

Rapport de stage de licence 3

4 avril 2011-10juin 2011

GUERIN Béatrice

Analyse élémentaire de poussières  
atmosphériques minérales

Maître de stage : R. LOSNO

## Remerciements :

Je souhaiterais en premier lieu remercier G. Bergametti, directeur du Laboratoire Inter-Universitaire des Systèmes Atmosphériques d'avoir accepté ma présence au sein de son laboratoire.

Je voudrais remercier le Professeur R. Losno de m'avoir pris comme stagiaire, de m'avoir proposé un sujet m'intéressant fortement ainsi que pour sa disponibilité, ses réponses à mes questions et ses conseils.

Merci également au professeur J-P Quisefit pour sa disponibilité et les réponses qu'il a pu m'apporter tout au long de mon stage.

Je voudrais également remercier E. Bon Nguyen et G. Malingre pour leurs conseils, leur aide et leur disponibilité.

Je voudrais enfin remercier toutes les personnes du LISA pour leur gentillesse et leur sympathie.

## Résumé/ Abstract :

Connaître la composition élémentaire d'un échantillon peut s'avérer être un bon moyen de suivre l'évolution de la structure du milieu étudié. Nous avons cherché à mettre au point une technique d'analyse de poussière déposée sur un filtre.

Tout d'abord, des analyses en spectrométrie de fluorescence X (XRF) et de spectrométrie d'émission atomique plasma (ICP-AES) ont été réalisées afin de se familiariser avec ces techniques couramment utilisées en laboratoire. Les résultats obtenus pour la XRF ont été rapportée en  $\mu\text{g}$  par filtre afin de connaître la composition absolue de chaque échantillon. Les analyses par ICP-AES de poudres d'échantillons certifiés (géostandards CRM), quant à elles, nous ont permis de vérifier la concordance entre nos valeurs expérimentales et celles réalisées par ailleurs. Ces valeurs théoriques sont certifiées et se trouvent dans la littérature. Une troisième partie du travail a consisté à comparer la composition des géostandards par rapport au sol et à la croûte terrestres, afin de légitimer l'utilisation de ceux-ci pour réaliser les étalonnages en vue de l'analyse de poussières de sol ou de roches.

The knowledge of the elemental composition of a sample can be a good way to track the changes of a given system. We sought to develop a technique for analyzing dust on a filter.

Firstly, analysis by X-ray fluorescence (XRF) and plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) were conducted to familiarize themselves with these analytical techniques, commonly used in laboratories. The results obtained by XRF were reported in  $\mu\text{g}$  per filter in order to know the absolute composition of each sample. Analyses by ICP-AES powders of certified samples (geostandards CRM), meanwhile, allowed us to verify the consistency between our experimental values and those made elsewhere. These theoretical values are certified and found in published papers. A third of the work was to compare the composition of selected geostandards with ground and earth crust, in order to legitimize the use of such material to achieve calibrations for the analysis of dust from soil or rock .

## Sommaire :

Remerciements.....	2
Résumé/Abstract.....	3
Sommaire.....	4
Préambule.....	5
Introduction.....	5
Matériels et méthodes.....	6
1- La spectrométrie de fluorescence X.....	6
2- La spectrométrie d'émission atomique plasma.....	8
3- Préparation de l'échantillon.....	9
Etude bibliographique .....	9
Résultats.....	12
1- La spectrométrie de fluorescence X.....	12
2- La spectrométrie d'émission atomique plasma.....	13
Discussion.....	16
Etude comparative de géostandard et du sol et croûte terrestre.....	17
Conclusion et perspectives.....	19
Références bibliographique.....	20
Annexes.....	21
Table des annexes.....	22
Droites d'étalonnage et résultats de la fluorescence X.....	23
Résultats de la spectrométrie d'émission atomique plasma.....	28
Compositions des géostandards.....	30
Abondance des éléments dans le sol et la croûte terrestre.....	35

## Préambule :

Le sujet de stage n'a pas pu être traité entièrement dans sa logique première à cause d'une blessure à la main droite survenue vers le 10 mai. Cette blessure m'a empêchée toute manipulation pratique après cette date. Les premières analyses ont été faites, puis lorsque cette blessure est survenue, on m'a aidé à finir ce qui était déjà en route, mais je n'ai pas pu continuer à engager ma dernière série d'expériences. On pourra donc constater qu'il manque les expériences permettant de relier les analyses faites en XRF avec l'analyse de ces mêmes échantillons que j'aurais du pratiquer en ICP-AES. J'ai dû à la place étoffer davantage mon travail bibliographique.

## Introduction :

Les éléments chimiques, notamment les métaux, jouent un rôle important dans la chimie environnementale. En effet, ceux-ci peuvent contaminer l'atmosphère et les sols mais peuvent également être importants pour alimenter en micro-nutriments les systèmes biologiques. L'analyse des éléments présents dans l'atmosphère permet d'observer l'évolution de leur concentration ainsi que leurs effets sur l'environnement. Les métaux présents dans l'atmosphère le sont essentiellement sous forme d'aérosols, il s'agit de fines particules de poussière en suspension dont le diamètre varie entre 0,01 et 100  $\mu\text{m}$ .

Au cours de ce stage, j'ai commencé à analyser en spectrométrie de fluorescence X (XRF) des aérosols déposés sur filtre. Le but premier de ce stage était de les analyser ensuite par spectrométrie d'émission atomique (ICP-AES) afin de comparer les résultats entre les deux méthodes. Pour valider la justesse des résultats obtenus, nous avons prévu d'appliquer le protocole de traitement des échantillons à des géostandards (CRM, certified reference material). Suite à mon accident à la main droite, je n'ai pu réaliser que cette étape de validation.

Nous commencerons par exposer le principe de ces deux méthodes analytique. Les résultats obtenus seront ensuite traités. Étant donné que ces analyses ont pour but d'être appliquées à des échantillons environnementaux, nous discuterons de la pertinence du choix des géostandards pour valider la justesse de nos mesures en menant une étude comparative entre géostandards et composition du sol et de la croûte terrestre.

## I-Matériels et méthodes :

### 1-La spectrométrie de fluorescence X :

La neutralité électronique et la stabilité de l'atome sont assurées par les électrons organisés en couches autour du noyau. Ces charges négatives sont réparties sur des orbitales, à des niveaux d'énergie précis. Si l'on envoie des photons X sur un atome, un électron sera arraché de l'orbitale dans laquelle il se trouve. Plus l'orbitale sur laquelle se trouve l'électron est proche du noyau, plus il faudra une énergie importante pour l'arracher. De plus, en arrachant un électron d'une couche interne, l'atome sera plus instable (énergie plus élevée) que si l'on arrache un électron d'une couche externe. L'atome retrouve ensuite sa stabilité par le remplacement de l'électron vacant par un électron d'une couche plus externe. La fluorescence X correspond au cas où l'énergie excédentaire éliminée par l'atome est portée par un photon. En effet, lors du bombardement de photons X sur l'atome, un électron d'une orbitale interne est éjecté, l'atome est donc ionisé, et dans un état instable. Lors de sa relaxation, le photon X est émis hors de l'atome, et son énergie caractérise les orbitales mises en jeu dans la transition, et dépend donc directement de l'atome considéré en étant très peu sensible à son environnement de valence.

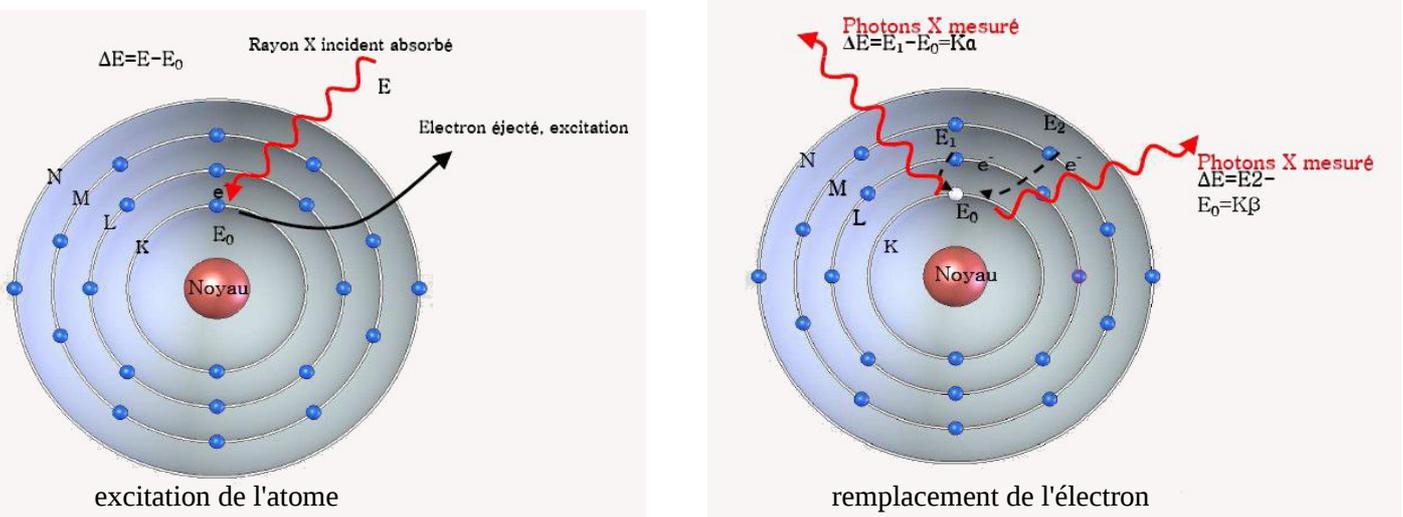


Figure 1 : excitation et stabilisation d'un atome pendant la fluorescence X

On obtient un spectre de raies que l'on nomme avec une lettre désignant la couche où se trouvait la lacune électronique (K, L, M, ..) et un indice défini comme suit: Si l'électron provient de l'orbitale juste au dessus, ça sera une transition  $\alpha$ , de deux orbitales au dessus, une transition  $\beta$  et ainsi de suite. Par exemple, si un électron de la couche L vient combler la vacance d'un électron de la couche K, on sera en présence d'une transition  $K\alpha$ .

La fluorescence X est une technique analytique permettant de qualifier et quantifier les éléments présents dans un échantillon, l'intensité du rayonnement de fluorescence dépendant de sa concentration. L'échantillon peut être le matériau brut, de la poudre obtenue par broyage ou encore des dépôts sur un filtre. C'est ce dernier cas auquel on s'est intéressé et dans lequel on observe une relation de proportionnalité entre l'intensité du rayonnement X de fluorescence et la quantité d'élément déposé sur le filtre.

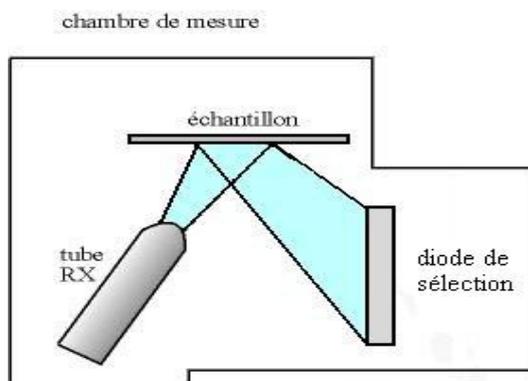


Figure 2 : schéma de l'appareil de fluorescence X. Le tube RX produit son rayonnement par bombardement d'une cathode en rhodium avec un flux d'électron d'intensité  $I$  accéléré à une tension  $U$

Le spectromètre utilisé ici est le spectromètre Minipal QC, de la marque PANalytical. Les filtres ont été mis directement dans l'appareil avec un cache en argent au dos pour éliminer les interférences causées par le rayonnement X qui a traversé le filtre. Le seul inconvénient de ce cache argent est qu'il empêche l'analyse de l'élément chlore à cause d'une superposition entre les raies de l'argent et du chlore. Deux méthodes ont été utilisées successivement pour l'analyse des éléments légers ( $Z \leq 20$ ) et des lourds ( $Z > 20$ ). Pour les éléments légers, les conditions étaient :  $U = 30\text{kV}$  et  $I = 200\mu\text{A}$  tandis que pour les éléments légers, on avait :  $U = 6\text{kV}$  et  $I = 30\mu\text{A}$  et filtre aluminium fin. Les rayons X émis par le tube arrivent sur l'échantillon générant une fluorescence. Une diode de sélection en énergie analyse le rayonnement réfléchi par l'échantillon en comptant les photons et les discriminant en fonction de leur énergie. Pour chaque canal d'énergie, l'intensité nous est donnée en « coups par seconde ». On peut relier cette intensité à la concentration en éléments dans l'échantillon. Pour cela, on passe par des droites d'étalonnage. On analyse des échantillons dont la composition est connue, et ce pour différentes concentrations, afin de tracer des droites reliant concentration et intensité des pics du spectre obtenu.

La fluorescence X permet d'analyser rapidement un échantillon afin de connaître les éléments qui le compose. Cependant, tous les atomes ne sont pas détectables: En effet, les atomes légers sont difficilement analysables car leur rayonnement de fluorescence n'est pas assez énergétique et est absorbé par l'échantillon lui-même. De plus, contrairement à d'autres méthodes, l'analyse de l'échantillon se fait sans traitement préalable dans la plupart des cas.

## 2-La spectrométrie d'émission atomique plasma :

La spectrométrie d'émission atomique plasma (ICP-AES) est une technique d'analyse élémentaire permettant de caractériser un échantillon en solution, la plupart du temps aqueuse. En effet, celui-ci va se décomposer à très haute température en ses atomes qui vont chacun émettre des radiations à une longueur d'onde qui leur est caractéristique. Si on compare avec la fluorescence X, l'excitation de l'atome est apportée par la chaleur du plasma (8000 K) et ce sont les électrons périphériques de la couche de valence qui sont responsables du spectre lumineux observé. L'intensité de cette émission est reliée à la concentration grâce à un étalonnage linéaire. Le spectromètre utilisé ici est un spectromètre ARCOS (Spectro - Ametek) avec un passeur automatique.

Pour pouvoir être analysé, l'échantillon doit se trouver en solution, il est donc nécessaire de procéder à une dissolution lorsqu'il se présente sous forme solide. Cette étape de dissolution est toujours difficile et c'était le but premier de mon sujet de stage que d'en étudier une méthode opératoire.

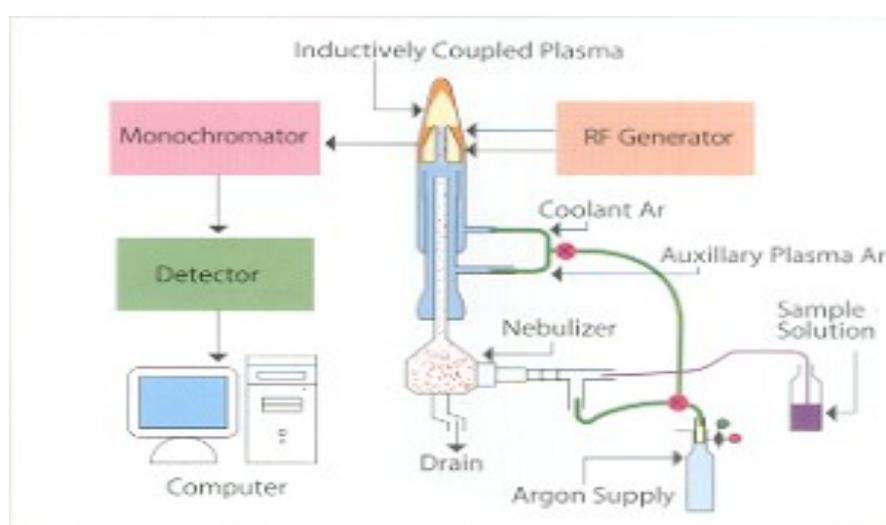


Figure3 : schéma de l'appareil de spectrométrie d'émission atomique plasma

L'échantillon est introduit dans le système au moyen d'une pompe péristaltique et est injecté dans un nébuliseur où il est alors transformé en un aérosol de fines gouttelettes. Celui-ci est ensuite trié en fonction de sa taille et les gouttes les plus fines sont séchées et injectées au sein de la torche, dans le plasma d'argon. La chaleur du plasma provoque en quelques millisecondes la séparation des atomes de l'échantillon sous une forme excitée, voire leur ionisation partielle. Les atomes redeviennent stables en émettant un ensemble de raies qui permet de les caractériser grâce à leur longueur d'onde. Les raies émises entre 130 et 900 nm sont séparées par un polychromateur utilisant le principe du cercle de Rowland, et le détecteur enregistre leur intensité simultanément sur les longueurs d'onde avec un pas de 5 pm. On peut donc alors caractériser qualitativement et quantitativement les atomes présents dans l'échantillon à analyser. Les éléments émettent à différentes longueurs d'onde. Le choix d'émission de la raie se fait en fonction de l'intensité ainsi que de la justesse par rapport à un échantillon contrôle. Cette

méthode a une limite de détection des éléments très basse (de l'ordre du ppb ou  $\mu\text{g/L}$ ) et permet une analyse rapide de la majorité des éléments du tableau périodique. Elle nécessite cependant une mise en solution de chaque échantillon. De plus, certains éléments sont très peu voire pas du tout analysable, c'est le cas pour l'hydrogène, et l'oxygène qui sont omniprésents dans l'eau servant de solvant à l'analyse.

### 3- Préparation de l'échantillon :

Afin de préparer les échantillon, 10 mg de géostandard ont été pesé, et mit dans un creuset (composé d'or et de platine) avec 100 mg de FX50 de la société I.C.P.H., Lanou, France. C'est un mélange très pur composé de 50% de tétraborate de lithium et de 50% de métaborate de lithium. Le creuset a été mit au four à  $1000^{\circ}\text{C}$  pendant 30 minutes. A haute température, le mélange de borates de lithium fond et a la propriété de détruire toutes les liaisons qui permettent la cohérence des solides minéraux, en particulier les oxydes et les silicates. Seuls l'or, le platine et le rhodium seuls ou en alliage peuvent résister à l'action des borates.

Une fois refroidi, l'échantillon a été rapidement attaqué à froid avec  $\sim 2\text{mL}$  d'acide nitrique concentré puis dilué à 100 mL avec de l'eau ultra-pure afin de donner une solution à environ 2% d'acide nitrique. On y retrouvera aussi le bore et le lithium utilisés pour la fusion avec une concentration de l'ordre du g/L (100 mg pour 100 mL).

## II-Etude bibliographique :

J'ai lu 8 articles en anglais dont je donne le résumé ci-après

1. Dans leur article « An objective assessment [...] of silicate rocks » les auteurs nous donnent les résultats de leur étude comparative entre deux méthodes analytique : la spectrométrie d'émission atomique plasma (ICP-AES) et la fluorescence X (XRF). Les analyses par XRF ont été faites sur deux types d'échantillon : des perles de verre ou des filtres. Les échantillons pour l'ICP-AES ont subi une mise en solution afin d'être analysées. Pour les éléments majeurs, la XRF semble être une meilleure alternative alors que pour les traces, l'ICP-AES semble favorisée, bien que pour ces dernières, les deux méthodes permettent de les détecter avec une bonne précision. Combiner l'ICP-AES et la XRF semble donc être un bon moyen de connaître avec précision la nature de l'échantillon à analyser.
2. L'article « Application of high-temperature [...] sediments trap samples » d'Huang, Sholkovitz et Conte compare deux manières pour dissoudre les échantillons minéraux contenant de la silice : la fusion à haute-température ou la digestion par acide. La solution obtenue sera ensuite traitée en spectrométrie de masse plasma afin de pouvoir conclure sur la manière la plus efficace de

dissoudre un échantillon. La fusion se fait dans un four à haute température. La digestion par acide, quant à elle se fait en deux étapes avec des concentrations d'acides différentes. Pour certains éléments, les résultats sont équivalents alors que pour d'autres, ils peuvent varier de 10 à 15%. Une explication peut-être que lors de la fusion, certains éléments résistants sont complètement dissous alors que pour la digestion par l'acide, ils le sont que partiellement.

3. Dans l'article « Mobility and bioavailability [...] at different scales », Néel, Soubrand-Colin, Piquet-Pissaloux et Bril nous donnent les résultats de leur étude sur les sols du Cantal. Les analyses ont été effectuées par ICP-AES et par spectrométrie de masse couplée à une source plasma (ICP-MS). Les résultats nous montrent que la composition de la terre est assez homogène. L'herbe, la terre et la roche ont été comparés. L'herbe contient moins de traces de métaux que les deux autres. Plus l'échantillon a été prélevé en profondeur, moins il contient de traces de métaux. Seul 3% des traces de métaux sont solubles dans l'eau. La concentration de plomb trouvée dans la terre est 5 fois supérieure à celle trouvée dans la roche. Il est probable que celui-ci proviennent de l'atmosphère, il y a donc un transfert des éléments de l'atmosphère au sol.
4. L'article « New REE and trace element [...] by ICP-MS » se propose de nous donner la concentration d'éléments en traces présents dans des matériaux certifiés de référence. Les analyses ont été réalisées par ICP-MS. La mise en solution a été faite par 4 méthodes (attaque acide en conteneur ouvert, attaque acide en conteneur clos, attaque par micro-ondes ou fusion avec du métaborate de lithium). Une étude comparative entre les différentes méthodes a donc été réalisée parallèlement. Les résultats d'analyses montrent que les quatre méthodes sont équivalentes. L'attaque acide en conteneur ouvert est une méthode rapide et adaptée pour un grand nombre d'éléments mais pour les terres rares, les résultats obtenus sont moins satisfaisants que pour les autres méthodes.
5. Huggins, dans son article « Overview of analytical methods for inorganic constituents in coal » nous propose d'étudier différentes méthodes d'analyses pour des éléments minéraux. Parmi celles-ci l'analyse par activation du neutron (INAA), la XRF, la spectrométrie de protons induits par émission de rayons X (PIXE) et la spectrométrie de protons induits par émission de rayons X. Il y a également l'ICP-AES, la spectrométrie d'émission optique (OES) et la spectrométrie d'absorption atomique (AAS). On peut aussi citer l'ICP-MS et la spectrométrie de masse de l'ion secondaire (SIMS). En plus de ces méthodes, des techniques spectrophotométrique ou colorimétrique peuvent caractériser des échantillons. Pour les éléments minéralogique, la diffraction des rayons X (XRD) est performante qualitativement mais un peu moins quantitativement. La spectroscopie infra-rouge (IR) est une technique en pleine expansion. La microscopie électronique à balayage (SEM) est souvent utilisée pour déterminer qualitativement la composition d'un échantillon. L'analyse d'un échantillon de provenance minérale peut donc se

faire à plusieurs échelles allant du qualitatif jusqu'à déterminer les traces présentes. En combinant les différentes méthodes d'analyse entre-elles, il est possible de connaître précisément la nature d'un échantillon.

6. L'article de Jarvis et Jarvis, « Plasma spectrometry [...] and future trends » nous propose une étude sur la spectrométrie plasma et la compare ensuite à d'autres techniques d'analyses. La spectrométrie plasma est l'une des techniques analytiques les plus utilisées pour l'étude d'échantillon géologique et environnemental. Trois spectrométries plasma sont ici étudiées : la spectrométrie d'émission atomique plasma (ICP-AES), la spectrométrie de masse plasma (ICP-MS), et la spectrométrie d'émission atomique courant direct plasma (DCP-AES). Dans un premier temps, il est question de l'ICP-AES ; il en existe deux types : les polychromateurs (simultanés) et les monochromateurs (séquentiels). La DCP-AES est moins courante que l'ICP, au lieu d'une torche, comme en ICP, le plasma se forme entre deux anodes en céramique. Pour l'ICP-MS, la séparation des atomes se fait par la masse. Une comparaison avec d'autres méthodes d'analyses est ensuite faite. Il en ressort que l'ICP est l'une des techniques les plus rapides et permettant l'analyse d'un grand nombre d'éléments, mais reste chère. En la combinant avec d'autres techniques d'analyse, elle permet de connaître très précisément la nature et la composition d'un échantillon.
7. L'article « Sr isotopes [...] Luquillo Mountains, Puerto Rico » de madame Pett-Ridge et messieurs Derry et Kurtz propose de suivre l'évolution des isotopes du strontium. Le lieu choisi pour cette étude est une région tropicale du Puerto Rico située dans les montagnes de Luquillo. Les vents de l'océan Atlantique amènent des poussières du Sahara aux Caraïbes. Des échantillons ont été analysés par chromatographie ionique et par ICP-AES. Les échantillons solides ont été analysés par ICP-MS. Pour cela, il a fallu les mettre en solution par fusion puis attaque acide. Les résultats des analyses pour l'eau ainsi que pour les solides, montrent que le rapport isotopique  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  est plus élevé à la surface qu'en profondeur. Cette étude a révélé que cette région reçoit une quantité importante de poussières en provenance du Sahara. Ces dépôts entraînent une érosion plus rapide que celle qui pourrait être prévue mais sont également une source importante de nutriments pour les forêts.
8. Dans l'article « Trace element [...] coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) », messieurs Marqués, Salvador, Morales-Rubio et de la Guardia se proposent de faire une étude comparative entre deux méthodes d'analyse. La NAA permet une analyse directe des échantillons, même sous forme solide, tandis que pour l'ICP-MS, il faut faire une mise en solution. Le temps d'irradiation en NAA dépend du temps de demi-vie des isotopes. Les irradiations longues concernent les éléments tels que As, Ba, Cs, Co, Fe, Rb, Sc et Zn. Les irradiations courtes sont utilisées pour déterminer les éléments suivants : Al, Cl, Mg, Mn, Na, Ti, V et K. Les résultats obtenus par les deux méthodes diffèrent de  $\pm 20\%$ . Le pourcentage d'erreur pour la NAA est inférieur à celui de

I'ICP-MS. Cependant, pour une grande partie des éléments les résultats pour les deux méthodes sont équivalents.

Ces textes m'ont tout d'abord permis de lire des rapports d'études qui ont été menées, sur des sujets semblables au mien et donc de l'enrichir. De plus, cela m'a permis de voir les avantages et les inconvénients de plusieurs méthodes d'analyses et de les comparer entre elles. Des techniques d'analyses que je n'ai pas utilisées sont également présentes dans ces articles, cela m'a donc fait connaître des techniques que je ne connaissais pas et de voir en quoi elles pouvaient être intéressantes. Certains articles détaillent également le protocole expérimental à mener afin d'effectuer les analyses voulues. Cela m'a donc permis d'approfondir la connaissance des méthodes expérimentales et de voir comment elles sont utilisées dans un but de recherche.

Des articles comparent l'analyse par fluorescence X et la spectrométrie d'émission atomique, travail que j'aurai du effectuer. J'ai donc pu malgré tout avoir une comparaison entre ces deux techniques analytique, aussi bien au niveau préparation pour les analyses que de la précision et la justesse des résultats obtenus.

### III-Résultats :

#### 1-La spectrométrie de fluorescence X :

On a étalonné le spectromètre de fluorescence X en analysant des filtres où les quantités d'éléments étaient connues. Les concentrations en éléments contenus dans les différents échantillons peuvent donc être obtenues par la formule suivante :

$$C = (I - b) / a$$

C représentant la concentration en élément, I l'intensité du pic de fluorescence, b l'ordonnée à l'origine de la droite d'étalonnage de l'élément et a la pente de celle-ci. On obtient alors une quantité que l'on exprimera en µg. Les résultats donnés ici sont ceux des échantillons. Deux séries de mesure ont été réalisées. L'une, où le temps d'irradiation était de 60 secondes, l'autre où il était de 1000 secondes. Dans chaque cas, les mesures étaient répétées 3 fois afin d'obtenir une meilleure précision. Afin d'obtenir la quantité totale présente sur chaque filtre, une correction surfacique fut nécessaire. En effet, l'irradiation n'a lieu que sur une zone restreinte du filtre (0.5 cm<sup>2</sup>) et non pas sur sa totalité (6.15 cm<sup>2</sup>). Il a donc fallu multiplier la quantité analysée par 6.15/0.5= 12.3.

**Tableau 1 :** valeurs des quantités d'éléments présents dans les échantillons de poussière minérale analysés

	Al (µg/filtre)	Si (µg/filtre)	K (µg/filtre)	Ca (µg/filtre)	Ti (µg/filtre)	Cr (µg/filtre)	Mn (µg/filtre)	Fe (µg/filtre)	Ni (µg/filtre)	Cu (µg/filtre)
Gamel T75 a(2) [60]	0,2303	0,2818	0,1041	0,0245	0,0245	0,0012	0,0135	0,3798	0,0020	0,0017
Gamel T75 a(2) [1000]	0,2095	0,2548	0,0956	0,0233	0,0221	0,0011	0,0123	0,3528	0,0018	0,0018
Gamel T72 b(2) [60]	0,1862	0,2168	0,0772	0,0184	0,0184	0,0010	0,0110	0,2891	0,0020	0,0016
Gamel T72 b(2) [1000]	0,1642	0,1960	0,0711	0,0184	0,0172	0,0010	0,0098	0,2720	0,0018	0,0016
Gamel T07 (2) [60]	0,1899	0,2352	0,0894	0,0233	0,0208	0,0011	0,0123	0,3271	0,0020	0,0029
Gamel T07 (2) [1000]	0,1923	0,2377	0,0907	0,0233	0,0221	0,0011	0,0123	0,3283	0,0020	0,0029
Gamel T51 (2) [60]	0,2475	0,3112	0,2940	3,2340	0,0196	0,0018	0,0172	0,5623	0,0147	0,0029
Gamel T51 (2) [1000]	0,2511	0,3124	0,2940	3,2377	0,0196	0,0017	0,0172	0,0795	0,0147	0,0029
Gamel T51 (5) [60]	0,2107	0,2622	0,2328	2,6129	0,0159	0,0015	0,0135	0,0626	0,0116	0,0025
Gamel T51(5) [1000]	0,2095	0,2573	0,2328	2,5627	0,0159	0,0015	0,0135	0,0355	0,0116	0,0025

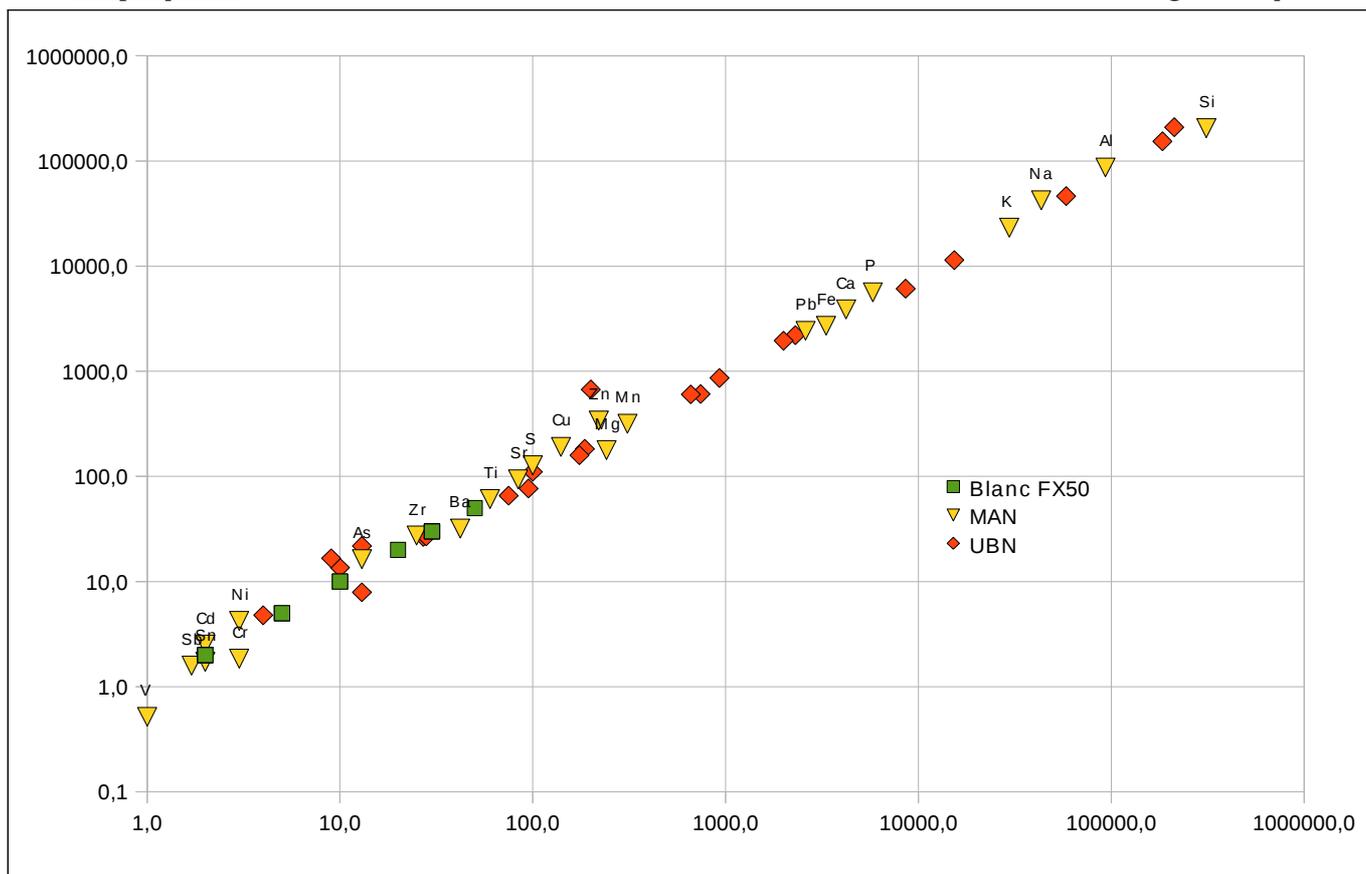
Les courbes d'étalonnage sont données en annexe, ainsi que les valeurs des intensités des raies observées. Les écarts relatifs théoriques des différentes mesures peuvent également être calculées. On remarque que les résultats obtenus sont plus précis lorsque le temps d'irradiation est de 1000 secondes.

$\sigma$ (théorique)	Al	Si	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu
Gamel T75 a(2) [60]	0,0102	0,0113	0,0069	0,0033	0,0033	0,0007	0,0025	0,0131	0,0009	0,0009
Gamel T75 a(2) [1000]	0,0024	0,0026	0,0016	0,0008	0,0008	0,0002	0,0006	0,0031	0,0002	0,0002
Gamel T72 b(2) [60]	0,0092	0,0099	0,0059	0,0029	0,0029	0,0007	0,0022	0,0115	0,0009	0,0008
Gamel T72 b(2) [1000]	0,0021	0,0023	0,0014	0,0007	0,0007	0,0002	0,0005	0,0027	0,0002	0,0002
Gamel T07 (2) [60]	0,0325	0,0103	0,0064	0,0032	0,0031	0,0007	0,0024	0,0122	0,0009	0,0012
Gamel T07 (2) [1000]	0,0023	0,0025	0,0016	0,0008	0,0008	0,0002	0,0006	0,0030	0,0002	0,0003
Gamel T51 (2) [60]	0,0106	0,0119	0,0115	0,0383	0,0030	0,0009	0,0028	0,0160	0,0026	0,0012
Gamel T51 (2) [1000]	0,0026	0,0029	0,0028	0,0094	0,0007	0,0002	0,0007	0,0015	0,0006	0,0003
Gamel T51 (5) [60]	0,0098	0,0109	0,0103	0,0344	0,0027	0,0008	0,0025	0,0053	0,0023	0,0011
Gamel T51(5) [1000]	0,0024	0,0026	0,0025	0,0084	0,0007	0,0002	0,0006	0,0013	0,0006	0,0003

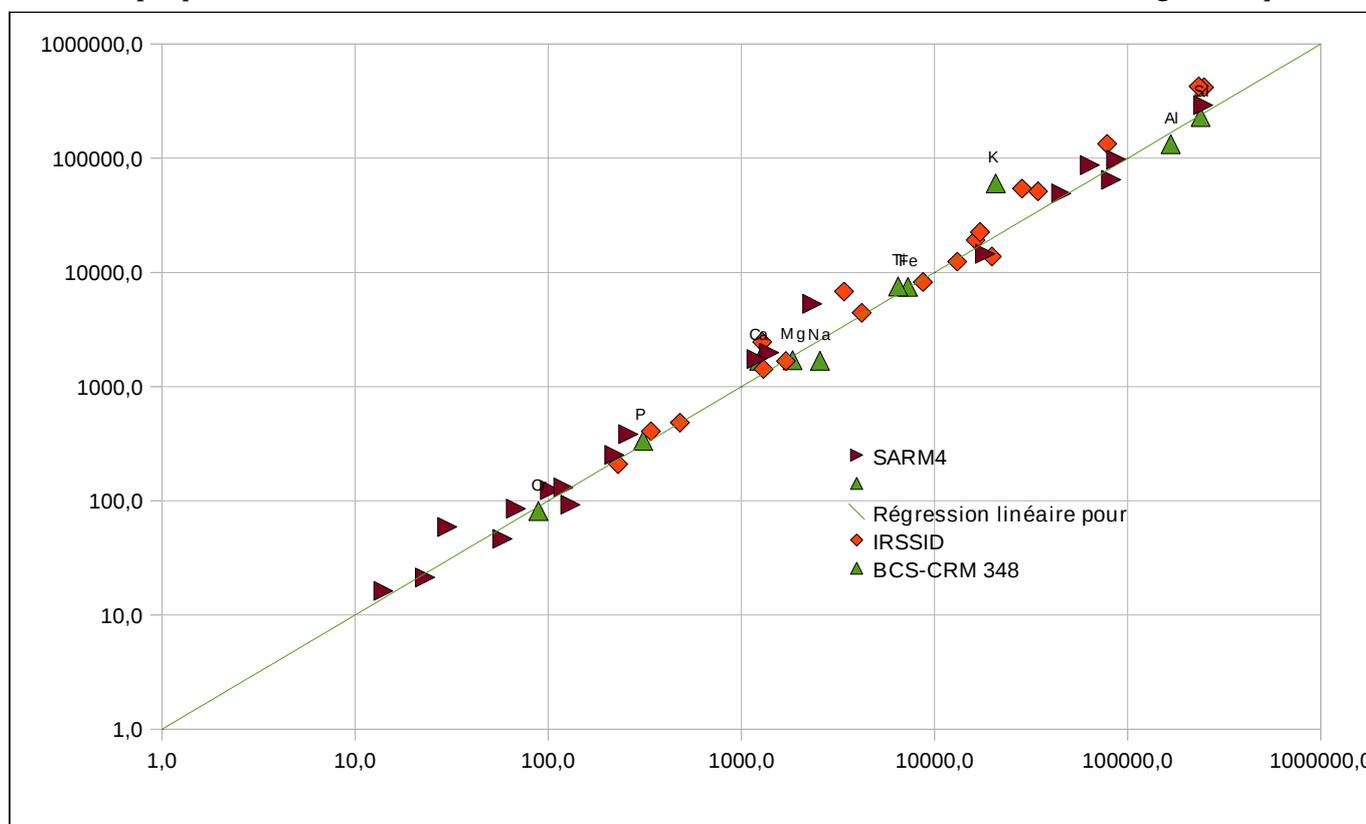
## 2-La spectrométrie d'émission atomique plasma :

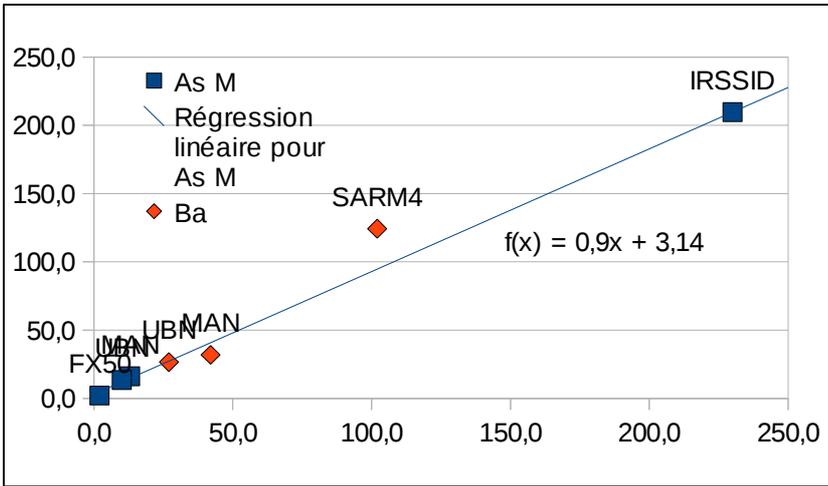
Les échantillons sur filtre analysés en SFX n'ont pas pu être analysés en ICP-AES (voir préambule), seuls 2 blancs (acide nitrique et acide nitrique avec le FX50 dissous) et 5 géostandards (IRSSID, UBN, BCS-CRM 348, SARM4 et MAN) ont pu l'être. De plus, le standard SLRS 4 a également été analysé, pour servir de contrôle afin de vérifier qu'il n'y a pas eu de problèmes lors de l'analyse. L'ICP a été étalonné au préalable avec des solutions de concentration connues en milieu acide nitrique 1%. Les raies d'émission ont été choisies en fonction de la justesse des valeurs trouvées pour l'échantillon SLRS4 par rapport aux valeurs certifiées. Quand plusieurs raies correspondaient, le choix se portait sur celle dont l'intensité était la plus forte.

Graphique 1 : Concentrations mesurées en fonctions des concentrations certifiées. Echelle logarithmique.

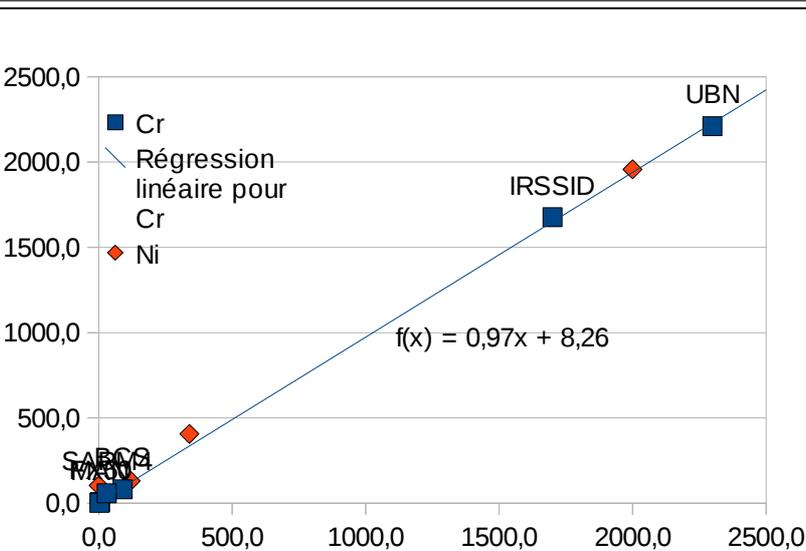


Graphique 2 : concentrations mesurées en fonction de concentrations certifiées. Echelle logarithmique

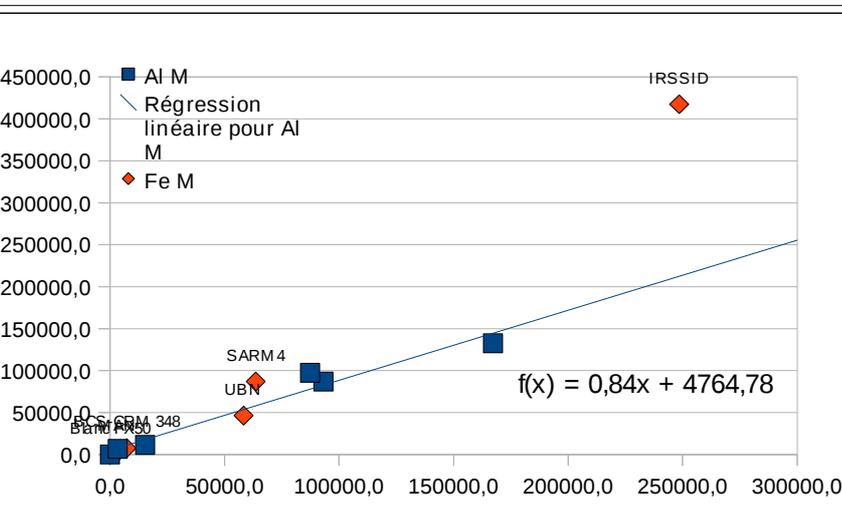




Graphique 3 : concentrations mesurées de As et Ba en fonction des concentrations certifiées



Graphique 4 : concentration mesurées de Cr et Ni en fonction des concentrations certifiées



Graphique 5 : concentrations mesurées de Al et Fe en fonction des concentrations certifiées

L'ensemble des résultats est donnée en annexe. Il est important de noter que plusieurs facteurs peuvent interférer dans les résultats trouvés. En effet, lors de la dissolution des échantillons par l'acide nitrique, seuls le blanc avec le FX50, et les géostandards IRSSIRD et BCS-CRM 348 ont été totalement dissous presque immédiatement, dans les autres cas, l'échantillon obtenu après la fusion ne se dissolvait pas immédiatement entièrement dans l'acide en laissant subsister quelques paillettes ou quelques grains. Il

se peut donc qu'une partie de l'échantillon ne soit pas passée entièrement en solution. Les valeurs des concentrations données ici ont été calculées de la manière suivante :

$$C = (\text{concentration en solution} * \text{masse de la dilution}) / \text{masse pesée d'échantillon}$$

Les valeurs trouvées sont données en annexe sous forme de tableaux. Les résultats peuvent également être mis sous la forme d'un graphique afin de comparer les valeurs certifiées et les valeurs mesurées. Sur les graphiques suivants, la concentration certifiée est située en abscisse tandis qu'en ordonnée, figure la concentration mesurée. On peut également faire figurer sur des graphiques les concentrations de deux éléments en même temps, afin de comparer leurs concentrations dans les différents géostandards. Pour cela, on a tracé des graphiques pour des éléments présents en différentes concentrations dans les échantillons : les majeurs, les traces et les ultra-traces. Pour le blanc FX50, nous avons pris les valeurs données dans son certificat d'analyse de pureté.

#### IV-Discussion:

Les résultats obtenus en XRF et en ICP-AES ne sont pas comparables puisque l'on n'a pas pu analyser les mêmes échantillons. Plus d'éléments ont été détectés dans les analyses par ICP-AES que par XRF. La fluorescence X permet de caractériser un nombre comparable d'éléments par rapport à l'ICP-AES (Huggins, 2002 ; Jarvis et Jarvis, 1991 ; Ramsey et al., 1995) mais les appareils utilisés dans les études citées sont d'une ou deux générations précédentes à ceux utilisés dans ce travail. On remarquera que les poussières analysées ne le sont pas en même quantités. En effet, sur les filtres analysés en fluorescence X, on n'a que quelques  $\mu\text{g}$  tandis que l'on avait 10 mg de géostandards analysés en ICP-AES.

Pour certains étalonnages, seules deux mesures ont été pratiquées. Cependant, comme la concentration en élément est proportionnelle à la concentration, la courbe d'étalonnage est une droite. Avoir que deux points n'est donc pas gênant pour l'étalonnage. On remarque également que lorsque le temps d'irradiation est de 60 secondes ou de 1000 secondes, l'intensité des pics ne change que très peu voire reste inchangée. De plus, les écarts types entre les différentes mesures sont inférieurs lorsque le temps était de 1000 secondes au lieu de 60. En effet, lorsque le temps d'irradiation est de 1000 secondes, on constate que l'on a un écart relatif qui est environ 4 fois inférieur à celui que l'on a lorsque le temps d'irradiation est de 60 secondes. On a donc une meilleure précision en FX lorsque le temps d'analyse augmente.

On peut constater que pour l'ICP-AES les résultats obtenus pour les différents géostandards sont en adéquation avec les résultats attendus. En effet, on s'attend à trouver des concentrations s'approchant des concentrations que l'on peut trouver dans la littérature pour les différents géostandards étudiés. Sur les

graphiques, on peut voir que lorsque l'on trace les concentrations mesurées en fonction des concentrations certifiées, on obtient des points qui sont quasiment tous alignés sur une même droite de pente à peu près 1. Cela signifie donc que les mesures fournies par l'ICP-AES après fusion au FX50 sont justes, malgré les quelques réserves que nous avons posées sur la rémanence de petits résidus solides dans le creuset d'attaque. D'autre part, la présence de borate de lithium à une teneur d'environ 1g/L ne semble pas avoir perturbée non plus les résultats de l'analyse.

Il y a cependant des éléments dont une concentration a été trouvée en ICP, et dont on ne connaît pas la concentration théorique. Les éléments dont la concentration expérimentale est en accord avec la concentration théorique recouvre une grande partie des familles chimique. On peut donc penser, que les résultats trouvés pour les éléments dont on ne connaît pas la concentration théorique sont également justes et pourraient être utilisés pour compléter les tableaux des valeurs des teneurs élémentaire des géostandards. On constate également que pour les éléments qui sont présents en majeur, traces ou ultra-traces, les concentrations suivent une même droite. Cela se vérifie pour chaque ordre de grandeur, et pour chaque éléments, à l'exception du fer contenu dans l'IRSSID qui est en concentration bien supérieure à celle que l'on pourrait attendre.

Les résultats trouvés en ICP-AES sont très bons, la fusion avec le FX50 est une bonne méthode de préparation pour ces analyses. L'utilisation du fondant FX50 permet même d'obtenir des valeurs justes de concentrations sur presque 5 ordres de grandeurs en une seule passe. On peut donc penser que l'on aurait obtenu des résultats justes pour les échantillons minéraux sur filtre si les analyses avaient pu être réalisées. D'un point de vue préparation des échantillon, l'analyse en fluorescence X m'a demandé moins de travail puisqu'ils étaient déjà sous la forme de dépôts sur filtre. L'ICP-AES, quant à elle, a nécessité une fusion à haute température puis une attaque acide. Cette préparation pouvait prendre plus d'une demi-journée pour chacun des échantillons. La XRF a donc demandé moins de préparation, mais on peut se demander si les résultats pour des échantillons identiques auraient été semblables ou avec une meilleure précision en ICP afin de compenser le temps de préparation par rapport à la XRF.

Les deux méthodes analytiques permettent donc de déterminer les éléments présents dans des échantillons, que ce soit en éléments majeurs, ou seulement en traces. Elles peuvent être utilisées pour faire des analyses en routine.

## V-Etude comparative de géostandards et du sol et croûte terrestre:

Les géostandards sont des échantillons dont la composition est connue et précise. Celle-ci peut se

trouver dans la littérature. Ils peuvent donc servir à étalonner différents appareils pour des mesures analytiques.

On s'intéresse ici à comparer la composition de certains géostandards avec la composition de la croûte et du sol terrestre. En effet, il est préférable que la composition des standards soit proche de la composition des échantillons à analyser afin que l'étalonnage soit le plus précis possible dans la zone des valeurs d'intérêt. Plusieurs géostandards ont été retenus pour cette comparaison : JG-1, DTN, ACE, BXN, MAN, UBN, ANG, GSN, IRSSID, SARM 1, SARM 2, SARM 3, SARM 4, SARM 5 et SARM 6. Les différentes valeurs des concentrations présents dans ces standards se trouvent en annexe. La concentration en oxyde (en %) a été rapportée à la concentration en éléments (en %). On remarque que les valeurs trouvées sont en adéquation avec les valeurs trouvées dans la littérature en ppm.

Pour qu'un géostandard soit intéressant à utiliser, on peut se baser sur deux critères. En effet, la présence ou non d'un certain nombre d'éléments rentre en considération dans le choix, mais il faut également que les valeurs des concentrations soient approximativement du même ordre de grandeur que celles qui sont attendues pour les échantillons (donc du sol ou de la croûte terrestre).

Les standards considérés ne comportent pas dans leur certificat d'analyse tous les éléments présents dans le sol et la croûte terrestre mais une grande partie (à l'exception des SARM qui en contiennent au maximum la moitié). Certains éléments ne sont mesurés dans aucun des standards étudiés ici. Cependant, à part l'oxygène, ces éléments sont présents qu'en faible quantité dans la croûte terrestre ou dans le sol. Pour procéder à un étalonnage de ces éléments, il faudrait donc être en présence d'autres standards ayant les éléments voulus.

Lorsque les éléments sont présents dans les géostandards, le plus souvent, ce n'est pas dans des concentrations égales à celles que l'on peut trouver sur Terre. En effet, dans certains cas, les concentrations sont identiques, mais elles peuvent également être très différentes. Le meilleur étalonnage sera obtenu pour la valeur de concentration la plus proche possible de celle prévue pour les échantillons mesurés. En regardant les différentes valeurs, on peut donc constater que le géostandard JG-1 est celui dont la composition se rapproche le plus de celle de la croûte ou du sol. De plus, certains standards sont plus proches du sol que de la croûte terrestre, BXN par exemple, ou inversement, comme pour DTN.

Les géostandards étudiés ici ont donc des compositions qui permettent un bon étalonnage pour des analyses d'échantillons terrestres. Il y a cependant des différences de concentrations qui peuvent être significatives ou pas. Si c'est le cas, il sera préférable de prendre un standard plus adapté aux analyses que l'on souhaite faire. De plus, plusieurs géostandards possèdent un grand nombre d'éléments présents dans la

composition terrestre. Les géostandards étudiés ici sont donc adaptés pour l'analyse d'échantillons minéraux de l'environnement naturel.

### Conclusion et perspectives :

Les résultats pour la spectrométrie d'émission atomique sur les géostandards quant à eux sont très bons. En effet, les valeurs mesurées pour les standards sont en accord avec les valeurs certifiées que l'on pourrait attendre. Un écart est cependant présent pour le fer contenu dans l'IRSSID. On peut donc en conclure que la méthode employée pour procéder à la mise en solution permet une dissolution totale de l'échantillon et que les borates de lithium présents en grande quantité dans la solution ne perturbent pas son analyse. Les analyses en fluorescence X auraient eu besoin d'être confirmés par les analyses en ICP-AES. Cependant, l'étalonnage et la méthode de préparation sont validés par la mesure des géostandards, on pourrait donc s'attendre à ce que la composition des échantillons minéraux sur filtre, proche de celle des géostandards, soit confirmée.

Ce stage m'a permis de découvrir et d'utiliser deux méthodes analytiques couramment utilisés en laboratoire, ainsi que de faire des fusions à haute température et apprendre à travailler en salle blanche. Ce stage m'a également permis d'appréhender ce qu'est le travail de recherche dans un laboratoire et à confirmé ce que je voulais faire pour la poursuite de mes études, à savoir un master en analyse environnementale.

## Références bibliographique:

### sites internet :

[http://fr.wikipedia.org/wiki/Spectrométrie de fluorescence X](http://fr.wikipedia.org/wiki/Spectrométrie_de_fluorescence_X)

[http://anterroches.pagesperso-orange.fr/micro/FluoX\\_web\\_html.htm](http://anterroches.pagesperso-orange.fr/micro/FluoX_web_html.htm)

[http://fr.wikipedia.org/wiki/Spectrom%C3%A9trie par torche %C3%A0 plasma](http://fr.wikipedia.org/wiki/Spectrom%C3%A9trie_par_torche_%C3%A0_plasma)

[http://en.wikipedia.org/wiki/Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy](http://en.wikipedia.org/wiki/Inductively_coupled_plasma_atomic_emission_spectroscopy)

[http://iramis.cea.fr/lps/Phocea/Vie\\_des\\_labos/Ast/ast\\_sstechnique.php?id\\_ast=348](http://iramis.cea.fr/lps/Phocea/Vie_des_labos/Ast/ast_sstechnique.php?id_ast=348)

<http://www-odp.tamu.edu/publications/tnotes/tn29/technot2.htm>

<http://www.sciencedirect.com/science>

### références d'articles :

« Application of high-temperature fusion for analysis of major and trace elements in marine sediment trap sample »  
, Huang, Sholkovitz, Conte ; 2007

« Trace element determination in sediment : a comparative study between neutron activation analysis (NAA) and inductively coupled plasma spectrometry (ICP-MS) », Marqués, Salvador, Morales-Rubio, de la Guardia ; 2000

« Mobility and bioavailability of Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in a basaltic grassland : Comparison of selective extractions with quantitative approaches at different scales », Néel, Soubrand-Colin, Piquet-Pissaloux, Bril ; 2006

« Sr isotopes as a tracer of weathering processes and dust inputs in a tropical granitoid watershed, Luquillo Mountains, Puerto Rico », Pett-Ridge, Derry, Kurtz ; 2008

« New REE and trace element data on two kimberlitic reference materials by ICP-MS », Roy, Balaram, Kumar, Satyanarayanan, Rao ; 2007

« Plasma spectrometry in the earth sciences : techniques, applications and future trends », Jarvis, Jarvis ; 1991

« An objective assessment of analytical method precision : comparison of ICP-AES and XRF for the analysis of silicate rocks », Ramsey, Potts, Webb, Watkins, Watson, Coles ; 1994

« Overview of analytical methods for inorganic constituents in coal », Huggins ; 2001

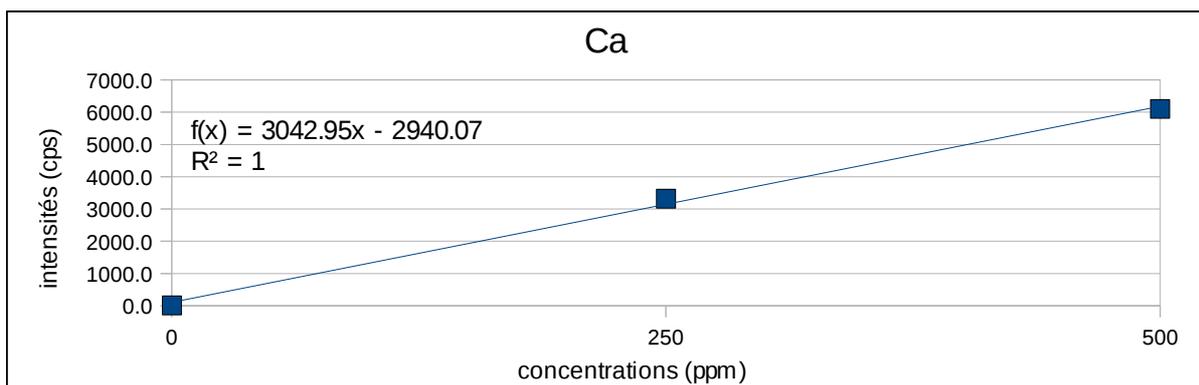
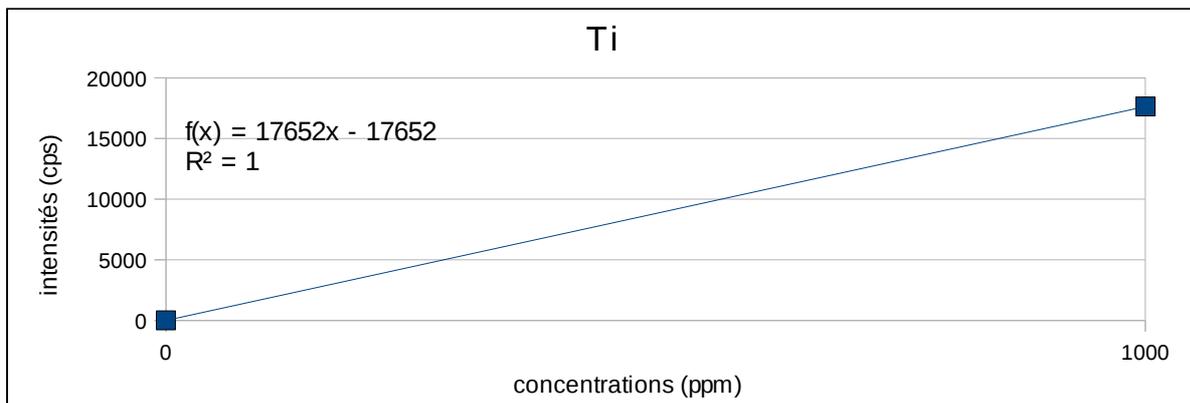
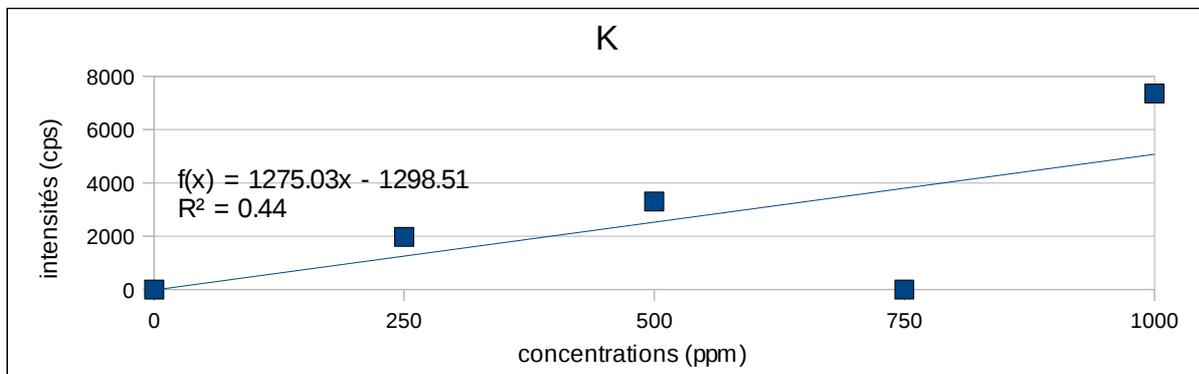
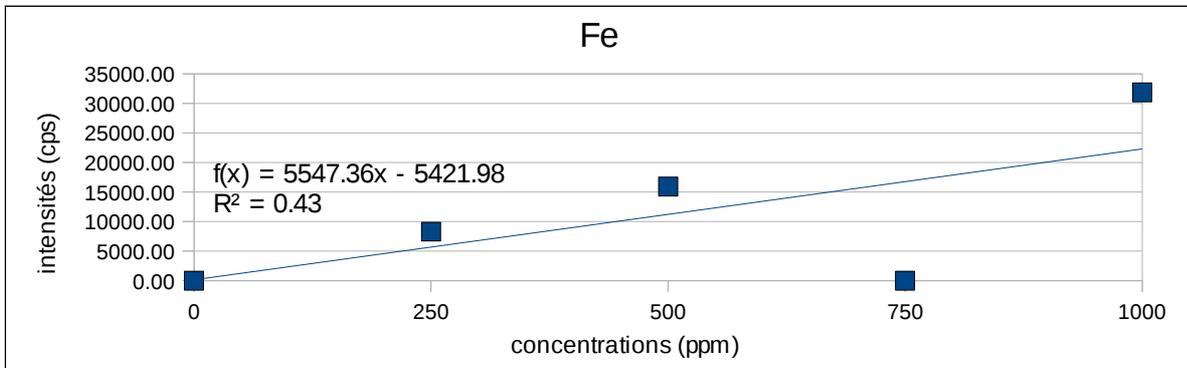
## Annexes

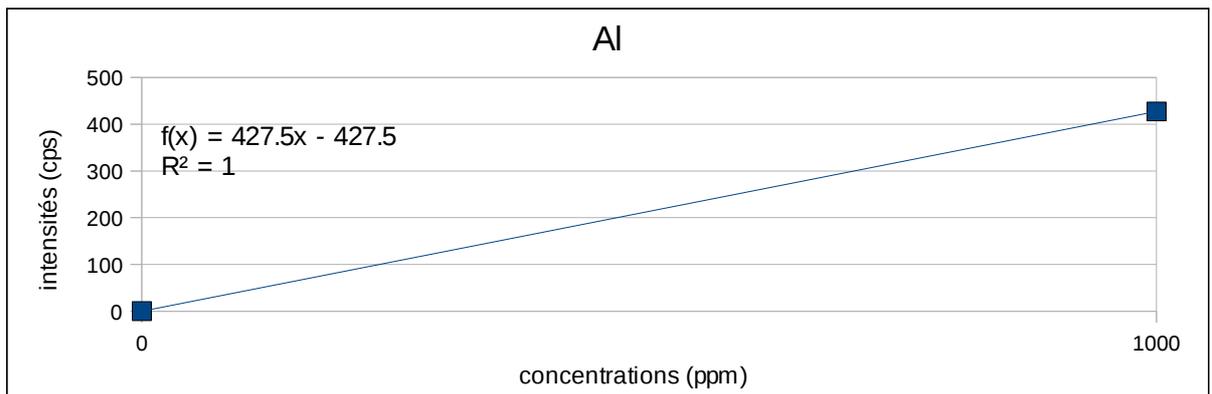
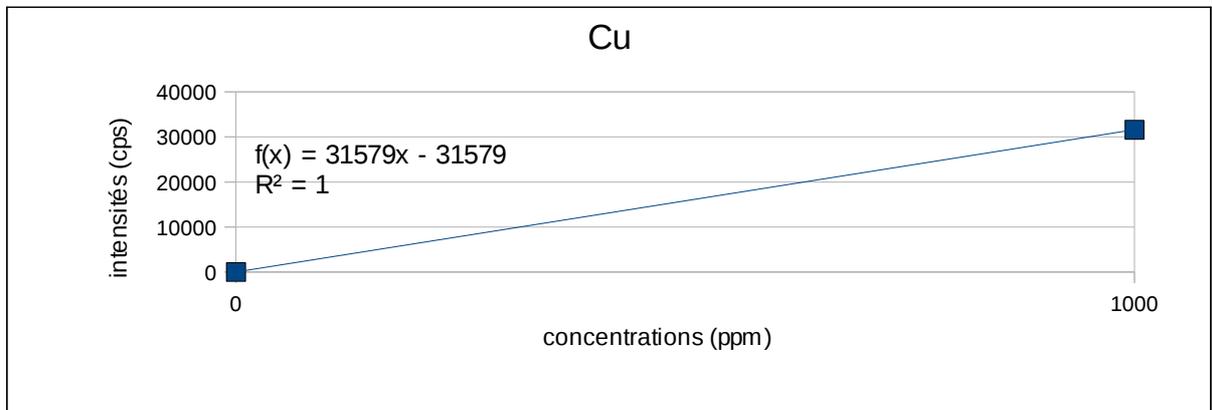
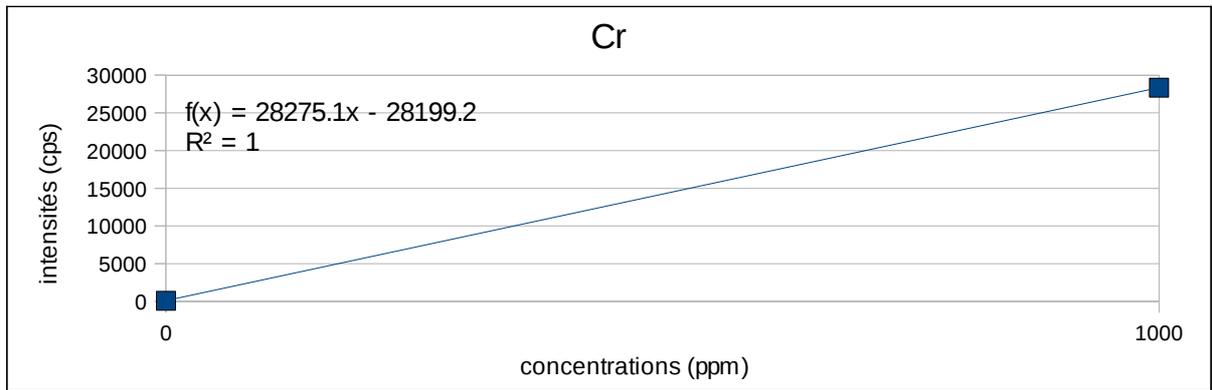
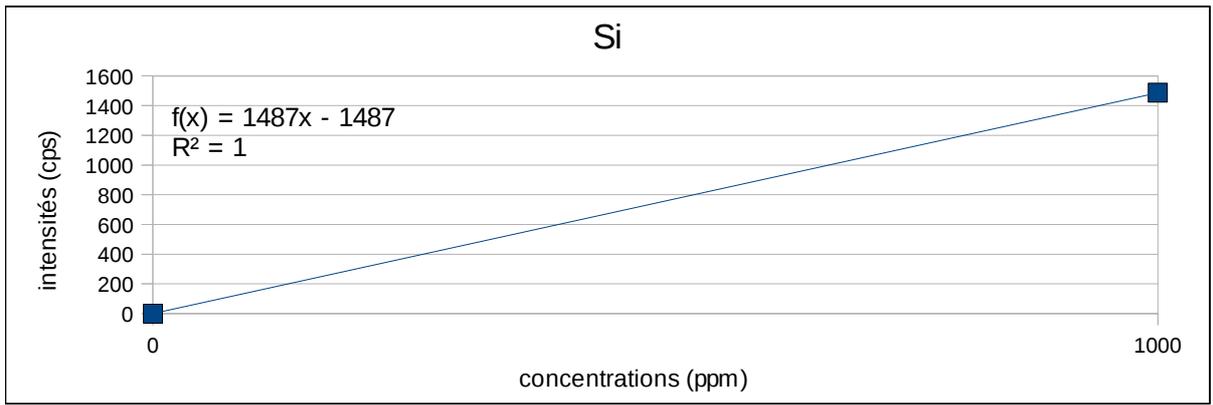
## Table des annexes :

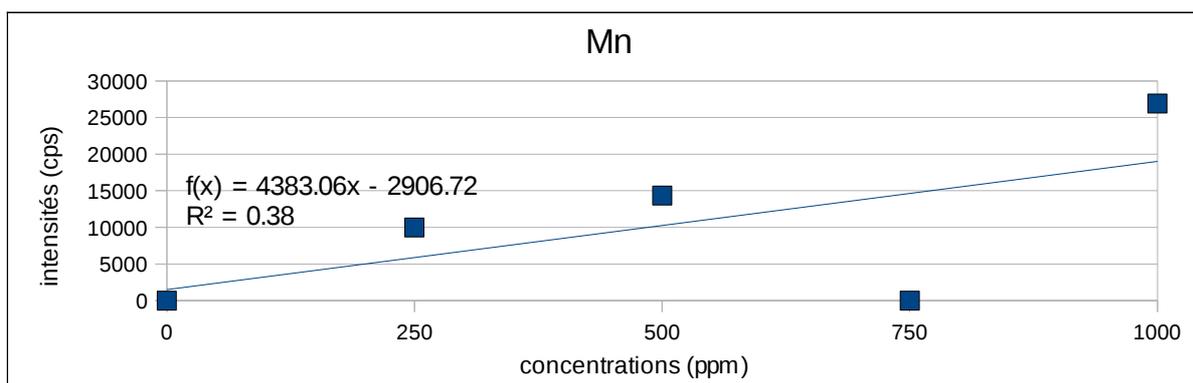
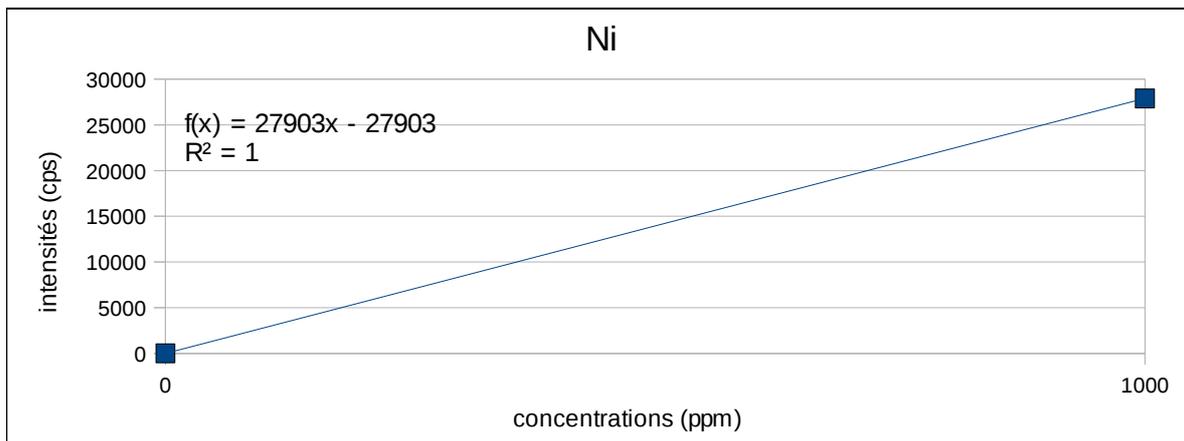
Droites d'étalonnage et résultats de la fluorescence X.....	23
Résultats de la spectrométrie d'émission atomique plasma.....	28
Composition des géostandards.....	30
Abondance des éléments dans le sol et la croûte terrestre.....	35

## Droites d'étalonnage et résultats de la fluorescence X :

Les droites d'étalonnage ont été trouvées en analysant des filtres dont les concentrations étaient connues.







Valeurs des intensités des raies observées :

	60 secondes			1000 secondes		
	raie	nombre KeV	intensité (cps/s)	raie	nombre KeV	intensité (cps/s)
GAMEL T75a (2)	Ka (Al)	1.48	8.047	Ka (Al)	1.48	7.345
	Ka (Si)	1.73	34.203	Ka (Si)	1.73	30.964
	Ka (K)	3.31	15.538	Ka (K)	3.31	14.150
	Ka (Ca)	3.69	6.235	Ka (Ca)	3.68	5.848
	Kb (Ca)	4.03	1.020	Kb (Ca)	4.02	0.978
	Ka (Ti)	4.51	34.928	Ka (Ti)	4.51	32.330
	Kb (Ti)	4.93	5.787	Kb (Ti)	4.93	5.451
	Ka (Cr)	5.41	2.732	Ka (Cr)	5.42	2.646
	Ka (Mn)	5.90	7.053	Ka (Mn)	5.90	6.671
	Ka (Fe)	6.40	243.018	Ka (Fe)	6.40	229.175
	Kb (Fe)	7.06	33.245	Kb (Fe)	7.06	32.611
	Ka (Ni)	7.48	4.427	Ka (Ni)	7.48	4.334
	Ka (Cu)	8.030	4.45	Ka (Cu)	8.020	4.603

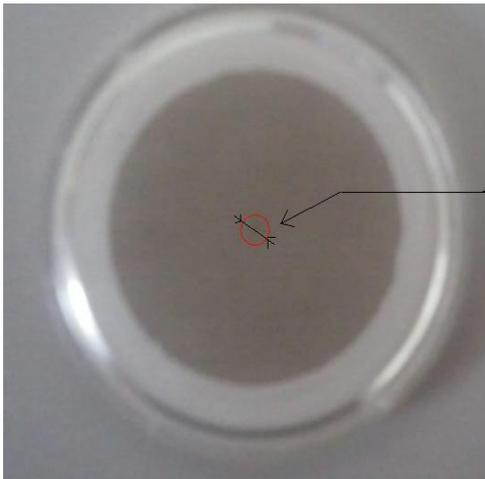
	60 secondes			1000 secondes		
	raie	nombre KeV	intensité (cps/s)	raie	nombre KeV	intensité (cps/s)
GAMEL T51(5)	Ka (Al)	1.49	7.363	Ka (Al)	1.48	7.307
	Ka (Si)	1.73	31.795	Ka (Si)	1.73	31.295
	Ka (K)	3.31	34.858	Ka (K)	3.31	34.379
	Ka (Ca)	3.69	650.787	Ka (Ca)	3.68	638.387
	Kb (Ca)	4.02	83.627	Kb (Ca)	4.02	81.817
	Ka (Ti)	4.51	23.392	Ka (Ti)	4.51	22.975
	Ka (Cr)	5.41	3.533	Kb (Ti)	4.93	4.621
	Ka (Mn)	5.90	7.278	Ka (Cr)	5.42	3.416
	Ka (Fe)	6.40	287.177	Ka (Mn)	5.90	7.166
	Kb (Fe)	7.05	40.607	Ka (Fe)	6.40	51.539
	Ka (Ni)	7.48	5.662	Kb (Fe)	7.06	40.035
	Ka (Cu)	8.040	26.602	Ka (Ni)	7.48	5.601
	Kb (Cu)	8.910	6.46	Ka (Cu)	8.030	26.444
				Kb (Cu)	8.910	6.309

	60 secondes			1000 secondes		
	raie	nombre KeV	intensité (cps/s)	raie	nombre KeV	intensité (cps/s)
GAMEL T51(2)	Ka (Al)	1.49	8.667	Ka (Al)	1.49	8.786
	Ka (Si)	1.73	37.780	Ka (Si)	1.73	37.975
	Ka (K)	3.31	44.098	Ka (K)	3.31	43.886
	Ka (Ca)	3.69	805.338	Ka (Ca)	3.69	806.325
	Kb (Ca)	4.02	103.922	Kb (Ca)	4.02	103.752
	Ka (Ti)	4.51	29.112	Ka (Ti)	4.51	28.844
	Kb (Ti)	4.93	5.897	Kb (Ti)	5.41	4.000
	Ka (Cr)	5.41	4.143	Ka (Cr)	5.89	8.884
	Ka (Mn)	5.90	8.867	Ka (Mn)	6.40	364.282
	Ka (Fe)	6.40	364.857	Ka (Fe)	7.05	282.176
	Kb (Fe)	7.06	51.588	Kb (Fe)	7.48	6.275
	Ka (Ni)	7.48	6.297	Ka (Ni)	8.040	33.380
	Ka (Cu)	8.040	33.245	Ka (Cu)	8.910	7.649
	Kb (Cu)	8.900	7.678	Kb (Cu)	8.900	7.061

	60 secondes			1000 secondes		
	raie	nombre KeV	intensité (cps/s)	raie	nombre KeV	intensité (cps/s)
GAMEL T07 (2)	Ka (Al)	1.48	6.620	Ka (Al)	1.48	6.730
	Ka (Si)	1.74	28.567	Ka (Si)	1.73	28.880
	Ka (K)	3.31	13.26	Ka (K)	3.31	13.406
	Ka (Ca)	3.69	5.870	Ka (Ca)	3.68	5.915
	Kb (Ca)	4.01	0.945	Kb (Ca)	4.02	0.979
	Ka (Ti)	4.51	30.950	Ka (Ti)	4.51	31.189
	Kb (Ti)	4.93	5.095	Kb (Ti)	4.93	5.275
	Ka (Cr)	5.41	2.633	Ka (Cr)	5.42	2.650
	Ka (Mn)	5.90	6.163	Ka (Mn)	5.90	6.180
	Ka (Fe)	6.40	212.342	Ka (Fe)	6.40	212.676
	Kb (Fe)	7.06	29.453	Kb (Fe)	7.06	29.569
	Ka (Ni)	7.48	4.400	Ka (Ni)	7.48	4.384
	Ka (Cu)	8.030	7.643	Ka (Cu)	8.030	7.574

	60 secondes			1000 secondes		
	raie	nombre KeV	intensité (cps/s)	raie	nombre KeV	intensité (cps/s)
GAMEL T72b (2)	Ka (Al)	1.48	6.497	Ka (Al)	1.48	5.744
	Ka (Si)	1.73	26.353	Ka (Si)	1.73	23.813
	Ka (K)	3.31	11.418	Ka (K)	3.31	10.543
	Ka (Ca)	3.69	4.707	Ka (Ca)	3.68	4.477
	Kb (Ca)	4.01	0.812	Kb (Ca)	4.02	0.763
	Ka (Ti)	4.51	26.767	Ka (Ti)	4.51	25.077
	Kb (Ti)	4.93	44.867	Kb (Ti)	4.93	4.276
	Ka (Cr)	5.41	2.398	Ka (Cr)	5.42	2.342
	Ka (Mn)	5.90	5.622	Ka (Mn)	5.90	5.344
	Ka (Fe)	6.40	187.505	Ka (Fe)	6.40	176.633
	Kb (Fe)	7.06	25.590	Kb (Fe)	7.06	24.648
	Ka (Ni)	7.48	4.533	Ka (Ni)	7.48	4.144
	Ka (Cu)	8.030	4.125	Ka (Cu)	8.020	4.144

Filtre utilisé pour les analyses :



Zone analysée par le spectromètre

## Résultats de la spectrométrie d'émission

### atomique plasma :

#### Valeurs de la préparation des échantillons :

échantillon	masse pesée D'échantillon	masse de Dilution
FX50	100.10	140.6
IRSSID	10.30	92.99
UBN	10.47	96.53
BCS-CRM 348	10.20	86.02
SARM4	10.50	96.01
MAN	11.13	86.23

#### Valeurs des concentrations observées :

Sample	Na 588.995 ppb	Mg 279.553 ppb	Al 167.078 ppb	K 766.491 ppb	Ca 396.847 ppb	Mn 257.611 ppb	Fe 238.204 ppb
Blanc	21,342	0,28	0,545	1,803	0,068	-0,274	0,039
Blanc FX50	119,883	7,114	24,221	64,403	159,065	0,321	3889,78
IRSSID	11152,4	2432,89	754,542	10031,4	5685,69	6009,41	46242
UBN	431,36	14239,5	1324,18	87,42	661,926	93,609	5032,73
BCS	1020,14	202,066	15727,5	7134,28	163,229	5,076	885,943
SARM4	6898,61	5749,34	10642,7	1081,99	7092,48	216,521	9508,82
MAN	13789	32,973	8634,51	9918,53	453,998	35,48	349,747
SLRS4	2580,59	1694,27	55,712	798,848	4803,54	3,829	113,785

Sample	Zn 213.856 ppb	Sr 421.552 ppb	Ba 233.527 ppb	Pb 168.215 ppb	P 177.495 ppb	S 180.731 ppb	Sc 335.373 ppb
Blanc	-0,109	0,048	-0,453	-2,752	-0,413	-2,108	-0,162
Blanc FX50	22,196	0,707	0,612	15,711	3,408	33,014	-0,113
IRSSID	47166,6	12,256	192,591	14798,6	273,191	2021,52	-0,567
UBN	18,146	1,805	2,89	2,367	5,336	72,666	0,857
BCS	48,728	18,115	53,357	767,863	39,729	99,193	1,449
SARM4	93,232	41,875	13,592	956,822	10,11	230,999	6,192
MAN	43,928	12,074	4,123	8,12	728,888	75,886	-0,276
SLRS4	0,96	32,747	15,044	-0,718	5,756	2974,23	-0,178

Sample	Ti 334.941 ppb	V 311.071 ppb	Cr 283.563 ppb	Co 238.892 ppb	Ni 231.604 ppb	Cu 327.396 ppb	As 193.759 ppb
Blanc	-0,465	0,847	-0,345	3,142	0,533	-1,643	2,678
Blanc FX50	0,141	-1,253	5,537	21,918	290,293	104,174	223,827
IRSSID	111,682	11,783	340,706	15,036	78,237	989,827	232,245
UBN	65,434	7,106	239,622	12,034	212,226	18,269	4,292
BCS	892,999	24,737	15,946	0,617	12,272	6,914	38,265
SARM4	190,589	43,943	6,465	13,833	83,231	32,018	53,975
MAN	7,866	-0,667	2,38	1,295	9,33	362,609	9,847
SLRS4	0,832	-0,635	0,598	0,006	0,607	1,54	0,424

Sample	Zr 339.198 ppb	Ag 338.289 ppb	Cd 228.802 ppb	Sb 206.833 ppb	Si 251.612 ppb	Sn 189.991 ppb	Li 670.780 ppb	B 249.773 ppb
Blanc	-0,959	3,79	-0,328	-2,581	-6,442	10,235	0,056	1,028
Blanc FX50	-1,169	2,135	28,698	421,711	11,099	1508,31	25732,8	120372
IRSSID	-0,859	22,528	301,684	-35,416	3831,03	1918,51	25515,3	264866
UBN	5,182	-2,739	217,217	-25,63	16709,8	80,001	25611,8	213833
BCS	19,777	0,287	151,413	-18,498	27218,5	101,619	25474,3	288433
SARM4	2,332	1,01	108,725	61,59	31944,6	192,691	25704	177686
MAN	4,825	-1,064	0,324	-14,016	26407	930,648	25431,8	320300
SLRS4	0,107	0,836	-0,294	5,965	2208,7	7,332	8,544	6625,35

## Composition des géostandards :

JG-1	
élément	concentration (ppm)
Li	86.60
Be	3.15
B	6.87
F	498.00
Al	7.57
Cl	58.10
Sc	6.53
V	25.20
Cr	53.20
Co	4.06
Ni	7.47
Cu	2.52
Zn	41.10
Ga	17.80
Ge	1.44
As	0.33
Se	0.00
Br	0.07
Rb	182.00
Sr	184.00
Y	30.60
Nb	12.40
Mo	1.75
Ag	0.03
Cd	0.04
In	0.04
Sn	3.60
Sb	0.13
Cs	10.10
Ba	466.00
La	22.40
Ce	45.80
Pr	4.83
Nd	19.30
Sm	4.62
Eu	0.73
Gd	4.28
Tb	0.78
Dy	4.41
Ho	0.81
Er	2.16
Tm	0.12
Yb	2.47
Lu	0.39
Hf	3.56
Ta	1.79
W	1.58
Au	0.11
Hg	0.02
Tl	1.03
Pb	25.40
Bi	0.50
Th	13.20
U	3.47

élément	concentration (ppm)
Li	26.00
Be	0.30
F	40.00
Cl	30.00
Sc	2.10
V	150.00
Cr	260.00
Co	15.00
Ni	14.00
Cu	7.00
Zn	28.00
Ga	30.00
Ge	4.90
As	0.20
Sr	30.00
Y	6.60
Zr	370.00
Nb	34.00
Mo	0.50
Cd	0.10
In	0.01
Sn	2.20
Sb	0.25
Cs	0.13
Ba	130.00
La	90.00
Ce	134.00
Pr	15.50
Nd	52.00
Sm	8.40
Eu	1.45
Gd	5.50
Tb	0.60
Dy	2.40
Ho	0.30
Er	0.75
Tm	0.10
Yb	0.70
Lu	0.14
Hf	10.00
Ta	2.70
W	120.00
Pb	25.00
Bi	0.06
Th	12.00
U	2.30
élément	Concentration (%)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	59.20
CaO	0.04
FeO	0.10
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.55
K <sub>2</sub> O	0.12
MgO	0.04
MnO	0.01
Na <sub>2</sub> O	0.04
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.09
SiO <sub>2</sub>	36.45
TiO <sub>2</sub>	1.40
Al	31.3316
Ca	0.0286
Fe	0.4624
K	0.1116
Mg	0.0241
Mn	0.0062
Na	0.0297
P	0.0393
Si	17.0382
Ti	0.8393

ACE	
élément	concentration (ppm)
Li	93.00
Be	12.00
B	21.00
S	70.00
Cl	180.00
Sc	0.11
V	3.00
Cr	3.40
Co	0.20
Ni	1.50
Cu	4.00
Zn	224.00
Ga	39.00
As	2.30
Br	0.50
Rb	152.00
Sr	3.00
Y	184.00
Nb	110.00
Mo	2.50
Ag	0.10
Cd	0.60
Sn	13.00
Sb	0.40
Cs	3.00
Ba	55.00
La	59.00
Ce	154.00
Pr	22.20
Nd	92.00
Sm	24.20
Eu	2.00
Gd	26.00
Tb	4.80
Dy	29.00
Ho	6.50
Er	17.70
Tm	2.60
Yb	14.40
Lu	2.45
Hf	17.90
Ta	8.40
W	1.50
Tl	0.90
Pb	39.00
Bi	0.40
Th	18.50
U	4.60
élément	Concentration (%)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.70
CaO	0.34
FeO	1.07
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.55
K <sub>2</sub> O	4.49
MgO	0.03
MnO	0.06
Na <sub>2</sub> O	6.54
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.01
SiO <sub>2</sub>	70.35
TiO <sub>2</sub>	0.11
Al	7.7799
Ca	0.2430
Fe	1.2164
K	4.1764
Mg	0.0181
Mn	0.0449
Na	4.8518
P	0.0061
Si	32.8844
Ti	0.0659

ANG	
élément	concentration (ppm)
Li	12.50
Be	0.30
F	120.00
S	140.00
Cl	300.00
Sc	10.00
V	70.00
Cr	50.00
Co	25.00
Ni	35.00
Cu	19.00
Zn	20.00
Ga	18.00
As	0.20
Se	0.06
Sr	76.00
Y	9.00
Zr	11.00
Nb	0.70
Mo	0.20
Cd	0.08
Sn	1.40
Sb	0.10
Cs	0.05
Ba	34.00
La	2.20
Ce	4.70
Pr	0.60
Nd	2.40
Sm	0.70
Eu	0.37
Gd	0.90
Tb	0.20
Dy	1.20
Ho	0.27
Er	0.75
Tm	0.14
Yb	0.80
Lu	0.12
Hf	0.38
Ta	0.18
W	105.00
Au	0.00
Hg	0.04
Tl	0.02
Pb	1.00
U	0.12
élément	Concentration (%)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29.80
CaO	15.90
FeO	2.24
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.87
K <sub>2</sub> O	0.13
MgO	1.80
MnO	0.04
Na <sub>2</sub> O	1.63
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.01
SiO <sub>2</sub>	46.30
TiO <sub>2</sub>	0.22
Al	15.7717
Ca	11.3637
Fe	2.3497
K	0.1209
Mg	1.0856
Mn	0.0310
Na	1.2092
P	0.0044
Si	21.6424
Ti	0.1319

MAN	
élément	concentration (ppm)
Li	4900.00
Be	300.00
B	17.00
S	100.00
Cl	140.00
Sc	0.20
V	1.00
Cr	3.00
Co	0.50
Ni	3.00
Cu	140.00
Zn	220.00
Ga	59.00
As	13.00
Sr	84.00
Y	0.40
Zr	25.00
Nb	173.00
Mo	0.30
Ag	1.80
Cd	2.00
Sn	900.00
Sb	1.70
Cs	640.00
Ba	42.00
La	0.50
Ce	0.90
Pr	0.10
Nd	0.40
Sm	0.09
Eu	0.02
Gd	0.08
Tb	0.01
Dy	0.07
Ho	0.02
Er	0.03
Tm	0.01
Yb	0.04
Lu	0.01
Hf	4.50
Ta	290.00
W	70.00
Au	0.003
Hg	0.04
Tl	15.00
Pb	2600.00
Th	1.40
U	12.50
élément	Concentration (%)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.62
CaO	0.59
Cs <sub>2</sub> O	0.07
FeO	0.31
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.13
K <sub>2</sub> O	3.18
Li <sub>2</sub> O	1.06
MgO	0.04
MnO	0.04
Na <sub>2</sub> O	5.84
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.33
Rb <sub>2</sub> O	0.39
SiO <sub>2</sub>	66.60
TiO <sub>2</sub>	0.01
Al	9.3254
Ca	0.4217
Cs	0.0660
Fe	0.3319
K	2.9579
Li	0.4924
Mg	0.0241
Mn	0.0310
Na	4.3324
P	0.5800
Rb	0.3566
Si	31.1315
Ti	0.0060

UBN	
élément	concentration (ppm)
Li	24.00
Be	0.20
B	170.00
F	95.00
S	200.00
Cl	800.00
Sc	13.00
V	75.00
Cr	2300.00
Co	100.00
Ni	2000.00
Cu	28.00
Zn	95.00
Ga	3.00
Ge	0.85
As	10.00
Sr	9.00
Y	2.50
Zr	4.00
Nb	0.05
Mo	0.55
In	0.02
Sb	0.30
Cs	10.00
Ba	27.00
La	0.35
Ce	0.80
Pr	0.12
Nd	0.60
Sm	0.20
Eu	0.08
Gd	0.30
Tb	0.06
Dy	0.38
Ho	0.09
Er	0.28
Tm	0.05
Yb	0.28
Lu	0.05
Hf	0.10
Ta	0.02
W	20.00
Tl	0.06
Pb	13.00
Bi	0.10
Th	0.07
U	0.07
élément	Concentration (%)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.90
CaO	1.20
FeO	2.68
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.36
K <sub>2</sub> O	0.02
MgO	35.21
MnO	0.12
Na <sub>2</sub> O	0.10
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.04
SiO <sub>2</sub>	39.43
TiO <sub>2</sub>	0.11
Al	1.5348
Ca	0.8576
Fe	5.8322
K	0.0186
Mg	21.2353
Mn	0.0929
Na	0.0742
P	0.0175
Si	18.4311
Ti	0.0659

BXN	
élément	concentration (ppm)
Li	39.00
Be	5.50
F	900.00
Sc	60.00
V	350.00
Cr	280.00
Co	30.00
Ni	180.00
Cu	18.00
Zn	80.00
Ga	67.00
Ge	1.10
As	115.00
Rb	3.60
Sr	110.00
Y	114.00
Zr	550.00
Nb	52.00
Mo	9.80
In	0.30
Sn	13.40
Sb	8.00
Ba	30.00
La	355.00
Ce	520.00
Pr	54.00
Nd	163.00
Sm	22.00
Eu	4.40
Gd	20.00
Tb	3.00
Dy	18.80
Ho	4.10
Er	11.00
Tm	1.70
Yb	11.60
Lu	1.80
Hf	15.20
Ta	4.60
W	9.00
Pb	135.00
Bi	1.70
Th	50.00
U	8.80
élément	Concentration (%)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	54.24
CaO	0.17
FeO	0.26
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22.88
K <sub>2</sub> O	0.05
MgO	0.11
MnO	0.05
Na <sub>2</sub> O	0.04
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.13
SiO <sub>2</sub>	7.40
TiO <sub>2</sub>	2.37
Al	28.7065
Ca	0.1215
Fe	16.2051
K	0.0465
Mg	0.0663
Mn	0.0387
Na	0.0297
P	0.0567
Si	3.4591
Ti	1.4208

GSN	
élément	concentration (ppm)
Li	55.00
Be	5.40
F	1050.00
S	140.00
Cl	450.00
Sc	7.30
V	35.00
Cr	55.00
Co	65.00
Ni	34.00
Cu	20.00
Zn	48.00
Ga	22.00
Ge	1.30
As	1.60
Sr	570.00
Y	16.00
Zr	235.00
Nb	21.00
Mo	1.20
Cd	0.04
In	0.02
Sn	3.00
Sb	0.70
Te	41.00
Cs	5.40
Ba	1400.00
La	75.00
Ce	135.00
Pr	14.50
Nd	49.00
Sm	7.50
Eu	1.70
Gd	5.20
Tb	0.60
Dy	3.10
Ho	0.60
Er	1.50
Tm	0.22
Yb	1.40
Lu	0.22
Hf	6.20
Ta	2.60
W	450.00
Pb	185.00
Bi	0.18
Th	41.00
U	7.50
élément	Concentration (%)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.67
CaO	2.50
FeO	1.65
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.92
K <sub>2</sub> O	4.63
MgO	2.30
MnO	0.06
Na <sub>2</sub> O	3.77
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.28
SiO <sub>2</sub>	65.80
TiO <sub>2</sub>	0.68
Al	7.7641
Ca	1.7868
Fe	2.6255
K	4.3066
Mg	1.3871
Mn	0.0434
Na	2.7968
P	0.1222
Si	30.7575
Ti	0.4077

IRSSID	
élément	concentration (ppm)
F	2370.00
Na	19800.00
Mg	13100.00
Al	3400.00
Si	17200.00
P	1280.00
S	8700.00
Cl	36300.00
K	16300.00
Ca	34300.00
Ti	480.00
Cr	1700.00
Mn	28400.00
Fe	248500.00
Ni	340.00
Cu	4200.00
Zn	232900.00
As	230.00
Pb	78200.00

BCS-CRM 348	
élément	Concentration (%)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31.59
CaO	0.17
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.04
K <sub>2</sub> O	2.23
MgO	0.31
Na <sub>2</sub> O	0.34
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.07
SiO <sub>2</sub>	51.03
TiO <sub>2</sub>	1.08
Al	16.7190
Ca	0.1236
Cr	0.0089
Fe	0.7274
K	2.0743
Mg	0.1839
Na	0.2552
P	0.0310
Si	23.8534
Ti	0.6475

SARM1	
élément	concentration (ppm)
Li	12.00
Ti	540.00
V	2.00
Cr	12.00
Mn	160.00
Ni	8.00
Cu	12.00
Zn	50.00
Ga	27.00
Sr	10.00
Y	143.00
Zr	300.00
Nb	53.00
Ba	120.00
La	109.00
Ce	195.00
Nd	72.00
Sm	15.80
Eu	0.35
Gd	14.00
Tb	3.00
Dy	17.00
Tm	2.00
Yb	14.20
Lu	2.00
Pb	40.00
Th	51.00
U	15.00
élément	Concentration (%)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.08
CaO	0.78
FeO	1.30
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.60
K <sub>2</sub> O	4.99
MgO	0.06
Na <sub>2</sub> O	3.36
SiO <sub>2</sub>	75.70
Al	6.3933
Ca	0.5575
Fe	1.4302
K	4.6415
Mg	0.0362
Na	2.4926
Si	35.3852

SARM2	
élément	concentration (ppm)
P	520.00
Ti	265.00
V	10.00
Cr	12.00
Mn	80.00
Co	3.00
Ni	7.00
Cu	19.00
Zn	10.00
Ga	11.00
Sr	62.00
Zr	33.00
Ba	2400.00
La	5.00
Ce	11.90
Nd	6.00
Sm	1.00
Eu	0.30
Dy	0.40
Yb	0.07
Pb	530.00
Th	1.00
élément	Concentration (%)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.34
BaO	0.27
CaO	0.68
FeO	0.30
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.11
K <sub>2</sub> O	15.35
MgO	0.46
Na <sub>2</sub> O	0.43
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.12
SiO <sub>2</sub>	63.63
Al	9.1772
Ba	0.2418
Ca	0.4860
Fe	1.0096
K	14.2780
Mg	0.2774
Na	0.3190
P	0.0524
Si	29.7432

SARM3	
élément	concentration (ppm)
Li	48.00
P	260.00
S	650.00
Ti	2900.00
V	81.00
Cr	10.00
Mn	6000.00
Cu	13.00
Zn	395.00
Ga	54.00
Sr	4600.00
Y	22.00
Zr	11000.00
Nb	960.00
Ba	450.00
La	250.00
Ce	240.00
Nd	48.00
Sm	5.00
Eu	1.20
Tb	0.70
Yb	3.00
Lu	0.40
Pb	190.00
Th	66.00
U	14.00
élément	Concentration (%)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.64
CaO	3.22
FeO	1.13
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.78
K <sub>2</sub> O	5.51
MgO	0.28
MnO	0.77
Na <sub>2</sub> O	8.37
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.14
SiO <sub>2</sub>	52.40
SrO	0.45
TiO <sub>2</sub>	0.48
ZrO <sub>2</sub>	1.49
Al	7.2190
Ca	2.3013
Fe	7.0194
K	5.1252
Mg	0.1689
Mn	0.5963
Na	6.2093
Nb	0.0979
Si	24.4938
Sr	0.3805
Ti	0.2878
Zr	1.1031

SARM4	
élément	concentration (ppm)
P	130.00
Ti	1200.00
V	220.00
Cr	30.00
Mn	140.00
Co	58.00
Ni	120.00
Cu	14.00
Zn	68.00
Ga	16.00
Sr	260.00
Y	7.00
Zr	23.00
Ba	102.00
La	3.00
Ce	6.00
Nd	3.00
Sm	0.80
Eu	0.63
Yb	0.70
Lu	0.20
élément	Concentration (%)
Al2O3	16.50
CaO	11.50
FeO	7.47
Fe2O3	0.80
K2O	0.25
MgO	7.50
MnO	0.18
Na2O	2.46
SiO2	52.64
TiO2	0.20
Al	8.7326
Ca	8.2191
Fe	6.3661
K	0.2325
Mg	4.5233
Mn	0.1394
Na	1.8250
Si	24.6060
Ti	0.1199

SARM5	
élément	concentration (ppm)
P	90.00
Ti	1200.00
V	230.00
Cr	24000.00
Mn	1700.00
Co	110.00
Ni	555.00
Cu	18.00
Zn	100.00
Ga	8.00
Sr	32.00
Y	5.00
Ba	46.00
La	2.00
Eu	0.20
Yb	0.60
élément	Concentration (%)
Al2O3	4.18
CaO	2.66
Cr2O3	3.50
FeO	10.59
Fe2O3	0.87
K2O	0.09
MgO	25.33
MnO	0.22
Na2O	0.37
SiO2	51.10
TiO2	0.20
Al	2.2123
Ca	1.9011
Cr	2.3947
Fe	8.8402
K	0.0837
Mg	15.2766
Mn	0.1704
Na	0.2745
Si	23.8862
Ti	0.1199

SARM6	
élément	concentration (ppm)
P	40.00
Ti	120.00
Cr	2900.00
Mn	1700.00
Co	208.00
Ni	2040.00
Cu	10.00
Zn	90.00
Sr	3.00
Ba	10.00
La	0.20
élément	Concentration (%)
Al2O3	0.30
CaO	0.28
Cr2O3	0.42
FeO	14.63
Fe2O3	0.71
K2O	0.01
MgO	43.51
MnO	0.22
Na2O	0.04
NiO	0.26
SiO2	38.96
Al	0.1588
Ca	0.2001
Cr	0.2874
Fe	11.8687
K	0.0093
Mg	26.2411
Mn	0.1704
Na	0.0297
Ni	0.2043
Si	18.2114

## Abondance des éléments dans le sol et

### la croûte terrestre :

sol	
élément	concentration (ppm)
Li	30
Be	6
B	10
C	20000
N	1000
O	490000
F	200
Na	6300
Mg	5000
Al	71000
Si	330000
P	650
S	700
Cl	100
K	14000
Ca	13700
Sc	7
Ti	5000
V	100
Cr	100
Mn	850
Fe	38000
Co	8
Ni	40
Cu	20
Zn	50
Ga	30
Ge	1
As	6
Se	0.2
Br	5
Rb	100
Sr	300
Y	50
Zr	300
Mo	2
Ag	0.1
Cd	0.06
Sn	10
Sb	6
I	5
Cs	6
Ba	500
La	30
Ce	50
Hf	6
W	1
Hg	0.03
Tl	0.1
Pb	10
Th	5
U	1

croûte terrestre	
élément	concentration (ppm)
Li	20
Be	2.8
B	10
C	200
N	20
O	466000
F	625
Na	28300
Mg	20900
Al	81300
Si	277200
P	1050
S	260
Cl	130
K	25900
Ca	36300
Sc	22
Ti	4400
V	135
Cr	100
Mn	950
Fe	50000
Co	25
Ni	75
Cu	55
Zn	70
Ga	15
Ge	1.5
As	1.8
Se	0.05
Br	2.5
Rb	90
Sr	375
Y	33
Zr	165
Nb	20
Mo	1.5
Ru	0.01
Rh	0.005
Pd	0.01
Ag	0.07
Cd	0.2
In	0.1
Sn	2
Sb	0.2
Te	0.01
I	0.5
Cs	3
Ba	425
La	30
Ce	60
Pr	8.2
Nd	28
Sm	6

élément	concentration (ppm)
Eu	1.2
Gd	5.4
Tb	0.9
Dy	3
Ho	1.2
Er	2.8
Tm	0.5
Yb	3.4
Lu	0.5
Hf	3
Ta	2
W	1.5
Re	0.001
Os	0.005
Ir	0.001
Pt	0.01
Au	0.004
Hg	0.08
Tl	0.5
Pb	13
Bi	0.2
Th	7.2
U	1.8