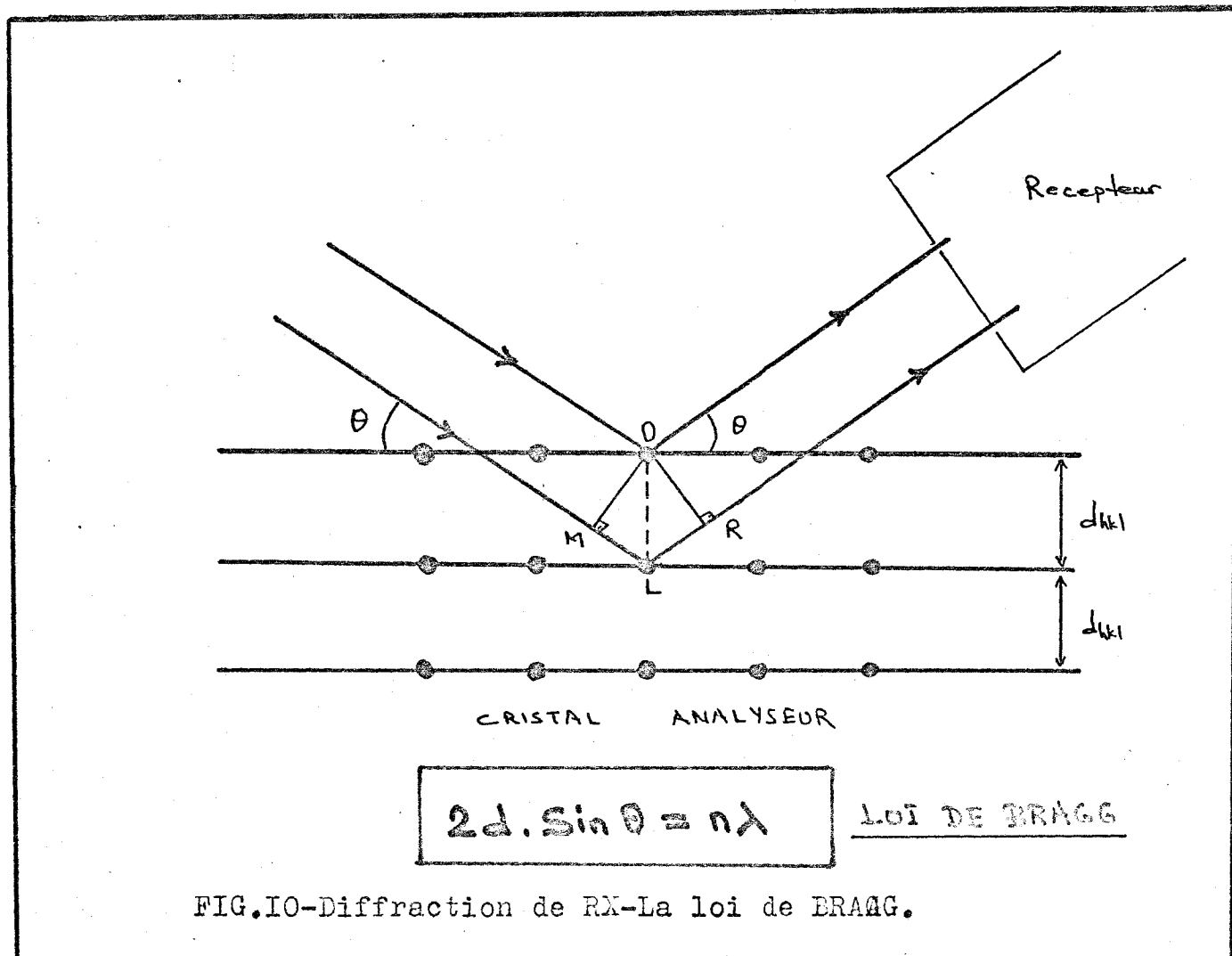
$$\delta = ML + LR = MLR = f \left(d_{(hkl)}, \theta \right)$$

$$ML = LR = d \sin \theta$$

$$\delta = 2 d \sin \theta = n$$

.....(E27).

$$2 d \sin \theta = n \lambda \quad \text{"Loi de Bragg"}$$



"n" est le nombre entier positif. C'est "l'ordre de diffraction".

Pour qu'il y ait un rayon diffracté, il faut que la loi de Bragg soit satisfaite.

La condition pour la diffraction :

$$^{\circ} \theta = 0^{\circ}$$

$$^{\circ} 2d \geq \lambda \text{(B28).}$$

Application de la loi de Bragg :

° Analyse spectrométrique RX qualitative. En prenant d constant on peut déterminer λ des différentes raies caractéristiques de l'échantillon. On peut obtenir un diagramme des spectres de raies RX à λ différentes caractérisant les différents éléments en fonction de 2θ connues; on en déduit la longueur d'onde λ .

° Mesure de distances réticulaires par la méthode de Debye-Scherrer et la détermination des éléments. On prend la longueur d'onde constante. L'échantillon broyé (en poudre), on le met dans un petit tube minuscule. On l'analyse par le RX monochromatique dont la longueur d'onde est connue. On obtient les traces de raies caractéristiques sur un film photographique.

Chaque raie correspond à une distance de plan réticulaire λ et θ connues; on calcul "d" de chaque raie et on détermine la nature et la structure de l'échantillon.

° Méthode par la diffractométrie: En prenant constante, en connaissant θ on en déduit la distance réticulaire de chaque raie caractéristique enregistrée sur un papier graphique. Avec cette méthode

on peut connaître la nature des éléments. Donc toutes ces méthodes précédentes appuyées sur la diffraction se servent d'une analyse qualitative.

BI-4-Séparation des différentes radiations -----

Lorsqu'on a un rayonnement K comprenant plusieurs raies caractéristiques, il est nécessaire de pouvoir séparer les différentes radiations afin de les isoler. Ensuite il est intéressant de mesurer l'intensité de cette radiation isolée.

a) Les cristaux analyseurs

Il est possible d'utiliser pour séparer les différentes longueurs d'onde, le phénomène de la diffraction sur le cristal. Si un rayonnement contient plusieurs longueurs d'onde en faisant varier l'angle θ , il y aura réflexion successive. C'est un moyen de séparer les différentes radiations. On dit qu'on réalise une analyse dispersive.

b) Filtre

Basée sur le phénomène de discontinuité d'absorption. Supposons qu'on désire séparer la raie $K\alpha$ de la raie $K\beta$ d'un rayonnement. On interpose sur le trajet du faisceau, une plaque constituée d'un élément tel que sa discontinuité d'absorption se trouve entre les longueurs d'onde des raies $K\beta$ et $K\alpha$. (Fig. II).

$$\lambda_{K\beta} < \lambda_{\text{filtre absorb.}} < \lambda_{K\alpha} \dots\dots\dots (B29).$$

Après le passage à travers cette plaque, on voit que la raie $K\beta$ a pratiquement disparu. Par contre la raie $K\alpha$ a été très peu absorbée. Donc on a isolé la raie $K\alpha$. Cette plaque a été appelée "un filtre".

Exemple : Pour le cuivre " Cu " : $Z = 29$

$$\lambda_{K\alpha} = 1.542 \text{ \AA}.$$

$$\lambda_{K\beta} = 1.392 \text{ \AA}.$$

filtre de Ni " $Z = 28$ "

et

$$\lambda_{\text{Kabsorp.}} = 1.488 \text{ \AA}.$$

- ° Pour Co $Z=27$ Le filtre : Fe " $Z=26$ "
- ° Pour Fe $Z=26$ Le filtre : Mn " $Z=25$ "
- ° Pour Cr $Z=24$ Le filtre : V " $Z=23$ ".

DONC :

Le Z DE FILTRE = Le Z DE L'ELEMENT - (1 ou 2) ... (B30).

c) Séparation par la discrimination d'énergie

Il est possible d'obtenir une impulsion de courant dont l'amplitude soit proportionnelle à l'énergie du photon incident. On réalise une discrimination d'amplitude de l'intensité en mettant une limite inférieure et une limite supérieure très rapprochées pour les amplitudes. (Voir le chapitre BIII). L'écart entre deux limites fixes est appelée " la fenêtre ".

BI-5-Compteurs et Enregistrement de RX -----

Les fonctions de compteurs sont celles de recevoir et mesurer les intensités de RX ou FX réfléchies par un cristal analyseur vers une direction de 2θ avec la direction incident. Les compteurs \pm transforment les photons X constituant le rayonnement de FX émis par l'échantillon, en impulsion qui sont comptabilisées et enregistrées. Il nous intéresse deux types de compteurs pour détecter toutes les longueurs d'onde qui peuvent être analysées par FX.

- Compteur à scintillation
- Compteur à flux gazeux.

a) Compteur à scintillation

Il est composé par un cristal NaI activé avec du thallium et par un photomultiplicateur contenant une photocathode des dynodes, une anode. (Fig. I4). Principe de fonctionnement est le suivant: Les photons X absorbés par le cristal NaI provoquent des impulsions de lumière visible qui sont émises par NaI cristal et envoyés sur la photocathode qui émet des électrons. Les électrons vont frapper plusieurs dynodes, le nombre d'électrons augmente sur chaque dynode et les électrons sont finalement collectés par l'anode. Le compteur à scintillation est caractérisé par un temps mort de 2 microsecond. L'intensité (le taux de comptage) est entre 10^4 - $2 \cdot 10^4$ cou /

En pratique, on utilise pour les rayonnements ayant 2.5 \AA .

Donc ce compteur est utilisé pour détecter les rayonnements X des éléments lourds.

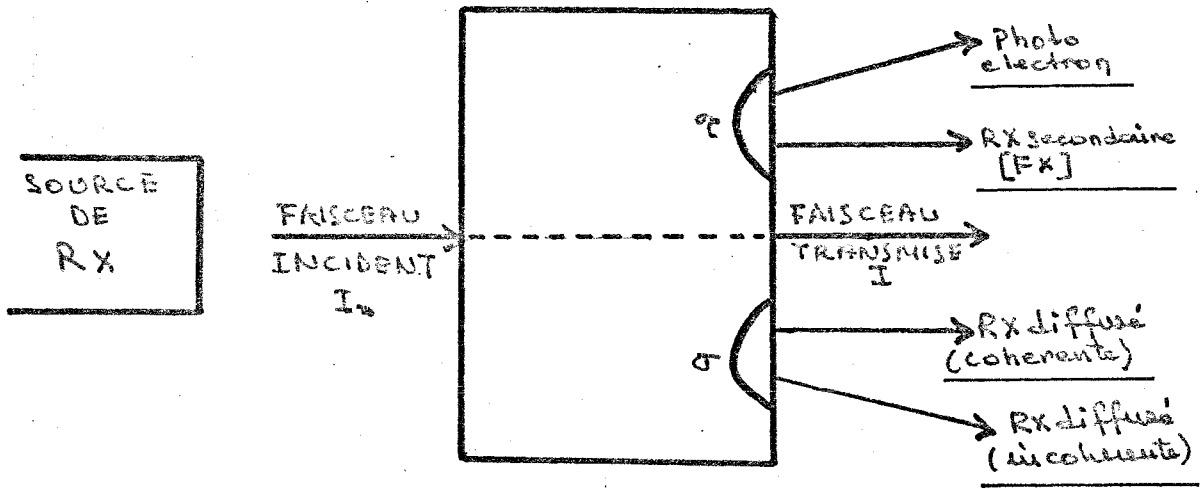


FIG. I2

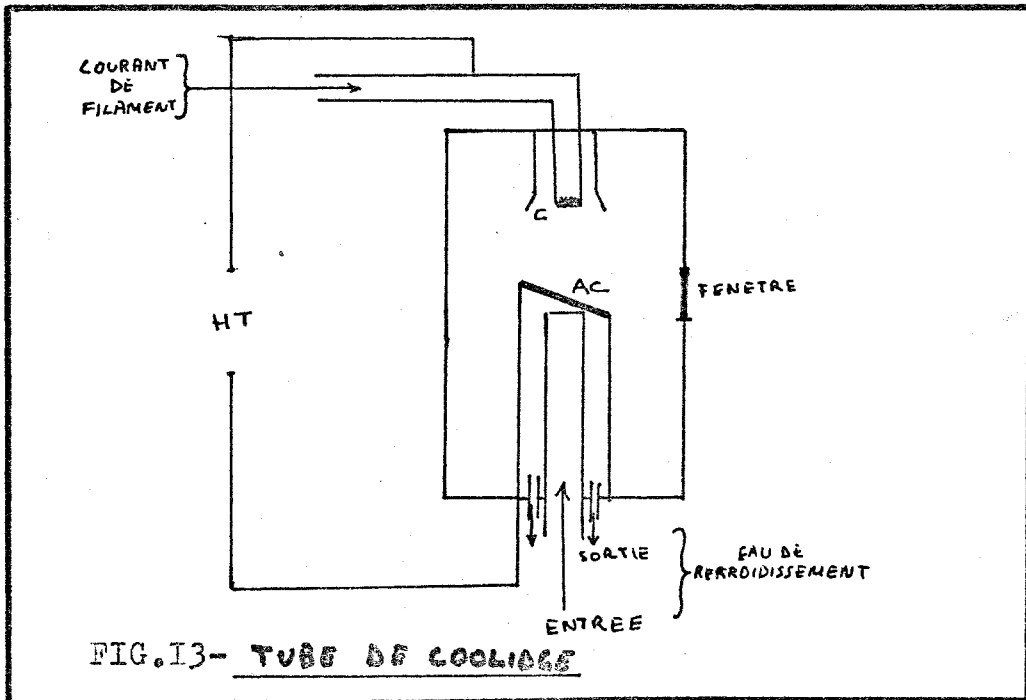


FIG. I3- TUBE DE COOLAGE

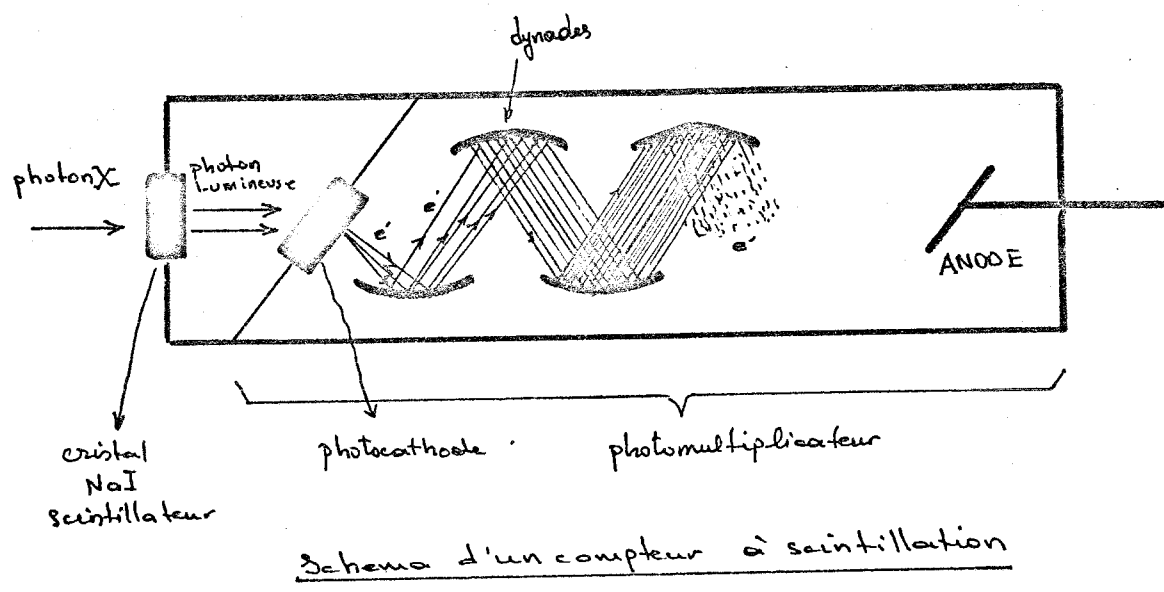
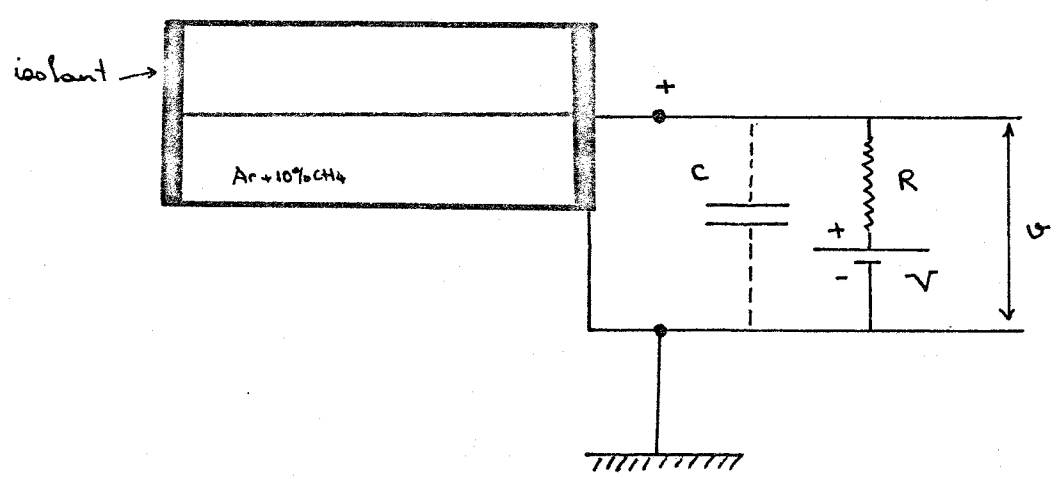


FIG. 14 - COMPTEUR A SCINTILLATION



Schema d'un tube à flux gazeux

FIG. 15 - COMPTEUR A FLUX GAZEUX

b) Compteur à flux gazeux

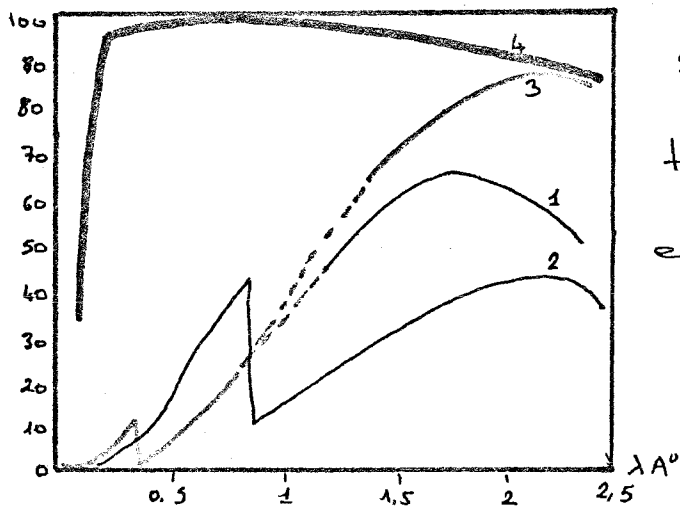
Il exploite l'effet de l'ionisation provoquée par les photons X sur les atomes d'un gaz inerte en libérant des électrons et en formant des ions des gaz. Il est un corps cylindrique on le remplit par un gaz inerte Ar et 10% du méthane. Le long de son axe se trouve un fil qui joint au pôle positif d'une source à haute température. (Fig. I5).

Fonctionnement: Les photons X sont absorbés par l'atome du gaz et ceci émet un photoélectron. L'atome ionisé perd son énergie en émettant un électron. Les électrons sont accélérés dans le champ électrique. Et il perd leur énergie cinétique en ionisant d'autres atomes du gaz. Ceci est une "avalanche de Townsend". (Production de grand nombre d'électrons). Les atomes ionisés créés par cet avalanche d'électrons libèrent de nouveaux d'électrons. On a décharge dans le tube. Pour un photon, on a 10^7 électrons en 100 microsecond.

La décharge est arrêtée par les ions positifs qui vont du fil vers le parois. Ils arrêtent l'ionisation. Il y a autoextinction.

Pendant la décharge et l'extinction, le compteur n'est insensible à un autre photon. C'est le temps mort du compteur. Dans le tube à flux gazeux, la fenêtre est en nylon de quelques microns d'épaisseur pour détecter les rayonnements très absorbables. Donc avec ce compteur on peut détecter des photons ayant $\lambda \approx 200 \text{ \AA}$.

Le rendement est grand pour λ grande $> 1.5 \text{ \AA}$. (Fig. I6).



Rendement des divers
types de compteurs
en fonction de λ .

1. Compteur Geiger-Müller Xénon —
2. Compteur GM Krypton —
3. Compteur à flux gazeux —
4. Compteur à scintillation —

FIG. 16-

BII-Généralité sur FX et Principe de l'analyse
par FX

BII-I-Généralité

On peut obtenir une émission par absorption par la natère de photon K d'énergie élevée. Pour exciter le spectre K caractéristique de chaquelement on utilise un rayonnement K produit dans un tube à RK. Le photon K incident peut ioniser l'atome par arrachement d'un électron de la couche K. Comme on a vu précédemment l'atome retourne à son état d'équilibre par le saut de ses électrons plus externe vers les couches internes et il y aura l'émission de son rayonnement Kcaractéristique. On dit qu'on a un rayonnement de EK ou secondaire, et le spectre K sera l'émission de fluorescence lorsque l'ionisation d'un element est obtenu par un rayonnement K.

Le terme EK est adopté quand le rayonnement émis ont une longueur d'onde plus courte que le rayonnement incident. Car il y a une reste d'énergie. Le photon K incident disparaît et l'électron arraché a une énergie cinétique $\frac{1}{2} m v^2$ de valeur :

$$\frac{1}{2} m v^2 = h\nu - w_K \dots\dots\dots(B52).$$

Pour qu'il y ait une émission de EK , l'énergie de photon K incident doit être supérieure à l'énergie de la liaison de la couche.

$$h\nu \geq w_K \dots\dots\dots(B53).$$

"couche K".

Pour que le rayonnement λ d'un element A puisse exciter la fluorescence d'un element B par ionisation de sa couche K il faut que :

$$\lambda_A < \lambda_{\text{absorption de B}} \dots\dots\dots(B54).$$

Ce rayonnement secondaire FX avant de sortir de l'atome, peut expulser un électron d'une couche plus externe par effet photoélectrique. Dans ce cas-là il y a disparition de FX et l'atome est ionisé deuxième fois. C'est l'effet Auger et les électrons expulsés s'appellent "des électrons Auger". Le rendement de FX est le rapport de nombre de photons X émis réellement dans la série K ou L au nombre d'atomes ionisés dans la couche K ou L. Le rendement W^X est inférieur à 1. Plus l'élément est léger plus l'effet Auger est important. Donc le rendement de FX augmente avec le numéro atomique Z de l'élément.

Exemple:

K	Z	W^X
O	8	0.08
Kn	25	0.26
Cu	29	0.40
Mo	42	0.75

" Z augmente ; W^X augmente ".

Donc plus élément léger, plus le rendement de FX diminue. Il faut aussi considérer que le rayonnement caractéristique des éléments légers est facilement absorbé par l'air. Parce que pour les éléments légers, les longueurs d'onde des rayons caractéristiques sont grandes. Pour remédier ceci on met le spectromètre sous vide primaire ou sous une atmosphère, de l'Hélium (He). Car He est un élément léger qui n'absorbe pas beaucoup les rayonnements. Il faut donc se rendre que pour les éléments légers, l'analyse par FX devient de plus en plus superficielle. Actuellement on peut doser que les éléments au-dessus de Na. " Z=11 ".

BII-2-Principe -----

Une surface -étant plan- de l'échantillon à analyser est soumise à RX primaire issu d'un tube à RX. Ce rayonnement excite la fluorescence de l'échantillon. Ainsi on va obtenir un rayonnement secondaire constitué des raies caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon. Les fentes de Collars parallèles permettent d'avoir un faisceau parallèle de RX. Le rayonnement de RX rencontre le cristal analyseur. Il est possible de séparer les raies caractéristiques du rayonnement de fluorescence et de mesurer leur intensité par rotation du cristal " θ " et du compteur " 2θ " en restant dans les conditions de Bragg. (Fig. I7).

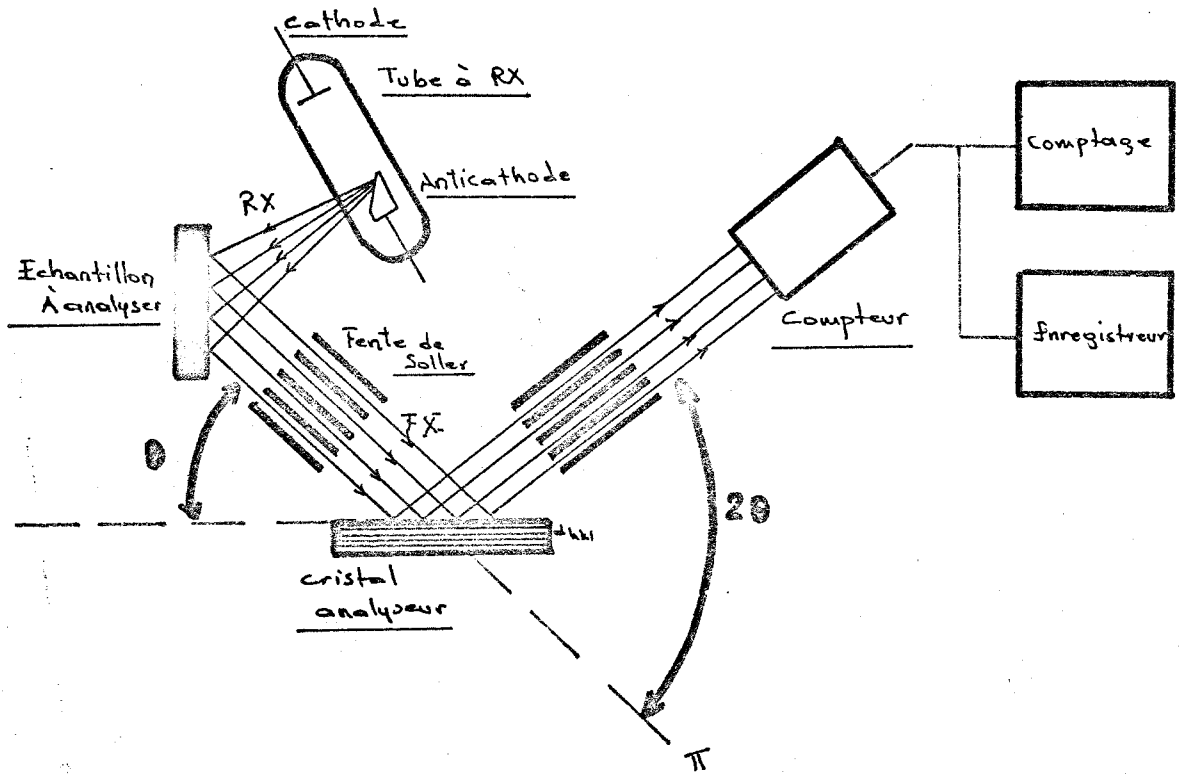
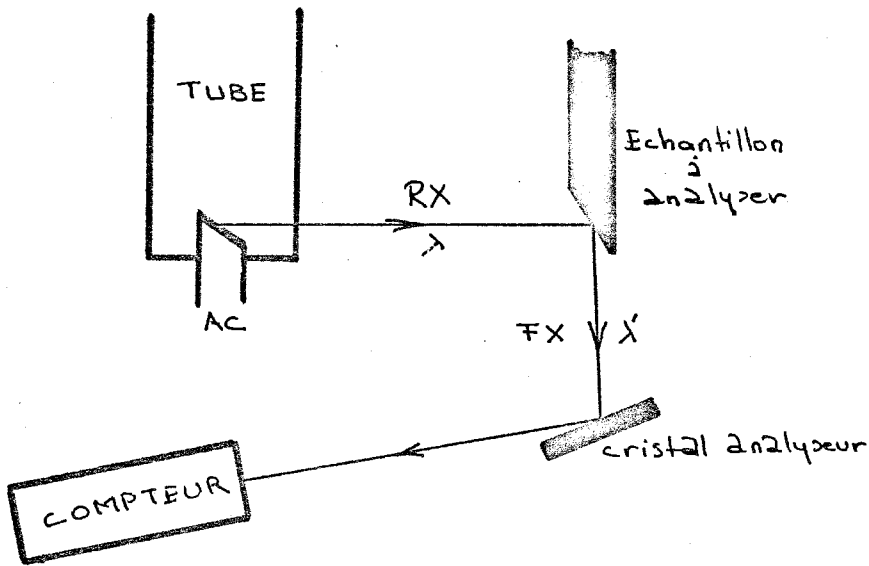
Pour qu'on connaisse les éléments présents, il est possible de faire une analyse quantitative. Pour cela, on va caler le cristal et le compteur sur la raie de l'élément à doser et on effectue des comptages sur cette raie. Par comparaison avec les valeurs trouvées sur la même raie dans les mêmes conditions avec un échantillon témoin (standard) de composition connue, on peut retrouver la teneur cherchée. L'appareil qui réalise ces analyses est appelé "le spectromètre à RX". (Fig. I7).

BII-3-Différents types de spectromètre X-----

En générale 2 types :

a) Appareils manuels

On fixe pour analyse, l'angle correspondant à la raie de l'élément à doser. Ainsi que le cristal analyseur, compteur. Pour chaque élément que l'on analyse, on change la valeur de cette angle manuellement.



$$2d \cdot \sin \theta = n\lambda \quad \text{LOI de BRAGG}$$

FIG. I7-PRINCIPE DE FX.

b)Appareil séquentiel automatique

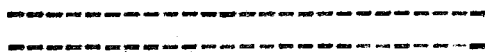
Les appareils sont automatisés. On établit un programme des différents éléments à doser et pour chaque élément, on choisit la valeur de l'angle θ . (Position de cristal et compteur). L'appareil effectuera automatiquement des comptages sur les raies caractéristiques des éléments choisis, les uns après les autres. Il est aussi automatisé le passage de plusieurs échantillons à la suite. (Voir le chapitre BIII).

BII-4-Relation entre l'intensité et la concentration----->--

L'intensité est le nombre de photons X arrivant sur une surface perpendiculaire au faisceau pendant l'unité de temps. Lorsqu'on parle de l'intensité d'une raie dans cet exposé on considère la valeur du comptage effectué, diminué de la valeur du fond continu à côté de cette raie. Considérons par exemple un échantillon composé des éléments A, B, C, etc. et on veut analyser A par exemple:

Un faisceau de RI primaire de λ , de I₀ frappe sur la surface S de cet échantillon sous un angle θ pour exciter la fluorescence de cet élément (Fig. 18). Et considérons une tranche de matière d'épaisseur dx située à une profondeur de x. En admettant que ρ soit la masse spécifique de l'échantillon et μ_{λ} soit sa coefficient d'absorption massique pour λ . L'intensité I_x du rayonnement primaire arrivant sur la couche dx sous un angle θ est :

$$I_x = I_0 e^{-\frac{\mu_{\lambda} x}{\sin \theta}} \dots \dots \dots (B35).$$



Et la quantité de photon arrivant sur la surface S de la couche dx pendant l'unité de temps est :

$$R_x = I_x S \sin \theta \dots\dots\dots (B36).$$

Soit N_A le nombre d'atomes dans A dans l'unité de volume de l'échantillon dans la tranche dx sera :

$$N_A S dx \dots\dots\dots (B37).$$

"nb. d'atomes de A dans la tranche dx".

Soit Q_A la fraction de photon incident utilisé pour provoquer le rayonnement $K\alpha$ de l'élément A de longueur d'onde λ pour un atome de A. Donc la quantité de photon de fluorescence de λ émis par le volume " S dx " pendant l'unité de temps dans toutes les directions est :

$$R_{FA} = R_x Q_A N_A S dx$$

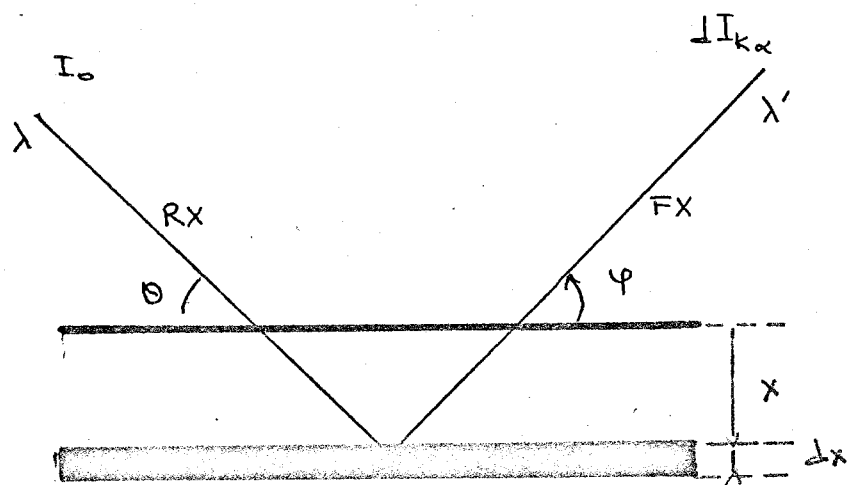
$$R_{FA} = I_x S \sin \theta Q_A N_A S dx \dots\dots\dots (B38).$$

Ces photons ne sont pas tous récupérés; seules ceux qui frappent le cristal analyseur, servent à la détermination de l'intensité $I_{K\alpha}$ de la raie étudiée de l'élément A. Soit Ω l'angle solide du faisceau de photons récupérés. R_{FA} devient dans cet angle :

$$R'_{FA} = I_x S \sin \theta Q_A N_A S dx \frac{\Omega}{4\pi} \dots\dots\dots (B39).$$

L'intensité émise par le volume S dx dans la direction devient :

$$dI'_K = I_x \frac{S \sin \theta}{S \sin \varphi} Q_A N_A S dx \frac{\Omega}{4\pi} \dots\dots\dots (B40).$$



$$I_{k\alpha} = K \cdot \frac{x_A}{h_A + h_A'}$$

FIG. 18 -

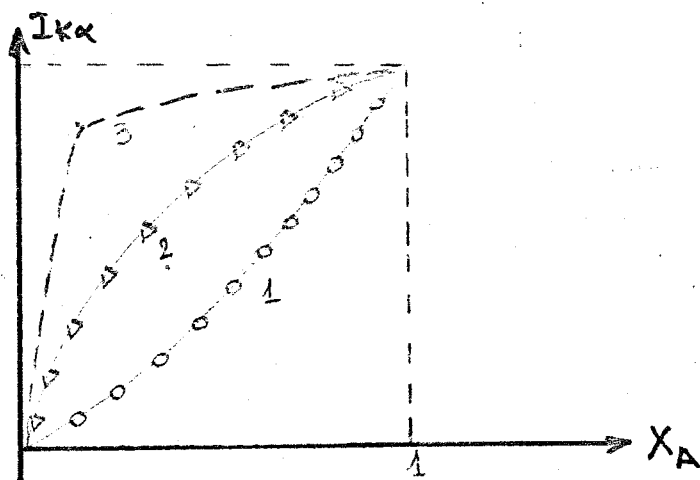


FIG. 19- COURBE DE $I_{k\alpha} : f(x_A)$.

Le rayonnement $K\alpha$ avant de ressortir de l'échantillon subit une absorption. L'intensité du rayonnement $K\alpha$ émis par la couche Sdx ressortant de l'échantillon est une fraction " $dI_{K\alpha}$ " de l'intensité totale de la raie $K\alpha$ dans la direction ψ .

$$dI_{K\alpha} = dI'_{K\alpha} e^{-\mu' \rho \frac{x}{\sin \psi}} \dots \dots \dots (B41).$$

$$dI_{K\alpha} = I_{K\alpha} \frac{\sin \theta}{x \sin \psi} \frac{Q}{A} \frac{N}{A} S dx \frac{\omega}{4 \pi} e^{-\mu' \rho \frac{x}{\sin \psi}} \dots \dots \dots (B42).$$

$$dI_{K\alpha} = I_{K\alpha} e^{-\mu' \rho \frac{x}{\sin \psi}} \frac{\sin \theta}{\sin \psi} \frac{Q}{A} \frac{N}{A} S \frac{\omega}{4 \pi} e^{-\mu' \rho \frac{x}{\sin \psi}} dx \dots (B43)$$

En intégrant :

$$I_{K\alpha} = \frac{I_0 \frac{\sin \theta}{\sin \psi} \frac{Q}{A} \frac{N}{A} S \frac{\omega}{4 \pi}}{\rho \left(\frac{\mu_{\lambda}}{\sin \theta} + \frac{\mu'_{\lambda}}{\sin \psi} \right)} \dots \dots \dots (B44).$$

$$\frac{N}{A} = \frac{X}{M} \rho N_A \dots \dots \dots (B45).$$

" le nb. d'atomes de A ".

d'où :

- ° $\frac{X}{A}$ = concentration en poids de A.
- ° $\frac{M}{A}$ = masse atomique.
- ° ρ = masse spécifique.
- ° N_A = nb. d'Avogadro.

$$I_{K\alpha} = \frac{I_0 \frac{\sin \theta}{\sin \psi} Q_A X_A P N S \frac{\Omega}{4\pi}}{N_A \left(\frac{\mu_{\lambda}}{\sin \theta} + \frac{\mu_{\lambda'}}{\sin \psi} \right) 4\pi} \dots\dots(B46).$$

$\theta \approx \psi \approx 45^\circ$

$$I_{K\alpha} = K \frac{X_A}{\mu_{\lambda} + \mu_{\lambda'}} \quad \text{d'où} \quad K = \frac{I_0 Q N S \Omega}{4 \pi N_A} \dots(B47)?$$

K dépend de la nature de l'élément considéré et des conditions opératoires.

- ° Q_A = fraction des photons incidents.
- ° N = le nb. d'avogadro.
- ° S = surface.
- ° Ω = angle solide.
- ° N_A = masse atomique de A.

$$I_{K\alpha} = K \frac{X_A}{\frac{X_A}{\mu_{\lambda A} + \mu_{\lambda' A}} + \frac{X_B}{\mu_{\lambda B} + \mu_{\lambda' B}} + \dots} \dots(B48).$$

On voit qu'il n'y a pas de proportionnalité entre l'intensité et la concentration, l'intensité dépend de la composition de l'échantillon (B48). Si la matrice (B, C, ... etc.) est moins absorbante que l'élément A on aura une courbe du type "1". Si la matrice est plus absorbante on aura une courbe de type "2". Si l'élément A est très absorbant et la matrice est très transparente, on aura une courbe de type "3". (Fig. I9).

En pratique on ne calcule pas directement la concentration de l'élément étudié à partir de l'intensité de sa raie caractéristique. On se sert d'étalons de compositions connues. (Voir le chapitre BIII-5). L'hétérogénéité, la granulométrie, l'effet de matrice, l'effet minéralogique sont des facteurs principaux influant sur l'intensité.

CATALI M. et S. S. S.

BIII - PARTIE PRATIQUE

BIII-OPERATION EXPERIMENTALE

ANALYSE PAR EX REALISE DANS LE LABORATOIRE

DE PETROLOGIE DE NANCY I.....

BIII-I :Introduction-----

La spectrométrie de FX permet de faire des analyses quantitatives. Notre analyse a été faite par un spectromètre séquentielle automatique. L'analyse quantitative consiste à effectuer des comptages sur la raie la plus intense caractéristique d'un élément et à rapporter le nb. des coups "impulsion" ainsi mesuré sur une droite d'étalonnage établit en faisant la même opération pour le même élément sur plusieurs étalons de composition connue par analyse chimique. On rapportera les pourcentages en abscisse et le nombre des coups en ordonnée. Donc on mesure le nombre des coups "intensité" d'une raie caractéristique d'un élément. Ceci est proportionnel à la concentration comme on a vu précédemment.

$$I_a = f (K, Ca) \dots\dots\dots(B49).$$

I : l'intensité de l'élément A

a : la concentration de l'élément A dans le mélange.

K : la somme de toutes les variables influant l'intensité mesurée.

Bien que l'on aille voir le mode et le dépouillement des mesures dans les chapitres suivantes, nous voulons préciser avant d'aboutir à des mesures expérimentales.

-On utilise une série de standard dont la composition bien connue. Dès que toutes les échantillons sont prêtes à mesurer;

on commence par la mesure des impulsions d'un element des etalons differents. Pour cet element ,on établit une courbe d'etallonnage " $I = f (C\%)$ ". La courbe que l'on a obtenu pour chaque element est une droite bien que les etalons aient des matrices différentes. On voit donc que la méthode de préparation supprime bien les effets minéralogiques ainsi que les effets de matrices. On établit une courbe d'étallonnage pour chaque element different.

-Ensuite on prend l'echantillon et on mesure l'impulsion d'un element A pour chaque echantillon successivement. On rapporte cette valeur de nb. des coups de l'element A en ordonnée du diagramme contenant la courbe d'etallonnage de ± l'element A des divers étalons.

-Enfin on trouve la valeur (en abscice) de la teneur correspondante à la valeur mesurée en comparaison par rapport à la courbe d'etallonnage de même element. On poursuit cette opération pour même element de chaque echantillon.

On a fait l'analyse de 7 elements qui sont Al, Fe, Ti, Ca, Mg, Mn, K.

Donc on a établi 7 courbes d'etallonnage correspondant à 7 elements à analyser. La précision de la mesure dépend de la pente de la courbe d'etallonnage.

Les étalons que l'on a utilisé sont les suivantes:

GA-GH = 2 granites ; UBM = serpentinite ; DRN = diorite .

DRN : C'est un diorite de Neuntelstein. Provenance de Rocher de Neuntelstein du massif du Champs de Feu (Vosges cristallin du nord). Elle a été prelevée par H. DE LA ROCHE en quantité de l'ordre de 1400 kg. (1967 Juillet).

La composition minéralogique est comme la suivante:

- 56.4 % de plagioclase
- 20.5 % de hornblend verte
- 12.3 % de biotite
- 10.8 % de quartz
- 1.0 % opaques.

Les pourcentages en volume obtenues par l'étude au compteur de points portant sur trois lames minces. Les plagioclases et hornblends et opaques de DRN sont automorphes, tandis que le quartz interstitiel et la biotite est souvent chloritisée. On a fait plusieurs analyses pour cet étalon et on a préféré une valeur.

Ensuite à partir de cette valeur préférée, on a calculé \bar{X}_I (moyenne des valeurs préférées). La comparaison entre \bar{X}_I et M_I étant la valeur médiane des valeurs préférées, est favorable pour tous les éléments dosés. Donc on a proposé les valeurs \bar{X}_I comme les valeurs recommandées. (VR). Les valeurs R_I , \bar{X}_I et M_I sont indiquées dans le tableau suivant:

DRN :

elements		\bar{X} I	%	M I	%	VR	%
SiO ₂	:	52.65		52.57		52.65	
Al ₂ O ₃	:	17.42		17.53		17.42	
Fe ₂ O ₃	:	3.89		3.89		3.89	
FeO	:	5.42		5.39		5.42	
MnO	:	0.21		0.21		0.21	
MgO	:	4.50		4.53		4.50	
Na ₂ O	:	3.00		3.00		3.00	
CaO	:	7.08		7.07		7.08	
K ₂ O	:	1.70		1.70		1.70	
TiO ₂	:	1.11		1.10		1.11	
P ₂ O ₅	:	0.27		0.26		0.27	
H ₂ O +	:	2.09		2.03		2.09	
H ₂ O -	:	0.23		0.20		0.23	
CO ₂	:	0.13		0.13		0.13	
TOTAL	:	99.70		99.61		99.70	

UBN: C'est un serpentinite (de Baguelle) provenant de col des Bagueulles (Vosges moyen). Il a été prélevé 1000 kg. par H. de La Roche (1967 Juillet). UBN contient essentiellement 55.10 % de serpentine (aragonite à structure maillée), 42.10 % de l'olivine (craquelé, arrondie, serpentinisée), 1.10 % de diopside et 1.70 % de spinelle étant chromifère, brun et xénomorphe. (les % en volume).

Tableau n° 2 :

La texture de UBH est grenue maillée.

Les valeurs recommandées de UBH ont été présentées dans le tableau suivant :

SiO ₂	:	39.40	%
Al ₂ O ₃	:	2.99	%
Fe ₂ O ₃	:	5.52	%
FeO	:	2.70	%
MnO	:	0.12	%
MgO	:	35.00	%
CaO	:	1.12	%
Na ₂ O	:	0.10	%
K ₂ O	:	0.02	%
TiO ₂	:	0.12	%
P ₂ O ₅	:	0.03	%
H ₂ O ⁺	:	11.00	%
H ₂ O ⁻	:	1.16	%
CO ₂	:	0.42	%
Cr ₂ O ₃	:	0.32	%
NiO	:	0.25	%
TOTAL	:	100.26	%

GA-GH : Ce sont des granites. Pour chacun on a fait une quarantaine de mesures. On remarque que \bar{X}_I et M_I sont identiques sauf dans des rares cas où il existe une différence de l'ordre de 0.01 à 0.04 %.

Cette coïncidence remarquable entre \bar{X}_I et M_I incite à admettre ces valeurs comme valeurs recommandées. En effet les VR dans la présente étude 1970 sont les suivantes:

Tableau n° 3:

	GA	GH
SiO ₂	69.90	75.80
Al ₂ O ₃	14.50	12.50
Fe ₂ O ₃	1.36	0.41
FeO	1.32	0.84
MnO	0.09	0.05
MgO	0.95	0.03
CaO	2.45	0.69
Na ₂ O	3.55	3.85
K ₂ O	4.03	4.71
TiO ₂	0.38	0.08
P ₂ O ₅	0.12	0.01
H ₂ O +	0.87	0.46
H ₂ O -	0.09	0.06
CO ₂	0.11	0.14
TOTAL	99.72	99.83

On constate que GA est un granite calco-alcalin et GH est un granite alcalin. Donc GH est plus acide que GR.

Dans les chapitres suivantes, on va voir successivement la préparation des échantillons, la description de spectromètre séquentielle automatique utilisé lors de l'analyse, les conditions et réglages de l'appareils; le dosage des standards, des échantillons et établissement de la courbe d'étalonnage, enfin le dépouillement des mesures en nous donnant des teneurs des éléments majeurs sauf Si, Na, des nos échantillons que l'on veut analyser.

BIII-2-Préparation des échantillons à analyser-----

a) Broyage

D'abord on casse les échantillons avec un marteau en fragments de 5cm.x5 cm. max. Et ensuite on les broye plusieurs fois (2 ou 3 fois) dans un ~~mâchoir~~ broyeur à mâchoir, en réduisant l'intervalle de concasseur.(Fig.20)

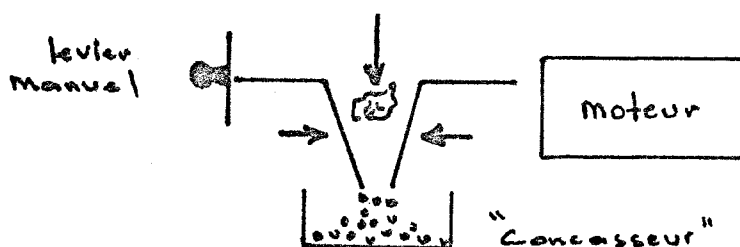


FIGURE 20:Schéma de broyeur à mâchoir.

Et on obtient par le broyage ,des fragments mm.(2-5mm.).

Broyage à mâchoir est un concasseur formé par deux lèvres dont l'une est immobile ,l'autre est mobile.(Fig.20).

Pendant l'utilisation ,il ne faut pas oublier de fermer l'entrée ds échantillons du concasseur avec un couvercle en bois;après l'utilisation il faut le nettoyer avec la brosse métallique et avec un chiffon en utilisant l'aspirateur.Il ne faut jamais utiliser de l'eau pour le nettoyer.Le broyage de 50 échantillons a duré presque deux jours.

b) Porphyrisation

Après le broyage à mâchoir, on va les porphyriser avec le vibro-broyeur. Les échantillons déjà broyés en mâchoir deviennent après la porphyrisation, en poudre fin. (10µ)
 Donc on a obtenu une homogénéisation par la porphyrisation des échantillons. Après chaque utilisation de l'appareil, on lave les pièces de vibro-broyeur. La porphyrisation doit durer d'environ une minute pour un échantillon. On a porphyrisé les 50 échantillons pendant presque deux jours.

c) Calcination "Perte au feu"

1°-Élimination de l'eau d'absorption H_2O :

On dépose les poudres obtenus par la porphyrisation dans un bechoir et on les sèche dans l'étuve pour éliminer l'eau d'absorption sous une température de 110° C pendant 4 heures.
 Caractéristique de l'étuve utilisé:

-Type: R. CHAIX M.C.C.A

n°=6916 type3

Volt=220 V A=4 T° max.=150° c.

2°-Calcination:

Après avoir éliminé l'eau d'absorption (H_2O) par séchage, on les laisse à refroidir. Ensuite on va éliminer l'eau de constitution par la calcination à 1040° C. L'eau de constitution s'exprime conventionnellement par H_2O . La calcination à 1040° C n'élimine pas seulement l'eau de constitution, des gaz tels que le CO_2 -par exemple- s'échappe également de l'échantillon. Il y a aussi un phénomène de "cracking" et "l'oxydation" (mal connue).

Ainsi il faudra mieux remplacer le terme H_2O par celui plus générale "perte au feu" à $1040^\circ C$.

Mode opératoire: Les prises d'échantillons (poudres après porphyrisation) d'environ 2 grammes, sont posées dans des creusets en alu ine en utilisant une balance précise (type Mettler H20 T). (Fig 22I) Les creusets sont repris au four à mouffle à $1040^\circ C$ pendant une heure et demie, la température du four atteint à $1040^\circ C$; Par ce processus on élimine l'eau de constitution ainsi que les gaz CO_2 par calcination. Ensuite on laisse la porte du four ouverte pendant presque une demie heure afin de permettre l'oxydation totale de l'échantillon. Après refroidissement jusqu'au $600^\circ C$, les creusets sont mis dans le dessiccateur jusqu'à refroidissement totale.

Calcul de "perte au feu": On pèse les creusets sans échantillon (P_A) et on ajoute d'environ 2gr. de poudres de l'échantillon dans le creuset et on pèse : (P_B). Et on peut en deduire le poids précis de l'échantillon qui sera la différence de P_A et P_B :

Donc:
$$P_I = P_B - P_A \dots\dots\dots(B50)$$

"poids de l'échantillon prise avant la calcination"

Après la calcination, on les repèse : (P'_B)

Donc:
$$P_2 = P'_B - P_A \dots\dots\dots(B51)$$

"poids de l'échantillon après la calcination"

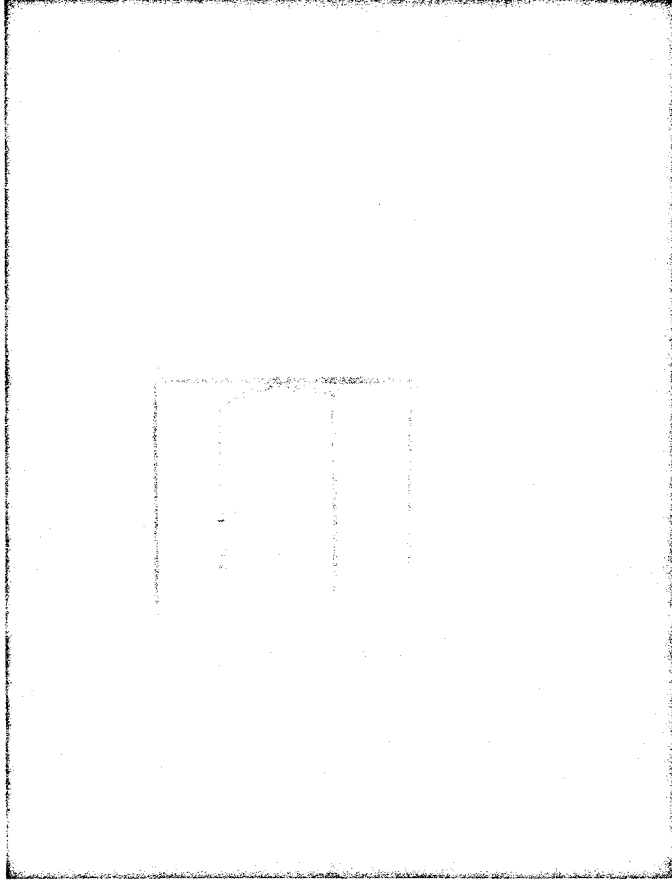


FIGURE :2I- Balance précise de type "Mettler H20 T ".

La différence P_1 et P_2 , rapportée au poids de l'échantillon P_1 donne le pourcentage en eau de constitution c'est à dire en perte au feu. (B52).

$$\frac{P_1 - P_2}{P_1} \cdot 100 = \% \text{ de PF} \quad \dots\dots\dots(B52).$$

Exemple expérimentale: L'opération est comme la suite:

Ech. : MAS 220 a "Roche métamorphique à faciès cornéen".

avant la calcination:

$$\begin{array}{l} P_A = 12.1500 \text{ gr.} \\ P_B = 14.1521 \text{ gr.} \end{array} \quad \text{-----} \quad P_I = P_B - P_A = 2.0021 \text{ gr.}$$

après la calcination :

$$\begin{array}{l} P'_B = 14.1257 \text{ gr.} \end{array} \quad \text{-----} \quad P_2 = P'_B - P_A = 1.9757 \text{ gr.}$$

donc le pourcentage de PF :

$$\% \text{ PF} = \frac{(P_1 - P_2)}{P_1} \cdot 100 = \frac{(2.0021 - 1.9757) \cdot 100}{2.0021}$$

$$\text{PF} = 1.32 \% \text{ de MAS 220a.}$$

Pour certain échantillon on a trouvé des valeurs échappante. On a fait une deuxième mesure et on a constaté que les deux valeurs

sont presque identiques. Donc il s'agit des roches contenant une quantité d'eau et de gaz importantes. Ce sont des roches surtout basiques et chloriteuses. (Roches vertes.). Les deux mesures de ces échantillons sont les suivantes:

	PF 1ère mesure	PF 2ème mesure
ech. : MAS 155	9.43%	9.44% Roche verte.
ech. : MAS 171	6.19%	6.22% Lave basique
ech. : MAS 253	7.43%	7.43 Méta tuf
ech. : MAS 259b	6.07%	6.05 Roche verte.

Ces deux mesures ont été effectuées dans un intervalle de 1 jour.

3°-Appareils utilisés pour le PF :

-Balance précise de type Mettler H20 T: (fig.21)

-Le four "HAGAT" :

"série I200 type I207 avec regularisation
automatique"

T° max. = 1100° C ; W = 5000 watt ; V = 380 volt n° = 4570

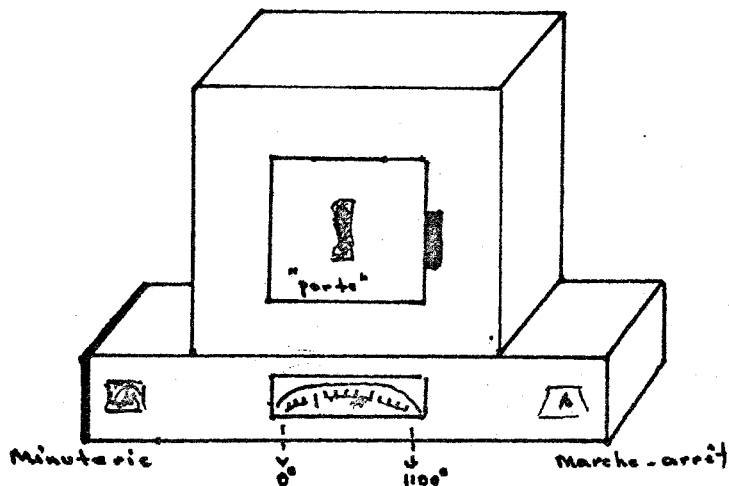


FIGURE :22-Four " HAGAT ".

On peut y mettre les dix creusets max. pour 2 heures.

On a pu terminé cet étape (mesure de PF) pendant presque une semaine.

4°--Résultats expérimentales de PF des échantillons
à analyser :

Les résultats obtenues sont néanmoins repro-
ductibles. Elles sont représentées dans le tableau suivant:

Tableau n° 4 :

ech.	nature	% de PF
MAS I36 a	:Schiste à 2 micas	: 2.23
MAS I36 b	:Quartzite	: 1.52
MAS I40	:Granite à biotite.....	: 0.37
MAS I51 a	:Schiste quartzique détritique..	: 2.43
MAS I51 b	:Leptynite à biotite.....	: 0.73
MAS I52	:Schiste amphibolique.....	: 1.36
MAS I53	:Gneiss amphibolique.	: 0.49
MAS I55	:Roche verte à passée épidotique:	: 9.43
MAS I63	:Rhyolite bréchique.....	: 0.86
MAS I65	:Rhyolite bréchique.....	: 0.16
MAS I67	:Granite grenue.....	: 0.48
MAS I69	:Ignimbrite.....	: 0.20
MAS I71	:Brèche de lave.....	: 6.20
MAS I77	:Rhyolite rose.....	: 0.84
MAS I78	:Rhyolite noire.....	: 0.65
MAS I79	:Granite.....	: 0.89
MAS I80	:Granite.....	: 0.50
MAS I98 b	:Métatuf.....	: 1.25
MAS 201	:Chlorito-schiste.....	: 2.60

suite.....

ech.	nature	% de PF
MAS 202	:Méta roche verte.....	: 1.62
MAS 204	:Filon basique.....	: 0.64
MAS 206	:Lave claire écrasée.....	: 1.16
MAS 209	:Métatuf.....	: 1.96
MAS 211	:Micro granite.....	: 0.30
MAS 213	::Granite porphyrique.....	: 0.60
MAS 215	:Granite porphyrique.....	: 0.35
MAS 220 a	:Tuf rubanné.....	: 1.32
MAS 220 b	:Tuf rubanné.....	: 0.71
MAS 222	:Rhyolite.....	: 0.64
MAS 225	:Rhyolite rose	: 0.64
MAS 231	:Granite alcalin.....	: 0.34
MAS 237 a	:Diorite.....	: 0.88
MAS 237 b	:Micro diorite.....	: 1.13
MAS 239	:Granite alcalin.....	: 0.37
MAS 250	:Arkose grossière.....	: 0.59
MAS 251	:Métatuf.....	: 1.70
MAS 253	:Métatuf.....	: 7.43
MAS 254	:Métatuf détritique grossière:	2.08
MAS 256	:Lave.....	: 1.10
MAS 258	:Méta spillite.....	: 2.17
MAS 259 b	:Roche verte.....	: 6.07
MAS 259 d	:Métarhyolite.....	: 2.84
MAS 260	:Quartzite.....	: 1.05

suite.....

ech.	nature	de PF
MAS 262	:Quartzique brechique.....	: 1.70
MAS 263-I	:Orthoamphibolite.....	: 5.56
MAS 264	:Métatuf rhyolitique.....	: 0.95
MAS 265	:Granite.....	: 0.83
MAS 281-2	:Amphibolite.....	: 1.37
MAS 282	:Amphibolite oriente.....	: 2.16
MAS 285	:Gneiss à amphibole+chlorite.....	: 1.60

de Perles

Elle consiste à faire fondre l'échantillon en poudre (après PF) avec un fondant tel que le borate en lithium. Le produit en fusion est coulé sur une surface plane. On a ainsi des perles. La préparation pour obtenir les perles est comme la suivante:

On additione à l'échantillon calciné un mélange de carbonate de Li et d'acide borique qui joue le rôle fondant.

Echantillon X (PF) : 650 mg. + 650 mg. de carbonate de Li (Li_2CO_3) + 1.300 mg. de l'acide borique (H_3BO_3) = 2.600gr. de produit.

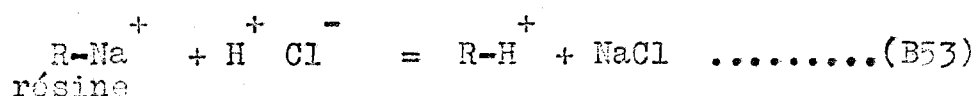
On les pèse dans la balance précise "Mettler H20 T" (fig. 2I) et le produit pesé après homogénéisation à la spatule pendant une minute est mis dans un creuset en graphite et introduit dans un four-à souffler à 1040°C pendant deux heures. (Pendant une heure et demie la température atteint à 1040°C et le produit reste une demie heure dans une température constante "1040°C").

On les laisse refroidir; ainsi on obtient les perles qui ont été broyées à vibro-broyeur (porphyrisation) pendant 20 second.

La préparation et porphyrisation des perles de 50 échantillons ont durés presque 4 jours.

e) Préparation des résines

La perle broyée est dissoute dans une solution d'acide nitrique à la quelle on ajoute une résine cationique. La résine étant "Amberlite CC I20" (100-200 mesh) fixe les cations en solution. La résine dans la commerce est sous forme de Na^+ . D'abord on lave la résine avec HCl. (1 kilo de résine avec 10 l. HCl 5N). La réaction de lavage est la suivante:



Ensuite les résines sont lavées à l'acétone (2ou3fois). Et on les laisse à se refroidir presque 1ou2 jours.

On prend : 600 mg de perle broyée

10 ml d'acide nitrique à 3% (0.07 N)

200 ml d'eau distillée

5.5 gr. de résine d'amberlite 100/200 mesh.

On fixe 600 mg de l'échantillon sur 5.5 gr. de résine; on agite pendant 3 heures. On laisse déc nter et on jette le liquide au dessus du bechoir, on rince les graines de résine ayant les cations fixés sur leur périphérie. Cette résine est séchée à l'étuve à 110°C pendant une nuit. (Fig.23).

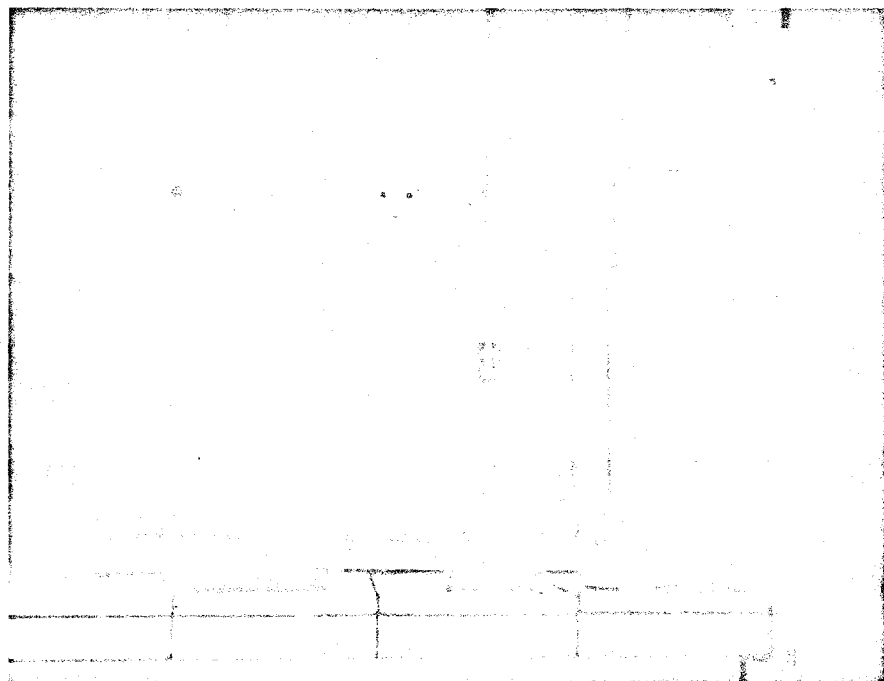


FIGURE 23 : AGITEUR - DECANTEUR

"Làbo. de pétrologie à Nancy "

Les graines de résines après séchage ont été déposées sur un papier collant de genre "stotch" de façon à avoir une seule couche de grains de résine à présenter au spectromètre X.

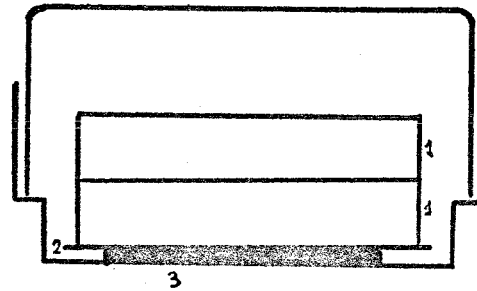
On se sert d'un porte d'échantillon représenté dans la figure 24. (Fig.24). ensuite on dépose ces portes d'échantillon dans le spectromètre X et on commence le dosage que l'on va étudier dans les chapitres suivantes. Les pastilles graphites dans la porte d'échantillon (voir la fig.24) servent à absorber le RX; on choisit le graphite pour ne pas être gêné par ses raies caractéristiques. Fixation des cations sur résines présente l'avantage de supprimer les effets de granulométrie et les effets minéralogiques qui sont des facteurs influant l'intensité. Les effets de matrice et inter-élément sont pratiquement supprimés. Parce que:

-l'analyse est superficielle, il n'y a qu'une seule couche de graines de résine. Les éléments réagissent peu les uns sur les autres.

-la matrice est constituée de résine c-à-d d'atomes C, H, O, N très peu absorbants.

BIII-3-Description du spectrométrie X et l'accessoir utilisés pendant l'analyse par RX-----

Le spectromètre X séquentiel SRS est un spectromètre pouvant être complété jusqu'au fonctionnement automatique et servant à l'analyse des éléments à partir de numéro atomique 9 "F". Pour le fonctionnement du tube à RX, il est recommandé d'utiliser un générateur de RX de type KRISTALLOFLUX 4 Siemens. Et un amplificateur d'impulsion a pour rôle d'amplifier les impulsions produites-



- 1- Pastilles de graphites 2- Papier scotch
3- Grains de résine

Schema d'un porte echantillon

FIGURE 24- PORTE D'ECHANTILLON.

par le compteur et enfin une commande par tabulateur étant une commande automatique pour le SRS.

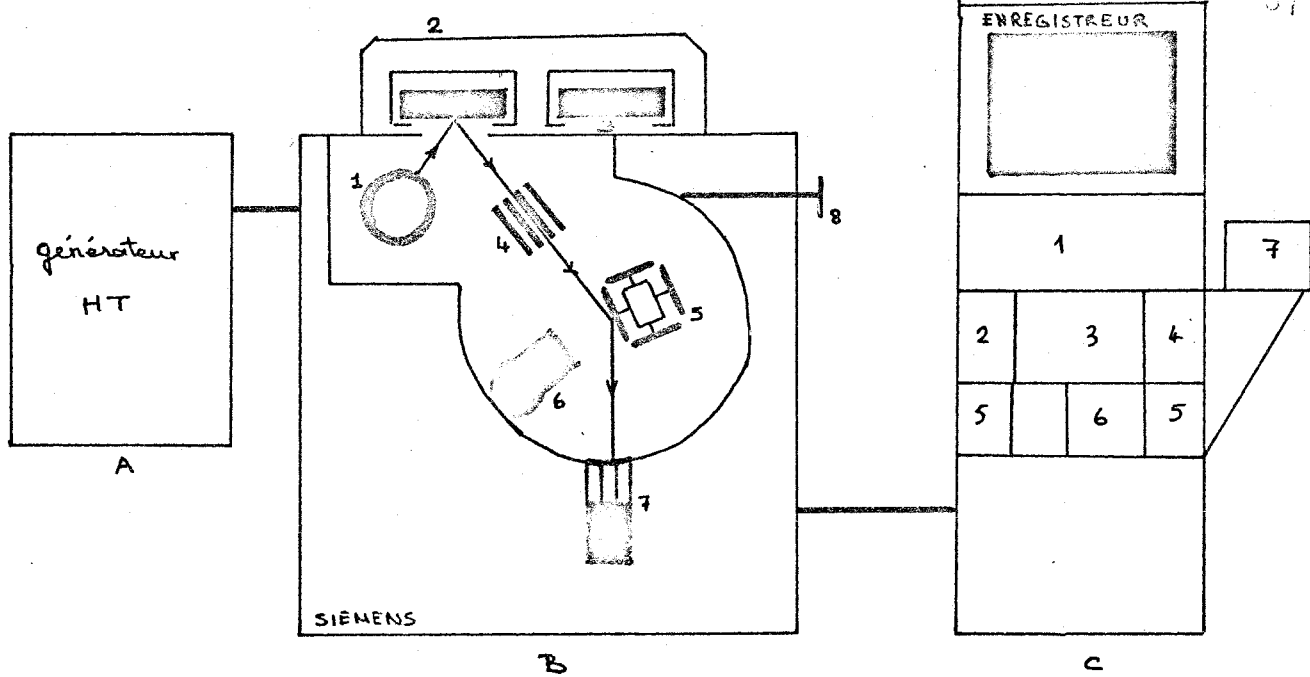
a) Spectromètre séquentiel SRS à RX

Il permet de faire des analyses "élément par élément". Il est équipé d'un tube X à anticathode de Cr (AG Cr6I) alimenté par un générateur Cristalloflex 4 délivrant une haute tension continue. (Fig.25). Dans le SRS, le goniomètre et spectromètre constituent un ensemble monté dans un bâti de table en acier. Il se couvre par une table sur laquelle se trouve le passeur d'échantillons. L'échantillon introduit dans le passeur d'échantillon, face de mesure est tournée vers le bas. Le passage d'un échantillon à l'autre est automatique. L'ensemble -échantillon, cristal et compteur- est sous vide. (Fig.25). Le tube à RX à axe horizontale irradie, de dessous, la surface de l'échantillon placé horizontalement. La distance moyenne entre foyer-échantillon est de 25 mm. On utilise les tubes de haute puissance de type AG 6I de l'anticathode de chrome.

Le rayonnement X caractéristique secondaire émis par l'échantillon est diaphragmé par un collimateur (fentes de Sollers) et est réfléchi par un cristal suivant un angle variable en fonction de λ (puisque d connue). L'appareil est équipé de quatre cristaux.

-PET, MAP, LIFIO, LIFIO.-. Le passage de l'un à l'autre s'effectue automatiquement par la rotation de leur support. (fig.25)

L'intensité des raies caractéristiques spectrales est enregistrée par un compteur à flux gazeux alimenté par un mélange de "Ar+IO₂CH₄" ou par un compteur à scintillation. Le compteur à flux gazeux est à l'intérieur de l'enceinte spectrométrique pouvant être mise sous vide. Le compteur à scintillation est monté à l'extérieur, derrière une



A - Générateur Kristalloflex 4

B - SRS - SIEMENS

- 1. TUBE X à Cr
- 2. PASSEUR D'ECHANTILLONS
- 3. ECHANTILLONS
- 4. COLLIMATEUR
- 5. CHANGEUR DE CRISTAL
- 6. COMPTEUR À FLUX GAZEUX
- 7. " À SCINTILLATIONS
- 8. COMMANDE MANUELLE D'ÉGLAGE ANGULAIRE

C - LA BAIE - COMMANDE TABULATEUR

- 1. TABULATEUR
- 2. SPECTROSCOPE À IMPULSIONS
- 3. CHAÎNE DE COMPTAGE
- 4. INTÉGRATION
- 5. ALIMENTATION DES COMPTEURS
- 6. RÉGLAGE DE LA FENÊTRE DISCRIMINANTE
- 7. IMPRIMANTE

FIGURE 25 - ENSEMBLE DE L'APPAREIL REALISÉ EN FX.

GÉNÉRATEUR - SPECTROMÉTRIE X - COMMANDE TABULATEUR

fenêtre d'hostaphan de 0.12 mm. d'épaisseur; Comme le compteur à flux gazeux réagit aux variations de pression externe par une modification de l'amplification. Le SRS peut être équipé d'une stabilisation de pression du gaz compteur. Pour l'alimentation en air comprimée on utilisera soit un compresseur soit de l'air comprimé sec. On amplifie les impulsions produites par compteurs, par un amplificateur d'impulsion.

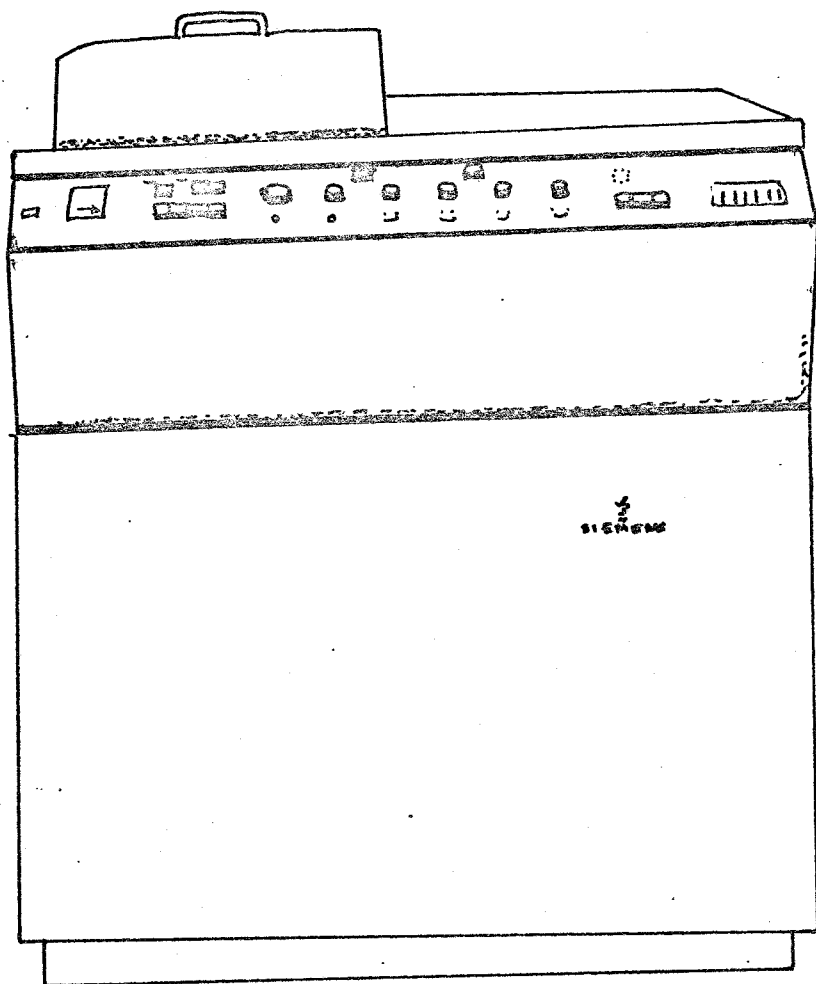
Al'avant de la table de spectromètre X se trouve "la pupitre de command (Fig.26). Le passage de l'entraînement motorisé à l'entraînement manuelle s'effectue par pression sur la touche "Hand"(no°=18 de fig.26) La lecture de 2θ s'effectue sur un totalisateur et sur un tambour gradué placé derrière une fenêtre percée dans la table.(no°=6 de fig.26) On peut amener en position de mesure, l'un des 4 cristaux analyseurs montés sur le porte cristaux par l'intermédiaire du selecteur no°11. Les collimateurs "fentes de Sollers" sont mises en position de mesure par le bouton no°10. Entre le tube à RX et l'échantillon, on peut monter sur le trajet du faisceau, un passeur de diaphragme et de filtre. Tous les deux sont amenés sur le trajet par le commutateur du pupitre (Blende/filter). Dans notre analyse, on n'a pas utilisé le filtre. Avec le bouton no°8 les compteurs à flux gazeux ou à scintillation sont placés en position de mesure.

Les autres indications sur la pupitre sont indiquées dans la page 70.

Caractéristiques techniques de SRS sont les suivantes:

-Domaine angulaire avec

- ° un compteur à scintillation : 2 =0 à 117°
- ° un compteur à flux gazeux : 2 =0 à 147°



SPECTROMETRIE
SEQUENTIEL
A
RX SRS
SIEMENS

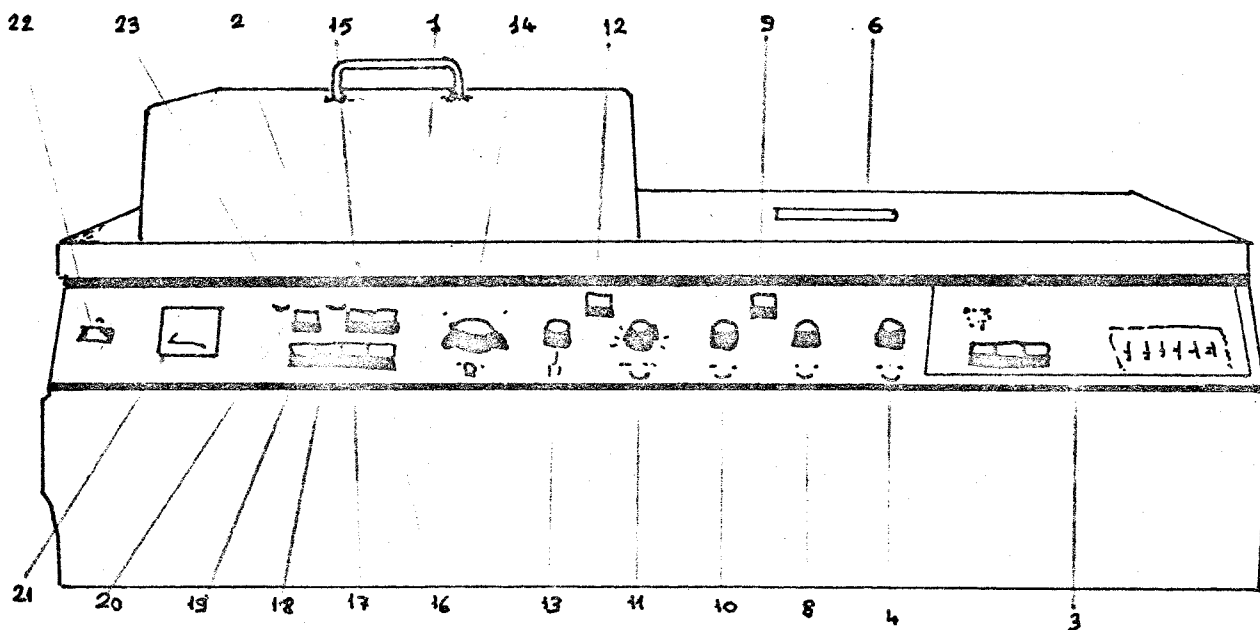


FIG. 26-

PUPITRE DE COMMANDE DU SRS

LES N°S DE LA FIGURE 26 "page 69":

- no°= 1 :Boitier du passeur d'echantillons.
- no°= 2 :Lampe témoin du vide dans l'enceint.
- no°= 3 :Partie centrale de commande.
- no°= 9 :Touche de programmation.
- no°=12 :Touche de mise sous tension.
- no°=13 :Interrupteur marche-arrêt pour la rotation de cristal.
- no°=15 :Touches pour la mise en position de mesure de l'echantillon.
- no°=16 :Touche de mise en marche du positionnement angulaire.
- no°=19 :Touche de commutation de la jauge à vide.
- no°=20 :Touche marche-arrêt de l'automatique du vide.
- no°=21 :Jauge à vide.
- no°=22 :Lampe témoin de mise sous tension du tube à RX.
- no°=23 :Lampe témoin du vide dans le sas echantillon.

RE:Les autres indications ont été expliquées dans les pages precedents.
"pages 68 - 69 ".

suite de page 68:

2Vitesse angulaire (2 θ /min.) : 1/8, 1/4, 1/2; 1, 2, 4, 500.

-Tube à RX : Cr , Au , Mo , W .

-Charges max. des tubes :

° AG Cr 6I = 2600W

° AG (Mo, W) 6I = 3600W.

-Distance moyenne "echantillon-foyer" = 26mm.

-Dimension max. porte-echantillon = 53.5 mm. de diamètre.

-Vitesse de rotation de l'echantillon = 6.5 tr/min.

-Intervalle de temps entre introduction de l'echantillon
et le début de mesure = 10 sec.

-Passe-cristaux = 4 cristaux.

-Cristaux analyseurs = LIF 100

LIF 110

PEP (Adp)

PET

"voir les caractéristiques de ces quatre
cristaux analyseurs dans la page 73."

-Collimateur : Fente de Sollers "angle d'ouverture = 0.15°

0.4°

6Compteurs :

°Compteur à scintillation

°Compteur à flux gazeux.

-Dimension :

°Largeur = 620 mm.

°Hauteur = 910 mm. (rapporté à la surface
de table.)

°Hauteur = 1010 mm. (y compris le passeur
d'echantillon.).

°Profondeur = 800 mm.

-Poids :

°SRS avec dispositif vide = 330 kg.

°SRS sans dispositif vide = 305 kg.

b) Générateur Kristalloflex 4 Siemens

Il alimente le tube à RK à anodicathode de chrome sous une haute tension. (Fig.27). et (Fig.28-29).

Caractéristiques techniques sont les suivantes:

-Puissance fournie : 4 KW max. type S4

2 KW max. type S2.

-Consommation max. de courant: 27 A "S4" ; 20 A "S2"

-Haute tension : 20 à 60 KV.

-Ondulation de la haute tension : 40 V/mA.

-Alimentation du secteur : 220 , 240 V ; 50 ou 60 Hertz.

-Courant d'émission des tubes RK : 5 à 50 mA.

-Charge au sol = 400 kg/m².

-Surface de la table : 1456 mm. x 725 mm.

Poids : 412 kg.

c) Commande par tabulateur

Un tabulateur permet avant chaque série d'analyse pour chaque élément à doser, de présélectionner le cristal et l'angle de diffraction correspondant à la raie de dosage choisie ainsi que le compteur, le temps de comptage, l'ordre de réflexion, l'angle d'ouverture du collimateur.

CARACTERISTIQUES DES CRISTAUX ANALYSES PUR UTILISEES:/

Tableau n° 5 :

Cristal	formule	plan réticulaire hkl	rayonnement propre
Fluorure de lithium "taille IIO"	: LiF	(220)	-
Fluorure de lithium "taille IOC"	LiF	(200)	-
PET pentaérythrite	C(CH OH) 2 4	(002)	-
KAP (phtalate acide de potassium)	KHC H O 8 4 4	(100)	K

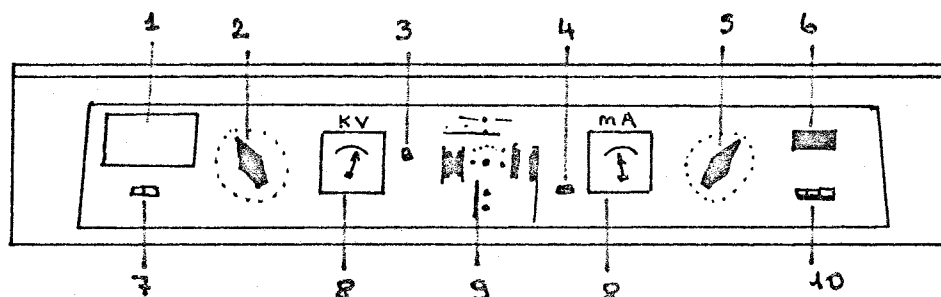
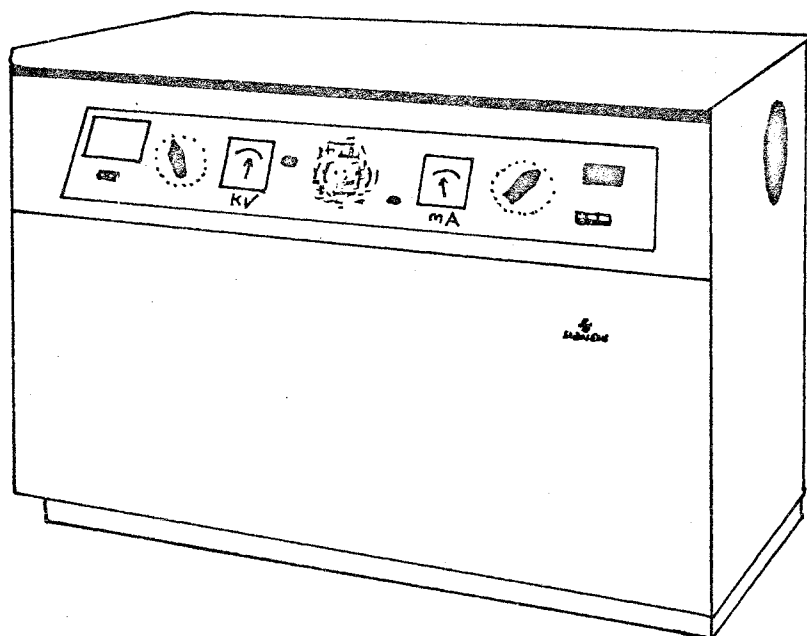


Table de
Commande.

GENERATEUR DE RX KRISTALLOFLEX 4

LEGENDE

- | | |
|---|--|
| 1. Tableau de charge pour tube RX | 5. Selecteur à plots en mA |
| 2. Selecteur en plots en KV | 6. "Voyant Lumineux" Haute Tension |
| 3. Interrupteur de contrôle | 7. Selecteur à touches pour le choix du poste de travail |
| 4. Reglage fin de mA. | 8. Indicateur en KV et en mA |
| 9. Minuteria | |
| 10. Selecteur à touches pour le choix de la nature du fonctionnement. | |

FIGURE 27.

30cm.

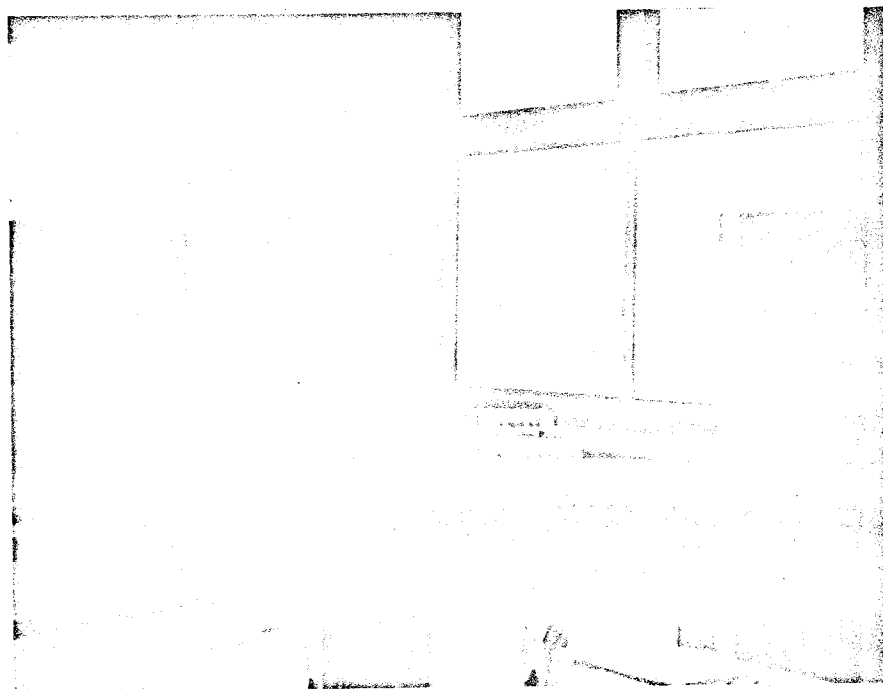


FIGURE 28 -L'ENSEMBLE DE SPECTROMETRE A FX.

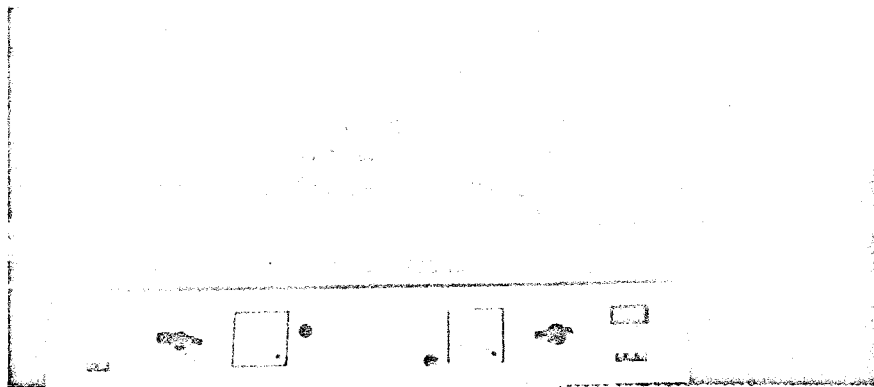


Fig.29/1-Générateur Kristalloflex 4 Siemens.



← Fig.29/2 - Spectrométrie
séquentiel 703 H.

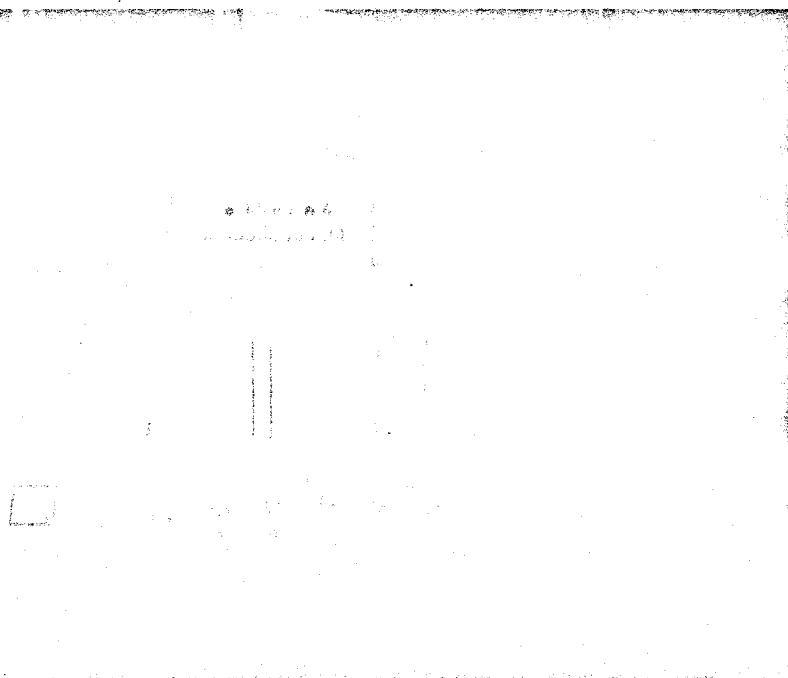
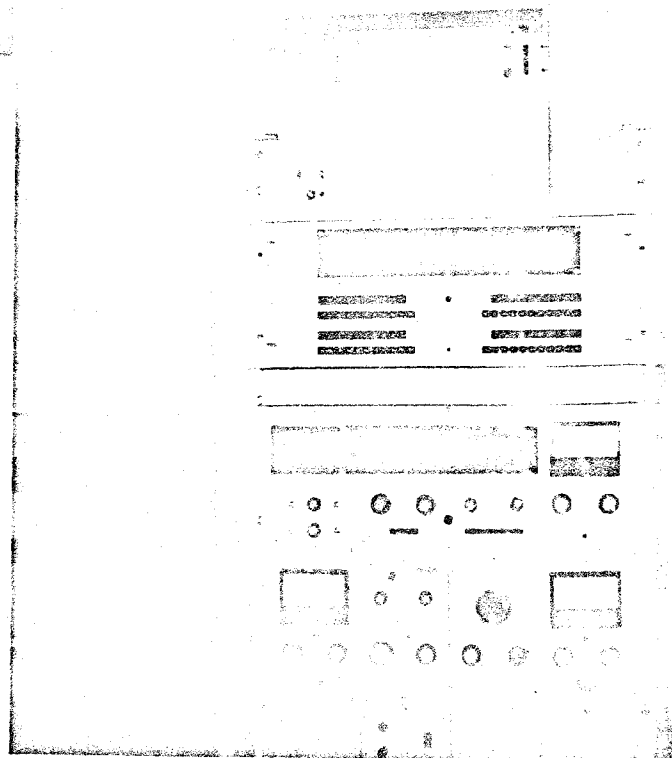
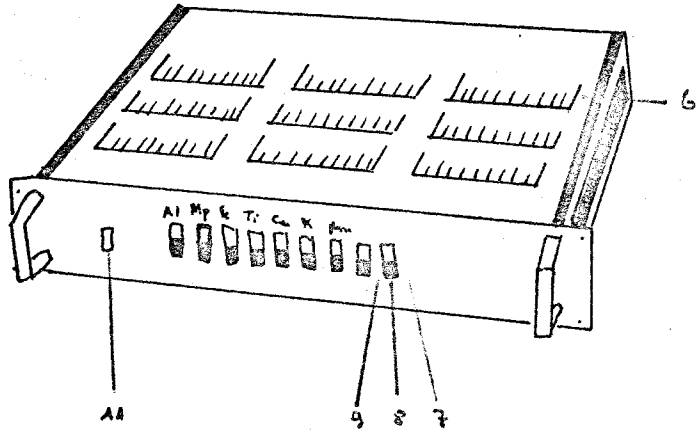


Fig.29/3-Commande par
Tabulateur.



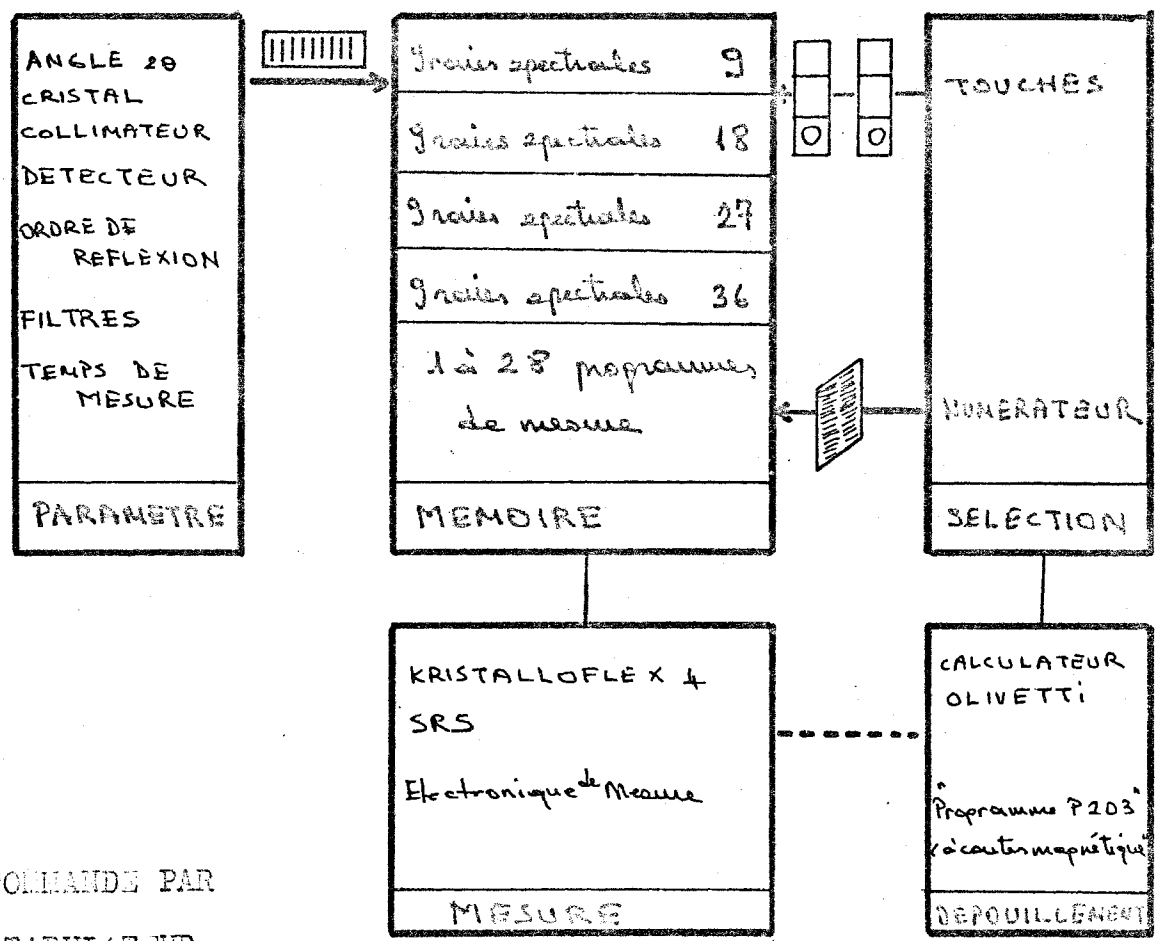
LEGEND

- 6 - Groupe d'numerateurs pour une raie spectrale
- 7 - Indicateur de la raie spectrale choisie (Blanc)
- 8 - Bouton-poussoir pour le choix d'une raie
- 9 - Indicateur de la mesure en cours (rouge)
- 11 - Bouton-poussoir pour effacer les raies spectrales choisies manuellement.



**TIROIR TABULATEUR
DU PROGRAMMATION**

**SCHEMA DE FONCTIONNEMENT DE LA
COMMANDE PAR TABULATEUR POUR SRS.**



IG.30-COMMANDE PAR
TABULATEUR.

"suite de la page 72"

La commande par tabulateur est une commande automatique pour le SRS lors de la quelle toutes les instructions sont mises en mémoire à l'aide de registre et transmise à l'unité de mesure par l'intermédiaire d'un câblage fixe? (hardware) On peut citer 7 avantages de la commande par tabulateur:

- Analyse rapide et sûr
- Programmation claire
- Manipulation très simple
- Application universelle
- Adaptation rapide
- Extension par étapes
- Dépouillement automatique par raccordement d'un appareil

de dépouillement couramment utilisée (Calculateur Olivetti F203).

Le tabulateur de programmation est composé des sous ensembles suivants:

- | | |
|--|---|
| Dans le spectromètre ppd. : | °Unité de lecture angulaire. |
| | °Unité central de commande. |
| Dans la baie contenant l'électronique mesure : | °Tiroir de commande angulaire |
| | °Tiroir d'alimentation "introduire 20 plaquettes" |
| | °Tiroirs tabulateurs. |

1°-Unité de lecture angulaire: Consiste en un émetteur d'impulsions électro-optiques monté sur l'axe 2θ pour le comptage de l'angle.

2°-Tiroir de commande angulaire:(Fig.30).Ce tiroir commande le positionnement angulaire par comptage et contrôle de l'angle

Les impulsions provenant de l'unité de lecture sont comptées et comparées à la valeurs de consigne angulaire, programmées à l'aide des numérateurs. Le positionnement angulaire s'effectue à la vitesse de $300^{\circ}/mn.$ jusqu'à une valeur programmée. Ensuite la vitesse diminue à $4^{\circ}/mn.$ pour effectuer le réglage précis à la valeur programmée.

3°-Tiroir d'alimentation : Contient les alimentations du tiroir de commande angulaire, de l'unité de lecture et de tiroir tabulateur de programmation.

4°-Tabulateur de programmation: Dans la baie de mesure on peut placer 1 à 4 tiroirs tabulateurs ce qui correspondent à 9 à 36 raies spectrales programmables. Le tabulateur comporte les unités nécessaires à la programmation des commandes de positionnement. Chaque tiroir possède neuf numérateurs avec chacun neuf positions. (Fig.50). Chaque numérateur est relié à l'une des neufs lampes témoins des touches correspondantes de la plaque frontale. avec les numérateurs on peut programmer des mesures suivantes pour neuf raies spectrales:

- numéro des molettes du numérateur -

I	2	3	4 à 9
Temps de mesure (9 valeurs) de 4 à 400 sec.	Cristal analyseur (4 cris.) + ordre de reflexion (2 valeurs)	Compteurs (2 possibilités) + Collimateurs (0.15 et 0.4) + Filtres (3 positions)	Angles 2θ 6 positions avec trois chiffres après le virgule.

Le spectromètre SRS comporte un amplificateur sinusoïdale, couplé à la commande angulaire et sert à ramener la répartition énergétique des impulsions dans la même fenêtre et réaliser une discrimination automatique. On peut programmer le canal du discriminateur en renonçant à la commande d'un autre paramètre. Les boutons-poussoirs de commutation de la plaque frontale servent à choisir les raies spectrales que l'on veut programmer (n°°=8 de fig.30). Les lampes blanches (7 de fig.30) correspondant au contrôle des raies spectrales choisies s'allument. Pendant la mesure, une lampe rouge (9 de fig.30) de contrôle s'allume lorsque la raie correspondante est mesurée. Le programme peut être effacé par l'intermédiaire de la touche n°°=II (fig.30) existant sur chacun des tiroirs de programmation.

5°-Unité centrale de commande: Montée dans la pupitre du SRS. Le programme de mesure est commencé en appuyant sur la touche "start". (n°°=3 de fig.26). Pendant toute la mesure, la lampe signal "marron" reste allumée. L'unité centrale de commande attend une impulsion de fin de positionnement du spectromètre puis libère le compteur d'impulsion et de temps pour la mesure. L'utilisation de la touche "Le Löschen" (effacement) permet d'interrompre le cours d'un programme, la mesure en cours est arrêtée et la baie de mesure est mise en position initiale.

DIII-4-Choix de différentes paramètres - Conditions opératoires et réglages de l'appareil -----

On a sept éléments à doser qui sont les suivants:

Al , Fe , Ag , Ti , Mn , Ca , K .

a) Choix des paramètres pour réaliser analyse:

1°-Choix de tube : On a vu que le rayonnement du tube doit avoir une longueur d'onde légèrement plus courte que la discontinuité d'absorption de l'élément à doser pour que son absorption par effet photo-électrique soit le plus grand. Cela nous conduit lorsqu'on utilise la raie $K\alpha$ du tube, à prendre une anodicathode plus lourde que l'élément à doser dans le cas où la raie de dosage est aussi la raie $K\alpha$.

Un tube à RX à anodicathode de Cr ($Z=24$) alimenté avec une tension de 55 KV donne un spectre d'émission ayant la raie K du Cr vers une $\lambda_{K\alpha Cr} = 2.2 \text{ \AA}$ convenant pour exciter les raies K des éléments jusqu'à Ag ($Z=47$) ($\lambda_K = 0.49 \text{ \AA}$). De ce raisonnement, on a choisit pour l'analyse un tube RX à anodicathode de Cr parmi les autres anodicathodes.

Parce que nous avons des éléments à doser ayant $Z < 47$.

2°-Choix de cristaux analyseurs: On a vu qu'un cristal à grande valeur de "d" conduit à des angles de diffractions θ petits. On a un moins bon pouvoir dispersif. Il est possible d'avoir avec le même cristal, plus d'éléments mais pour les éléments lourds, la dispersion est insuffisante. Par exemple: Les raies $Mn_{K\beta}$ et Fe " $K\alpha$ " distinguées avec un cristal HIF ($d=2.01 \text{ \AA}$) mais elles sont confondues avec un cristal de graphite ($d=1.59 \text{ \AA}$). Donc il faut choisir un cristal ayant "d" voisine de longueur d'onde du rayonnement à étudier.

Nous, on a choisit 4 cristaux analyseurs pour les raies des différents éléments. Ce sont :

1174

-117 (111) : "Brevets de Litton" 4=11.11.19

-118 (110) : "Brevets de Litton" 4=11.11.19

4.11 correspond pour le regroupement de familles longues "A" et "B" pour les bases des éléments locaux.

-119 : "Brevets de Litton" 4=11.11.19

-120 : "Brevets de Litton" 4=11.11.19

"voir la page 1175"

121-122 les correspond pour les éléments locaux (Z=11, 12, ... etc.).
pour remplacer les points par des lettres un phosphate d'azote
type, ce sont la formule chimique est: $PH_3 PO_4$ $Z=11$ $4=11.30.19$
 $4 2 4$
123-124

125-126 les correspond pour les éléments locaux, on utilise le compteur
pour les éléments locaux, on utilise le compteur de cristallisation,
127-128

129-130 les correspond pour les regroupement des éléments
locaux, on utilise les lettres "A, B, C" des points de la table.

131-132 les correspond pour les regroupement des éléments
locaux, on utilise les lettres "A, B, C" des points de la table.
133-134 les correspond pour les regroupement des éléments
locaux, on utilise les lettres "A, B, C" des points de la table.
135-136 les correspond pour les regroupement des éléments
locaux, on utilise les lettres "A, B, C" des points de la table.
137-138 les correspond pour les regroupement des éléments
locaux, on utilise les lettres "A, B, C" des points de la table.
139-140 les correspond pour les regroupement des éléments
locaux, on utilise les lettres "A, B, C" des points de la table.

b) Conditions opératoires :

1°-Conditions identiques pour 7 éléments:

-Condition d'alimentation: de tube ÀRK par le générateur pour tous les éléments :

° Tube : Cr

° 55 HV ; 48 mA ; 2400 Watt.

-Le temps de comptage est constant : $t=20^{\circ}$.

-Raies de dosage : raie $K\alpha$ (car $Z < 50$).

-On les programme avec des numérateurs de la commande par tabulateur.

Stension des compteurs :

° 1633 V pour le compteur à flux gazeux.

° 1250 V pour le compteur à scintillation.

2°-Conditions différentes pour les 7 éléments:

Le tableau ci-dessous résume les conditions opératoires pour chaque élément.

NB: Bien entendu que le tableau ci-joint ne montre pas les conditions identiques pour les 7 éléments, puisque l'on vient de les parler.

TABLEAU:

Légend :

° FG : Compteur à flux gazeux

° CS : Compteur à scintillation.

° $0.4^{\circ}-0.15^{\circ}$: L'angle d'ouverture de fentes de

Sollers.

TABLEAU : n° 6 :

elements	Z	$\lambda_{K\alpha}$ en Å	cristal analyseur	compteurs	angle de collimateur	2θ
Al	: 13	8.54	KAP et PET	FG	0.4 °	36.495
Mg	: 12		KAP	FG	0.4°	43.500
Fe	: 26	1.94	LIF 100	CS	0.15°	57.490
Ti	: 22	2.75	LIF 100	FG	0.4°	86.175
Mn	: 25		LIF 100	FG	0.4°	95.490
Ca	: 20	3.36	LIF 100	FG	0.4°	113.105
K	: 19		PET	FG	0.4°	136.702

c) Réglages de l'appareil :

1°-Programmation : Les 7 numérateurs de la tabulateur correspondant à 7 raies spectrales caractérisant les 7 éléments à doser "Al, Mg, Fe, Ti, Mn, Ca, K" ayant chacun 9 positions ont été programmés à partir des conditions citées ci-dessus pour ces 7 éléments. Les paramètres de mesure pour chaque numérateur ont été établies dans le tableau ci-dessous

Légend :

Codifications :

▲cristals analyseurs :

- ° LIF 100 = 1
- LIF 110 = 2
- PET = 3
- KAP = 4

-compteurs :
 ° FG = 1
 CS = 2

-collimateurs :
 ° 0.15 = 1
 0.4 = 2

NB: La codification a été réalisée de nous pour faciliter la lecture du tableau.

Tableau n° 7 :

Positions	I	2	3	4 à 9			
Paramètres	t.de mesures.- sec.	C.A 4	+ordre de - refl.	Comp. 2	+Coll. 2	+Filtre 3	4+5+6+7+8+9 -
Al :1ère numérateur	: 20	4	K	I	2	-	0 3 6 4 9 5
Mg :2ème " "	: 20	4	K	I	2	-	0 4 3 5 0 0
Fe :3ème " "	: 20	I	K	2	I	-	0 5 7 4 9 0 657+
Ti :4ème " "	: 20	I	K	I	2	-	0 8 6 1 7 5
Mn :5ème " "	: 20	I	K	2	2	-	0 9 5 4 9 0
Ca :6ème " "	: 20	I	K	I	2	-	1 1 3 1 0 5
K :7ème " "	: 20	3	K	I	2	-	1 3 6 7 0 2

2°-Réglage de largeur de la fenêtre de discrimination-

de l'énergie :Il faut que la raie de dosage soit comprise dans la fenêtre ,sans pour cela qu'il y ait d'autres rayonnements parasites.On prend une largeur de la fenêtre double de la longueur à mi-hauteur de la raie,ainsi un léger décalage de la raie affectée par les comptages.

BIII-5- Dosage des éléments et dépouillement des mesures-----

a) Processus de dosage :

Les étalons de composition connue et les échantillons préparés ont été placés dans le poussoir de l'échantillon. Quand tous les appareils sont en ordre de marche, que la touche "programme" a été enclenchée et que les raies spectrales désirées ont été affichées par les touches correspondantes de tabulateur. Le départ de la mesure se fait en appuyant sur la touche "start" de l'unité central de commande. Alors les commandes de mise en place sont données automatiquement aux différents organes ainsi qu'au positionnement angulaire. Le spectromètre contrôle son zéro et prend la première valeur angulaire programmée. L'unité central de commande reçoit un signal de fin de mise en place de chacun des paramètres de mesure et la mise en place de chacun des paramètres du magasin dans le passeur d'échantillon. Il donne alors l'ordre de départ pour la première mesure. Ainsi on peut lire dans l'appareil électronique, la valeur de l'impulsion par une unité de second (20 second) pour élément que l'on dose. A la fin de mesure, les résultats sont prises en charge par l'imprimante qui les transcrit; enfin fin d'opération elle envoie un signal au tabulateur. Sur l'imprimante, les touches "Auto. Null" et "Zähler Start" peuvent être enclenchées. Il en résulte que le numéro suivant de mesure choisie est automatiquement pris en mémoire et la mesure correspondante démarre. Après la dernière mesure, la lampe "Messung" de l'unité central de commande s'éteint. En effet lorsque la série d'analyse est lancée, le spectromètre se règle automatiquement sur le premier élément et effectue les dosages successive sur les 10 échantillons. (Standarts + échantillons). Les résultats pour cet élément qu'il s'agit ont été transcrits par un imprimante. (Fig. 3I). et (Fig. 3I bis.). ensuite le spectromètre se règle sur le deuxième élément et il effectue les dosages sur les mêmes

RAPPORT DE STAGE DE D.E.A.

AHMET SEVKET CATAKLI

La page 87 n'existe pas dans

L'original.

10 échantillons et ainsi de suite ... (Fig.31 et 31 bis).

Toutes les résultats des comptages sont visualisées sur l'appareil et affichées sur imprimante.

Ainsi on a mesuré les impulsions pour chaque élément (oxyde) des échantillons et dans des échantillons des étalons de compositions parfaitement connues.

b) Dépeuillement des mesures :

Le nombre de cathion de l'élément à doser (présents sur les grains de résines) est proportionnel à la teneur de cet élément dans l'échantillon après perte au feu. On relève donc l'intensité de la raie de dosage (impulsion/20 sec.) comme on a vu ci-dessus. On démarre pour le dépeuillement, des valeurs de l'intensité (impulsion) des éléments des étalons de composition connue. On trace la courbe de l'intensité en fonction de pourcentage de l'oxyde de l'élément dans l'étalon après la perte au feu. (Voir les graphiques montrant les courbes d'étalonnage pour chaque élément à doser. Fig.32 "Al O₂" - Fig.33 "MgO" - Fig.34 "Fe O₂" - Fig.35 "TiO₂" - Fig.36 "CaO" - Fig.37 "K O₂".). Pour déterminer la concentration de ce même élément dans un échantillon inconnu, on prend l'intensité mesurée de ce même élément de l'échantillon; sur la courbe d'étalonnage obtenue précédemment on rapporte cette valeur en ordonnée et on lit directement le pourcentage de cet élément (son oxyde) dans l'échantillon après la perte au feu. En tenant compte du perte au feu, on calcule la teneur de l'élément à doser dans l'échantillon de départ.

Par exemple :

Soit PA' : pourcentage lu directement après le PF.

Supposons que la valeur de perte au feu est X %, donc la teneur de cet élément A dans l'échantillon, au départ (avant PF) sera comme la suite:

$\times 10^3$

FIG. 32

20-

10-

5-

0

0

5

10

15

20

90

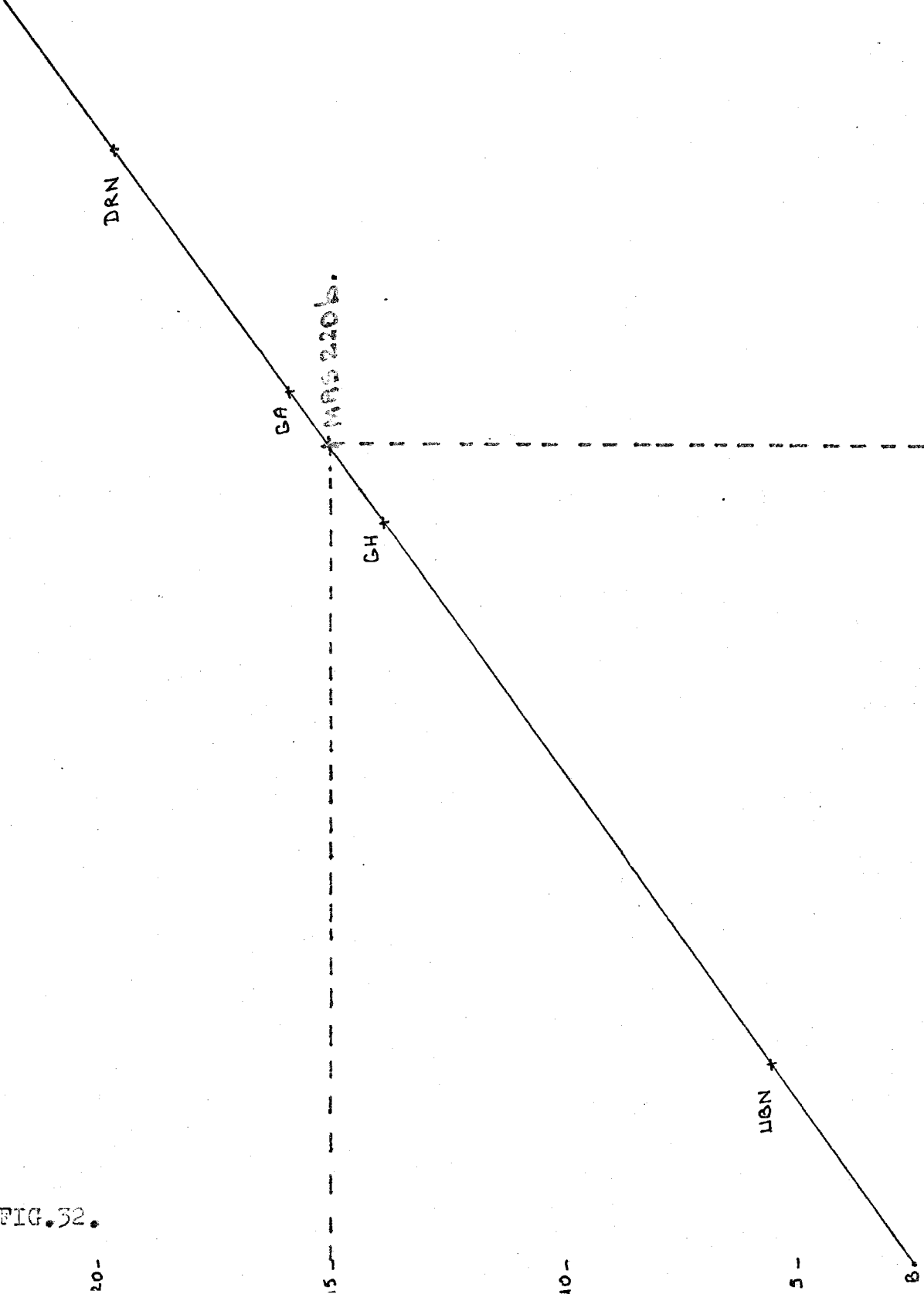
90

Al_2O_3

Al O
2 3

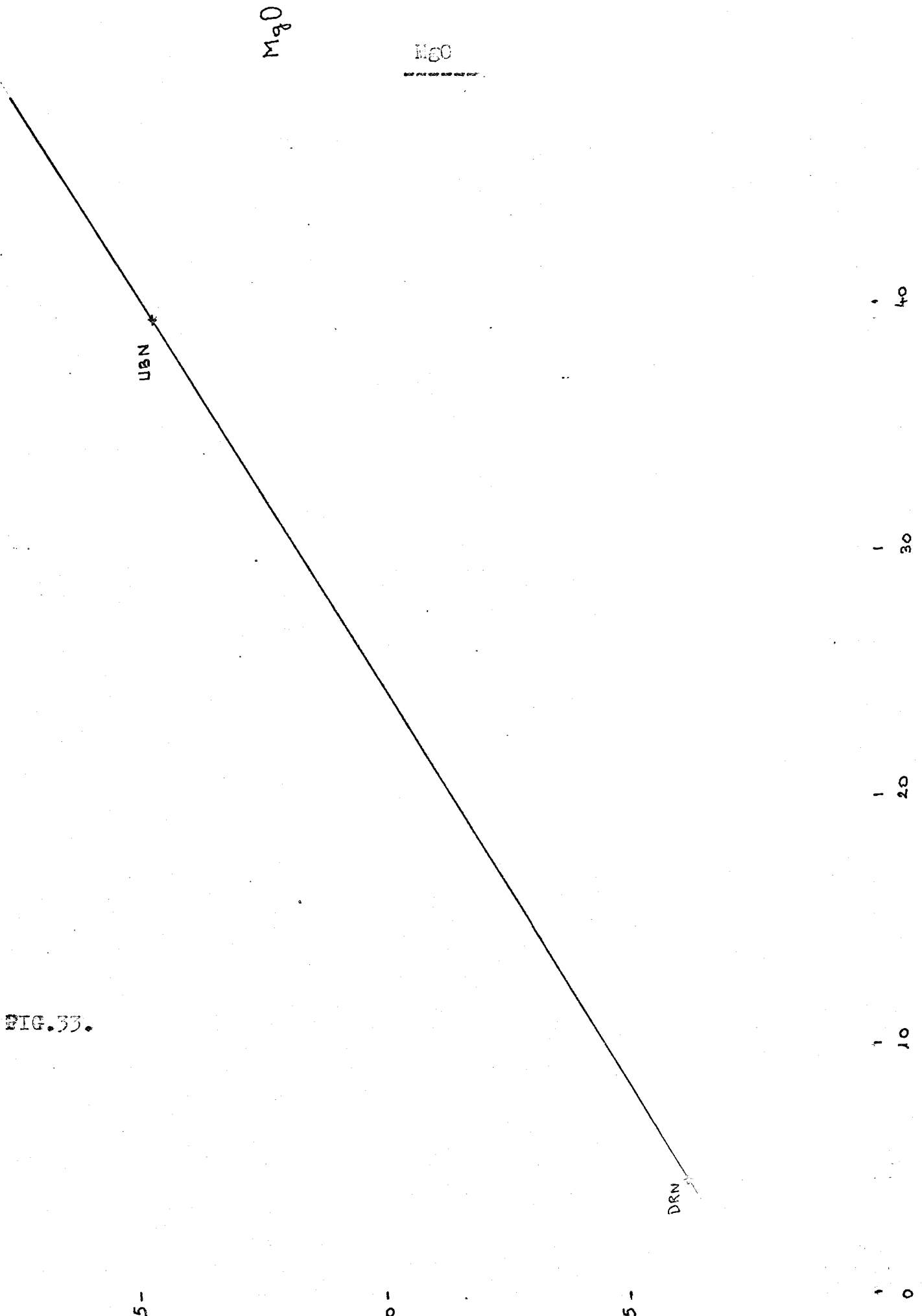
1190220b

1200



10 / 20 sec.
x10³

FIG. 33.



H

%

1213T

Fe₂O₃

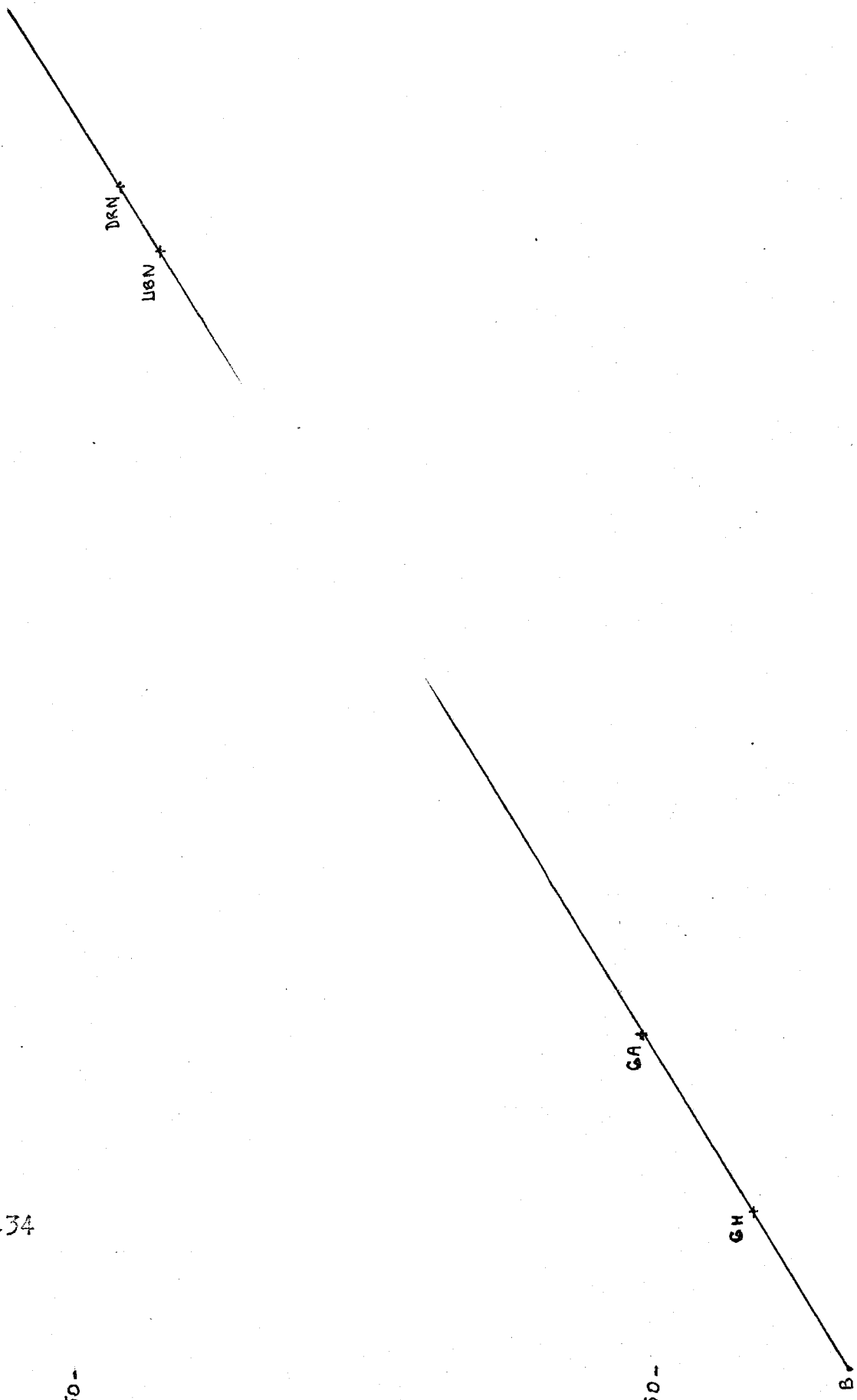
Fe₂O₃
33

92

10

5

FIG .34



x 10³

150-

50-

0

110

FIG. 36.

300-

200-

100-

B

20

GH

UEN

GA

DRN

CaO

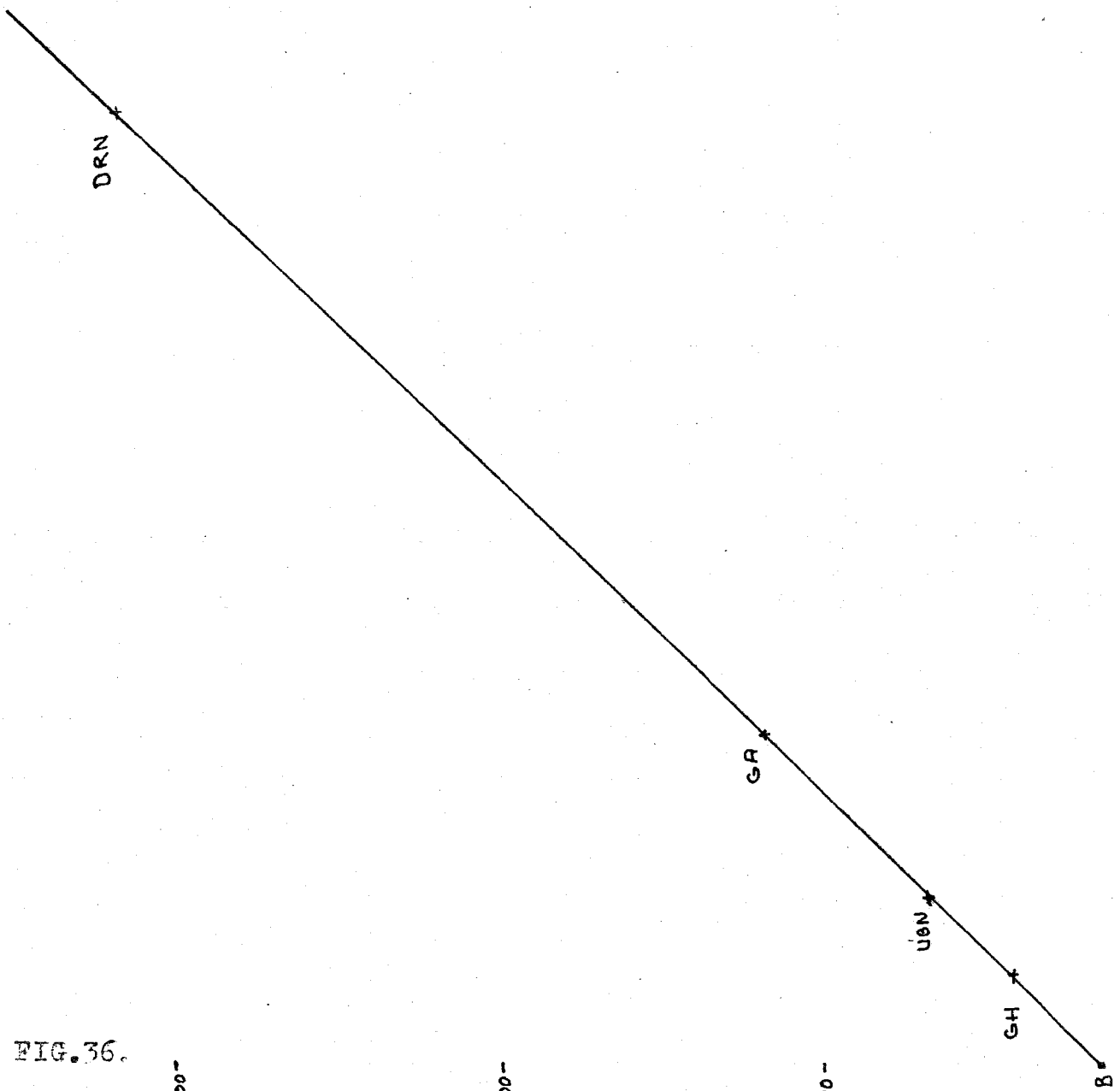
CaO

15

10

94

%



Z 0
2

K₂O

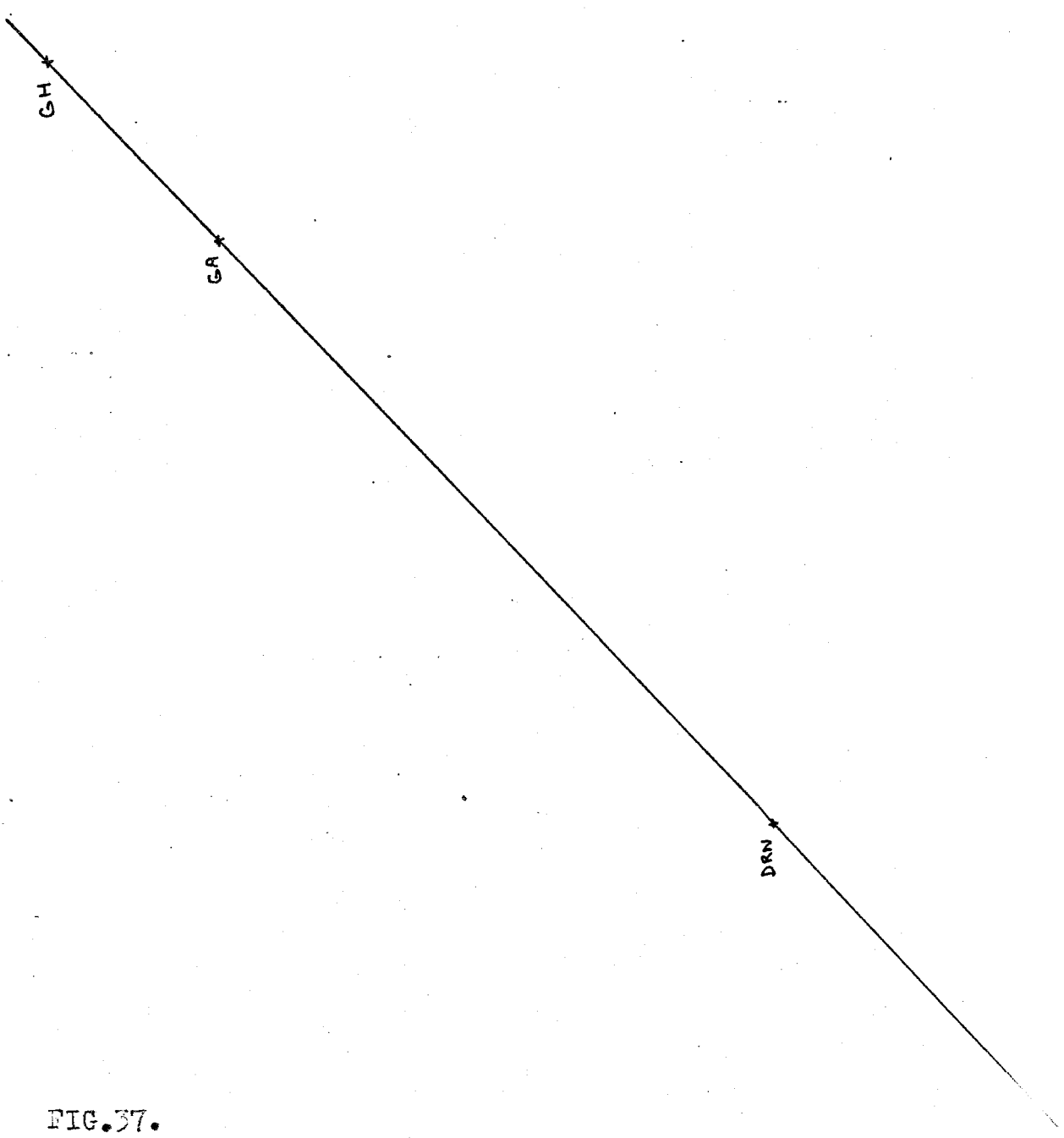


FIG. 37.

400 -

300 -

200 -

100 -

400 -

$$PA = \frac{PA'}{100+X} \cdot 100 \dots\dots\dots(B54)$$

"pourcentage de l'element A (ou oxyde)
avant le PF au départ".

Prenons quelques exemples de notre dosage pour bien suivre et comprendre
le mode de dépouillement:

Un exemple expérimentale: -Element : Al
 -Étalons : 4 = DRH , UBN , GH , GA ;
 -Echantillon : MAS 220 b "tuf rubanné"
 d'après : (Fig. 31 "ER" et Fig.32)

Les données expérimentales obtenues :

-Impulsions /20 sec. = °18.561 pour DRH
 ° 6.168 pour UBN "fig.31"
 °16.089 pour GA
 °14.164 pour GH

En connaissant les pourcentages de l'oxyde de "AL" pour 4 étalons cités
ci-dessus, on établit la courbe d'étalonnage pour l'oxyde d'Al.

(Voir fig.32, page 90; le graphique de l'Al O).

Et les impulsions mesurées de même element "Al" de l'échantillon
MAS 220 b sont les suivantes:

-Impulsions /20 sec.: ° 14.802
 ° 14.922 I = 15.040
 °15 .397 moy.

"NB: effectué trois mesures."

Pour chaque échantillon, on fait 3 mesures et on prend leur moyenne. on rapporte cette valeur "moyenne" en ordonné dans le graphique d'étalonnage de Al_2O_3 . Et on lit directement en abscisse la valeur de pourcentage.

-Valeur trouvée pour MAS 220 b = 13.80 %.

Ensuite il faut faire la correction en tenant compte le perte au feu.

-Perte au feu de MAS 220 b = 0.71 % "par calcination"

-Correction : "en appliquant la formule B54"

$$\% \text{ de } Al_2O_3 = \frac{13.80}{100+0.71} \cdot 100$$

$$\% \text{ de } Al_2O_3 = 13.70 \%$$

Ainsi on a trouvé la valeur de Al_2O_3 de l'échantillon MAS 220 b au départ. (avant le perte au feu)%

La précision relative doit être inférieur à 1 %.

La précision entre 2 mesures qui ont été effectuées dans un intervalle d'un jour est inférieur ou égale à 1 : Par exemple : l'éch; MAS 285

"métatuf"

1ère mesure : $Al_2O_3 = 15.38$; $Fe_2O_3 = 6.70\%$; $TiO_2 = 0.77$; $CaO = 4.92$
 $K_2O = 1.00$; $MgO = 3.25$; $MnO = 0.09 \%$.

2ème mesure : $Al_2O_3 = 15.24\%$; $Fe_2O_3 = 6.70$; $TiO_2 = 0.77$; $CaO = 4.87$
 $K_2O = 1.00$; $MgO = 3.25$; $MnO = 0.10\%$.

Donc la précision relative :

= 0.3 % sur Al

= 0.0 % sur Fe

= 0.0 % sur Ti

= 1.0 % sur Ca

= 0.0 % sur K

= 0.0 % sur Mg

= 1.0 % sur Mn

 BIII-5-Représentation des résultats expérimentales de 7 éléments

sauf Na-Si de 50 échantillons analysés par TK-----

Les résultats des oxydes de 7 éléments analysés

(après la correction de IF) ont été représentées selon leurs provenances dans les tableaux suivants:

Tableau n° 8 :

SERIES	ech.	CaO %	Al O 2 3	Fe O 2 3T	TiO 2	MgO	MnO	K O 2
Archéen	:MAS 136 a:	1.39%	17.56%	8.20	0.76	2.83	0.08	2.75
"	:MAS 136b :	1.77	16.34	5.61	0.63	1.97	0.09	1.57
"	:MAS 265 :	0.68	15.13	2.18	0.42	0.79	0.09	5.58
Tsalabia el Ihadra-								
Ière groupe:	:MAS 198b :	8.29	16.29	9.97	0.33	3.95	0.18	0;II
"	:MAS 201 :	10.47	13.45	12.52	0.87	6.92	0.19	0.II
"	:MAS 202 :	11.60	13.97	12.10	0.81	6.98	0.15	0.II

"suite page 99"

"suite de 98"

SERIES	ech.	CaO	Al O 2 3	Fe O 2 3T	TiO 2	MgO	MnO	KO 2
"	:MAS 204	: 0.15	13.00	10.68	0.80	9.73	0.20	0.91
"	:MAS 206	: 0.64	15.32	0.80	0.12	0.20	0.07	3.76
"	:MAS 209	: 1.77	13.46	6.08	0.59	2.35	0.11	0.88
2ème groupe:	:MAS 155	: 10.85	12.79	10.90	0.94	6.80	0.15	0.47
"	:MAS 251	: 10.66	16.40	12.54	1.13	4.62	0.18	0.29
"	:MAS 253	: 5.87	13.96	10.00	1.02	8.84	0.18	-
"	:MAS 254	: 2.74	15.18	6.00	0.69	2.25	0.10	1.88
"	:MAS 256	: 2.23	15.03	2.67	0.29	1.28	0.09	2.87
"	:MAS 258	: 9.40	16.50	8.61	1.15	2.64	0.18	0.45
"	:MAS 259b	: 14.05	13.82	13.00	1.12	4.03	0.12	0.43
"	:MAS 260a	: 0.41	12.62	3.26	0.25	0.70	0.09	0.09
"	:MAS 262	: 1.67	15.24	2.41	0.29	0.68	0.08	1.12
"	:MAS 263-I	: 9.71	14.02	13.97	0.96	7.90	0.17	0.03
"	:MAS 264	: 2.50	16.24	3.41	0.47	0.39	0.09	2.34
"	:MAS 281-2	: 11.34	13.91	13.22	0.76	6.21	0.12	0.31
"	:MAS 282	: 9.54	14.48	13.75	0.97	7.33	0.19	1.19
"	:MAS 285	: 4.92	16.33	6.70	0.77	3.25	0.09	1.00
Karet	:MAS 140	: 2.70	15.35	2.49	0.26X	0.76	0.09	2.38
"	:MAS 151a	: 9.47	12.49	15.86	1.04	6.93	0.18	0.23
"	:MAS 151b	: 2.48	16.48	2.08	0.34	0.78	0.10	1.39
"	:MAS 152	: 13.91	12.82	9.12	0.77	11.44	0.20	0.10
"	:MAS 153	: 11.45	17.00	5.78	0.70	3.48	0.15	0.26
"	:MAS 179	: 3.17	16.60	1.98	0.18	0.48	0.08	1.48
"	:MAS 180	: 3.12	16.00	2.14	0.20	0.35	0.10	1.44

"suite dans la page 100"

SERIES	ech.	CaO	Al O 2 3	Fe O 2 3T	TiO 2	MgO	MnO	K O 2
Alous	MAS 163	0.24	12.52	2.53	0.17	0.26	0.08	4.62
"	MAS 165	0.02	10.96	1.82	0.09	0.20	0.07	4.75
"	MAS 167	0.40	12.20	1.30	0.11	0.30	0.08	4.70
"	MAS 169	0.40	12.63	1.80	0.26	0.20	0.10	4.47
"	MAS 171	9.41	12.30	8.00	1.38	1.00	0.18	2.90
"	MAS 177	0.20	12.55	2.13	0.13	0.38	0.09	4.35
"	MAS 217	0.40	13.52	1.90	0.16	0.30	0.08	4.03
"	MAS 220a	4.39	15.22	6.00	0.52	4.35	0.11	3.02
"	MAS 220b	2.02	13.70	3.33	0.46	1.00	0.08	1.93
"	MAS 225	0.54	12.35	1.59	0.08	0.09	0.07	4.48
"								
Est d'AlO ₃	MAS 211	0.90	12.65	2.49	0.26	0.59	0.09	4.88
"	MAS 213	0.93	13.20	2.48	0.26	0.36	0.09	5.24
"	MAS 215	0.48	12.00	2.24	0.20	0.34	0.09	5.68
γ circonso	MAS 231	0.24	12.91	1.25	0.17	0.30	0.08	4.74
"	MAS 239	0.54	13.20	1.59	0.17	0.29	0.09	4.58
Imourien	MAS 237a	7.53	17.80	9.43	1.02	2.37	0.17	0.75
"	MAS 237b	12.00	15.32	10.63	0.59	7.02	0.16	0.29
"	MAS 250	1.49	14.60	2.10	0.23	0.98	0.08	3.58

BIII-7-Conclusion-----

On a vu précédemment que l'analyse des éléments légers par RX est trop superficielle à cause de l'effet "Auger" et de l'absorption par l'air. Donc pour l'analyse des éléments légers ; on a utilisé, depuis 15 ans une méthode originelle étant "la méthode d'excitation par radio-élément" (radioisotopes) destinée aux éléments légers.

On peut envisager le rayonnement émis par les radioisotopes comme pouvant être une source d'énergie capable d'exciter la fluorescence d'un échantillon, basé sur l'emploi d'un compteur gazeux sans fenêtre.

La source excitatrice utilisée est radioisotopique. L'échantillon a été excité par le rayonnement α . Les radioisotopes utilisés sont le ^{210}Pb et ^{241}Am de périodes respectivement 138 jours et 458 ans. À l'inverse de l'excitation K, la section efficace d'interaction des particules α et des couches électroniques augment lorsque le numéro atomique de l'élément excité diminue suivant l'expression ci-dessous :

$$\sigma = C W_K E_\alpha^4 Z^{-2} \dots \dots \dots (B55).$$

Si l'on analyse un échantillon solide, on ne sait si on mesure l'inhomogénéité de l'échantillon ou celui de la méthode. L'écart-type relative total se compose des erreurs individuelles suivantes :

$$E_T = \sqrt{E_{\text{ech.}}^2 + E_{\text{app.}}^2 + E_{\text{Mes.}}^2} \dots \dots \dots (B56).$$

$E_{\text{app.}}$ se rapporte à la précision du réglage de l'appareil, à la stabilité du tube à RX, des cristaux analyseurs et des compteurs. L'erreur relative de l'instrument est de 0.5 à 1 %.

$$E_{\text{mes.}} = \frac{100}{\sqrt{T}(\sqrt{R_p} - \sqrt{R_b})} \quad (\%) \dots\dots(B57).$$

R_p : La valeur globale d'impulsion par sec.

R_b : La valeur de fond continu.

Il faut apporter une correction pour les variations du fond continu, la valeur de fond continu déterminée doit être déduite.

L'équation ci-dessous permet de calculer l'erreur statistique dans la quelle N est le nombre de coups par moyen. :

$$\sigma = \frac{100}{N} \quad (\%) \dots\dots(B58)$$

Enfin pour avoir une bonne précision, un min. de trois mesures s'impose et on prendra la moyenne.

ÇAPELLI A.S

C- INTERPRETATIONS GEOCHIMIQUES DES DONNEES CHIMIQUES OBTENUES
PAR L4ANALYSE

CI-SUR LES DONNEES OBTENUEES DU SOCLE ARCHEEN

" GRANITE DU GHALLAMAN "

NB: Les données en teneur des éléments Na et Si ont été obtenues par la méthode de l'absorption atomique dont la méthode et le processus de l'analyse n'ont pas été cités ici. (Voir l'appendix).

Ce vieux socle archéen a été présenté par des séries gneissiques et par des séries granitiques. C'est la dernière série qui nous intéresse. Le granite du Ghallaman est un granite (micro-) riche en micas et en feldspaths. On a voulu étudier la composition géochimique et minéralogique de ce granite. On a utilisé le diagramme de "l'expression graphique de de La ROCHE" et le calcul de norme.

CI-I-Expression graphique de La ROCHE de. :-----

a) Rappel

Ce diagramme a été conçu pour l'étude minéralogique et géochimique des roches cristallines. Donc il est surtout bien adopté à l'étude des roches granitiques. Ce diagramme cherche surtout une discrimination entre les minéraux cardinaux de telles roches : Q, FK, Plagioclases, minéraux colorés.

Les paramètres sont les suivants :

° $Si/3 - (Na + K + 2/3 Ca)$: dont la valeur est presque nulle pour tous les minéraux essentiels autre que le quartz. Donc sa valeur sera maximale pour le quartz. Et elle sera grossomodo proportionnelle à la teneur en quartz.

° $K - (Na + Ca)$: éloignant au max. les plagioclases du feldspathes potassique.

° $Fe + Mg + Ti$: nul ou presque pour tous les minéraux blancs, très différent de zéro pour les minéraux colorés. Sa valeur reflète

donc l'indice de coloration de la roche.

Dans ces paramètres interviennent des quantités en millièmes pour 100 gr. de roche. A partir de pourcentage d'oxydes obtenus, il faut calculer les quantités en millièmes pour 100 gr. des différents cations.

$$a = (P \times 1000) / M \times (y) \dots\dots\dots(C1).$$

P = le pourcentage en poids d'oxydes A O .

M = masse moléculaire.

a = le nb. de millièmes.

On va superposer sur un seul diagramme deux représentations en coordonnées rectangulaires. (Fig.38).

$$y_1 = Si/3 - (K + Na + 2/3 Ca) \text{ proportionnel à la teneur en quartz.}$$

$$y_2 = Fe + Mg + Ti$$

$$y_1 = f (K - (Na + Ca)) \dots\dots\dots(C2).$$

$$y_2 = f (K - (Na + Ca)).$$

Toute roche sera représentée par deux points d'abscisse commune.

Le couple des points représentatifs d'une roche séparera l'ordonné en 3 segments étant : (Fig.38).

°- q = $Si/3 - (K + Na + 2/3 Ca)$ proportionnel à la teneur en quartz.

°- c = $Fe + Mg + Ti$ proportionnel à la teneur en minéraux colorés.

°- f = qui par différence sera proportionnel à la teneur en feldspathes.

b) Application au granite du Ghallaman :

Ech.: MAS 265

A partir des teneurs obtenues en pourcentage des oxydes, on calcul les nb. de milliatomes des cations suivants (les teneurs en Na et Si ont été représentées à l'Appendix ;)?

$$\begin{array}{lll} \circ \text{ Si} = 1156.16 & \circ \text{ Si}/3 = 385.39 & \circ \text{ Na} = 106.13 \\ \circ \text{ K} = 118.72 & \circ \text{ Ca} = 12.14 & \circ 2/3 \text{ Ca} = 8.09 \\ \circ \text{ Fe} = 27.25 & \circ \text{ Mg} = 19.75 & \circ \text{ Ti} = 5.25 \end{array}$$

et les paramètres :

$$\begin{array}{l} \circ \text{ Si}/3 - (\text{ Na} + \text{ K} + 2/3 \text{ Ca}) = 152.45 \\ \circ \text{ K} - (\text{ Na} + \text{ Ca}) = 0.45 \\ \circ \text{ Fe} + \text{ Mg} + \text{ Ti} = 52.25 \end{array}$$

On les rapporte sur le diagramme et on obtient les résultats suivantes: (Fig.38 sans astérix).

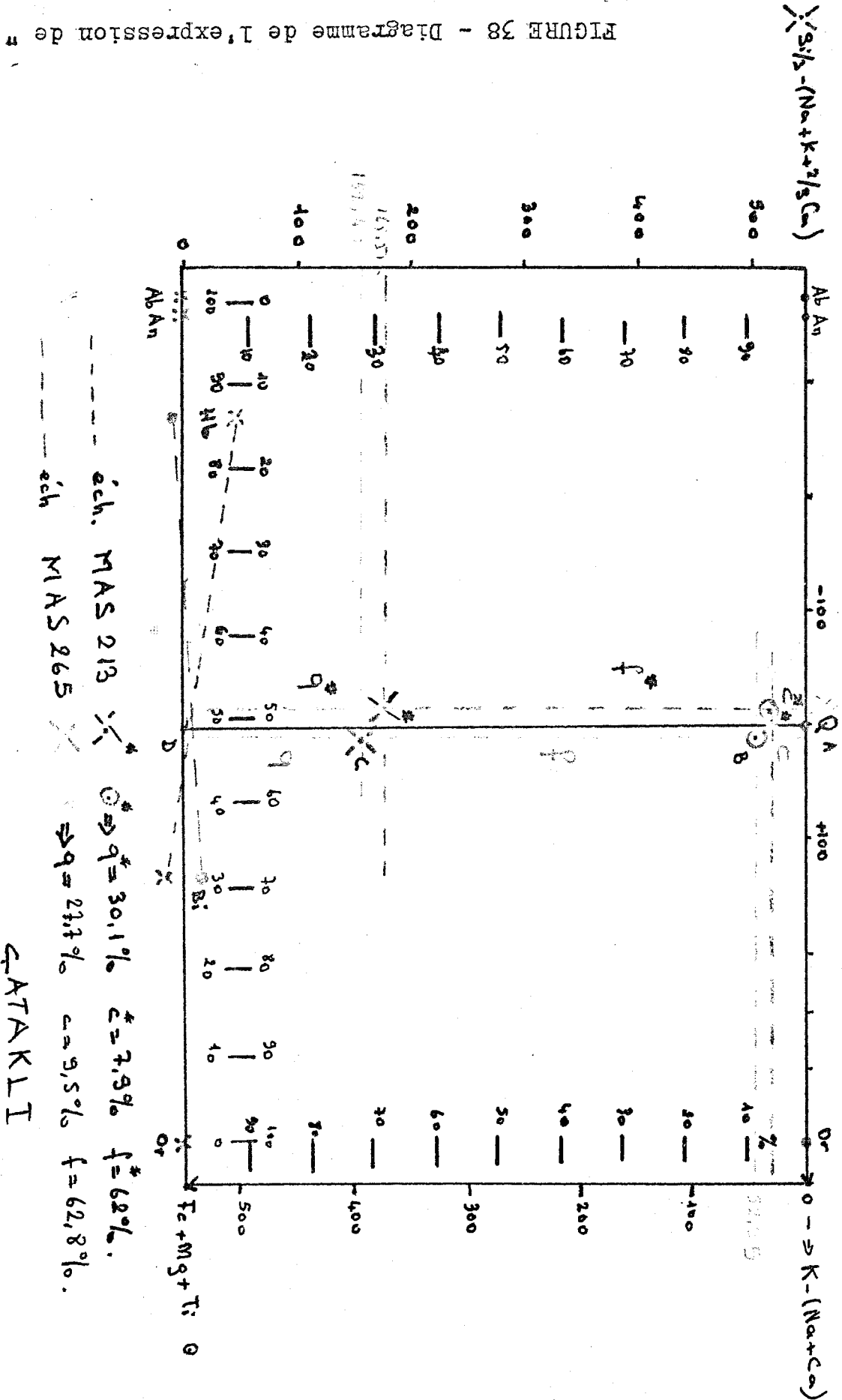
$$\begin{array}{ll} \circ q = 27.7 \% & \text{.....teneur en quartz .} \\ \circ c = 9.5 \% & \text{.....teneur en minéraux colorés.} \\ \circ f = 62.8 \% & \text{.....teneur en feldspath.} \end{array}$$

NB. Si l'on place maintenant dans le triangle formé par les droites joignant les points représentatifs du Q, du feldspath potassique OR, et du plagioclase Ab-An; on peut soustraire le quartz et il nous permet la lecture de pourcentages réciproques de FK et Plagioclases.

On a trouvé :

$$\begin{array}{ll} \circ 31.0 \% \text{ de Orthose} & \\ \circ 31.8 \% \text{ de Plagioclase} & = 62.8 \% \text{ de Feldspath.} \end{array}$$

FIGURE 38 - Diagramme de l'expression de "de LA ROCHE"



On constate que ce granite est riche en feldspath ($f=62.8\%$) et en minéraux colorés ($c=9.5\%$).

CI-2-Calcul de Norme -----

On a fait un calcul de norme et trouvé des pourcentages des minéraux virtuels qui sont les suivants:(Fig.39).

- ° Q = 27 % (quartz)
- ° Or = 33 % (Orthose)
- ° Pl. = 31 %: An = 3 % , Ab = 28 %

" Pl. :Plagioclase ; An :Anorthite ;

Ab :Albite . "

On peut constater également que les résultats géochimiques trouvées soit par le calcul de norme soit par le diagramme de l'expression graphique de La ROCHE, sont constamment pareilles. Nous constatons que le granite du Ghallaman est riche en feldspath et surtout en orthose et albite ; pauvre en anorthites .Donc il est sodi-potassique.On peut le nommer comme leuco-granite alcalin ou alcalin monzonitique .Il est leuco- car l'indice de coloration prend place entre les valeurs 5 et 30 % ayant un caractère de leucocrate dans la classification de Jung.

Roche: MAS 265 Granite		Provenance: Challama [MAURITANIE]										Reference: Am-ly de par FX.			
Constituants de la Roche		SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	CO ₂	H ₂ O	Total	Analyste: CHARRA
Pourcentage à l'analyse en c		69,37	15,13	2,18	0,09	0,79	0,68	3,29	5,58	0,42	-	-	-	98,36	Date: Juin. 1975
Poids moléculaire = P		60	102	160	72	40	56	62	94	80	142	44	-	-	-
Représentations moléculaires n=100 = $\frac{P \cdot 100}{P}$		1156	151	14	1	20	12	53	59	5	-	-	-	-	-
APATITE	Ca ₅ (OH)(PO ₄) ₃ F	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	536	-	-
ILMENITE	TiO ₂ ·FeO	-	-	-	-	-	-	-	-	0	-	-	5	0,1	-
ORTHOSE	K ₂ O·Al ₂ O ₃ ·6SiO ₂	802	92	-	-	-	-	0	-	-	-	-	53	536	33
LEUCITE	K ₂ O·Al ₂ O ₃ ·6SiO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	136	-
ALBITE	Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·6SiO ₂	184	39	-	-	-	-	0	-	-	-	-	53	536	28
NEPHELINE	Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	284	-
CALCITE	CO ₂ ·CaO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-
ANORTHITE	CaO·Al ₂ O ₃ ·4SiO ₂	460	27	-	-	-	0	-	-	-	-	-	12	493	3
CORINDON	Al ₂ O ₃	-	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	27	102	3
AEGYRINE	MgO·FeO·2SiO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	462	-
MAGNETITE	Fe ₂ O ₃ ·FeO	-	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	332	2
HEMATITE	Fe ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	160	-
DIOPSIDE	CaO·SiO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	116	-
	MgO·SiO ₂	440	-	-	-	0	-	-	-	-	-	-	20	100	2
WOLLASTONITE	CaO·SiO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	132	-
	MgO·SiO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	116	-
HYPERSTHENE	FeO·SiO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-
	2CaO·SiO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	132	-
OLIVINE	2MgO·SiO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	172	-
	2FeO·SiO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	140	-
QUARTZ	SiO ₂	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	204	-
													440	60	27

FIGURE 1 39 CALCUL DE NORME

HIO

$$1 = SiO_2 - m \cdot FeO - n \cdot CaO$$

$$x = 2s - m$$

$$y = m - x$$

CII-SUR LES DONNEES OBTENUES DU GRANITE DE L'EST

d'ALOUS TMAR?.....

RAPPORT DE STAGE DE D.E.A.

AHMET SEVKET CATAKLI

La page 112 n'existe pas dans

L'original.

CII-2-Calcul de Norme-----

Le calcul de norme nous donne des teneurs des minéraux virtuels qui sont les suivantes: (Fig.40 Mode de calcul de norme.).

- ° Q = 29 % " quartz ".
- ° Or = 32 % " orthose ".
- ° Ab = 29 % " albite "
- ° An = 4 % " anorthite " = 33 % "plagioclase".
- ° 5 % de minéraux colorés.

Les valeurs qu'on a obtenu par l'expression graphique de " De La ROCHE " et par le calcul de norme sont plus ou moins identiques. On peut constater que le granite de l'est D'ALOUS TMAR est un leuco-granite sodi-potassique "alcalin" et il est pauvre en anorthite.

Roche: MAS 213 Granite		Provenance: E de VALOIS TWAR (Mousterie)										Références: Analyse par FX.			
Constituants de la Roche		SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MpO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	CO ₂	H ₂ O ⁺	H ₂ O	Total
Pourcentage à l'analyse = α		60	102	160	72	40	56	62	94	80	112	44	336	476	1000
Poids moléculaire = β		60	102	160	72	40	56	62	94	80	112	44	336	476	1000
Proportions moléculaires x 1000 = $\frac{\alpha}{\beta} \times 1000 = \gamma$		60	102	160	72	40	56	62	94	80	112	44	336	476	1000
APATITE	P ₂ O ₅ ·3CaO ($\frac{CaF_2}{2}$)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ILMENITE	TiO ₂ ·FeO	-	-	14	-	-	-	-	-	0	0	-	3	152	166
ORTHOSE	K ₂ O·Al ₂ O ₃ ·6SiO ₂	253	71	-	-	-	-	0	-	-	-	-	58	556	814
LEUCITE	K ₂ O·Al ₂ O ₃ ·4SiO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	436	-
ALBITE	Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·6SiO ₂	517	15	-	-	-	-	0	-	-	-	-	56	524	580
NEPHELINE	Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	284	-
CALCITE	CO ₂ ·CaO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-
ANORTHITE	CaO·Al ₂ O ₃ ·4SiO ₂	487	0	-	-	-	2	-	-	-	-	-	15	278	47
CORINDON	Al ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	102	-
AEGYRINE	Na ₂ O·Fe ₂ O ₃ ·4SiO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	462	-
MAGNETITE	Fe ₂ O ₃ ·FeO	-	-	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	232	3
HEMATITE	Fe ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	160	-
DIOPSIDE	CaO·SiO ₂	485	-	-	-	-	0	-	-	-	-	-	2	116	118
	MpO·SiO ₂	483	-	-	7	-	-	-	-	-	-	-	2	100	107
WOLLASTONITE	FeO·SiO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	132	-
	CaO·SiO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	116	-
HYPERSTHENE	MpO·SiO ₂	476	-	-	0	-	-	-	-	-	-	-	7	100	107
	FeO·SiO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	132	-
OLIVINE	2CaO·SiO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	172	-
	2MgO·SiO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	140	-
QUARTZ	2FeO·SiO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	204	-
	SiO ₂	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	476	476

FIGURE 40 - Calcul de Norme.

$CaO'' = 2$
 $m = CaO' - f = 2$
 $f = CaO'' \cdot \frac{FeO'}{FeO + MpO} =$
 $x = SiO_2' - m = 60 - 2 = 58$
 $y = m - x = 2 - 58 = -56$

CIII-SUR LES DONNEES OBTENUES DE LA SERIE

D*ALOUS TMAR.....

calcul de norme , le acide a été constaté. Après le
 étant en moyen : les teneurs en minéraux virtuels

- o Q .. " quartz ".
- o Or .. " orthose ".
- o Al .. " albite ".
- o An .. " anorthite ".
- l = 45 % " plagioclase ".
- o Ac .. " accessoires ".

On constate aussi un ~~granite~~ volcanisme acide (riche en quartz) et sodi- (in) pauvre en anorthite.
 On constate aussi en Al O restent constant et celles
 de Fe O - CaO sont les teneurs de CaO varient de 0.26 %
 à 9.41 %^{2 3}. (En général sont faibles.). Les teneurs des
 Na O et K O sont va de 60.48 % à 78.20 % .
_{2 2}

CIV-SUR LES DONNEES OBTENUES DE LA REGION DE

TSALABIA EL KHADRA

CIV-I-Problème de Spilite-Kératophyre -----

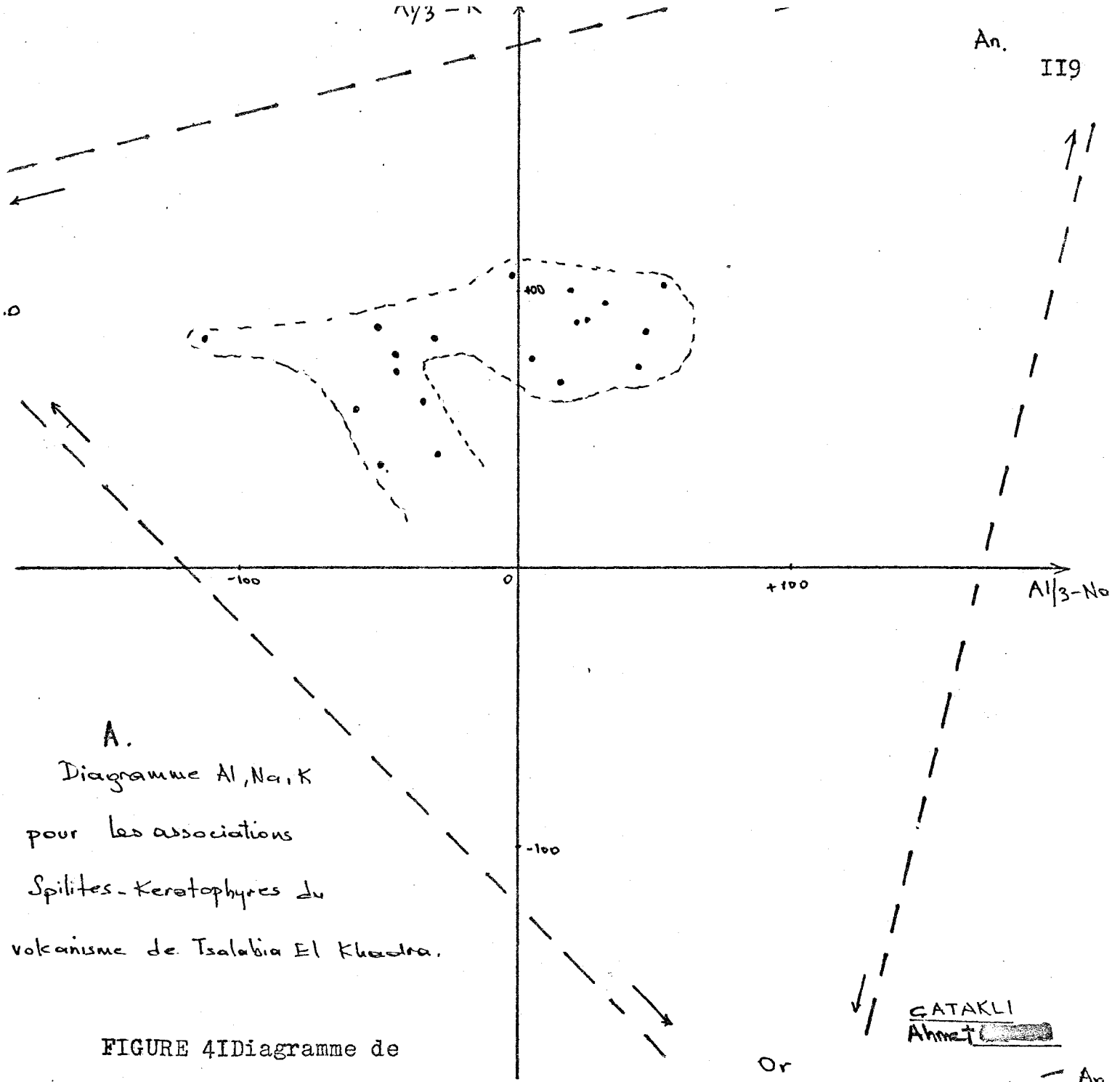
Comme on a vu dans le chapitre A, cette série a un caractère volcano-sédimentaire. Les formations volcaniques (de basique à acide) semblent à s'apparenter à une association du type spilitique. On a voulu se pencher sur ce problème et uniquement le prouver partiellement par les voies géochimiques. (On n'a pu faire une étude microscopique). On a construit le diagramme de "De La Roche" Al, Na, K et le diagramme classique des paramètres de Niggli.

a) Diagramme Al, Na, K de "La Roche de."

Ce diagramme a un grand intérêt et un grand avantage sur les diagrammes classiques de faire ressortir d'une manière très claire, l'individualité de l'association spilite-kératophyre par rapport aux lignées magmatiques classiques.

Pour établissement de ce diagramme, les paramètres sont calculés à partir des nb. de milliatomes pour 100 gr. de la roche. Sur ce diagramme (Fig. 4IB), les basalts s'occupent un domaine restreint entre le secteur des plagioclases basiques et le point d'origine des axes; au voisinage des axes, se regroupent les pyroxènes, les amphiboles et les peridots. Au contraire les minéraux caractéristiques de l'association spilitique (albite-chlorite-epidot-carbonates) délimitent un champs beaucoup plus vaste. Le domain restreint de basalt se trouve à l'intérieur de ce champs. Dans ce cadre générale, ce sont des données numériques qui permettront de préciser les domaines et les tendances correspondant aux associations spilitiques. Les associations spilitiques y forment très distinctement une sorte de chevron dont les deux branches correspondent à des densités inégales.

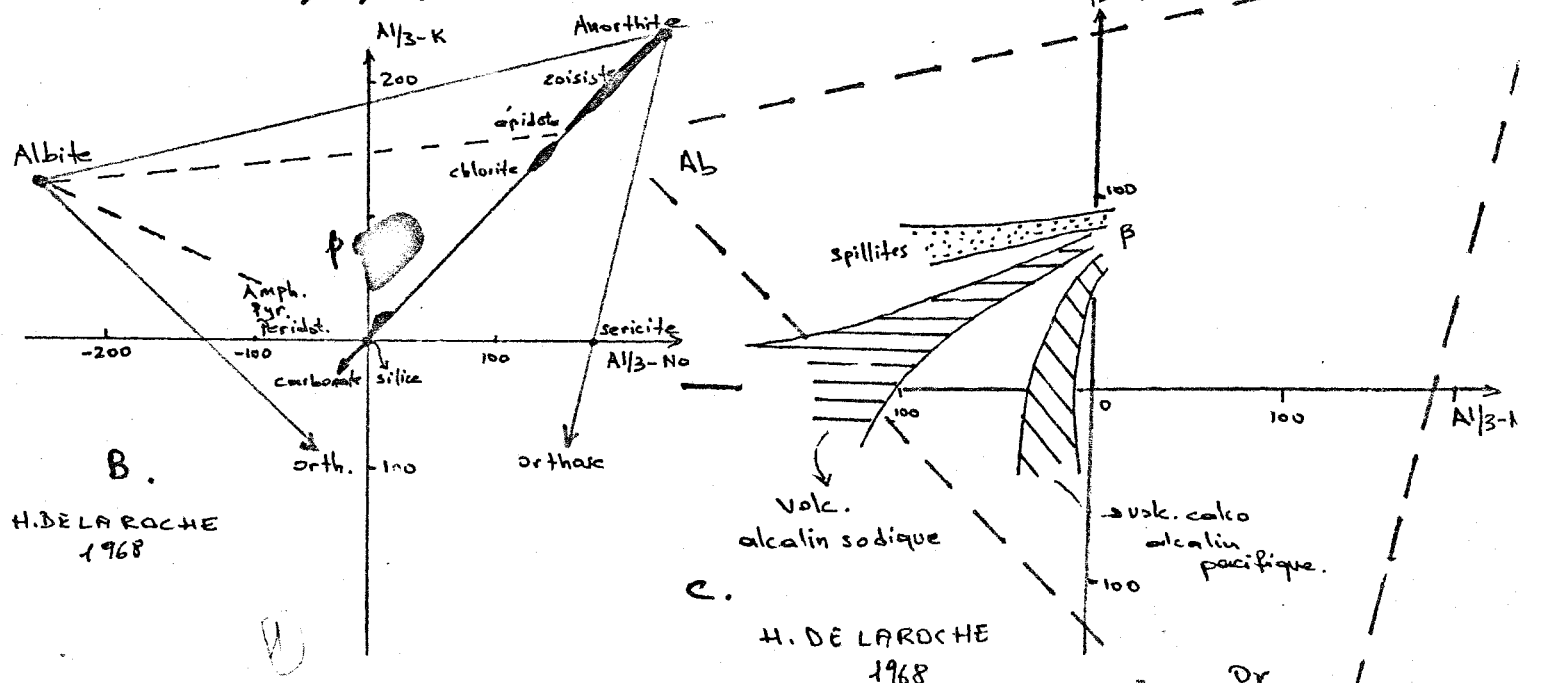
La branche supérieure subhorizontale s'enracine à son extrémité droite dans la zone de basalt commun et se dirige vers l'albite. (Fig. 4IA).



A.
 Diagramme Al, Na, K
 pour les associations
 Spilites - Keratophyres du
 volcanisme de Tsalabia El Khadra.

GATAKLI
 Ahmet

FIGURE 4 Diagramme de
 Al, Na, K.



B.
 H. DELAROCHE
 1968

C.
 H. DE LAROCHE
 1968

U

On peut la désigner comme tendance spilitique que l'on a observé dans notre cas aussi. Voir la figure 4IA. Cette tendance présente un angle faible avec la transition de " anorthite -----> albite ". Ceci, c'est un trait majeur des spilites que l'on constate également dans notre cas. La branche inférieure inclinée vers l'origin des axes est généralement constituée par un groupe de type "kératophyre". On peut la désigner comme la tendance alcali-potassique en observant un angle faible avec la transition de "albite -----> orthose". Cette tendance alcali-potassique se développe au niveau des kératophyres étant le terme le plus alcalin de la tendance spilitique. Dans notre cas on peut observer également le même processus que l'on vient de citer ci-dessus? Les roches ayant une tendance spilitique et une tendance kératophyrique ont été présentées dans le tableau. Entre 19 échantillons dont les 11 ayant une tendance spilitique et dont les 7 ayant une tendance kératophyrique; un échantillon a un caractère intermédiaire entre ces deux tendances. Dans la classification des roches comme ayant une tendance spilitique ou carrément "spilite", on observe : (tableau no=9).

° - Une grande variabilité des teneurs en élément majeur et cette variabilité est supérieure à celle de basalt. (Caractéristiques des spilites).

° - Une forte "perte au feu" liée aux proportions de chlorite et de calcite allant de 0.64 % vers 9.43 %.

° - Une forte teneur en oxyde de calcium : $\bar{X} = 9.81 \%$ de 5.67 % à 14.05 %.

° - La teneur en SiO_2 est de l'ordre de 50 %. Cette teneur diminue progressivement en augmentation de celle de CaO .

° - Les alcalins sont " exaltés " .

° - Na_2O augmente fortement et K_2O reste constant par rapport aux basalts.

° - Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , MgO , MnO sont constants et ont des valeurs fortes. Fe_2O_3 est supérieur à celle de basalt. La teneur en MgO est inférieure à celle de basalt. D'après les caractères qu'on a cité ci-dessus, on peut constater que ces 11 échantillons ont certainement des caractères spilites d'après la vue géochimique.

On observe dans les autres 7 échantillons (tableau 9) des caractères ressemblant à ceux de kéraatophyre. Par exemple une grande valeur en SiO_2 et en Na_2O ; une faible valeur en Fe_2O_3 , TiO_2 , MgO , MnO et une valeur constante en Al_2O_3 . et la tendance kéraatophyrique de ces échantillons nous prouvent très probablement qu'ils ont des caractères kéraatophyriques.

D'après Podol'sky (1963) on peut distinguer 3 groupes d'éléments dans le chimisme de spilites-kéraatophyres.

° - Elements associatifs ayant une corrélation + :
Ce sont Fe, Ca, Mg, Mn, Ti, Al. Une croissance en teneur de kéraatophyres vers spilites.

° - Elements antagonistes ayant une corrélation - :
C'est Si. Une croissance de Si de spilites vers kéraatophyres.

° - Elements alcalins Na, K :

Ils ne montrent pas de relation linéaire simple avec les autres éléments.

Tous ces caractères décrits par Podol'sky en 1963 prouvent notre proposition sur l'association spilite-kéraatophyres, de la région de Tsalabia el Khadra. (Tableau no=9).

Ech.MAS:	155	198b	201	202	204	253	258	259b	25I	28I	282
SiO ₂	:45.53	55.2I	50.43	50.70	53.66	50.64	56.20	44.24	50.55	50.7I	47.94
Al O _{2 3}	: 12.79	16.29	13.45	13.97	13.00	13.96	16.50	13.82	16.40	13.9I	14.48
Fe O _{2 3T}	:10.90	9.97	12.52	12.10	10.68	10.00	8.6I	13.00	12.54	13.22	13.75
TiO ₂	: 0.94	0.83	0.87	0.8I	0.80	1.02	1.15	1.12	1.13	0.76	0.97
CaO	:10.85	8.29	10.47	11.60	8.15	5.67	9.40	14.05	10.66	11.34	9.54
MgO	: 6.80	3.95	6.92	6.98	9.73	8.84	2.64	4.03	4.62	6.2I	7.53
MnO	: 0.15	0.18	0.19	0.15	0.20	0.18	0.18	0.12	0.18	0.12	0.19
K O ₂	: 0.47	0.11	0.11	0.11	0.9I	0.00	0.47	0.43	0.29	0.31	1.19
Na O ₂	: 2.49	3.39	2.07	2.05	2.17	1.86	2.77	3.76	1.90	1.38	1.60
PF	: 9.43	1.25	2.60	1.62	0.64	7.43	2.17	6.07	1.70	1.37	2.16
TOTAL	100.35	99.47	99.63	100.09	99.94	99.60	100.07	100.64	99.97	99.33	99.35
R	:782I	70.3	82.4	84.1	72.1	74.6	74.0	76.8	82.6	87.2	77.6
alc	: 6	10	5	5	6	5	9	9	5	4	5
c	:29	25	27	29	22	17	30	35	29	30	24
fm	: 46	38	48	46	54	56	31	37	41	46	51
al	: 19	27	20	20	18	22	30	19	25	20	20
mg	:0.63	0.42	0.53	0.54	0.65	0.64	0.38	0.38	0.44	0.48	0.52
si	:113	157	123	120	129	138	169	103	128	123	112

B) Groupe kératophyrique :

�ch.MAS :	285�	206	209	254	256	260	262	264	A	B
Si O _{2 3}	::60.40	73.15	67.67	64.8I	69.54	74.88	72.16	68.70	50.83	70I7
Al O _{2 3}	: 16.38	15.32	13.48	15.18	15.03	12.62	15.24	16.24	14.22	14.73
Fe O _{2 3}	: 6.70	0.80	6.08	6.00	2.67	3.26	2.4I	3.4I	10.97	3.52
TiO ₂	: 0.77	0.12	0.59	0.69	0.29	0.25	0.29	0.47	0.94	0.39
CaO	: 4.92	0.64	1.77	2.74	2.23	0.4I	1.67	2.50	9.8I	1.7I

"suite du tableau 9
dans la page I22bi:

TABLEAU 9 "suite " groupe kératophyrique :

Ch. MAS	285	206	209	254	256	260	262	264	A	B
MgO	: 3.25	0.20	2.35	2.25	1.28	0.70	0.68	0.39	6.24	1.12
MnO	: 0.09	0.07	0.11	0.10	0.09	0.09	0.08	0.09	0.17	0.09
K ₂ O	: 1.00	3.76	0.88	1.88	2.87	0.09	1.12	2.34	0.32	1.85
Na ₂ O	: 4.89	4.04	4.13	4.14	4.61	6.08	4.50	5.10	2.35	4.66
PF	: 1.60	1.16	1.86	2.08	1.10	1.05	1.70	0.95	3.31	1.25
TOTAL	: 100.00	99.26	99.00	99.87	100.01	99.43	99.85	100.19	99.16	99.49
R	: 45.6	7.6	26.0	31.5	23.0	6.2	22.9	25.3	78.16	20.36
alc	: 18	38	20	21	29	34	27	30	27	
c	: 17	4	9	12	11	3	10	12		
fm	: 33	5	36	31	18	20	15	14		
al	: 22	53	35	36	42	43	48	44		
mg	: 0.49	0.30	0.44	0.43	0.49	0.30	0.36	0.19		
si	: 200	433	302	260	325	433	387	315		

b) Paramètres et diagrammes de Niggli

On a calculé tous les paramètres de Niggli en se basant sur une expression en moles x 1000 de l'analyse chimique de la roche étudiée. Et on les a représentés dans les divers diagrammes globales de Niggli.

Les paramètres sont les suivants :

$$\text{La somme est : } S = \frac{(Al_2O_3)}{2 \cdot 3} + \frac{(2Fe_2O_3)}{2 \cdot 3} + (MgO) + (CaO) + \frac{(NaO)}{2} + \frac{(K_2O)}{2}$$

$$\circ - al = 100 \frac{\frac{(Al_2O_3)}{2 \cdot 3}}{S}$$

$$\circ - fm = 100 \frac{\frac{2(Fe_2O_3)}{2 \cdot 3} + (FeO) + (MgO)}{S}$$

$$\circ - c = 100 \frac{(CaO)}{S}$$

$$\circ - alc = 100 \frac{\frac{(NaO)}{2} + \frac{(K_2O)}{2}}{S} \dots\dots\dots(03).$$

$$\circ - si = 100 \frac{\frac{(SiO_2)}{2}}{S}$$

$$\circ - mg = \frac{(MgO)}{2} + \frac{(FeO)}{3} + \frac{(MgO)}{2 \cdot \frac{(Fe_2O_3)}{2 \cdot 3}}$$

Les valeurs des paramètres calculés ont été représentés dans le tableau no=9. On constate que :

$$\begin{matrix} alc_{spil.} < alc_{kéra.} & ; & c_{spil.} > c_{kéra.} & ; & fm_{spil.} > fm_{kéra.} \\ al_{spil.} < al_{kéra.} & ; & si_{spil.} < sia_{kéra.} \end{matrix}$$

Les diagrammes faits sont : $alc = f(si)$; $c = f(si)$; $fm = f(si)$
 $al = f(si)$ (Fig.42).

On constate que dans $alc=f(si)$ et $al=f(si)$ il y a une croissance des valeurs alc et al de spilites vers kératophyres. "pente de la droite est + " (Fig.41 C-D). Et dans $fm=f(si)$; $c=f(si)$, la croissance est de kératophyres vers spilites . "La pente est - ". (Fig.42A-B). Dans le diagramme $alc=f(si)$ on constate que les échantillons ayant une tendance spilitique sont rapprochés et ceux ayant une tendance kératophyrique sont bien étalés. On arrive , dans ces diagrammes plus ou moins à une alignement et à une continuité des points permettant de penser que les roches étudiées forment une même famille magmatique ayant évolué essentiellement par la différenciation. On attribue cet effet d'alignement à une silicification progressive du magma spilitique avant l'épanchement. (diagrammes alc/si et al/si) Inversement dans le cas de fm/si et c/si on attribue cet effet d'alignement à une d silification progressive avant l'épanchement.

On a construit aussi des diagrammes al, fm, c, alc en fonction de mg . (Fig.43). Et on a constaté que :

" al " et " alc " augmentent de spilites vers kératophyres et inversement " c " et " fm " diminuent de spilites vers kératophyres.

(Fig.43 A-B-C-D).

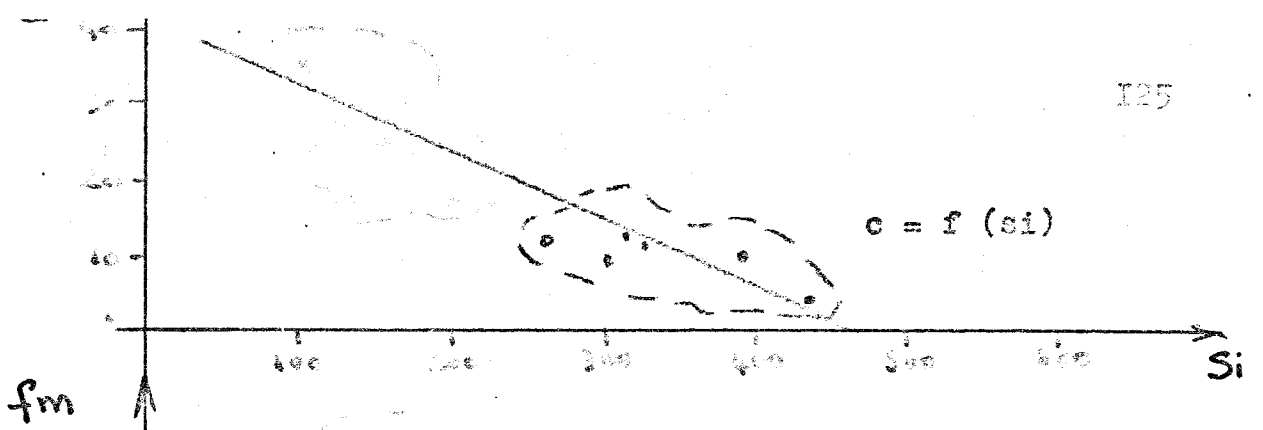
CIV-2-Diagramme de Jung "calco-alkalinit " du volcanisme

de Tsalabia el Khadra -----

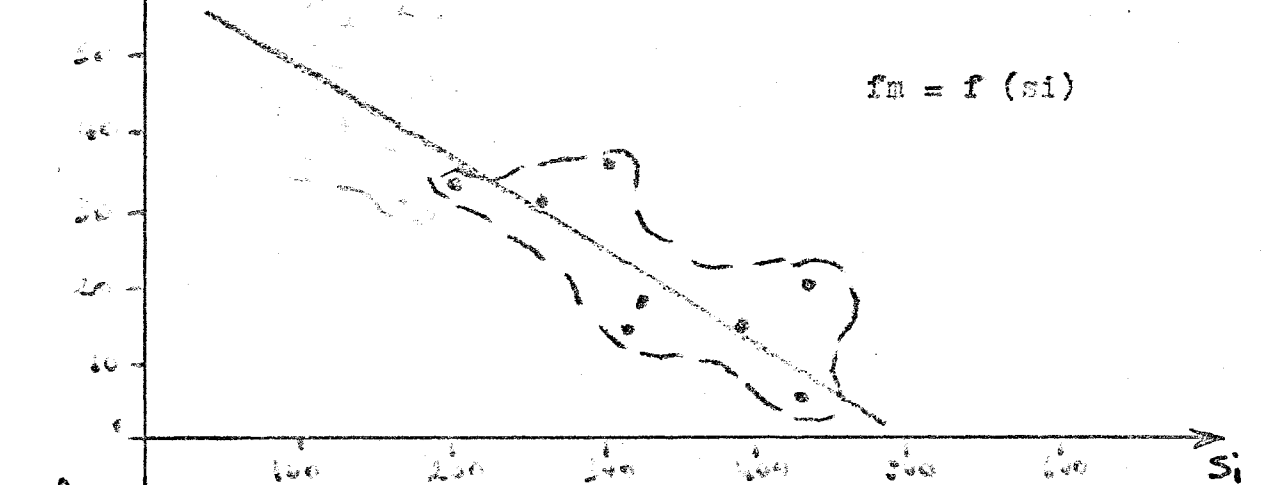
Ce diagramme a été proposé en 1955 pour les études des associations de laves.

$$R = 100 \frac{CaO}{CaO} + \frac{NaO}{2} + \frac{K O}{2} = f \left(\frac{SiO}{2} \right) \text{ en } \% \dots (C4).$$

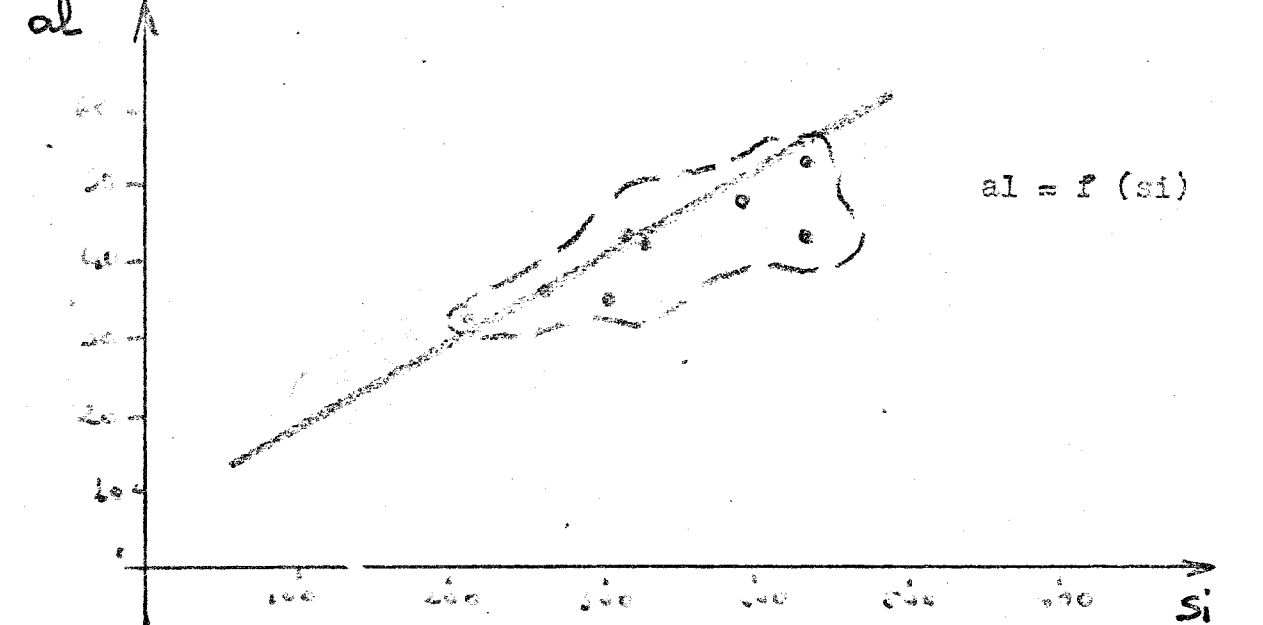
A



B



C



D

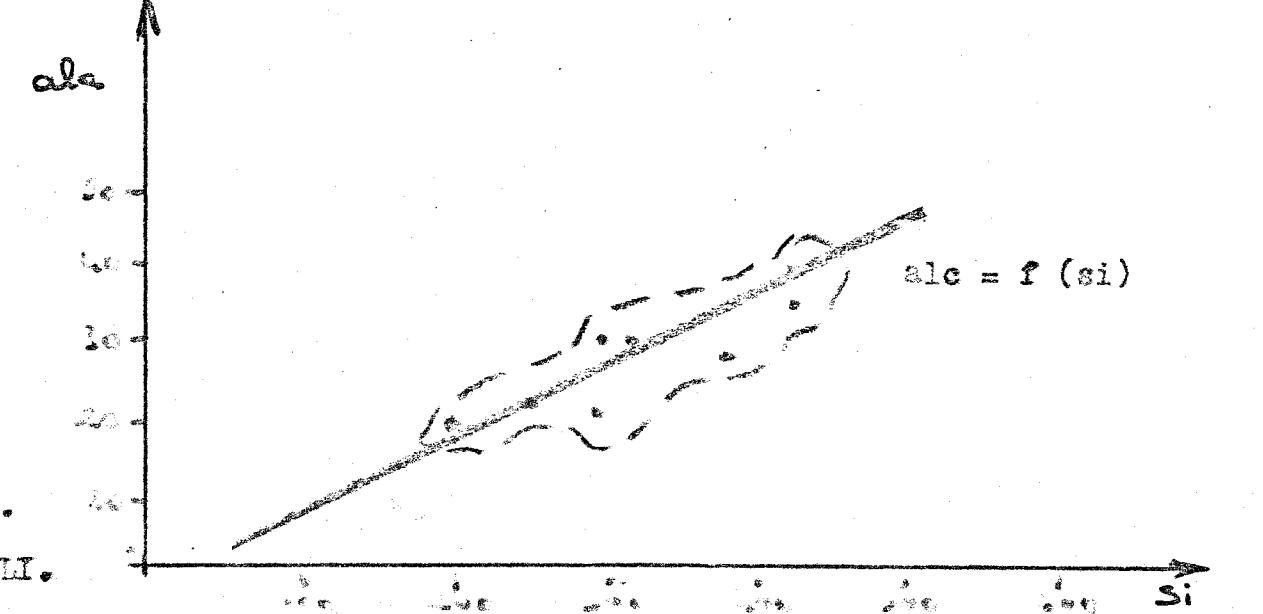


Fig. 42
Diagramme
de XXXX.

NIGGLI.

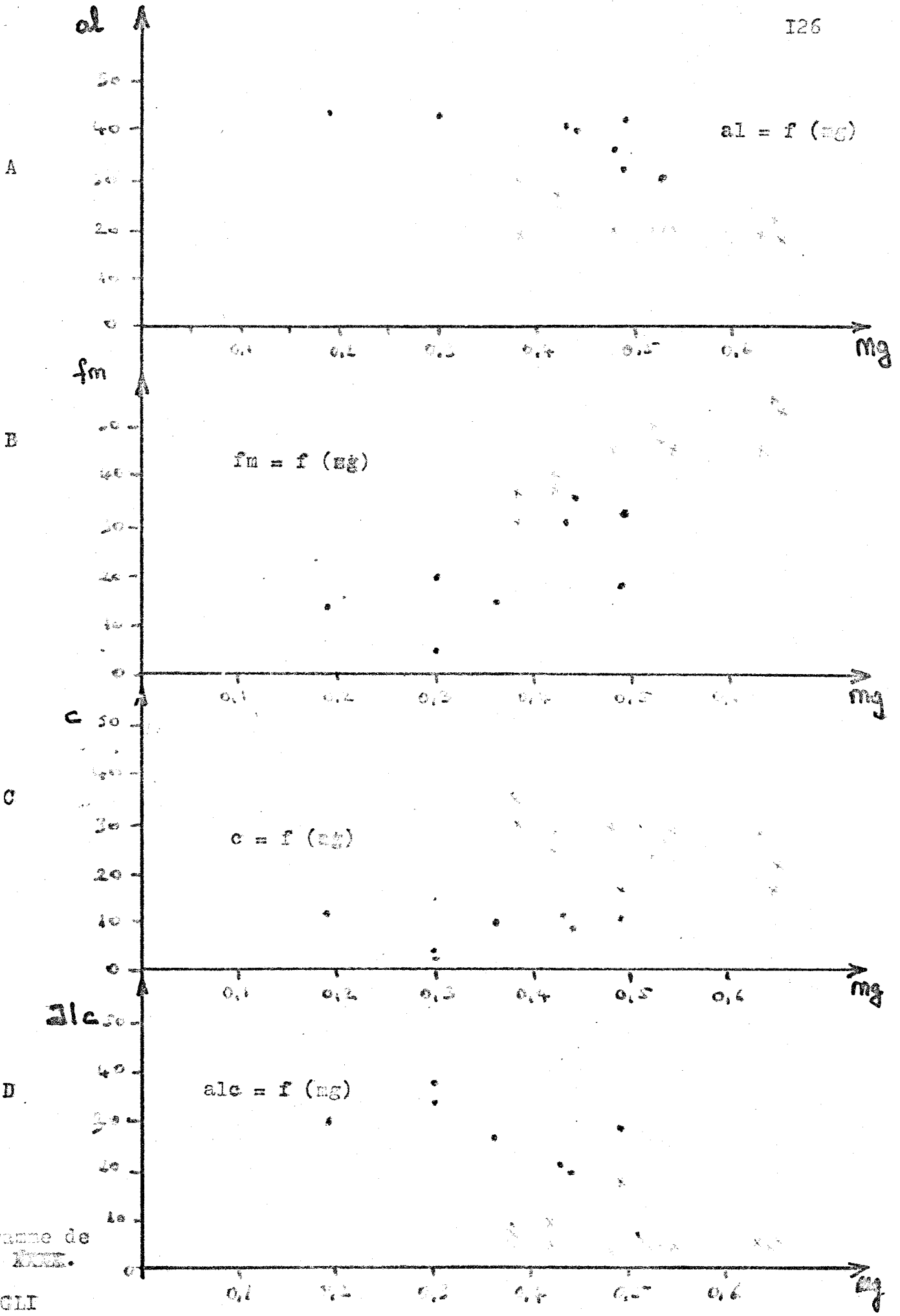


Fig. 43
Diagramme de
KNO₃.

Les points représentatifs s'alignent suivant une courbe régulière et l'intersection de cette courbe avec la droite $R = 50$ donne en abscisse un indice de "calco-alcalinité" (i). (Fig.44).

- Si $i < 51$ volcanisme est "alcalin"
- Si $51 < i < 56$ "alcali-calcique"
- Si $56 < i < 61$ " calco-alcalin"
- Si $i > 61$ " calcique ".

On a trouvé une valeur de $i = 58$, donc le volcanisme est de type " calco-alcalin ". (Fig.44).

NB: R pour les différents échantillons est calculé et montré dans le tableau no=9;.

CIV-3-Indice de Rittmann -----

Rittmann a défini (1963) un indice de série permettant de classer une roche volcanique dans l'une de 3 grandes séries classiquement désignées sous le nom de :

- ° Série Atlantique : alcali-sodique
- ° Série Pacifique : calco-alcalin
- ° Série Méditerranéenne : potassique.

Cet indice est :

$$G = \frac{(Na_2O + K_2O)}{SiO_2 - 42} \dots\dots\dots(C5).$$

Cet indice varie de la manière suivante:

- ° $G < 4$:Pacifique
 -série atlantique si $\frac{Na_2O}{2} > \frac{K_2O}{2}$
- ° $G > 4$:
 -série méditerranéenne si $\frac{K_2O}{2} > \frac{Na_2O}{2}$.

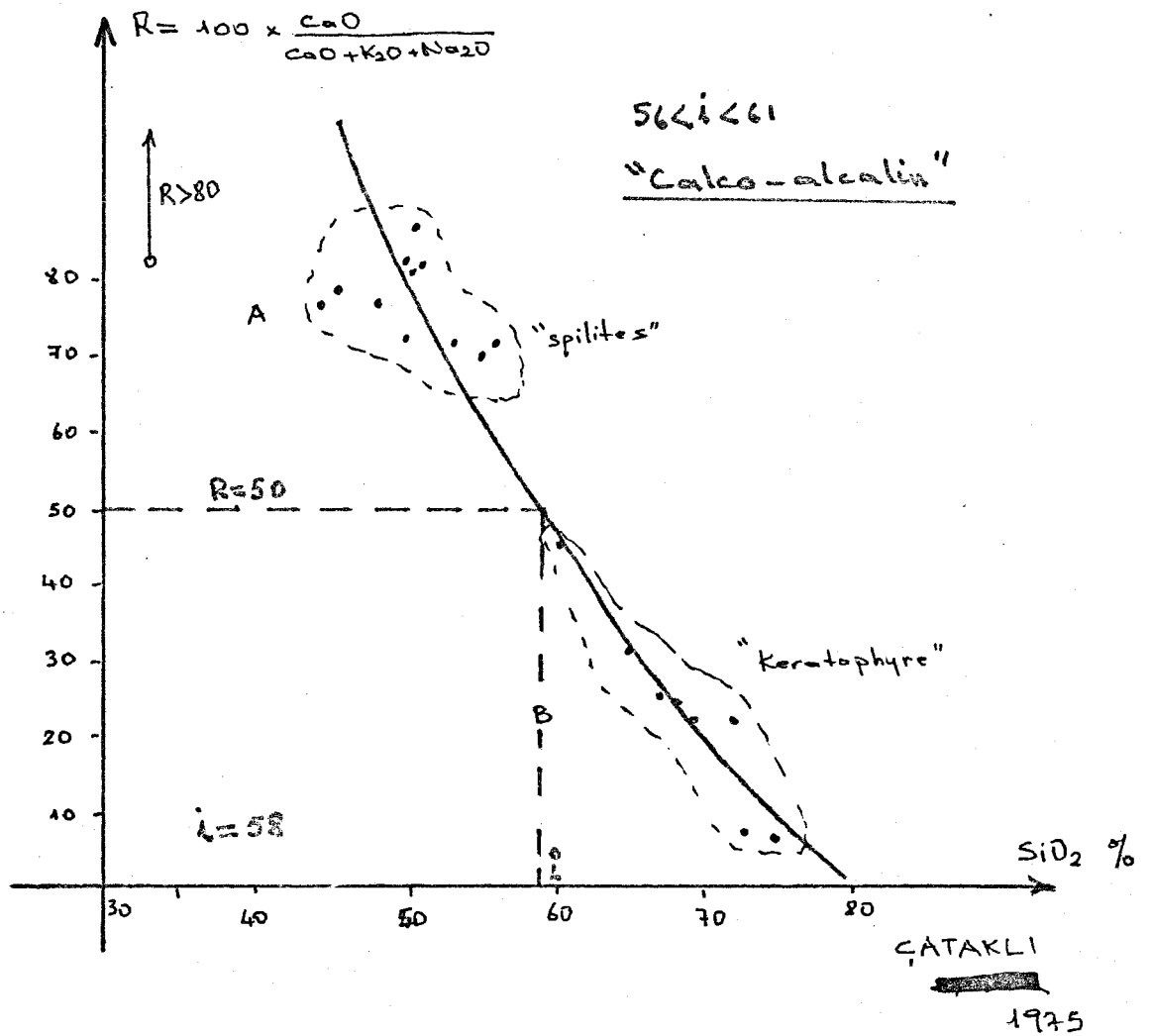


FIG. 44 - Diagramme de calco-alkalinité de JUNG pour la série volcanique "probablement spilite-keratophyrique" de Tsalabia El Khadia (Mauritanie).

On a calculé l'indice de Rittmann pour les échantillons de Tsalabia el Khadra qui sont les suivants :

Groupe A "spilites" :

TABLEAU no=10

éch. MAS:	155	198b	201	202	204	253	258	259b
Γ :	2.48	0.93	0.56	0.54	0.81	0.40	0.73	7.84
éch. MAS:	251	281	282	285°	moyen			
Γ :	0.56	0.33	1.31	1.89	1.50	° "intermédiaire"		

Groupe B "kératophyres" :

éch. MAS:	206	209	254	256	260	262	264	moyen
Γ :	2.88	0.98	1.59	2.01	1.16	1.05	2.07	1.70

On a constaté que la série volcanique de Tsalabia el Khadra a une valeur de Γ de 1.59 (en moyen) étant inférieur à 4 donc elle a un caractère de pacifique, c'est à dire "calco-alcalin".

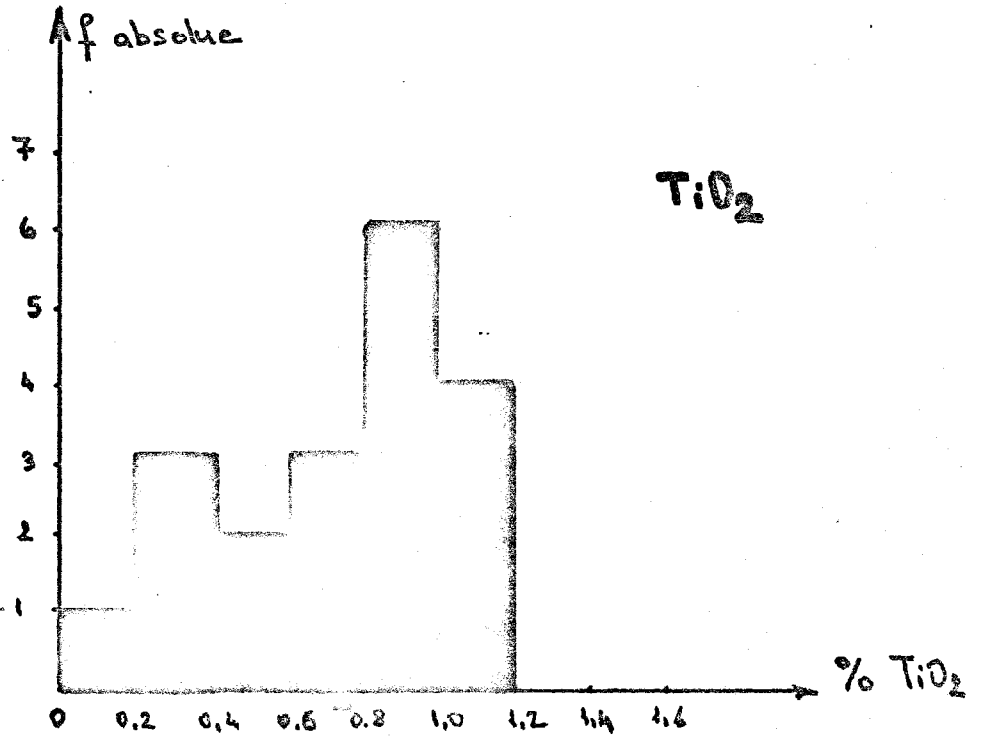
~~Faut pas~~

Faut pas oublier que l'indice de Rittmann pour les kératophyres est bien supérieur à celui pour les spilites.

CIV-4-Problème de Titane -----

On a établi un histogramme de TiO_2 dans l'association spilito-kératophyre proposée. Dans ce histogramme TiO_2 est maximal entre 0.8-1 % et moyen en 0.73 %, son écart-type est de 0.09. (Fig.45). En constatant la faiblesse de TiO_2 ($< 1\%$) on attribue cette série au volcanisme de type pacifique "calco-alcalin" (BEBIEN).

=====
CATAKLI Ahmet Sevket....



TiO₂

CATAKLI

moyen $m = 0,73\%$

$\sigma = 0,09$

FIGURE : 45-

Histogramme des TiO₂ pour la série de Tsakalio et Khachia

Catakli

APENDIX

Ech.	MAS :	220a	220b	23I	28I-2	I36b	I40	206	256
SiO ₂	% :	60.48	71.8I	74.94	50.7I	66.54	70.12	73.15	69.8
Na ₂ O	% :	3.57	4.60	3.8I	1.38	3.87	4.68	4.04	4.6
<hr/>									
	:	I79	259b	I5Ib	285	258	263-I	I55	262
SiO ₂	% :	69.56	44.24	69.76	60.40	56.20	47.18	45.53	72.1
Na ₂ O	% :	5.05	3.76	5.62	4.89	2.77	0.20	2.49	4.5
<hr/>									
	:	202	260	264	I65	254	I53	253	I98b
SiO ₂	% :	50.70	74.88	68.70	78.20	64.8I	58.33	50.64	55.2
Na ₂ O	% :	2.05	6.08	5.10	3.68	4.14	0.60	1.86	3.39
<hr/>									
	:	282	I52	237a	250	265	25I	237b	I69
SiO ₂	% :	47.94	49.30	54.89	71.75	69.37	50.57	50.78	75.0
Na ₂ O	% :	1.60	0.42	3.9I	3.80	3.29	1.90	2.20	4.3
<hr/>									
	:	I67	204	2II	209	I7I	I77	I63	2I3
SiO ₂	% :	76.53	53.66	73.75	67.67	53.86	76.16	73.47	72.06
Na ₂ O	% :	3.80	2.17	3.79	4.13	3.89	2.79	4.59	3.48
<hr/>									
	:	2I5	2I7	I36a	I80	225	I5Ia	239	20I
SiO ₂	% :	65.50	73.9I	60.92	60.95	76.10	49.09	74.79	50.43
Na ₂ O	% :	3.15	5.17	3.26	5.46	4.32	2.29	4.06	2.07

"Laboratoire de Petrologie de Nancy"

BIBLIOGRAPHIE

- I-ADLER (I): 1966 X ray emission spectrography in geology.
Elsevier Amst. vol.4 258p.
- 2-ALEGRE (R): Spectrométrie X des éléments légers.
Documentation des ciments ; La Farge.
- 3-ALEXIS VOLBORTH: 1969 Elemental analysis in geochemistry
A-Major elements. Elsevier Publishing Company
vol.8.
- 4-BIRKS (L.S): X-ray spectrochemical analysis. Intersciences
New-York, NY 144p.
- *5-BORNUAT (M): 1972 Prospection de la dorsale Requibat ~~de~~
Centrale (Mauritanie). Mission BRGM Dakar.
- 6-BUREAU (J): Les méthodes actuelles de l'analyse spectroscopique.
- 7-CARIOU (B): 1974 Analyse par spectrométrie de RX de
fluorescence. Rapport du stage. CUCES.
- 8-CAUCHOIS (Y): Introduction à l'étude expérimentale de la
structure de la matière.
- 9-CHARLES-HUTCHISON (S): 1974 Laboratory Handbook of Petrography
technics. John Wiley-Sons.
- 10-CHARLOT (G)-BEZIER (D): 1955 analyse quantitative minérale. Masson Paris
- 11-CLAISSE (F): 1956 Analyse quantitative précise par FX.
R.P n°=327 Ministère des Mines Québec.
- 12-CLAISSE (F)-SAMSON (C) : 1962 Effet des hétérogénéités en Fluorescence
de RX. Québec.
- 13-COLLOQUE DE LYON.....: 1967 7^{ème} colloque d'analyse par diffractomètre
et spectrométrie de RX.
- 14-COLLOQUE DE FLORENCE...: 1969 8ème colloque sur l'analyse de la matière

- I5-COMPTE-RENDUE DU COLLOQUE RX :I973 MONACO-SIEMENS.
- *I6-DESCHAMPS (M): I974 Etude métamorphique d'une série volcano-sédimentaire acide. (Mauritanie). 2ème réunion annuelle des Sciences de la Terre. Pont à Mousson Nancy Page:144.
- *I7-DESCHAMPS (M)-ROCCI (G)...: I975 UN NOUVEAU témoinx du Protérozoïque inf. dans la Dorsale Réquibat:La série de Tsalabia el Khadra. (Mauritanie). C.R.Acad.SC; Paris t.280 série D p:943-46
- I8-FRESENIUS (CR).....: I875 Précis d'analyse chimique quantitativ
- I9-GRILLOT (H)-BEQUINOT (J)-BOUCETTA (M)-ROUQUETTE (C)-SIMA (A) :I964 Methode d'analyse quantitative appliquée aux roches. BRGM Paris.
- 20-GUINIER:I964 Théorie et technique de la radio - cristallographie. Paris Dunod.
- *21-JUTEAU (Th)-ROCCI (G)....:I966 Etude chimique du massif volcanique de Schirmeck. Evolution d'une série spilite-kératophyre. Sc. de la Terre t;XI n°=I P.68 à104.
- *22-JUTEAU (Th)-ROCCI (G)....:I974 Vers une meilleurs connaissance du problème des spilites. "Reprint from spilite and spilitic rocks" ed. by G.C. Amstutz. New-York p:253-329.
- *23-La ROCHE de. (H).....:I964 Sur l'expression graphique des relatio entre la composition chimique et minéralogi quantitative des roches cristallines. Sc. de la Terre. 9 p:293-337.

- 24-La ROCHE de. (H)-GOVINDARAJU (K).:I969 Rapport sur deux roches diorite et serpentinite (DRN-~~UBN~~) proposées comme étalons analytiques Extr. Bull. Soc. Français Céramique n°=85 p:35-50.
- *25-La ROCHE de. (H)-JUTEAU (Th)-ROCCI (G) :I969 Essai de caractérisation chimique des associations spilitiques ed. G.C.Amstutz. p:39-58.
- *26-LAMEYRE (J)-ROCCI (G)-DIDIER (J) .:I974 Granites orogéniques et cratoniques.Centenaire de la Géol. Belgique. Liège. p:183-221.
- 27-LEGRAND (C).....: La radiocristallographie n°=I243 "Que sais-je".
- 28-LIEBHAFSKY (H.A)-PFEIFFER (H.G)-WINSLOW (E.H)-ZEMANY (P.D) :I960 X-ray absorption and emission in analytical chemistry.Wiley 357p.
- 29-MARIEE (M):I968 Fluorescence X et microsonde électronique. Ganos.
- *30-PECHER (A):I972 Données sur la construction de quelques diagramme petrographiques et géochimiques.Ins.Dolomieu Grenoble Série documentaire n°=72-D2I.
- 3I-POMEY (G): Notion fondamentale sur RX. Irsid.
- *32-ROCCI (G):I957 Formation métamorphique et granitique de la partie occidentale du Pays Réquibat.Bull.Dir.Mines et Géol. A.O.F Dakar n°=2I 2vol.Thèse.
- *33-ROCCI (G):I959 Sur l'existence d'un complexe des granites à l'W africain.Comp.Rend t.248 p:3588-3590. Séance Acad. Scier

- 34-ROSE (H.J)-ADLER (I)-LANAGAN (F.J)..:I963 X-ray fluorescence analysis
of the light elements in rocks.Appl.Spec
I7(4) 81-85.
- 35-ROSLER (H.J)-LANGE (H):I972 Geochemical Tables RX.Elsevier
Publ. Company.
- 36-ROUBAULT (M)-LA ROCHE de.(H)-GOVINDARAJU (K) :I970 Etat actuel des
études coopératives sur les standarts
géochimiques du CRPG.Science de la Terre
t. XV n°=4 p:351-393.
- 37-ROUGEOT (L): RX . " Que sais-je " n°= 70.
- *38-TANE (J.L).....: I967 Contribution à l'étude du phénomène
de spilitisation.Trav. Labo.Géol.
Grenoble. 43 p:187-192.
- 39-TERTIAN (R).....: I972 FX.sur l'analyse des poudres et
materiaux par la méthode des solutions
solides.Thèse Doc. d'Etat .Paris VI.
- 40-THIBAUD: Les RX. Armand Collin.
- 41-VOINOVITCH (IA)-DEBRAS GUEDON (J)-LOUVRIER (J):I962 Analyse des
silicates. Paris Hermann. 512 pages.

NB: * = sont des références pour les chapitres A et C .

CATAKLI Ahmet Sevket.

