



HAL
open science

La fluorescence X. Analyse totale d'un sol ou d'une roche. Applications diverses

R. Guennelon

► **To cite this version:**

R. Guennelon. La fluorescence X. Analyse totale d'un sol ou d'une roche. Applications diverses. 12 p., 1971. hal-02859121

HAL Id: hal-02859121

<https://hal.inrae.fr/hal-02859121>

Submitted on 8 Jun 2020

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.

ANC 84

LA FLUORESCENCE X

ANALYSE TOTALE D'UN SOL OU D'UNE ROCHE

APPLICATIONS DIVERSES

Par R. GUENNELON
I.N.R.A. - MONTFAYET FRANCE

En Agronomie ou en Pédologie, on cherche généralement à connaître la composition chimique d'un échantillon, c'est-à-dire le pourcentage des constituants majeurs et la teneur en autres éléments présents en quantités plus réduites. Les principaux éléments à déterminer sont par ordre d'importance quantitative décroissante : Si - Al - Ca - Mg - K - Fe - Na - Ti - Mn - P (les deux derniers exédant rarement 1 %).

Une analyse chimique traditionnelle implique, au préalable, une fusion totale de l'échantillon, une mise en solution, la séparation de Si sous forme de Si O₂ et des dosages des autres éléments (parfois au prix de séparations qui sont des sources d'erreurs) aux moyens de méthodes variées : colorimétrie, volumétrie, photométrie d'émission, etc... L'ensemble des opérations, lorsqu'on envisage des dosages en série, nécessite un personnel nombreux et assez qualifié, des laboratoires spacieux, du matériel divers et abondant ; le rythme d'acquisition des résultats est assez faible : de 50 à 150 analyses complètes par mois selon les possibilités du service.

Nous allons décrire une technique qui permet d'envisager l'obtention de 300 analyses par mois, dans des conditions de précision et de sûreté des résultats supérieurs à celles de l'analyse chimique de routine. Il s'agit de l'utilisation de la fluorescence X, méthode qui découle de la loi de Moseley, et qui a pris depuis une vingtaine d'années une extension considérable.

A la base de cette technique, se trouve le phénomène suivant : lorsqu'un électron appartenant aux couches K, L, M, etc... du noyau d'un atome d'un élément de nombre atomique Z est éjecté de sa trajectoire, sous l'action d'un photon d'énergie suffisante, un autre électron des couches plus externes vient le remplacer. (fig. 1). Ce remplacement s'accompagne de l'émission d'un photon, c'est-à-dire d'un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde λ tel que : $\lambda^{-1} \approx AZ^2$

Le coefficient A varie selon l'origine de l'électron éjecté et selon l'origine de l'électron de remplacement ; on obtient ainsi pour un élément déterminé, deux raies K α_1 et K α_2 si l'électron éjecté de la couche K est remplacé par un électron de deux des niveaux de la couche L, et des raies K $\beta_{1,2}$ s'il est remplacé par des électrons de la couche M. On obtiendrait de même des raies L et des raies M, etc..., dont les longueurs d'onde vont en croissant. Comme depuis 1913 on a pu mesurer ces longueurs d'onde et dresser des tables donnant pour chaque élément ces diverses raies.

En particulier, si on utilise le rayonnement fourni par un tube à rayons X pour « exciter » un élément, on déclenche le phénomène de production des raies X de cet élément, d'où le nom de « fluorescence » donné à la méthode. On peut aussi utiliser comme source excitatrice, un faisceau d'électrons, de rayons γ , etc..., on parle alors d'émission X directe.

Quelle que soit la méthode utilisée, on comprend alors qu'il suffit de pouvoir mesurer la longueur d'onde λ d'une raie fournie par un échantillon irradié pour savoir quel élément lui a donné naissance, par référence à un tableau de raies.

Comment mesurer cette longueur d'onde ? (figure 2). Supposons que nous ayons affaire à la raie $K\alpha_1$ du calcium ($\lambda = 3,358 \text{ \AA}$) et que ce rayonnement soit dirigé à l'aide de fentes de collimation sur un cristal d'A d P. Le rayonnement est en partie absorbé par le cristal, en partie diffusé dans toutes les directions, de manière incohérente. De ce fait, la quantité de rayonnement Ca- $K\alpha$ diffusé dans une direction donnée sera très faible. Supposons alors que le cristal tourne de façon à former un angle $\Theta = 18^\circ 38'$ avec la direction du faisceau incident. Grâce à un instrument de mesure approprié, on observe alors dans la direction $2\Theta = 36^\circ 76'$, une grande intensité. Pour cette position de l'échantillon du cristal et du récepteur, la relation, dite loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d \sin \Theta, \text{ avec } n = 1, 2, 3 \dots \text{ etc (1)}$$

est vérifiée, pour $n = 1$, si "d" est l'espacement des plans réticulaires du cristal.

La même longueur d'onde et le même cristal donneraient également une diffusion intense dans une direction $\Theta = 39^\circ 104'$, pour $n = 2$, puis une autre pour $\Theta = 71^\circ 102'$ ($n = 3$) ; ce sont les raies d'ordre 1, 2, 3, ..., dont les intensités vont en décroissant, (avec un cristal de A d P : ammonium - dihydrogène - phosphate).

Pour $\Theta = 16^\circ 869'$ et ses multiples entiers, on obtiendrait les raies $K\beta_1, K\beta_2, K\beta_3, \dots$ de l'élément Ca (Ca — $K\beta = 3,090 \text{ \AA}$).

On voit donc qu'il suffit de disposer d'un goniomètre au centre duquel le cristal tourne de 0 à $60^\circ 575'$, tandis que le détecteur tourne de 0 à $121^\circ 05'$, avec une vitesse double, pour enregistrer une série de raies qui représentent le spectre du calcium ; le spectre de raies L ne peut être observé avec ce cristal, car leurs longueurs d'onde trop grandes ($L\alpha \geq 35 \text{ \AA}$) correspondraient à un sinus supérieur à 1, ce qui est impossible ; il faudrait, dans ce cas, utiliser un cristal dont le paramètre « d » serait plus grand. Ceci n'aurait d'ailleurs pas d'intérêt, car cette grande longueur d'onde qui possède une faible énergie et un rayonnement peu énergétique, est fortement absorbée par l'air, par le cristal, par la paroi, pourtant mince, du détecteur. On préfère d'ailleurs réaliser le trajet des rayons dans le vide, de manière à enregistrer une plus forte intensité dès qu'il s'agit de mesurer des longueurs d'onde supérieures à 2 Angströms.

L'analyse qualitative d'un sol ou d'une roche va donc consister à préparer par compression une pastille cohérente, à partir d'un échantillon broyé finement, à la soumettre au rayonnement excitateur et à faire tourner lentement le goniomètre depuis la position $2\Theta = 51^\circ 75'$, qui correspond à la raie $K\alpha$ du Fe jusqu'à la position $2\Theta = 136^\circ 47'$ qui correspond à la raie Na- $K\alpha$, dans le premier cas avec un cristal de LiF, dans le second avec un cristal d'AdP.

Disons, sans entrer dans le détail, que le détecteur permettant de mettre en évidence la position d'une raie X est un compteur de radiation qui peut être du type Geiger-Müller (peu employé), de type compteur à scintillations (pour les courtes longueurs d'onde $\lambda < 2 \text{ \AA}$), de type compteur à flux gazeux (pour les longueurs d'onde les plus grandes). Chaque photon X, émis par l'échantillon et diffusé par le cristal, donne lieu dans le compteur à la formation d'une impulsion qui, après amplification, est enregistrée par un numérateur d'impulsion. Le nombre d'impulsions par unité de temps représente l'intensité de la raie $K\alpha$ que l'on mesure et cette intensité est proportionnelle à la concentration de l'élément dans l'échantillon.

Le rôle du compteur est aussi de différencier, de discriminer deux impulsions d'énergies différentes, mais diffusées toutes deux pour une même position du cristal et du compteur. En effet, si un élément E_1 possède une raie $K\alpha$ d'énergie correspondant à la longueur d'onde λ_1 , les photons émis sont enregistrés pour une position Θ_1 telle que :

$$\lambda_1 = 2d \sin \Theta_1 \quad (2)$$

s'il s'agit d'une réflexion du premier ordre. Un autre élément E_2 peut émettre une raie $K\alpha$ de longueur d'onde $\lambda_2 = \frac{\lambda_1}{2}$. Dans ce cas, la réflexion de second ordre de cet élément se produira pour un angle tel que :

$$2\lambda_2 = 2d \sin \Theta_2, \quad (n = 2)$$

Puisque $\lambda_2 = \frac{\lambda_1}{2}$, $2\lambda_2 = \lambda_1$ ce qui entraînera $\Theta_1 = \Theta_2$. Il s'ensuit que, dans ce cas, les deux éléments seront détectés pour le même angle, l'un pour sa raie K de premier ordre, l'autre pour sa raie K de second ordre. C'est, par exemple, le cas de la raie $K\beta$ du calcium dont le premier ordre est égal à $3,090 \text{ \AA}$, et la raie $K\alpha$ du phosphore qui en vaut le double ($6,155 \text{ \AA}$). Pour mesurer P- $K\alpha$, il faut donc éliminer le second ordre du calcium, ce qui est possible pour les compteurs, autres que le G.M., grâce à un dispo-

stif appelé discriminateur d'amplitude, qui permet de régler l'alimentation du compteur pour que l'on n'enregistre que les raies de premier ordre, supprimant ainsi les coïncidences d'impulsions.

Dans le but d'une analyse quantitative, il faut donc placer l'ensemble échantillon - cristal - compteur, dans la position correspondant à la diffusion de la raie de l'élément à doser et enregistrer le nombre d'impulsions recueillies pendant un temps déterminé. Cette mesure est proportionnelle à la concentration de l'élément E, en vertu de la relation :

$$N \text{ (impulsions par minute)} = K \frac{a_1 c_1}{A c_1 + B} \quad (3)$$

Dans cette formule, K représente un coefficient instrumental invariant, a_1 représente l'absorption de la raie $K\alpha$ mesurée, par l'élément E_1 lui-même, c_1 étant sa concentration massique ; A et B représentent l'influence de tous les éléments de l'échantillon ou matrice.

La relation $N = f(c_1)$ sera approximativement linéaire, si c_1 est très petit ; en effet :

$$\frac{dN}{dc} = K \frac{a_1 B}{(A c_1 + B)^2}$$

$$\text{Si } c_1 = 0, \frac{dN}{dc} \approx \frac{K a_1}{B} \quad \text{et} \quad N \approx \frac{K a_1}{B} c_1$$

On obtiendra cet effet en diluant l'échantillon (sans toutefois descendre trop près de la limite de détection de l'élément) dans une matrice composée d'éléments légers, afin que le coefficient B soit le plus faible possible, le coefficient angulaire de la droite $N = f(c_1)$ étant alors le plus grand possible.

Dans l'analyse des sols ou des roches, on utilise pour cela de la cellulose, de l'acide borique, du tétraborate de sodium ou de lithium dans un rapport sol/diluant de l'ordre 1/50 ou même moins. Au surplus, l'émission X d'un élément dépendant de la forme de la combinaison chimique ou minéralogique dans laquelle il est engagé, on s'efforce de détruire la structure de l'échantillon, en procédant à une fusion dont le résultat est un verre amorphe. L'état physique final ne dépend plus alors du matériau initial.

Le matériel sol + fondant en fusion est coulé sur une plaque de graphite ou d'aluminium où il forme une pastille transparente facile à conserver, à manipuler et à présenter dans l'appareil.

Afin d'éliminer l'effet de matrice, on peut aussi rendre la relation $N = f(c_1)$ aussi linéaire que possible en augmentant B considérablement par rapport à A, ce qui permet d'écrire :

$$N = K \frac{a_1 c_1}{B}$$

mais, dans ce cas, le coefficient angulaire de la droite devient faible et la méthode perd en sensibilité. On arrive à ce résultat en ajoutant, lors de la fusion, un « alourdisseur », c'est-à-dire un élément de masse atomique élevée comme le lanthane.

Une autre méthode permettant d'éliminer l'effet de matrice a été mise au point par TERTIAN ; elle a l'avantage de n'utiliser ni une dilution excessive, ni un alourdisseur, ce qui permet de mesurer d'assez faibles concentrations. Le principe en est le suivant. On réalise par fusion dans le tétraborate de lithium ou de sodium, deux pastilles où l'échantillon est présent à deux concentrations différentes.

En reprenant l'équation (3) sous la forme :

$$N_1 = \frac{K a_1}{B} + \frac{c_1}{1 + \frac{A}{B}} \cdot c_1 \quad (4)$$

on peut dire que l'intensité émise est égale à :

$$N_1 = \frac{c_1}{1 + \alpha c_1} \quad (5)$$

car K, a_1 , B, sont constants pour un même appareil, pour un même élément E_1 , pour un même fondant, donc à un facteur constant près.

Si donc, on opère à la concentration c_1 et à la concentration $n c_1$ de l'échantillon dans le fondant, on obtiendra deux intensités N_1 et N'_1 , pour lesquelles, on trouverait la relation :

$$C_1 = \frac{n-1}{n} + \frac{N_1 N'_1}{N'_1 - N_1} \quad (6)$$

Dans le cas où la plus forte concentration est le double ($n = 2$) de la première, on aura :

$$C_1 = \frac{1}{2} + \frac{N_1 N'_1}{N'_1 - N_1} \quad (7)$$

A un coefficient près, on peut donc calculer la concentration à partir de deux mesures d'intensité : il suffit dès lors de déterminer ce coefficient numérique grâce à des pastilles réalisées avec le même fondant, et un composé quelconque connu de l'élément à mesurer. Cette méthode est universelle et très valable pour les analyses totales de sols et de minéraux. Elle peut être étendue très facilement aux analyses de solutions.

Nous donnons en annexe quelques résultats obtenus par la fluorescence X. Au tableau I, figure une comparaison entre des analyses chimiques et la méthode de dilution forte (0,5 g/12 g). Le tableau II représente également des dosages d'argiles obtenus de la même manière. Les tableaux III et IV comparent des analyses chimiques, des analyses par fluorescence avec alourdisseur, et les résultats de la méthode de « double dilution » réalisée au laboratoire d'Avignon.

Ces résultats démontrent la validité de cette technique et particulièrement de la méthode détaillée ci-dessus. Il est également intéressant de noter que la fluorescence X peut donner de bons résultats avec le minimum de manipulations pour des dosages de végétaux (P, S, Cl, Ca, K, sur la matière végétale sèche et Mn, Fe, Cu, Zn, sur les cendres végétales). Toutefois, les méthodes d'émission de flamme et d'absorption atomique sont plus rapides et plus sensibles pour ces quatre derniers éléments, et les méthodes que nous avons élaborées en fluorescence X n'offrent plus beaucoup d'intérêt depuis le développement de l'absorption atomique.

Du point de vue évolution du matériel, on peut distinguer deux directions :

- une direction fondamentale qui cherche à reculer les possibilités d'utilisation de la technique vers les éléments les plus légers F, B, Li.
- une direction technologique dans le sens de l'automatisation des mesures et de réalisation de dosages simultanés de plusieurs éléments.

En résumé, la fluorescence X est une méthode qui nécessite, à l'achat, une mise de fond importante, mais qui peut travailler avec du personnel peu spécialisé. Dans le domaine de l'Agronomie, elle présente un grand intérêt pour l'analyse totale des sols (éléments classiques ou accessoires) ; elle peut également présenter certains avantages pour le dosage de plusieurs éléments majeurs dans les végétaux, lorsqu'une calcination par voie sèche peut par exemple conduire à la volatilisation de certains éléments.

BIBLIOGRAPHIE

- ADLER & AXELROD (1955). Determination of thorium by fluorescent X-ray spectrometry (Anal. Chem. USA. 27, 6, 1002-3).
- ANDERMANN (1954). Applied research laboratories « Spectrographer's News letter » VII, n° 3.
- ANDERMANN (1961). Improvements in the X-ray emission analysis of cement raw mix (Anal. Chem. 33, 12, 1689-1695).
- ANDERMANN & ALLEN (1960). The evaluation and improvement of X-ray emission analysis of raw mix and finished cements (X-ray analysis, vol. 4, 414-432, Denver).
- ANDERMANN & ALLEN (1961). X-ray emission analysis of finished cements (Anal. Chem. 33, 12, 1695-1699).
- ANDERMANN & KEMP (1958). Scattered X-ray as internal standards in X-ray emission spectroscopy (Anal. Chem., 30, 1306).
- ANDERMANN & MURPHY (1959). The P.X.Q. analysis of steel making slags (Pittsburg conference. Appl. Spectrosc.).
- BAIRD, COPELAND, McINTYRE & WELDAY (1965). Note on « Biotite mica effect in X-ray spectrographic analysis of pressed rock powders » by A. VOLBORTH (Amer. Mineral. 50, 5-6, 792-795).
- BAIRD & WELDAY (1967). Precision and accuracy of silicate analysis by X-ray fluorescence (Adv. in X-ray anal., vol. 11, 114-128).
- CAMPBELL & THATCHER (1958). Determination of calcium in wolframite concentrates by fluorescent X-ray spectrography (Adv. in X-ray anal., vol. 2, 313-332).
- CHARLOT (1961). Les méthodes de la chimie analytique (4^e édition, Masson Edit., Paris).
- CHODOS, BRANCO & ENGEL (1957). Rock analysis by X-ray fluorescence spectroscopy (Adv. in X-ray anal., vol. 1, 315-328).
- CHODOS & ENGEL (1960). Fluorescent X-ray spectrographic analyses of amphibotite rocks and constituent hornblendes (Adv. in X-ray anal., vol. 4, 401-413).
- CHODOS & ENGEL (1961). Fluorescent X-ray spectrographic analyses of amphibotite rocks (Amer. Mineral., vol. 45 1-2, 120-133).
- CLAISSE (1956). Analyse quantitative précise par fluorescence X (R.P. n° 327, Ministère des Mines, Québec).
- DRYER (1962). X-ray analysis of mining and mineral processing material (Adv. in X-ray analysis, vol. 6, 447-458).
- CLAISSE & SAMSON (1962). Heterogeneity effects in X-Ray analysis (Adv. in X-Ray anal., vol. 5, p. 335-354).
- GUENNELON (1966). Dosage des éléments minéraux dans les végétaux par fluorescence X. (II). Influence de la quantité de matière (Ann. Agron., 17, 6, 653-677).

- GUENNELON (1970). Dosage des éléments minéraux dans les végétaux par fluorescence X (III). Correction des effets de matrice sur les cendres végétales (Ann. Ayrón., à paraître).
- GUENNELON & SOUTY (1970). L'utilisation de la fluorescence X en Pédagogie. (Siemens Zeitschrift - Monaco 1969).
- HAHN-WEINHEIMER & ACKERMANN (1963). Quantitative röntgenspektralanalytische Bestimmung von Rb, Ba, Ti Zr and P (Z. analyt. Chem. 194, 81).
- HAHN-WEINHEIMER, JOHANNING & ACKERMANN (1965). Relationship between mass absorption and background intensity in X-Ray fluorescence spectroscopy (Z. anal. Chem. 214, 4, 241-252).
- HOWER (1959). Matrix corrections in X-Ray spectrographic trace elements analysis (Amer. mineral., vol. 44, 1-2, 19-32).
- KNOKE & WALDRON (1964). The determination of calcium in uranium ore concentrates by X-Ray fluorescence (Adv. in X-Ray anal., vol. 8, 448-455).
- LONGOBUCCO (1962). Determination of major and constituents in ceramic materials by X-Ray spectrometry (Anal. Chem., 34, 1263).
- MADLEN (1965). Matrix and particle size effects in analyses of light elements, zinc through oxygen, by soft X-Ray spectrometry (Adv. in X-Ray anal., vol. 9, 441-455).
- MOLLOY & KERR (1960). X-Ray spectrochemical analysis : an application to certain light element in clay minerals and volcanic glasses (Amer. Mineral. 45, 911-936).
- NICOLAS, DOUILLET & QUINTIN (1967). Dosage quantitatif de K, Ca, Ti et Fe dans les minéraux argileux par fluorescence de rayons X. Méthode des poudres (Bull. groupe Français des Argiles, XIX, 1, 5-22).
- POLLE & HOLLOWAY (1968). A correction method for element interactions and physical effects in the X-Ray fluorescent analysis of silicate powders (Adv. in X-Ray anal., vol. 12, 535-545).
- QUINTIN (1969). Utilisation de la fluorescence X pour l'analyse quantitative non destructive des éléments en traces de numéro atomique supérieur à 27 dans les roches silicatées, bauxites et carbonates (Coll. Nation. CNRS, Nancy, Décembre 1968).
- REYNOLDS (1963). Matrix corrections in trace element analysis by X-Ray fluorescence : estimation of the mass absorption coefficient by compton scattering (Amer. Mineral. vol. 48-9-10, 1133-1143).
- PINTA (1962). Recherche et dosage des éléments traces (Dunod Edit., Paris).
- PINTA & RIANDEY (1969). Détermination des traces dans les sols et les roches par spectrophotométrie d'absorption atomique (Méthodes d'anal. phys., GAMS, vol. 5, 1, 76-85).
- ROSE, ADLER & FLANAGAN (1965). X-Ray fluorescence analysis of the light element in rocks and minerals (Appl. Spectroscopy, 17, 81).
- TERTIAN (1968). A rapid and accurate X-Ray determination of the rare-earths elements in solid or liquid materials using the double dilution method (Adv. in X-Ray anal., vol. 12, 546-562).
- TERTIAN (1968). Contrôle de l'effet de matrice en fluorescence X et principe d'une méthode quasi-absolue d'analyse quantitative en solution solide ou liquide (Spectrochim. Acta 23 B, 305-321).
- TERTIAN (1968). Sur la détermination quantitative par fluorescence X des éléments en faibles concentrations dans les roches. Méthodes de correction pour l'effet de matrice (Colloque CNRS, Nancy).
- TERTIAN (1968). Vers une méthode absolue et générale d'analyse chimique quantitative élémentaire (C.R. Acad. Sci. Franç., Séance du 22 Janvier).
- TERTIAN (1969). Sur l'effet de matrice en fluorescence X et sa correction dans les milieux homogènes (Méthodes physiques d'analyses, GAMS, col. 5, n 1, 49-53).
- VANCOMPENOLLE (1961). Analyse quantitative des éléments mineurs du sol par fluorescence aux rayons X (Pédologie, XI, 2, 277-287, Gand).

- VOLBORTH (1964). Biotite mica effect in X-Ray spectrographic analysis of pressed rock powders ,Amer. Mineral., vol. 49, 5-6, 634-643).
- VOLBORTH (1965). Dual grinding and X-Ray analysis of all major oxides in rocks to obtain true composition (Appl. Spectroscopy, 19, 1).
- WARK (1954). Spectrographic analysis of minor elements extracted from plants and soils as dithizonates (Anal. Chem. USA, 26, n° 1, 203-205).
- WEISZ (1961). Microanalysis by the ring oven technique (Intern. Series of monographs on anal. chem. Pergamon Press).
- WELDAY, BAIRD, McINTYRE & MADLEM (1964). Silicate sample preparation for light element analyses by X-Ray spectrography (Amer. Mineral., vol. 49, 7-8, 889-905).

%	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
SiO ₂	64,8	66,6	65,1	50,2	46,7	48,5	46,2	72,3	71,7	69,5	72,8	78,2	76,7	81	77,3
	64,8	63,8	64,4	50,3	48,2	48,5	45	72,8	72	69,5	74	76,0	74,3	76,4	76
Al ₂ O ₃	20,5	20,75	22	39,8	43,2	40	1,75	14	15	16,6	15,3	13,75	15,6	13,8	15,7
	22,4	21,4	23,3	42,8	45,4	43	0,54	15,6	15,4	17,5	16,3	15,0	17,6	16,4	16,2
Fe ₂ O ₃	0,30	0,20	0,70	6,50	4,50	7,55	0,45	1,40	1,90	2,6	1,3	0,6	1,15	1,40	1,20
	0,51	0,41	0,83	3,10	3,88	6,10	1,8	2	2	2,58	1,85	1,12	1,31	1,81	1,76
TiO ₂	0	0	0,03	0,50	0,13	0,15	0	0,09	0,24	0,35	0,09	0,05	0,07	0,19	0,10
	0	0	0	0,45	0,31	0,41	0,19	0,12	0,27	0,38	0,14	0,11	0,13	0,19	0,26
MnO	0,02	0	0,01	0,03	0,01	0,01	0,10	0,05	0,03	0,03	0,06	0,01	0,03	0,02	0,02
	0,00	0,00	0,00	0,00	0	0,06	0	0,02	0,03	0,04	0,06	0,03	0,02	0,03	0,03
CaO	0,33	0,35	0,34	0,21	0,16	0,15	0,19	0,78	1,07	0,90	0,55	0,24	0,21	0,27	0,22
	0,25	0,30	0,21	0	0	0,16	0	0,65	0,84	0,74	0,38	0,27	0,18	0,25	0,36
MgO	0,22	0	0,33	0,79	0	0,03	37,8	0	0,44	0,46	0	0,22	0	0,20	0
	0	0	0	1,18	0,48	0,49	42,8	0,15	0,45	0,46	0,12	0,10	0,05	0,26	0,11
K ₂ O (1)	8,63	10,10	9,15	2	1,36	1,71	0,30	4,77	5,38	5,22	5,13	4,83	4,82	4,62	4,66
	9,00	10,37	8,56	1,6	1,21	0,78	0,01	4,35	5,1	5,22	4,75	4,50	4,33	4,78	4,56
										5,51	4,89	5,07	4,51	4,83	

TABLEAU I

Analyses de roches et de roches altérées

La première ligne donne les résultats de fluorescence X ; la seconde, les dosages par voie chimique (Laboratoire I.N.R.A. de Châteauroux)

(1) : dosages de K₂O effectués par un autre laboratoire (INRA Colmar) : moyenne de 4 dosages.

Références	Identités des échantillons
1	Feldspath potassique de St-Brisson
2	Feldspath potassique de granite altéré du Bois des Montées
3	Feldspath potassique d'arène granitique (St-Léger)
4	Argile extraite de l'arène de St-Léger
5	Argile extraite de l'arène de St-Brisson
6	Argile extraite de l'arène de St-Agnan
7	Serpentine de la roche l'Abeille (Haute-Vienne)
8	Granite à deux micas (Bois des Montées)
9	Granite porphyroïde à deux micas
10	Granite porphyroïde de St-Léger (altéré)
11	Granite à deux micas de St-Agnan
12	Granite à deux micas de St-Brisson
13	Arène sur granite à deux micas de St-Brisson
14	Sol - Horizon A sur arène granitique de St-Agnan
15	Arène sur granite à deux micas de St-Agnan.

TABLEAU I bis

Origine des échantillons analysés au tableau I

	Standards U.S.		Standards Groupe Français des Argiles				
	76	78	22.766	22.767	22.768	22.769	22.770
SiO ₂	54,70	20,70	67,46	66,29	63,23	63,98	52,40
	54,20	20,00	66,70	67,50	62,60	65,20	51,20
Al ₂ O ₃	37,70	69,97	2,23	22,81	13,22	23,12	41,31
	36,60	70,50	1,60	22,00	13,00	22,00	40,50
Fe ₂ O ₃	2,40	0,74	0,59	2,08	5,30	3,20	2,12
	2,50	0,60	0,40	2,15	5,60	3,75	2,55
TiO ₂	2,21	3,57	0,15	0,18	0,74	0,52	2,73
	2,27	3,45	0,06	0,04	0,70	0,49	2,89
CaO	0,27	0,40	0,63	1,07	11,08	2,76	0,94
	0,40	0,58	0,40	1,20	11,50	2,86	0,91
MgO	0,50	0,50	28,64	6,25	5,60	5,11	0,19
	0,50	0,10	28,90	5,70	4,90	4,50	0,30
K ₂ O	1,37	2,83	0,14	0,36	0,80	0,51	0,11
	1,50	3,00	0,30	0,50	1,10	0,50	0,20

TABLFAU II

Analyse au moyen du spectromètre SRS 1 de sept échantillons d'argiles

(Méthode dilution unique : 0,5 g de sol dans TB Na pour un poids total de 12 g)

(Bull. du Groupe Franç. des Argiles, n° 10 - 1964)

Chiffres supérieurs : dosages chimiques (moyenne de 6 laboratoires) - Chiffres inférieurs : dosages par fluorescence X.

	ILLITE				KAOLIN				ATTAPULGITE	
	(1)	(2)	(3)	(4)	(1)	(2)	(3)	(4)	(1)	(2)
SiO ₂	54,48	55,48	55,5	57,18	45,45	44,9	46,73	45,13	76,20	74,45
Al ₂ O ₃	22,49	21,28	22,2	18,96	37,86	39,3	38,36	38,71	8,61	9,67
Fe ₂ O ₃	7,62	7,21	7,40	8,21	0,40	0,4	0,53	0,74	3,18	3,15
TiO ₂	0,84	0,80	0,75	0,88	0,04	n.d	0,04	0,06	0,61	0,7
MnO	n.d	0,05	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
MgO	4,10	n.d	3,87	3,14	0,22	n.d	0,17	0,07	8,78	n.d
CaO	1,36	1,37	1,28	1,42	0,08	0,7	0,09	0,08	1,86	2,33
Na ₂ O	n.d	n.d	0,55	n.d	n.d	n.d	0,08	n.d	n.d	n.d
K ₂ O	8,57	9,27	8,70	9,66	1,27	1,4	1,20	1,21	0,76	0,82

TABLEAU IV

Analyses de trois échantillons d'argile

(1) : Méthode double dilution (Laboratoire AVIGNON-I.N.R.A.)

(2) (3) (4) : Autres techniques de fluorescence X (autres laboratoires)

(Rapport provisoire O.C.D.E., du 16 juin 1969)

	Analyse chimique		Fluorescence X		Double dilution 1 laboratoire INRA-AVIGNON
	Moyenne de 19 laboratoires		Fusion avec étalon et alourdisseur 2 laboratoires étrangers		
	\bar{x} corr.	σ			
SiO ₂	64,01	1,05	64,45	64,68	64,00
Al ₂ O ₃	22,01	0,48	23,23	22,46	22,99
TiO ₂	0,55	0,23	0,58	0,49	0,56
Fe ₂ O ₃	3,56	0,55	3,27	3,69	3,29
Mg O	5,18	0,71	—	4,69	5,86
Ca O	2,80	0,42	3,27	3,49	3,14
K ₂ O	0,39	0,34	0,41	0,36	0,53

TABLEAU III

Analyse d'une Montmorillonite par fluorescence X et comparaison avec une série d'analyses chimiques
(Rapport provisoire O.C.D.E. du 16 Juin 1969)