

Dosage des éléments en traces dans une coupe représentative des formations bauxitiques de Provence.

Comparaison des résultats acquis par les méthodes d'absorption atomique, de fluorescence X, de spectrographie d'émission et d'activation neutronique.

M. QUINTIN, B. HIERONYMUS, A. M. DE KERSABIEC,
A. MARTIN et F. VIDOT

Dans le cadre d'une étude systématique des bauxites de Provence, les auteurs ont été amenés à employer et à adapter différentes méthodes analytiques pour l'étude géochimique de ces bauxites, en particulier pour la détermination des éléments en trace. Le manque d'étalons naturels de référence, concernant des formations dont la composition minéralogique et géochimique est très variable, les a conduits à définir un profil type, représentatif de l'ensemble de ces différentes formations afin de tester ces méthodes. Ce profil, proche du « profil virtuel général » décrit par J. Nicolas et ses collaborateurs, a été prélevé à la Brasque dans le synclinal du Val. Son étude minéralogique et géochimique a montré qu'il était représentatif des formations bauxitiques de ces régions.

Après une étude préalable semi-quantitative effectuée antérieurement les auteurs ont testé la validité des méthodes d'absorption atomique et de fluorescence X, utilisées en routine dans leur laboratoire, sur des étalons de roches silicatées diverses (U.S.G.S., C.R.P.G.) avant de les appliquer à l'étude des bauxites.

— *En fluorescence X, ils ont utilisé une méthode directe d'analyse sur poudre avec correction mathématique des effets de matrice pour les éléments traces principaux et caractéristiques de la bauxite : Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Pb.*

— *En absorption atomique, après une mise en solution de l'échantillon avec ou sans addition de chlorure de lanthane, selon l'importance des interférences possibles d'ionisation ou de volatilisation les éléments suivants ont été dosés : V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Pb.*

— *Les résultats obtenus par ces deux méthodes sont confrontés aussi bien sur les étalons internationaux que sur le profil type.*

— *Pour compléter cette étude la spectrographie d'émission a été utilisée :*

- . pour le dosage du bore insuffisamment sensible dans les deux autres méthodes.*
- . pour le dosage du vanadium masqué par une interférence de $TiK\beta$ en fluorescence X et permettant l'étude comparative avec l'absorption atomique.*

1. INTRODUCTION

Pour beaucoup de géochimistes, la qualité essentielle d'une méthode d'analyse chimique fut, longtemps, la fidélité dans le domaine de la reproductibilité des résultats. Puis, progressivement, les analystes ont pris conscience de l'importance des effets de matrices,

lesquels peuvent être considérables dans l'analyse des matériaux géologiques quelle que soit la méthode utilisée.

Les écarts importants souvent constatés dans l'analyse des traces, par des techniques diverses ou même semblables, nous montrent les dangers de la tendance bien établie à vouloir considérer qu'une même méthode, dont la fidélité est établie, donne nécessairement des résultats comparables entre eux.

Dans bien des cas, l'analyste croit observer l'évolution d'une teneur, alors que ces variations de la mesure *proviennent d'effets inter éléments complexes*, et non de concentrations variables.

Aujourd'hui, toute étude géochimique basée sur l'analyse des éléments en traces ne peut être réalisée et avoir une signification quelconque que si les teneurs déterminées sont proches des teneurs absolues. Il n'est plus concevable de se passer de références, les analystes géochimistes doivent confronter leurs résultats par le jeu des étalons naturels internationaux.

Si, dans l'étude des roches silicatées les étalons analytiques sont nombreux, il n'en est pas de même pour les bauxites.

L'étalon bauxitique NBS (1) 69a a constitué longtemps la seule référence internationale pour les éléments majeurs, mais les analyses de traces peu nombreuses n'ont qu'une valeur indicative. La bauxite BX. N de l'A.N.R.T. (2) a été diffusée récemment et comporte un peu plus de données.

Dans le cadre d'une étude systématique des bauxites de Provence, nous avons été amenés à utiliser et à adapter différentes méthodes analytiques pour l'étude géochimique de ces bauxites, en particulier pour la détermination des éléments en traces. La rareté des étalons naturels de référence (BX. N et 69a), et la diversité des compositions chimiques et minéralogiques de ces bauxites (tableau I) nous ont conduits à étudier un profil type représentatif de l'ensemble de ces différentes formations afin de tester nos méthodes et d'approcher les teneurs exactes des éléments en traces dans cette formation. Ce profil a été prélevé à la Brasque dans le synclinal du Val (3). Son étude minéralogique et géochimique (tableau I) a montré qu'il était représentatif des formations bauxitiques de ces régions.

L'ancienne exploitation de la Brasque, dans l'ouest du synclinal du Val, permet d'observer une coupe complète de la formation bauxitique se rapprochant du « profil virtuel général » issu du démantèlement d'une latérite primaire décrit par J. Nicolas et ses collaborateurs [1].

La bauxite repose en paléodiscordance sur son mur jurassique supérieur calcaire (AbO) ou calcaréo-dolomitique. Elle commence par une bauxite aphanitique rouge, riche en fer, contenant des gravillons hématiques disséminés (Ab1). Rapidement, des oolites millimétriques apparaissent, ainsi que des éléments bréchiques (Ab2). Au-dessus, les éléments grossiers: pisolithes et nodules alumino-ferriques deviennent de plus en plus nombreux (Ab3), réunis par un ciment formé d'oolithes de plus en plus déferriées (Ab4). On passe au conglomérat bauxitique à ciment oolithique (Ab5 et Ab10) dans lequel on peut trouver des lentilles formées d'oolithes classées (Ab7) et des galets de bauxite ferrugineuse (Ab9). Puis, les oolithes disparaissent au bénéfice d'une pâte de plus en plus kaolinique (Ab11 à Ab13) dans laquelle disparaissent, digérés par des phénomènes secondaires, les éléments figurés de bauxite qui pouvaient s'y trouver. Ce kaolin (Ab14) emballe des concrétions calcaires diagénétiques (Ab15) dont les teneurs en traces sont semblables à celles de l'argile. L'ensemble est séparé du toit santorien (Ab17) par un niveau d'argile jaune à mouchetures de manganèse (Ab16).

Les différents termes de ce profil sont bien représentatifs quant à leur composition minéralogique et chimique de ceux définis dans le synclinal du Val par J. Nicolas et

(1) N.B.S.: National Bureau of Standards. U.S.A.

(2) A.N.R.T. - C.R.P.G.: Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques. France.

(3) Le Val, Var (France).

B. Hieronymus [2] sur plus de 400 échantillons et permettent d'envisager toute la gamme des compositions chimiques des bauxites de Provence.

TABLEAU I

Composition chimique et minéralogique de quelques bauxites étudiées

Echantillons	Diffraction X Estimation minéralogique en %			Analyses chimiques en %					
	Kaolinite	Boehmite	Hématite	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	P.F.
Ab 13	90,00	8	4,5	41,50	39,50	4,00	3,10	0,1	11,80
Ab 11	57,00	30	10	29,10	46,50	7,20	2,75	0	12,75
Ab 9	36,50	27	29	17,70	39,90	27,30	3,25	0	10,22
Ab 8	23,60	42	29	10,70	45,50	29,30	3,10	0	10,80
Ab 6	5,30	49	33	3,15	48,80	31,40	3,00	0	10,50
Ab 4	2,50	60	30	2,02	54,20	29,00	3,40	0	10,73
Ab 1	0,00	60	33	1,40	53,50	29,00	3,40	0	11,13

Ce tableau reproduit les analyses les plus représentatives de la coupe décrite ci-dessus.

2. LES MÉTHODES

Notre laboratoire utilise en routine l'absorption atomique et la fluorescence X, aussi notre étude a-t-elle été orientée principalement vers la comparaison de ces deux méthodes sur le profil du Val. D'autre part, nous employons la spectrographie d'émission comme méthode complémentaire pour le dosage du bore et du vanadium et nous l'avons donc incluse dans notre étude comparative. Enfin, le gallium, élément privilégié, a été déterminé par activation neutronique dans le cadre d'une thèse sur le gallium (Ahour. S.) [3].

Les éléments traces principaux et caractéristiques de la bauxite, retenus dans le cadre de l'étude géochimique, ont été dosés selon les méthodes suivantes:

	B	Co	Cr	Cu	Ga	Mn	Ni	Pb	Rb	Sr	V	Y	Zn
Absorption atomique (A.A.)		×	×	×		×	×	×			×		×
Activation neutronique (A.N.)					×								
Fluorescence X (F.X.)		×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
Spectrographie d'émission (S.G.)	×		×		×		×	×				×	

2.1. Absorption atomique

L'utilisation d'un appareil perfectionné à double faisceau, double canal, modulateur et intégrateur nous a permis de corriger de nombreuses interférences (Quintin, Riandey, de Kersabiec, Pinta) [4].

1) Interférence physique

Les perturbations physiques, salinité, viscosité, sont éliminées instrumentalement par le dispositif de double canal, permettent la correction de fond.

2) Interférences chimiques

— Les interférences de dissociation moléculaire sont stabilisées par la constance du milieu chlorhydrique (5 à 10%) dans les étalons et les échantillons.

— Interférence d'ionisation:

Les alcalins et les alcalino-terreux peuvent être ionisés dans les flammes air-C₂H₂, mais leur faible teneur dans les bauxites (tableau I) rend inexistante ces interactions.

Dans les flammes chaudes, acétylène, protoxyde d'azote, l'addition d'un tampon tel que le lanthane, dans les étalons et les échantillons, stabilise le degré d'ionisation.

— Interférence de volatilisation:

Dans la flamme air-acétylène, les éléments majeurs des silicates et, à plus forte raison, ceux de la bauxite, sont pratiquement exempts d'interaction sur les éléments traces Co, Cu, Ni, Pb (Pinta, Riandey) [5].

Pour la silice, toutes les interférences possibles sont supprimées par l'élimination de cette dernière (attaque $\text{FH-NO}_3\text{H}$). L'utilisation de l'acide nitrique permet la solubilisation de l'ensemble des éléments de la bauxite, en particulier celle du Cr (J. Debras-Guedon) [6].

On a étudié systématiquement l'interaction de l'alumine et du fer sur V et Cr (nos observations concernant l'effet de l'alumine sur V confirment celles d'Urbain [7]) ainsi que celle de Fe sur Mn. Ces différents effets ont été réduits pour Mn par l'utilisation d'un tampon de volatilisation (Cl_3La) et pour Cr et V par l'utilisation d'une flamme chaude ($\text{C}_2\text{H}_2\text{-N}_2\text{O}$) et d'un tampon Cl_3La .

— Cas particulier du Zinc:

On signale l'interaction importante du Fe en flamme air- C_2H_2 et celles de Sr, Na, K, Mg, Ca, Al et Ti.

De nombreux auteurs insistent également sur la pollution en Zn, fréquente et difficile à contrôler, des récipients utilisés et de l'atmosphère, (Pinta) [8], (Mariée) [9].

Comme nous le constaterons au cours de cette étude, les deux phénomènes doivent se conjuguer pour perturber l'analyse de cet élément.

3) *Etalonnage*

Nous réalisons des solutions étalons à 1 000 γ/cc à partir desquelles nous préparons des gammes en milieu chlorhydrique-chlorure de lanthane identique à celui des échantillons. Il n'est pas nécessaire de reconstituer la matrice bauxitique.

2.2. **Fluorescence X**

Nous utilisons une méthode non destructive, l'échantillon broyé est versé à même le porte-échantillon.

1) *Les effets granulométriques* (Claisse et Samson) [10]

Ils sont rendus négligeables par l'utilisation d'un vibro-broyeur (Quintin) [11], (Nicolas, Legrand) [12]. De plus, pour les bauxites, la plupart des éléments en traces étudiés sont dispersés dans les minéraux principaux par substitution isomorphique et adsorption. D'autre part, la granulométrie des minéraux est déjà très faible, de l'ordre du micron avant le broyage qui conserve néanmoins un rôle d'homogénéisation. On peut considérer alors le solide hétérogène soumis au rayon X comme équivalent à un solide homogène de même composition.

2) *Correction des effets de matrice*

En fluorescence X, peu d'analyses de roches sont concevables sans tenir compte des effets d'absorption et d'exaltation du rayonnement X par la matière. En particulier, pour les bauxites étudiées dans ce travail les éléments majeurs présentent des variations considérables le long du profil type (tableau I). Les écarts pour les teneurs de Fe_2O_3 peuvent ainsi causer, sans correction, des erreurs allant jusqu'à 300 % pour les éléments en traces. Ils est donc nécessaire d'effectuer des corrections car nous désirons éviter les dilutions pour conserver le maximum de sensibilité.

Pour les éléments en traces de $\lambda > 1,743 \text{ \AA}$, discontinuité d'absorption de Fe, nous avons utilisé la méthode d'Hower [13] et la détermination des coefficients relatifs d'absorption se fait, soit par le calcul lorsque les majeurs sont connus, soit par la mesure d'une raie du tube, diffusée par l'échantillon (Quintin) [14]. La mesure du fond véritable est effectuée par l'établissement d'une relation entre les fonds diffus (Quintin) [15]. Nous ne dévelop-

perons pas ce système de correction, mais il suffit de connaître le coefficient d'absorption relatif de l'échantillon par rapport à un oxyde de référence SiO_2 pour corriger l'ensemble des éléments dosés pour des longueurs d'onde allant de 1,743 à 0,40 Å :

$$I_o = I_t \cdot \mu_r \quad \mu_r = \frac{(\mu \text{ éch. })}{(\mu \text{ SiO}_2)} 1 \text{ Å}$$

Pour Cr et Mn, les relations d'Hower ne sont plus valables et nous avons développé des méthodes particulières de corrections individuelles.

Le vanadium n'a pas été dosé en raison de l'interférence de $\text{TiK}\beta$ avec $\text{VK}\alpha$, $\text{VK}\beta$ étant d'autre part gêné par $\text{CrK}\alpha$.

3) *Étalons de référence*

Nous réalisons des étalons synthétiques à partir d'oxydes ou sels des éléments à doser mélangés, poudre à poudre, dans le quartz, la silice et la calcite. La granulométrie de ces composés est telle que les conditions (de Claisse) [10] sont respectées (Quintin) [11].

Nous utilisons un mélange de 17 éléments à 250 ppm chacun dans SiO_2 ou CaCO_3 et plusieurs étalons de 6 éléments à 500 ppm dans des matrices binaires Fe_2O_3 - SiO_2 en proportions variables.

2.3. Spectrographie d'émission

1) *Préparation des échantillons*

Une partie de l'échantillon est mélangée dans un mortier d'agate à cinq parties d'un tampon spectrographique constitué d'une partie d'un mélange de 50 % de $\text{NaCl-K}_2\text{CO}_3$ et neuf parties de poudre de graphite non matriciable (exempte de bore).

2) *Théorie et technique de l'analyse*

L'utilisation d'un tampon alcalin (Martin, Quintin) [16], permet d'obtenir une meilleure stabilité de l'arc et réduit le fond. D'autre part, le mélange K_2CO_3 - NaCl stabilise l'arc à deux niveaux différents. Les bauxites contenant environ 10 % d'eau sont expulsées à l'amorçage de l'arc, même après passage à l'étuve.

Pour remédier à ce phénomène et éviter une dessiccation préalable à 800°, un préflambage à faible ampérage (4,5 amp.) pendant 12 secondes permet d'obtenir une préfusion sans départ notable d'éléments même volatils. La préparation, environ 40 mg, est ensuite brûlée à 11 ampères pendant 2 minutes à l'anode dans une électrode $\varnothing$ 6,15 mm, avec un cratère profond de 3 mm $\varnothing$ 4 mm, contre électrode $\varnothing$ 3 mm, entrede 4 mm, plaque Kodak SA1. Ce procédé donne pratiquement une complexion totale et permet l'intégration des éléments volatils et moyennement volatils étudiés.

3) *Étalonnage*

Dans un premier temps, nous avons reconstitué deux bauxites synthétiques moyennes correspondant dans le profil à deux groupes assez différents.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2
Ab1-Ab6	10 %	50 %	37 %	3 %
Ab7-Ab16	42 %	42 %	13 %	3 %

Les éléments traces ont été introduits dans ces matrices à partir d'un mélange d'oxydes (Spex Mix) contenant 49 éléments à une concentration de base à 1,28 %. Une gamme de 10 à 1 000 ppm a été ainsi préparée par dilutions successives. Ce procédé nous a donné des valeurs systématiquement inférieures à celles obtenues par fluorescence X et absorption atomique.

Nous en avons conclu à une incidence des localisations minéralogiques sur l'intensité

des raies spectrales émises. Malgré une composition chimique globale semblable, nos étalons synthétiques sont différents minéralogiquement de la bauxite. Dans ces conditions, nous avons utilisé BX.N comme référence en l'affectant des moyennes trouvées par nos deux autres méthodes. Ainsi, les résultats donnés en spectrographie sont ramenés à BX.N.

Le tableau II résume l'ensemble des conditions analytiques pour l'absorption atomique, la fluorescence X et la spectrographie.

TABLEAU II
Conditions opératoires

Fluorescence X							Absorption atomique				Spectro- graphie
λ	Tube	kV mA	Cristal	T.	Sensibilité ppm	Flamme	Inter- férence	Tampon	λ m μ	Sensibilité ppm (1 gr/100 ml)	λ m μ
B											249,77
Co	K β	W	55-35	LIF 110	2'	2	Air-C ₂ H ₂	—	240,7	1	
Cr	K α	W	55-35	LIF 110	2'	1	C ₂ H ₂ -N ₂ O	AlFe	357,9	1	284,98
Cu	K α	Mo	60-45	LIF 200	1'	2	Air-C ₂ H ₂	—	324,7	1	
Ga	K α	Mo	60-45	LIF 200	40"	1					294,36
Mn	K α	W	55-35	LIF 110	2'	1	C ₂ H ₂ -N ₂ O	FeTiCa	279,5	0,5	
Ni	K α	Mo	60-45	LIF 200	1'	1	Air-C ₂ H ₂	—	232,0	1	341,47
Pb	L β_1	Mo	60-45	LIF 200	1'	2	Air-C ₂ H ₂	—	217,0	1,5	283,30
Rb	K α	Mo	60-45	LIF 200	20"	1					
Sr	K α	Mo	60-45	LIF 200	20"	1					
V							C ₂ H ₂ -N ₂ O	Al	318,4	10	318,34
Y	K α	Mo	60-45	LIF 200	20"	1					
Zn	K α	Mo	60-45	LIF 200	1'	1	Air-C ₂ H ₂	FeAl	213,9	0,5	

2.4. Activation neutronique: dosage du gallium (Achour S.) [3]

Le gallium non perturbé par SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, mais gêné par Na, Mn et les terres rares, ne peut être dosé directement. Aussi faut-il effectuer une double séparation chimique de Ga et Fe des alcalins par précipitation à l'ammoniaque, puis après irradiation, une chromatographie sur papier. Le chromatogramme est étudié en spectrométrie γ à 0,830 Mev du ⁷²Ga. On obtient une sensibilité après 6 heures de décroissance de 1 . 10⁻⁸g avec comme précision celle des opérations chimiques évaluées à 10 %

3. ÉTUDE COMPARATIVE D'ÉTALONS INTERNATIONAUX PAR ABSORPTION ATOMIQUE ET FLUORESCENCE X

Ne disposant que de deux étalons internationaux pour l'étude des bauxites, il s'est avéré nécessaire d'analyser d'autres étalons de roches silicatées. Dans le tableau III, nous résumons les résultats obtenus sur les étalons W1, AGV1, BCR1, DTS1 de l'U.S.G.S. (1) et sur les bauxites BX.N de l'A.N.R.T. et 69a du N.B.S.

Dans l'ensemble, nous constatons d'une part un bon accord de chacune des méthodes avec les moyennes recommandées, lorsqu'elles existent, d'autre part, les écarts observés sont relativement faibles:

— Pour Mn, Cr, Ni, Pb, Cu, les divergences dans l'ordre croissant sont généralement inférieures à 10 % relatif pour des teneurs ne dépassant pas 100 ppm et à 5 % relatif de 100 à 5 000 ppm. Ces écarts sont faibles comparés à la dispersion habituelle des valeurs données

(1) U.S.G.S.: U.S. Geological Survey, U.S.A.

TABLEAU III

Etalons internationaux

	W ₁	U.S.G.S.		AGV ₁	U.S.G.S.		BCR ₁	U.S.G.S.		DTS ₁	U.S.G.S.		BX.N	C.R.P.G.		BX. 69 a	N.B.S.	
	V.R.* 1972 Fourchette 1969	A.A.	F.X.	V.R. 1972 Fourchette 1969	A.A.	F.X.	V.R. 1972 Fourchette 1969	A.A.	F.X.	V.R. 1972 Fourchette 1969	A.A.	F.X.	V.R. 1972 Fourchette 1969	A.A.	F.X.	Valeur indicative	A.A.	F.X.
Co	47 33-54	40	37	14,1 10-30	28	19	38 29-60	55	45	133 96-200	142	180	50 34-70	58	31		20	0
Cr	114 98-148	125	123	12,2 8-45	19	8	17,6 8-45	22	22	4 000 2 840-5 560	—	3 750	300 175-470	261	285	340	252	275
Cu	110 100-140	112	123	59,7 52-83	58	62	18,4 7-33	17	24	7 < 2-15	8	—	22,6 18-30	19	17		7	2
Ga	16 13-17	—	18	20,5 14-24	—	23	20 16-30	—	23	0,2 < 0,5-21	—	0	85 68-115	—	70		—	104
Mn	1 278 1 290-1 990	1 350	1 307	763 640-870	765	741	1 406 1040-1 600	1 410	1 358	969 800-1 460	935	967	226 40-395	310	354	< 77	24	37
Ni	76 29-110	74	75	18,5 11-27	18	12	15,8 8-30	20	8	2 269 1 770-3 300	2 500	2 584	225 180-290	200	220		13	< 5
Pb	7,8 < 5-20	13	8	35,1 18-48	36	40	17,6 8-30	23	13	14,2 < 4-28	18	9	155 126-205	157	165		35	42
Rb	21 18-35	—	24	67 68-130	—	76	46,6 45-150	—	55	0,053 0,23- < 20	—	—	85 < 1-215	—	5		—	< 5
Sr	190 85-210	—	195	657 348-1 050	—	657	330 244-525	—	342	0,35 0,2- < 10	—	—	107 89-119	—	119		—	49
V	264 213-360	285	—	125 70-171	128	—	399 120-700	432	—	10,3 6-52	20	—	355 275-450	390	—	168	234	—
Zn	86 43-95	90	88	84 64-304	119	89	120 94-278	152	136	45 22-140	60	41	76 42-113	125	88		8	5
Y	25 21-34	—	22	21,3 10-30	—	20	37,1	—	40	0,05 < 3- < 20	—	—	52	—	134		—	21

V.R.: Valeurs Recommandées U.S.G.S.

pour les étalons dans la littérature, mais demeurent encore supérieurs aux erreurs respectives de chacune des deux méthodes.

— Les éléments Zn et Co se trouvent bien dans la gamme des teneurs des étalons pour chaque méthode prise individuellement, mais le désaccord entre elles est notable pour Co et important pour Zn. Pour Co, en fluorescence X, signalons que l'utilisation de la raie $\text{CoK}\beta$, rendue nécessaire par l'interférence de $\text{FeK}\beta$ sur $\text{CoK}\alpha$ diminue la sensibilité. Pour Zn, l'accord de la fluorescence X avec les valeurs recommandées est satisfaisant et cet élément n'a jamais posé de problèmes. De plus, l'emploi d'une méthode non destructive supprime les risques de pollution ou de volatilisation qui peuvent se produire au cours d'une préparation. En absorption atomique, cet élément est très sensible et devrait donner toute satisfaction. Cependant, nous constatons une différence dans les résultats concernant aussi bien les étalons de l'U.S.G.S. que ceux du C.R.P.G. Cette divergence peut provenir de la mise en solution, donc des acides utilisés (Ward et al.) [17] et du pH des préparations (Dong) [18]. D'autre part, le fer donnerait un effet non négligeable comme l'attestent certaines valeurs trouvées par excès sur des biotites (Ward et al.) [17].

— L'analyse du vanadium n'a été effectuée que par absorption atomique. L'accord avec les moyennes démontre ainsi l'efficacité de l'utilisation simultanée d'une flamme chaude $\text{C}_2\text{H}_2\text{-N}_2\text{O}$ et d'un tampon de volatilisation Cl_3La .

— Les éléments étudiés uniquement par fluorescence X donnent des résultats satisfaisants pour Ga, Rb, Y et bons pour Sr avec des divergences inférieures à 5% relatif.

4. ÉTUDE PRATIQUE DES ÉLÉMENTS EN TRACES DANS LE PROFIL DU VAL

Après s'être assurés que nos méthodes de fluorescence X et d'absorption atomique satisfaisaient aux conditions d'exactitude et de reproductibilité indispensables à des dosages géochimiques, nous aborderons l'étude de cette coupe. Les résultats sont résumés dans le tableau IV.

4.1. Cr, Ni, Pb ont été analysés conjointement par absorption atomique, fluorescence X et spectrographie d'émission

— Les résultats obtenus par absorption et fluorescence X pour Cr sont voisins. En spectrographie, les teneurs sont sensiblement égales, quoique légèrement inférieures à celles trouvées par absorption, ce qui témoigne d'une bonne exactitude compte-tenu de la sensibilité de la raie utilisée.

— En ce qui concerne Ni, l'accord est excellent entre l'absorption et la spectrographie, mais on constate pour la fluorescence, des valeurs supérieures de 10 à 20% sur l'ensemble des échantillons.

— Pour Pb, les valeurs données par les trois méthodes n'excèdent pas 15% et les divergences ne sont pas systématiquement liées à celles-ci.

4.2. Co, Zn, Cu, Mn ont été dosés par absorption atomique et fluorescence X

— Les écarts déjà observés dans les étalons pour Co et Zn sont amplifiés dans le cas des bauxites et ce problème reste entier.

— En fonction des faibles teneurs en Cu trouvées dans le profil, l'accord entre les valeurs est satisfaisant bien que la fluorescence X se trouve à ses limites de sensibilité.

— Les écarts constatés pour Mn sont très faibles, compte tenu des concentrations allant de 10 à 1 500 ppm.

TABLEAU IV

Résultats analytiques (donnés en ppm d'élément)

Echantillons	Co		Cr			Cu		Mn		Ni			Pb			V		Zn		Ga			B	Rb	Sr	Y
	A.A.	F.X.	A.A.	F.X.	S.	A.A.	F.X.	A.A.	F.X.	A.A.	F.X.	S.	A.A.	F.X.	S.	A.A.	S.	A.A.	F.X.	F.X.	S.	A.N.	S.	F.X.	F.X.	F.X.
Ab 0	27	25	26	2	<50	7	0	270	324	12	13	10	20	12	<10	21	<50	21	0	0	<10	—	<10	0	40	108
Ab 1	70	42	405	360	364	18	15	165	184	135	165	140	138	164	155	545	535	85	33	71	72	68	75	0	137	132
Ab 2	75	40	477	409	421	20	16	182	190	145	181	150	138	161	152	611	613	41	33	67	77	70	58	0	131	127
Ab 3	60	30	486	415	456	16	15	190	195	111	140	110	134	152	160	617	620	45	25	68	71	69	64	0	84	121
Ab 4	44	19	540	520	501	13	11	134	135	96	121	100	129	146	152	622	648	38	16	71	78	63	73	0	61	108
Ab 5	48	16	549	486	467	11	7	105	105	99	121	100	122	136	135	697	683	32	15	63	65	70	66	0	52	104
Ab 6	57	25	486	474	456	11	7	93	96	107	143	105	123	130	157	688	697	33	15	73	78	—	64	0	94	97
Ab 7	50	14	450	428	449	9	3	70	65	127	157	130	74	76	87	450	500	31	13	69	78	—	69	0	91	98
Ab 8	52	17	427	409	380	8	4	88	72	72	96	86	78	80	74	572	580	40	6	56	51	64	52	0	55	69
Ab 9	45	20	478	427	406	7	5	150	141	84	106	98	95	100	88	579	529	60	10	114	116	108	61	0	76	81
Ab 10	53	17	475	460	411	6	5	78	71	60	76	67	59	65	60	585	486	45	8	92	92	84	46	0	59	74
Ab 11	39	8	346	337	331	3	0	25	18	50	59	55	31	30	16	387	340	20	1,5	51	64	49	50	0	28	52
Ab 12	38	9	301	291	289	2	0	14	8	45	47	50	20	21	<10	243	210	12	0	26	29	30	48	0	30	45
Ab 13	45	20	292	289	278	2	0	27	18	112	124	110	27	26	<10	252	246	16	2	33	35	36	130	0	20	87
Ab 14	56	25	445	438	417	8	0	207	216	121	138	120	29	22	<10	180	166	14	9	36	38	41	150	11	30	100
Ab 15	30	20	394	440	438	6	2	550	664	74	85	76	30	22	<10	188	217	17	7	27	28	—	58	12	77	68
Ab 15 bis	24	10	586	583	620	5	0	325	395	26	23	22	23	12	<10	162	145	16	4	11	14	6	<10	2	102	36
Ab 16	65	37	729	704	727	20	19	1500	1470	104	117	105	82	75	53	567	678	74	87	43	51	38	59	106	46	89
Toit	14	2	52	43	<50	6	2	330	360	10	22	10	23	5	<10	45	<50	24	4	1	<10	0,7	<10	1	229	16

4.3. Dosage du gallium par activation neutronique, fluorescence X et spectrographie d'émission

— Le très bon accord entre une méthode complexe telle que l'activation neutronique et la fluorescence X, méthode de routine sans aucune préparation, confirme l'efficacité des méthodes de correction utilisées. Les divergences résiduelles ne sont pas systématiques et restent dans la marge de précision des deux méthodes.

— D'autre part, les résultats obtenus par spectrographie sont très satisfaisants pour une technique ne comportant qu'un seul brûlage.

4.4. Cas du bore

L'analyse de cet élément n'a été effectuée qu'en spectrographie, la sensibilité de cette méthode permettant d'obtenir de bons résultats pour des teneurs allant jusqu'à 5 ppm. Le peu d'informations concernant les valeurs de bore pour BX.N nous ont obligés à utiliser une gamme d'étalons synthétiques Spex.

4.5. Dosage de Rb, Sr, Y par fluorescence X

Ces éléments ont été dosés pour compléter l'étude du profil. Leurs teneurs dans la bauxite sont compatibles avec la sensibilité de la méthode. Signalons que le dosage de Y nécessite celui de Rb en raison de l'interférence $RbK\beta$ sur $YK\alpha$.

4.6. Reproductibilité des méthodes d'adsorption atomique et de fluorescence X

Les calculs de reproductibilité sont donnés à titre indicatif sur deux échantillons et pour Mn, Pb et Ni.

		Ab 6						Ab 15					
		Mn		Pb		Ni		Mn		Pb		Ni	
		A.A.	F.X.	A.A.	F.X.	A.A.	F.X.	A.A.	F.X.	A.A.	F.X.	A.A.	F.X.
Valeur en ppm	$\bar{X}$	92	96	122	130	107	143	550	664	29	22	75	85
Ecart-type relatif	$\frac{2\sigma}{\bar{X}} \%$	1,3	3,8	1,9	6	1,2	7	0,2	1,3	6,2	17	3,5	5,5

— En absorption, nous avons calculé σ en recommençant dix fois la mesure sur la même solution, à plusieurs jours d'intervalle, sans tenir compte des erreurs de préparation.

— En fluorescence X, nous avons calculé ϵ_N par la statistique de comptage avec:

$$\epsilon_N = \frac{2 \sigma N}{N_p - N_b}$$

$$\epsilon_N = \frac{2 \sqrt{N_p + N_b}}{N_p - N_b} \times \mu r$$

N_p : nombre de coups au pic;

N_b : nombre de coups au fond.

5. CONCLUSIONS

L'étude comparative de plusieurs méthodes physico-chimiques d'analyse sur l'évolution des éléments en traces dans le profil type des bauxites du Val permet :

— de confirmer la complémentarité des méthodes d'absorption atomique et de fluorescence X selon les éléments et les sensibilités requises. Il reste néanmoins à approfondir le problème du zinc en absorption atomique qui demeure général;

— de préciser les domaines de validité des résultats: la fluorescence donnant des valeurs proches des véritables teneurs, mais avec de faibles précisions dans le domaine inférieur à 20 ppm, l'absorption atomique, plus sensible, plus fidèle, ne permettant pas toujours pour certains éléments (Zn, Co) d'approcher les valeurs absolues;

— de montrer l'intérêt considérable des étalons naturels. En effet, les résultats obtenus par spectrographie en se référant à des étalons synthétiques, donnaient des teneurs systématiquement inférieures à celles trouvées par l'absorption et la fluorescence X. La référence à BX.N comme étalon naturel nous a permis d'obtenir des valeurs proches de celles des deux autres méthodes. Il est à souhaiter la diffusion prochaine d'une série d'étalons représentatifs des différentes bauxites;

— d'observer pour le dosage du gallium la convergence des méthodes de routine, fluorescence X et spectrographie, et d'une méthode sûre comme l'activation neutronique, nécessitant toutefois une mise en œuvre longue et coûteuse.

Ce travail montre également la double nécessité d'utiliser des étalons naturels, des méthodes diversifiées et complémentaires pour aborder le dosage des éléments en traces dans les bauxites. Ceci permet de définir des teneurs proches de la réalité, en conduisant à des interprétations géochimiques significatives. Les progrès de la géochimie demeurent en partie liés à l'amélioration des méthodes d'analyse des matériaux géologiques.

Ainsi cette étude confirme l'exactitude et la justesse des différents travaux géologiques, minéralogiques et géochimiques effectués jusqu'alors dans notre laboratoire, sur les bauxites de Provence.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Voir communication I.C.S.O.B.A. 1973: NICOLAS (J.) et HIERONYMUS (B.) — NICOLAS (J.) et BILDGEN (P.).
- [2] NICOLAS (J.) et HIERONYMUS (B.), 1969. — *Bull. Soc. Fr. de Céramique*, n° 82, p. 49-67.
- [3] ACHOUR (S.), 1970. — Thèse 3^e Cycle, Université Paris VI. Laboratoire de Géologie appliquée.
- [4] QUINTIN (M.), RIANDEY (Ch.), KERSABIEC (A. M. de) et PINTA (M.), Toulouse 1972. — 9^e Colloque international sur l'analyse de la matière. Philips. A paraître dans *Analisis*.
- [5] PINTA (M.) et coll., 1971. — *Spectrométrie d'absorption atomique*, p. 172. Masson-ORSTOM.
- [6] VOINOVITCH (I.) et DEBRAS-GUEDON (J.), 1962. — *L'analyse des Silicates*. Hermann.
- [7] URBAIN (H.) et BACAUD (R.), septembre 1971. — Communication 3^e C.I., S.A.F.A., Paris.
- [8] [9] PINTA (M.), MARIÉE (M.), décembre 1968. — Colloque national C.N.R.S., n° 923. Nancy.
- [10] CLAISSE (F.) et SAMSON (C.). — Rapport province de Québec, Ministère des Mines.
- [11] QUINTIN (M.), novembre 1969. — Colloque Siemens. Rayons X et Sciences de la Terre, p. 32-34. Monaco.

- [12] LEGRAND (C.) et NICOLAS (J.), 1960. — Transactions of the VIIth Intern. Ceramic Congress. London.
- [13] HOWER (J.), 1959. — *Am. Mineral.*, 44, p. 19-32.
- [14] QUINTIN (M.), décembre 1968. — Colloque national C.N.R.S. n° 923. Nancy.
- [15] QUINTIN (M.), 1973. — Colloque Siemens. Rayons X et Matière. Monaco.
- [16] MARTIN (A.) et QUINTIN (M.), décembre 1968. — Colloque national C.N.R.S. n° 923. Nancy.
- [17] WARD (F. N.) et coll., 1969. — *Geological Survey, Bull.*, p. 1289. Washington.
- [18] DONG (A.), 1973. — *Appl. Spectrosc.*, 27, n° 2, p. 124-128.

Etalons:

- U.S.G.S., FLANAGAN. — *J. Geochim. cosmochim. Acta*, vol. 33, p. 81-120, 1969; vol. 37, p. 1189-1200, 1973.
- C.R.P.G., A.N.T.R., GOVINDARAJU (K.) et de LA ROCHE (H.), circulaire n° 3962, octobre 1972.

*Département de Géologie Appliquée, Université Paris VI
4, place Jussieu, 75230 Paris, Cedex 05, (France)*