

Série : B
N° d'Ordre : 553
N° de Série : 282

THÈSE

présentée devant

L'UNIVERSITÉ DE RENNES I

U.E.R. Structure et Propriétés de la Matière

pour obtenir

Le Titre de Docteur en Troisième Cycle

Spécialité : Chimie de l'état solide

par

Odile CORRE

**Application de la Fluorescence X à la détermination analytique
d'éléments trace dans les roches et les verres fluorés.**

Soutenue le 22 Juin 1979 devant la Commission d'Examen

MM. J. LUCAS

Président

**J. LIVAGE
D. GRANDJEAN
J. HAMEURT
M. PASSARET
H. BOUGAULT**

Examineurs

Série : B
N° d'Ordre : 553
N° de Série : 282

THÈSE

présentée devant

L'UNIVERSITÉ DE RENNES I

U.E.R. Structure et Propriétés de la Matière

pour obtenir

Le Titre de Docteur en Troisième Cycle

Spécialité : Chimie de l'état solide

par

Odile CORRE

Application de la Fluorescence X à la détermination analytique
d'éléments trace dans les roches et les verres fluorés.

Soutenue le 22 Juin 1979 devant la Commission d'Examen

MM. J. LUCAS

Président

J. LIVAGE
D. GRANDJEAN
J. HAMEURT
M. PASSARET
H. BOUGAULT

}
Examineurs

 U.E.R. "SCIENCES ET PHILOSOPHIE"

Doyens Honoraires

M. MILON Y.
 M. TREHIN R.
 M. LE MOAL H.
 M. MARTIN Y.
 M. BOCLÉ J.

Professeurs Honoraires

M. FREYMANN R.
 M. ROHMER R.
 M. TREHIN R.
 M. SALMON-LEGAGNEUR F.
 M. MILON Y.
 M. VENE J.
 M. VACHER M.
 Melle CHARPENTIER M.

Maîtres de Conférences Honoraires

M. GRILLET L.
 Melle HAMON M.R.

ProfesseursMaîtres de Conférences & Chargés de Cours Docteurs d'Etat inscrits sur la LAMCMATHEMATIQUES

M. GUERINDON Jean
 M. GIORGIUTTI Italo
 M. MIGNOT Alain
 M. RUGET Gabriel
 M. BERTHELOT Pierre
 M. GUIVARC'H Yves
 M. CONZE Jean-Pierre
 M. TOUGERON Jean-Claude
 M. KEANE Mickaël
 M. BOULAYE Guy
 M. HOUEBINE Jean
 M. CAMUS Jacques
 M. LEGOUPIL Jean
 M. VERJUS Jean-Pierre

M. FERRAND Daniel
 M. BREEN Lawrence
 M. LERMAN Israël
 M. JACOD Jean
 M. LENFANT Jacques
 M. TRILLING Laurent
 M. CROUZEIX Michel

PHYSIQUE

M. VIGNERON Léopold
 M. LE BOT Jean
 Mme ROBIN Simone née Salomond
 M. ROBIN Stéphane
 M. MEVEL Jean-Yves
 M. MEINNEL Jean
 M. BRUN Pierre
 M. LEROUX Emile
 M. DUBOST Gérard
 M. ARQUES Pierre-Yves
 M. HAEUSLER Claude
 M. DECAMPS Edmond-Antoine
 M. GUIDINI Joseph

M. DURAND Alain
 M. VEZZOSI Georges

M. DAUDE André
 M. GOULPEAU Louis
 M. BERTEL Louis
 M. LANGOUET Loïc
 M. LE FLOCH Albert
 M. LE TRAON André
 M. DANIEL Jean-Pierre
 M. PRIOL Marcel
 M. STEPHAN Guy
 M. TANGUY Pierre
 M. TERRET Claude
 M. CHARBONNEAU Guy

Professeurs

Maîtres de Conférences & Chargés de Cours Docteurs d'Etat inscrits sur la LAMC

CHIMIE

M. LE MOAL Henri
M. LEVAS Emile
M. PELTIER Daniel
M. PRIGENT Jacques
M. FOUCAUD André
M. LANG Jean
M. CARRIE Robert
M. GUERILLOT Claude, Roger
M. KERFANTO Michel (ENSCR)
M. DABARD René
M. GRANDJEAN Daniel
M. LUCAS Jacques
M. MARTIN Guy (ENSCR)
M. TALLEC André

M. HAMELIN Jack

M. AUFFREDIC Jean-Paul
M. CAILLET Paul
M. CAREL Claude
M. DANION Daniel
Mme DANION Renée née Bougot
M. DIXNEUF Pierre
M. FAYAT Christian
M. GORGUES Alain
M. JUBAULT Michel
M. LAURENT Yves
M. LE CORRE Maurice
M. LISSILOUR Roland
M. ROBERT Albert
M. ROBIN Roger
M. NICOLLON des ABBAYES H.
M. MEYER André
M. PATIN Henri
Mme LOUER Mochèle née Gaudin
M. MOINET Claude
M. POULAIN Marcel
M. DARCHEN André
M. RAPHALEN Désiré (ENSCR)
M. MAUNAYE Marcel (ENSCR)

CHIMIE BIOLOGIQUE

M. JOUAN Pierre
M. DUVAL Jacques

M. VALOTAIRE

GEOLOGIE

M. COGNÉ Jean
Melle DURAND Suzanne
M. HAMEURT Jean-Marie
M. LARDEUX Hubert

M. BONHOMMET Norbert
M. CHOUKROUNE Pierre

M. CHAUVEL Jean-Jacques
Mme ESTEOULE J. née Choux

ZOOLOGIE

M. MAILLET Pierre
M. RAZET Pierre
M. FOLLIOT Roger
M. ALLEGRET Paul
M. MANIEY Jacques
M. JOLY Jean-Marie
M. LEFEUVRE Jean-Claude
M. CALLEC Jean-Jacques

M. GOURANTON Jean
M. TREHEN Paul

M. BARBIER Roger
M. BERNARD Jean
M. DAGUZAN Jacques
M. GAUTIER Jean-Yves
M. MICHEL Raoul
M. PICHERAL Bertrand
Mme URVOY J. née Le Masson
M. GUYOMARCH Jean-Charles
M. COILLOT Jean-Pierre
M. GUILLET Jean-Claude
M. BOISSEAU Claude

BOTANIQUE

M. VILLERET Serge
M. CLAUSTRES Georges
Melle GOAS G.
Melle GOAS M.
Mme LEMOINE Cécile
M. TOUFFET Jean

M. HUON André

M. LARHER François
M. BERTRU Georges
M. STRULLU Désiré

PHILOSOPHIE

M. ORTIGUES Edmond
M. BEYSSADE Jean-Marie
M. JACQUES Francis

M. CLAIR André

PERSONNELS C.N.R.S.

Directeurs de Recherche

Maîtres de Recherche

Chargés de Recherche, Docteurs d'Etat
inscrits sur la LAMC

CHIMIE

M. BIGORGNE Michaël (ENSCR)

M. JAUEN Gérard
M. SERGENT Marcel

M. GUYADER Jean
M. LOUER Daniel

GEOLOGIE

M. CAPDEVILLA Raymond

M. VIDAL Philippe

ZOOLOGIE

Mme GAUTIER Annie née Hion

ANTHROPOLOGIE

M. GIOT Pierre-Roland

M. BRIARD Jacques

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Minérale D de l'Université de RENNES, pour la partie concernant les verres fluorés, sous la direction de Monsieur le Professeur J. LUCAS, et au Laboratoire de Géochimie du CNEXO, à BREST, pour la partie relative aux roches, sous la direction de Monsieur H. BOUGAULT. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude pour les encouragements qu'ils n'ont cessé de me prodiguer.

Je suis particulièrement reconnaissante à Monsieur J. LIVAGE, Professeur à PARIS VI, Monsieur D. GRANDJEAN et Monsieur J. HAMEURT, Professeurs à l'Université de RENNES, Monsieur M. PASSARET, Chef de département au CNET à LANNION, d'avoir bien voulu examiner ce travail.

J'aimerais remercier aussi les nombreuses personnes avec qui j'ai travaillé, et plus particulièrement Messieurs P. CAMBON et J. ETOUBLEAU, ainsi que Madame P. POULAIN et Monsieur J. HAMELIN pour leur aide efficace à la réalisation de ce manuscrit.

S O M M A I R E

INTRODUCTION

CHAPITRE I - UNE METHODE D'ANALYSE DU SOLIDE :
LA FLUORESCENCE X

I - Principes généraux	4
II - Rappels théoriques	7
A) Absorption	7
1) Variation de μ/ρ en fonction de λ	10
2) Variation de μ/ρ en fonction du numéro atomique Z	10
B) Emission	10
1) Emission du tube	11
2) Emission de l'échantillon	11
C) Intensité de Fluorescence	12
III - Effet de matrice	13
IV - Les problèmes concernant l'analyse d'éléments trace	15

V - Les interférences	16
A) Interférence instrumentale	16
B) Interférence spectrale	18
C) Interférence par excitation secondaire	18
CHAPITRE II - YTTRIUM ET NIOBIUM DANS LES ROCHES OCEANIQUES	
I - But de la recherche	20
II - Analyse des éléments trace : Nb - Y	21
A) Préparation des échantillons de basalte	21
B) Calcul des effets de matrice dans les standards internationaux	22
C) Mise au point des dosages Nb - Y	22
1) Dosage du niobium	22
a) étalonnage	22
b) standards internationaux	26
2) Dosage de l'yttrium	28
a) étalonnage - interférence spectrale	28
b) standards internationaux	30
III - Croûte océanique et manteau terrestre	30
A) Introduction	30
1) Cristallisation fractionnée	32
2) Fusion partielle	33
B) Dosage du Nb - Y dans les échantillons du LEG 45 et FAMOUS	34
1) Identification des échantillons - Lieu de prélèvement	34
2) Résultats	36
3) Interprétation	36
4) Comparaison avec les chondrites	44
CONCLUSION	45

CHAPITRE III - CONTROLE ANALYTIQUE PAR FLUORESCENCE X
ET SPECTROMETRIE D'ABSORPTION DE
NOUVEAUX VERRES FLUORES POUR GUIDES
D'ONDE OPTIQUE

I - Introduction	46
II - Les verres fluorés	48
A) Présentation	48
B) Elaboration des verres fluorés	49
1) Produits de départ	49
2) Mode opératoire	50
III - Etude spectroscopique	52
A) Introduction	52
B) Résultats expérimentaux	53
C) Discussion	53
IV - Détermination analytique de la teneur des verres fluorés en métaux de transition	62
A) Introduction	62
B) Coefficients d'absorption molaire	62
1) Correspondances entre les diverses unités	62
2) Résultats	63
C) Dosage des traces par fluorescence X	70
1) Conditions expérimentales	70
2) Spectres	70
3) Étalonnage - Résultats - Discussion	70
CONCLUSION	80
ANNEXE I : LA FLUORESCENCE X - TECHNIQUES EXPERIMENTALES	81
ANNEXE II : NIVEAUX D'ENERGIE DES IONS 3d PLACES DANS UN CHAMP OCTAEDRIQUE	87

I N T R O D U C T I O N

— Parmi les différentes méthodes physiques d'analyse, la fluorescence X occupe une place importante en raison de la diversité de ses applications et de la possibilité qu'elle offre d'analyser des échantillons de façon non destructive. Jusqu'ici cependant, la mesure de "faibles concentrations" a été moins développée du fait de l'impossibilité de mesurer des intensités de fluorescence à partir de solutions tampon vis-à-vis de l'effet de matrice. —

Des recherches ont montré qu'il était possible d'obtenir des résultats fiables pour l'analyse des éléments trace, à condition de respecter une certaine procédure expérimentale et de traiter convenablement les données brutes (1).

C'est dans cette perspective qu'a été mené le présent travail de recherche sur la base d'un calcul théorique, tant pour l'effet de matrice que pour tenir compte, le cas échéant, des interférences instrumentales.

Après une partie relative au principe de la fluorescence X, nous aborderons son application à l'analyse des éléments trace dans des roches magmatiques prélevées dans l'Atlantique Nord.

Ce travail visait à préciser certaines propriétés chimiques du manteau, à discuter de son homogénéité et à déterminer si, comme l'hypothèse en a été souvent avancée, la composition "initiale" du manteau est une composition chondritique.

Les roches magmatiques formées en domaine océanique ont été choisies de préférence à d'autres parce que l'histoire de leur formation est très vraisemblablement la plus simple : fusion d'un élément du manteau, cristallisation du liquide produit. Les analyses ont été effectuées sur des éléments à l'état de trace ; lors d'un processus donné (fusion ou cristallisation), les concentrations en éléments trace peuvent en effet varier dans des proportions beaucoup plus importantes que celles des éléments majeurs ; de tels éléments, dont les coefficients de partage solide-liquide sont très grands ou très petits, permettent d'aborder l'étude des processus magmatiques plus facilement que les éléments majeurs dont les coefficients de partage sont voisins de 1.

Dans la dernière partie de notre travail, nous exposerons les résultats analytiques relatifs au dosage de traces de métaux de transition dans de nouveaux matériaux : les verres fluorés au tétrafluorure de zirconium.

Des mesures d'atténuation optique effectuées sur des échantillons de verres fluorés indiquent qu'ils sont extrêmement transparents dans le visible et le proche I.R. ; les coefficients d'atténuation α mesurés par microcalorimétrie sont très faibles $\alpha_{\text{moyen}} \approx 15$ dB/km, ceci pour des matériaux préparés sans précautions particulières, et contenant de toute évidence des impuretés métalliques. On rappelle que dans les verres à base de SiO_2 ces métaux jouent le rôle de poison en les rendant très absorbants dans le visible ; par exemple, un très bon verre d'optique a un $\alpha_{\text{moyen}} \approx 1000$ dB/km.

Partant de cette constatation expérimentale, nous avons cherché à expliquer les raisons de ces faibles coefficients d'absorption dans les verres fluorés en effectuant une étude optique sur des verres fortement dopés afin de déterminer les

positions des bandes d'absorption et les coefficients d'absorption molaire.

L'application éventuelle de ces verres à la réalisation de fibres optiques nécessite de travailler dans des conditions de pureté maximale ; dans le cas de verres fluorés, des teneurs en métaux de l'ordre de la dizaine de ppm restent tolérables, alors qu'elles sont rédibitoires pour les verres silicatés. Cette zone de pureté, bien qu'elle s'assimile au dosage de traces, reste encore accessible par fluorescence X. Cette méthode offre en outre de très gros avantages : être rapide, non destructrice, facilement adaptable à un système industriel de contrôle en continu.

Cette technique analytique est également bien adaptée à la nature du matériau puisqu'il s'agit de verres dans lesquels l'effet de matrice sera toujours le même et où la répartition des impuretés peut être considérée comme la plus homogène.

CHAPITRE I

UNE MÉTHODE D'ANALYSE DU SOLIDE : LA FLUORESCENCE X.

I - PRINCIPES GÉNÉRAUX

La fluorescence X est une spectroscopie qui met en jeu des transitions internes d'électrons. Le modèle de Bohr permet une interprétation simple du phénomène. En effet, les électrons entourant le noyau, remplissent successivement les couches K, L, M, N suivant la valeur du nombre quantique principal n . Quelque soit l'atome considéré, l'énergie des électrons internes est grande et décroît en allant du noyau vers les couches périphériques. Pour expulser l'électron interne de l'orbite de l'atome, il faut donc une énergie d'excitation supérieure à l'énergie de liaison des électrons. En spectroscopie de fluorescence X, cette expulsion est provoquée par un photon X (Fig.1). Celui-ci crée un site vacant dans la couche K ou dans une autre couche suivant l'énergie du photon X au moment de la collision. La retombée d'électrons d'un niveau supérieur sur un niveau vacant s'accompagne d'une émission X d'énergie égale à la différence d'énergie $E_L - E_K$ (si la transition a lieu de la couche L vers la couche K).

N

M

L

K

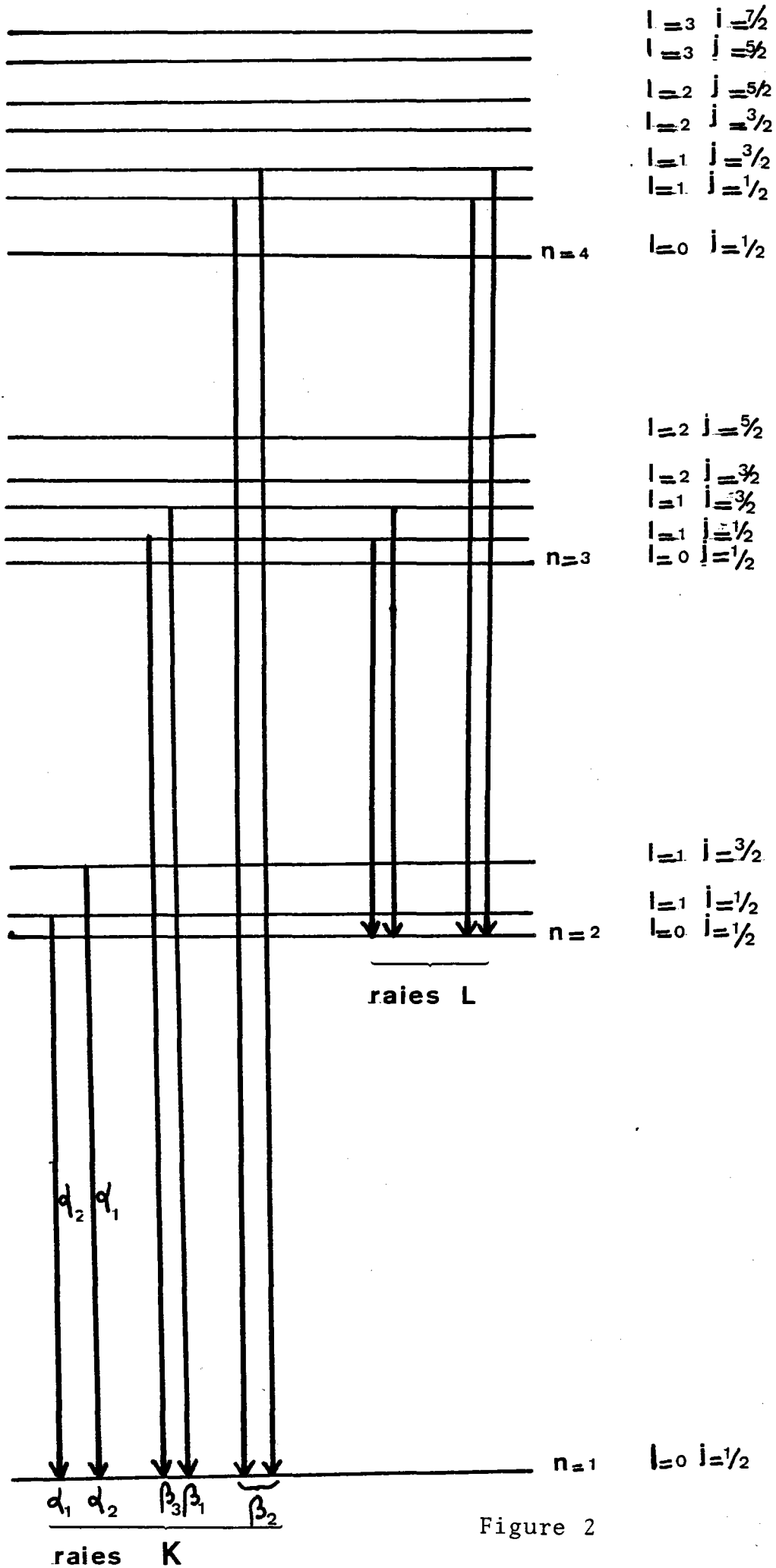


Figure 2

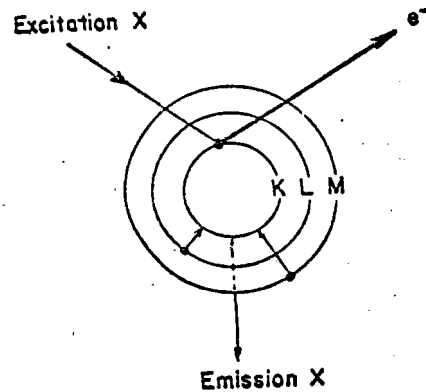


Figure 1

Plusieurs séries de raies sont observées (figure 2) :

- raies K correspondant aux transitions $L \rightarrow K$
- raies L correspondant aux transitions $M \rightarrow L$
- raies M correspondant aux transitions $N \rightarrow M$

En réalité, toutes les transitions ne sont pas permises. La Mécanique Quantique montre qu'à l'état fondamental les électrons d'un atome donné occupent, dans l'ordre des énergies croissantes, les niveaux d'énergie définis par les nombres quantiques :

- n : nombre quantique principal ($n = 1, 2, 3$)
- l : nombre quantique secondaire ($0 < l < n-1$)
- m : nombre quantique magnétique ($-1 \leq m \leq +1$)
- s : moment de spin de l'électron ($+1/2, -1/2$)

Les règles de sélections régissant les transitions électroniques sont les suivantes :

$$\begin{aligned} \Delta n &\neq 0 \\ \Delta l &= \pm 1 \\ \Delta J &= 0, \pm 1 \quad \text{avec } \vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \end{aligned}$$

Comme le montre la figure 2, on distingue :

les raies pour $n = 1$
les raies pour $n = 2$ la nomenclature n'est pas
les raies pour $n = 3...$ rigoureuse car intervient
aussi l'intensité des raies.

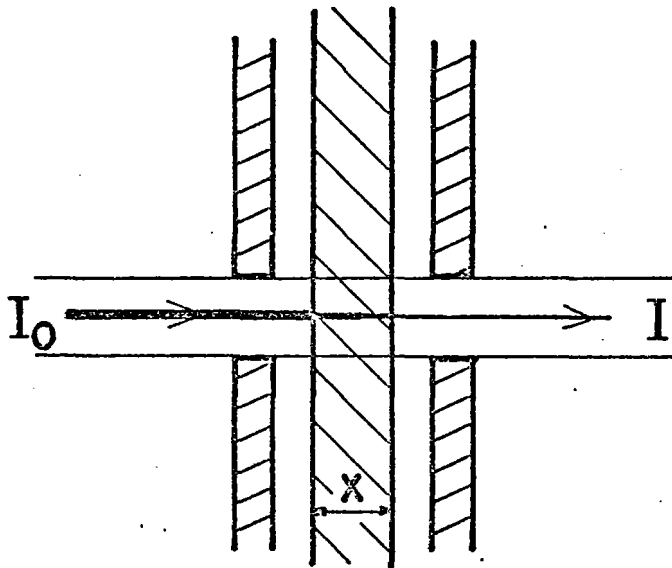
Compte tenu de l'énergie des rayons X incidents, la couche K, la plus profonde, sera la plus perturbée.

II - RAPPELS THEORIQUES

A) ABSORPTION

Les rayons X sont absorbés par la matière suivant la loi de Beer-Lambert (figure 3) :

$$I_t = I_0 e^{-\sigma x}$$



$$I = I_0 e^{-\mu x}$$

Figure 3

où I_t est l'intensité transmise, I_0 l'intensité incidente, x l'épaisseur de l'échantillon et σ le coefficient global d'absorption. On utilise également le coefficient d'absorption massique μ défini par $\sigma = \mu/\rho$. Ce coefficient ne dépend pas de

l'état de compacité de la matière, et peut être calculé à partir de la composition du produit

$$\mu/\rho = \sum (\mu/\rho)_i p_i$$

où $(\mu/\rho)_i$ est le coefficient d'absorption massique et p_i la proportion de l'élément i dans le produit. (μ/ρ) est généralement exprimé en cm^2g^{-1} . Les coefficients μ/ρ donnés dans les tables (2) sont calculés d'après des lois semi-empiriques telles que :

$$\mu/\rho = c E_{\text{AE}} \lambda^n \quad (3)$$

où c est une constante, E_{AE} (AE : absorption edge) l'énergie correspondant à la discontinuité d'absorption

$\mu/\rho = \beta z^\alpha$ dans le cas des roches, pour $\lambda < \lambda_{\text{AE}}$ Fe avec $\alpha \sim 3$.

On rencontre plusieurs types d'interactions photon-électron :

- l'effet photoélectrique qui correspond à l'extraction d'un électron ;
- la dispersion cohérente ou choc élastique avec changement de direction de photon X sans perte d'énergie ;
- l'effet Compton (figure 4) qui correspond au changement de direction du photon X avec perte d'énergie. La relation qui relie la longueur d'onde et l'angle de déviation est la suivante :

$$\Delta\lambda = \frac{h}{mc} (1 - \cos \phi)$$

où m est la masse de l'électron, c la vitesse de la lumière et ϕ l'angle de déviation de l'électron.

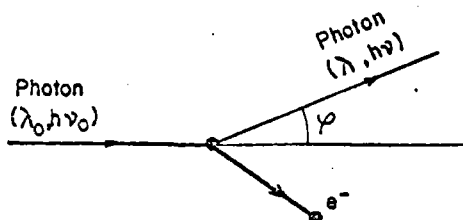


Figure 4

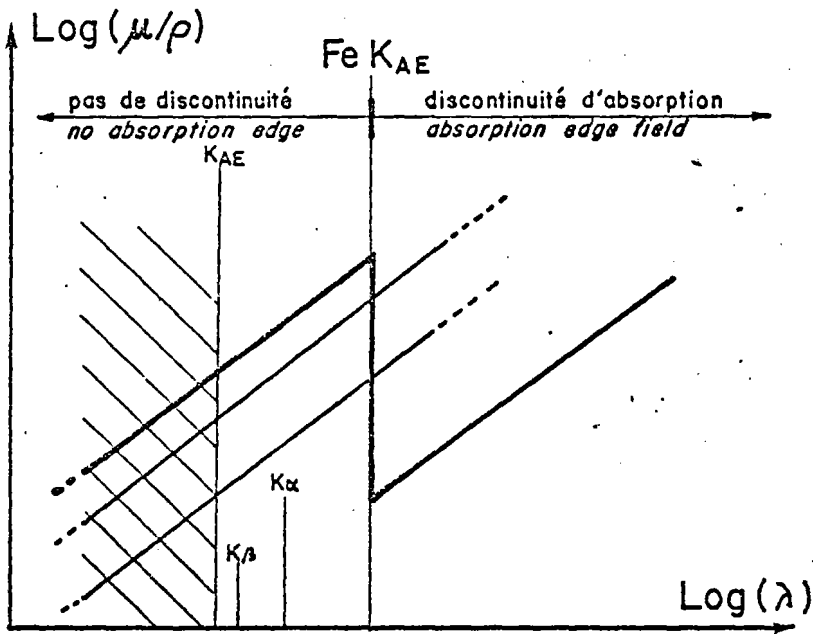


Figure 5

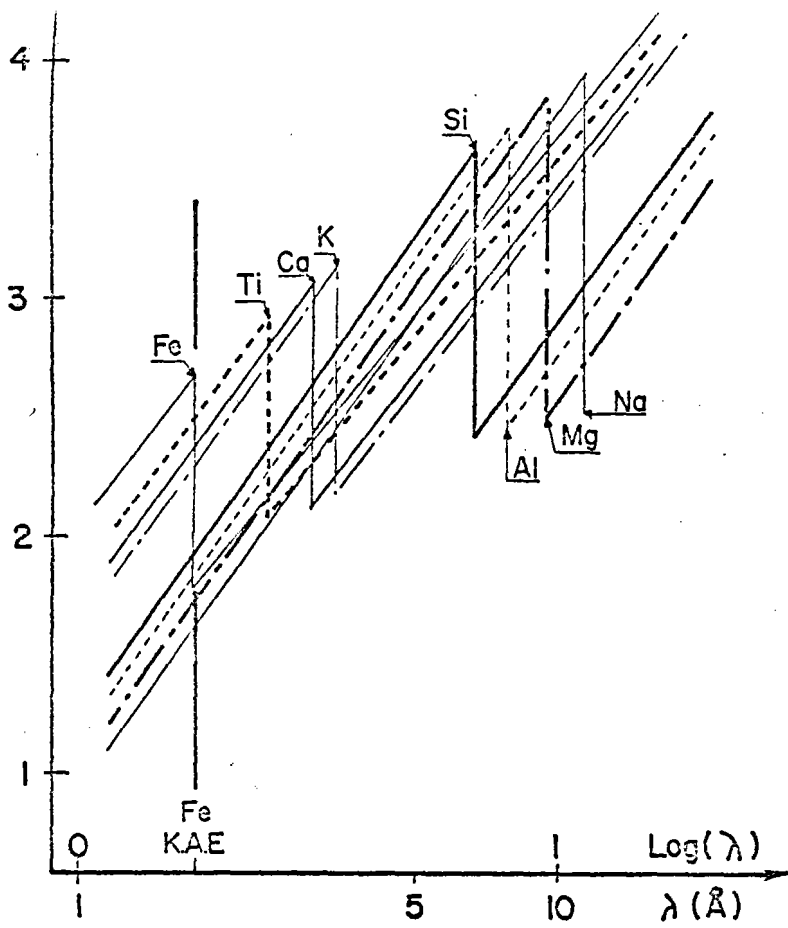


Figure 6

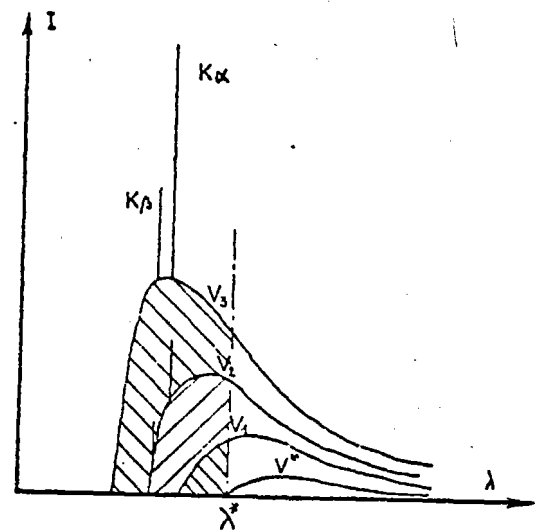


Figure 7

1) Variation de μ/ρ en fonction de λ

Comme le montre la figure 5, l'absorption varie avec la longueur d'onde λ . Elle commence par croître avec λ puis chute brutalement pour un certain élément, puis croît de nouveau en fonction de λ . La longueur d'onde correspondant à la discontinuité d'absorption est appelée λ_{AE} . L'énergie correspondante est suffisante pour extraire un électron, provoquant ainsi une forte diminution de l'intensité du faisceau X incident illustré par une discontinuité d'absorption.

2) Variation de μ/ρ en fonction du numéro atomique Z

En règle générale, plus l'élément absorbant est lourd, plus μ/ρ est grand, mais étant donné les discontinuités d'absorption, ceci n'est pas toujours vérifié (figure 6). Dans le cas particulier des roches, il est à remarquer que pour $\lambda < \lambda_{AE}$ du fer, il n'y a plus de discontinuité d'absorption.

Soit λ^* la longueur d'onde correspondant à la discontinuité d'absorption des raies de l'élément qu'on veut analyser (figure 7). La partie efficace du tube correspond aux longueurs d'onde $\lambda < \lambda^*$, c'est-à-dire à une différence de potentiel supérieure à V^* (V^* = potentiel correspondant à λ^*). Pour exciter l'échantillon, on choisira donc un tube dont l'anticathode aura une longueur d'onde inférieure à λ^* et voisine de λ^* .

La longueur d'onde équivalente, pour le rayonnement primaire polychromatique du tube, correspond à la longueur d'onde d'un rayonnement monochromatique qui produirait la même fluorescence pour un même élément dans un même échantillon.

B) EMISSION

En spectroscopie de fluorescence X, le rayonnement primaire est issu d'un tube de Coolidge classique dont la cathode est un filament en tungstène et l'anode ou anticathode est constituée d'un métal pur.

1) Emission du tube

En appliquant un potentiel élevé entre la cathode et l'anticathode, les électrons émis par le filament incandescent sont accélérés vers l'anticathode. Le rayonnement de freinage résultant de la perte d'énergie des électrons pénétrant la matière donne naissance au fond continu du tube.

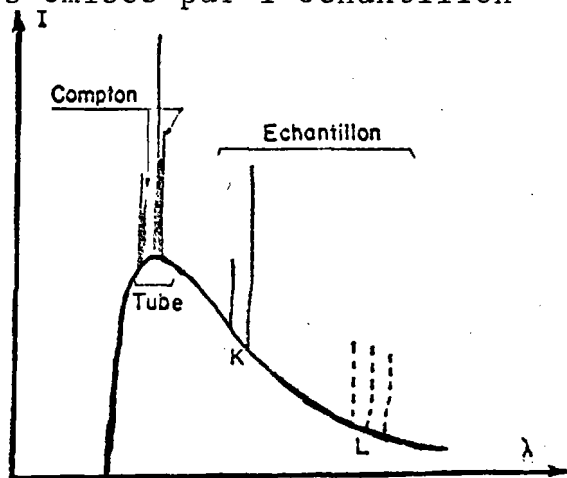
Si les électrons ont une énergie supérieure à l'énergie de liaison de certains électrons du métal constituant l'anticathode, les raies caractéristiques de l'anticathode se superposent au fond continu du tube en fonction des transitions permises par la Mécanique Quantique.

2) Emission de l'échantillon

Après excitation de l'échantillon, on observe, d'une part les raies d'émission des éléments de l'échantillon, d'autre part un ensemble correspondant au tube : chocs élastiques et inélastiques sur l'échantillon, le porte-échantillon et toutes pièces de l'appareil se trouvant sur le trajet des rayons X.

Le spectre de l'échantillon regroupe donc (figure 8) :

- le fond continu du tube (chocs élastiques et inélastiques)
- les raies caractéristiques du tube (chocs élastiques)
- les pics Compton (chocs inélastiques) associés aux raies caractéristiques de l'anticathode distants de $\Delta\lambda$ de leurs raies correspondantes
- les raies émises par l'échantillon



C) INTENSITE DE FLUORESCENCE

Le rayonnement primaire, issu du tube X, irradie l'échantillon sous un angle θ_1 ; en O un élément situé à une profondeur x dans l'échantillon émet un rayonnement de fluorescence qui est détecté sous un angle θ_2 . La figure 9 illustre le phénomène.

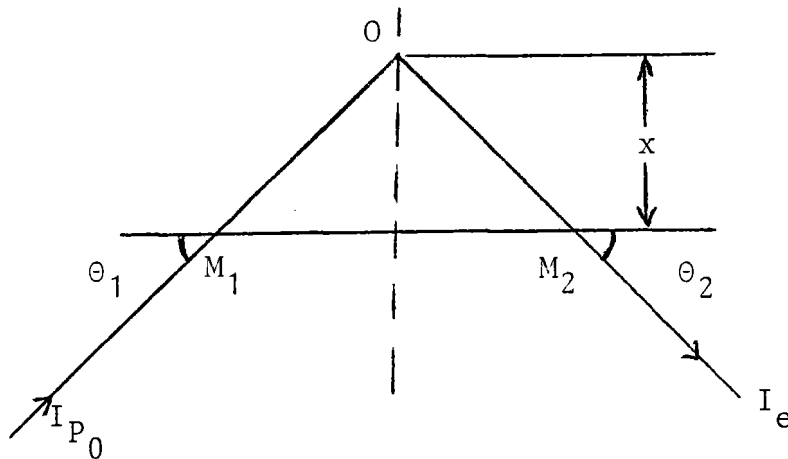


Figure 9

I_0 est l'intensité primaire issu du tube de Coolidge
 M_1O correspond à l'absorption résultant de la somme des trois effets (photoélectrique, cohérent et incohérent) de l'intensité primaire.

En O, il y a excitation de l'atome considéré, puis émission X. L'intensité émise sera absorbée suivant OM_2 .

Les intensités successives peuvent se formuler de la manière suivante :

- sur M_1O $I_0 \exp -(\mu/\rho)_p \frac{x}{\sin\theta_1}$

- en O $AI_0c \exp -(\mu/\rho)_p \frac{x}{\sin\theta_1}$

- sur OM_2 $AI_0c \exp -(\mu/\rho)_p \frac{x}{\sin\theta_1} \exp -(\mu/\rho)_e \frac{x}{\sin\theta_2}$

L'indice p correspondant à l'intensité primaire et e à l'intensité émise, c étant la concentration de l'élément qui émet.

L'ensemble de ce qui est émis par les différentes couches est alors :

$$I = \int dI = AI_0 c \int \exp - [(\mu/\rho)_P \frac{x}{\sin\theta_1} + (\mu/\rho)_e \frac{x}{\sin\theta_2}] dx$$

Pour un échantillon épais :

$$I = \int_0^{\infty} dI \quad I = \frac{AI_0 c}{\frac{(\mu/\rho)_P}{\sin\theta_1} + \frac{(\mu/\rho)_e}{\sin\theta_2}}$$

On pose : $M = \frac{(\mu/\rho)_P}{\sin\theta_1} + \frac{(\mu/\rho)_e}{\sin\theta_2}$ M étant l'effet de matrice

$\theta_1 \sim \theta_2 \sim 45^\circ$ sur l'appareil.

$$\text{On a donc : } I = \frac{A'I_0 c}{(\mu/\rho)_P + (\mu/\rho)_e}$$

Dans le cas d'un film mince, l'intégration se fait de 0 à x

$$I = \frac{AcI_0}{\frac{(\mu/\rho)_P}{\sin\theta_1} + \frac{(\mu/\rho)_e}{\sin\theta_2}} |1 - \exp(-Kx)|$$

A l'aide du développement limité de $\exp(-Kx)$ du 1er ordre, l'intensité est cette fois de la forme :

$$I = \frac{A'I_0 cx}{(\mu/\rho)_P + (\mu/\rho)_e}$$

Un échantillon est considéré mince pour un rapport $\frac{I}{I_0} < 0,01$.

III - EFFET DE MATRICE

L'effet de matrice M peut être déterminé à partir de la composition de l'échantillon, et ceci à l'aide de deux termes, l'un dépendant du rayonnement primaire λ_p , l'autre du rayonnement émis λ_i .

$$M_{z, \lambda_p, \lambda_i} = \frac{1}{\sin\theta_1} \Sigma (\mu/\rho)_{z, \lambda_p} C_z + \frac{1}{\sin\theta_2} \Sigma (\mu/\rho)_{z, \lambda_i} C_z$$

Les indices z, P, i correspondent :

- z au numéro atomique de l'élément analysé
- p au rayonnement primaire
- i au rayonnement émis par l'élément analysé.

Pour chaque élément analysé, λ_i est connu, il est donc aisé, à l'aide de tables (2), de déterminer les coefficients $(\mu/\rho)_{e_i}$. En ce qui concerne le rayonnement primaire, il est beaucoup plus délicat de déterminer les coefficients $(\mu/\rho)_{p_i}$. Le rayonnement primaire étant polychromatique, il nous faut trouver une longueur d'onde primaire équivalente λ_p .

Dans le cas des roches, pour les éléments du numéro atomique supérieur à celui du fer, c'est-à-dire pour des longueurs d'onde $\lambda < \lambda_{AE}$ du fer, il n'y a plus de discontinuité d'absorption. Il est donc possible d'utiliser la loi semi-empirique $(\mu/\rho)_{z,\lambda} = Cz \lambda^\alpha$ (3), à la fois pour le rayonnement émis λ_i et pour le rayonnement λ_p (puisque'il n'y a plus de discontinuité d'absorption) en utilisant une constante de proportionnalité 1 :

- si on pose $\lambda_p^\alpha = 1 \lambda_i^\alpha$ on a alors $(\mu/\rho)_{z, \lambda_i} = Cz \lambda_i^\alpha$
et $(\mu/\rho)_{z, \lambda_p} = 1 Cz \lambda_i^\alpha$

et l'effet de matrice devient alors :

$$M_{z, \lambda_p, \lambda_i} = \left(\frac{1}{\sin\theta_1} + \frac{1}{\sin\theta_2} \right) Cz \lambda_i^\alpha \cdot Cz$$

D'après la formule générale donnant l'intensité $I = \frac{Ac}{M}$ où A est une constante, M peut être calculé en incluant $\left(\frac{1}{\sin\theta_1} + \frac{1}{\sin\theta_2} \right)$ dans la constante A. Il n'est plus nécessaire dans ce cas de tenir compte de λ_p (4)

IV - LES PROBLEMES CONCERNANT L'ANALYSE DES ELEMENTS TRACE

L'intensité de fluorescence est donnée par la formule générale $I = \frac{Ac}{M}$ dans laquelle A est une constante de l'appareillage, c la concentration et M l'effet de matrice. La constante A dépend des angles d'incidence et de réflexion θ_1 et θ_2 ; en pratique, ils sont tous les deux égaux à 45° .

L'effet de matrice se calcule à l'aide de la formule :

$$M = \sum (\mu/\rho)_{p_i} c_i + \sum (\mu/\rho)_{e_i} c_i$$

avec c_i : concentration de l'élément

$(\mu/\rho)_{p_i}$: coefficient d'absorption du rayonnement primaire arrivant sur i

$(\mu/\rho)_{e_i}$: coefficient d'absorption du rayonnement émis par i.

Dans le cas des éléments trace contenus dans les roches, on ne peut réduire l'effet de matrice en utilisant une grande dilution ou un tampon.

Ce mode opératoire diminuerait la valeur de l'intensité, valeur déjà faible. On se rapprocherait ainsi du seuil de détection. On doit donc opérer, soit sur des verres contenant l'échantillon initial en faible dilution, soit directement sur poudre, à condition toutefois de déterminer de façon rigoureuse l'effet de matrice.

Dans le cas des verres fluorés, le problème est beaucoup plus simple, l'échantillon à analyser est un verre de composition en éléments majeurs constante, donc d'effet de matrice constant.

On se heurte aussi à une autre difficulté expérimentale lorsque le numéro atomique de l'élément analysé est élevé. Dans ce cas, la longueur d'onde λ_{AE} est faible, et le domaine spectral efficace pour l'excitation est petit ou inexistant. Ce phénomène est d'autant plus marqué que le numéro atomique est grand. On peut alors être amené à opérer sur les raies L, bien qu'elles soient peu intenses.

V - LES INTERFERENCES

L'intensité mesurée ne correspond pas nécessairement uniquement à l'intensité émise par l'échantillon : elle peut être la somme de plusieurs intensités dues à différentes interférences possibles.

A) INTERFERENCE INSTRUMENTALE

S'il y a des traces de Ni dans l'anticathode du tube Au, on détecte les raies de cet élément, même s'il n'y a pas de Ni dans l'échantillon.

Différentes intensités parasites sont possibles, provenant soit :

- du tube, avec une intensité $I_t = \frac{I_1}{M} + I_2$

où I_t est l'intensité mesurée due au tube

I_1/M l'intensité due à la réflexion élastique sur l'échantillon

I_2 l'intensité due à la réflexion élastique sur le porte-échantillon.

- du liant, avec, cette fois, $I_1 = \frac{I_3}{M}$. Cette intensité du liant est fonction de l'effet de matrice, car le liant est incorporé à l'échantillon dans le cas des roches

- du porte-échantillon, avec une intensité I_p qui est constante quel que soit l'échantillon.

Si on pose :

$$\begin{aligned} I_o &= I_p + I_2 \\ \text{et } B &= I_1 + I_3 \end{aligned}$$

nous aurons une intensité nette mesurée de la forme :

$$I_{\text{nette mesurée}} = I_{\text{échantillon}} + I_o + \frac{B}{M}$$

qui peut aussi se mettre sous la forme :

$$(I - I_o)M = Ac + B$$

L'étalonnage $I = f(c)$ à partir de standards internationaux connus suppose donc la détermination de trois paramètres

A, B et I_0 . La détermination de ces paramètres peut se faire suivant deux méthodes mathématiques équivalentes, une méthode itérative et une méthode des moindres carrés appliquée à trois paramètres.

La première méthode (5) consiste à donner à I_0 une valeur initiale N_i et à calculer la dispersion moyenne des points autour de la droite d'équation :

$$(I - N_i)M = A_i c + B_i$$

Cette dispersion S_i s'écrit :

$$S_i = \frac{\sum_{j=1}^n |(I_j - N_i)M_j - A_i c_j - B_i|^2}{n - 1}$$

j correspond à un standard, i à une itération.

On recherche le minimum de S_i en fonction de N_i (figure 10)

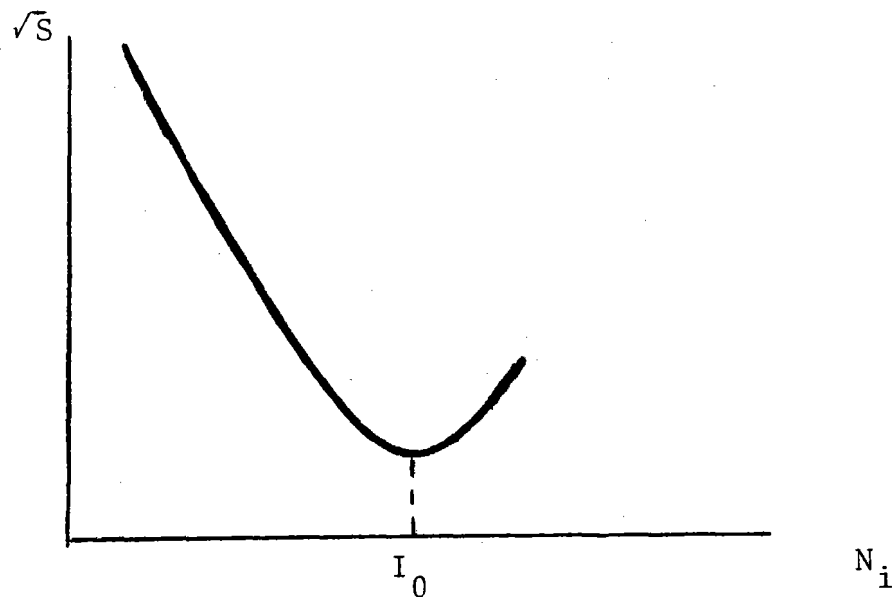


Figure 10

La deuxième méthode (moindres carrés pour trois paramètres) est formulée en écrivant que la dispersion quadratique des points autour de la droite est minimum par rapport à I_0 , A et B (6) :

$$S = \sum |(I_j - I_0)M_j - Ac_j - B|^2$$

$$\frac{\partial S}{\partial I_0} = \frac{\partial S}{\partial A} = \frac{\partial S}{\partial B} = 0$$

On obtient le système de trois équations à trois inconnues - suivant :

$$A \sum M_j c_j + B \sum M_j + I_0 \sum M_j^2 = \sum I_j M_j^2$$

$$A \sum c_j^2 + B \sum c_j + I_0 \sum M_j c_j = \sum c_j M_j I_j$$

$$A \sum c_j + B + I_0 \sum M_j = \sum M_j I_j$$

d'où il est alors aisé de calculer A, B et I₀

B) INTERFERENCE SPECTRALE

Un élément Z peut interférer sur la mesure de l'élément X. La formule générale d'intensité sera cette fois :

$$(I_M - I_0)M_X = A_X c_X + B_X + A'_Z c_Z$$

Seul l'effet de matrice de X est considéré, les effets de matrice de X et Z étant sensiblement les mêmes. C'est le cas de l'yttrium dans les roches où nous avons une interférence de la raie K β du Rb sur la raie K α de l'Y (figure 11) (spectres superposés des oxydes d'yttrium et de rubidium).

C) INTERFERENCE PAR EXCITATION SECONDAIRE

Un élément majeur Z peut exciter des éléments voisins plus légers. La contribution de ce majeur Z intervient proportionnellement à la teneur (X) en élément analysé. Le phénomène d'interférence intervenant au niveau de la réémission de l'élément Z, il faut tenir compte de l'effet de matrice M_{ZX} (7) :

$$(I - I_0)M_X = A_X \left| 1 + K_Z (Z) \frac{M_{XZ}}{M_X} \right| (X) + B_X$$

C'est l'exemple du fer qui réexcite le chrome et le vanadium dans les roches.

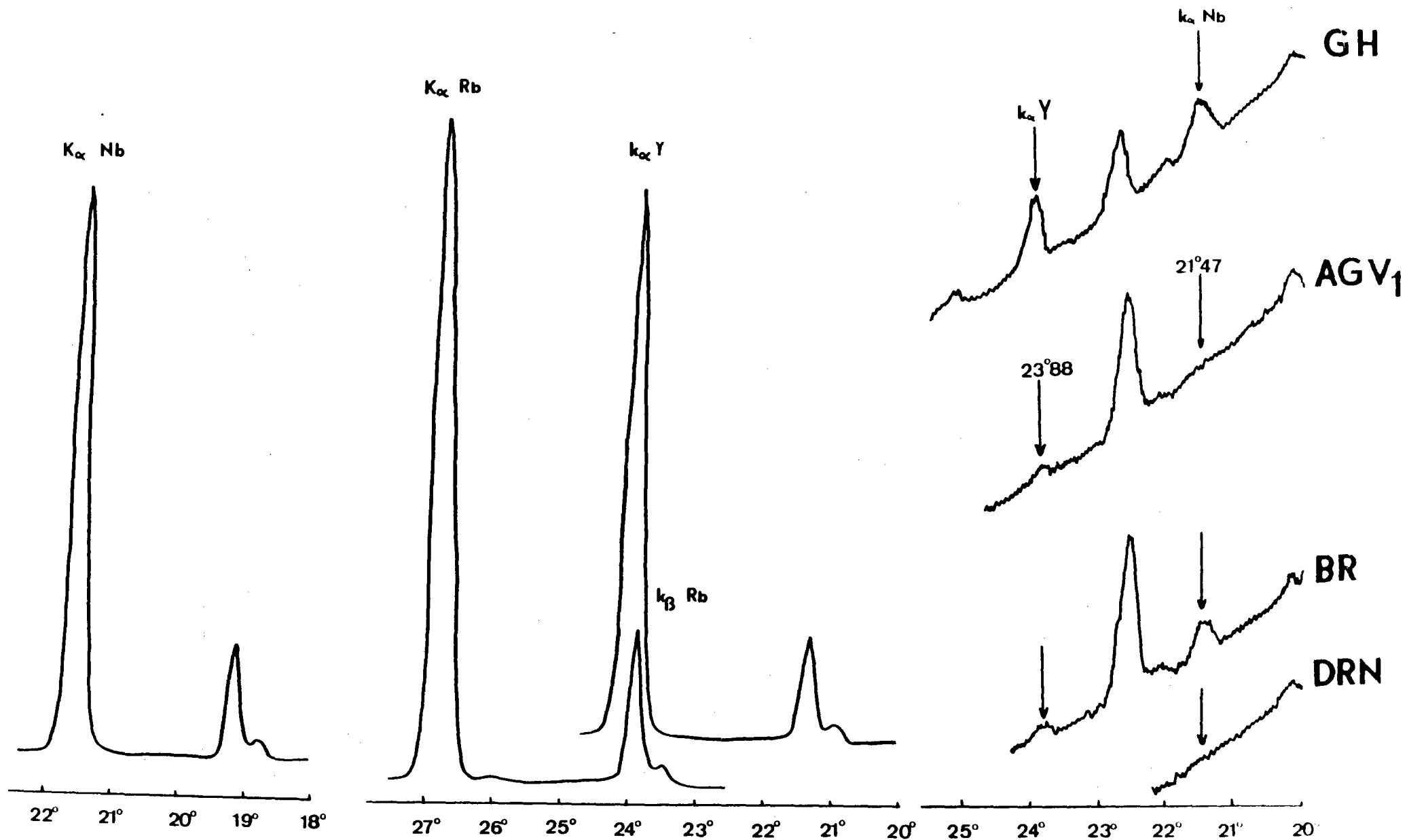


Figure 11

CHAPITRE II

YTTRIUM ET NIOBIUM DANS LES ROCHES OCÉANIQUES

I - BUT DE LA RECHERCHE

Le but de la géochimie est de définir les lois qui régissent le comportement des éléments dans le milieu naturel ; ces lois étant connues, la géochimie apporte sa contribution à une meilleure connaissance des processus géologiques

Suivant une hypothèse largement admise, il existe un type de météorites, les chondrites, dont la composition, association d'une phase métallique (Fe, Ni) et d'une phase silicatée, serait aussi la composition moyenne initiale de la terre. La terre, astre vivant qui n'a cessé d'évoluer depuis 4,5 milliards d'années, est constituée d'un noyau "phase métallique" (Fe, Ni), d'un manteau "phase silicatée" analogue à celle des chondrites, et de la croûte terrestre de faible épaisseur, résultat de la différenciation du manteau supérieur. Les dorsales médio-océaniques sont le lieu de production de croûte neuve par formation de liquides basaltiques à partir d'une fusion partielle du manteau ; c'est donc l'endroit sur

terre où l'on peut prélever des échantillons dont l'histoire de formation à partir du manteau est la plus simple et la plus courte. Les dorsales médio-océaniques constituent en quelque sorte une fenêtre ouverte sur le manteau.

En suivant le comportement de certains éléments dans les basaltes océaniques, on peut trouver des éléments de réponse aux questions suivantes :

- le manteau sous-océanique a-t-il une composition chondritique ?
- le manteau est-il homogène ou hétérogène ? Avec quelles longueurs d'onde de variation ?

L'étude des couples Y/Tb et Nb/Ta dans les différents prélèvements permettra de tester l'hypothèse de la nature chondritique du manteau sous-océanique.

II - ANALYSE DES ELEMENTS TRACE : Nb-Y

A) PREPARATION DES ECHANTILLONS DE BASALTE

Dans la gamme d'énergie qui nous intéresse, les rayons X restent peu pénétrants. L'investigation porte en fait sur une mince couche à la surface de l'échantillon. Cette couche doit être représentative de l'ensemble. C'est pourquoi l'homogénéité des préparations est essentielle ainsi que l'état de surface d'analyse. Lors de la préparation, il est nécessaire de ne pas contaminer le matériau par les éléments que l'on veut analyser.

La roche est finement broyée ($\sim 10\mu$) non seulement pour assurer l'homogénéité, mais aussi pour éviter l'effet de grain sur le trajet des rayons X qui perturberait la réponse.

Deux méthodes de préparation ont été retenues au laboratoire :

- la mise en solution de la roche dans un verre
- le pastillage qui permet une mesure directe sur la roche.

La poudre à laquelle on ajoute 10 % de cire environ est pastillée sous pression. La pastille est recuite à 180° C. A cette tempé-

rature, la cire agglomère les particules. L'ensemble garde une bonne tenue mécanique, une bonne homogénéité et un bon état de surface.

B) CALCUL DES EFFETS DE MATRICE DANS LES STANDARDS INTERNATIONAUX

Les effets de matrice M_{Nb} poudre et M_Y poudre sont déterminés (tableau III) à partir de la formule :

$$M = \frac{1}{\sin \theta_1} \sum (\mu/\rho)_{z, \lambda_p} C_z + \frac{1}{\sin \theta_2} \sum (\mu/\rho)_{z, \lambda_i} C_z$$

sachant que l'appareil $\theta_1 = \theta_2 \sim 45^\circ$.

Les valeurs de λ_p et λ_i sont :

- pour Nb $\lambda_p = \lambda_{AE} = 0.653 \text{ \AA}$
 $\lambda_i = \lambda_{K\alpha} = 0.748 \text{ \AA}$
- pour Y $\lambda_p = \lambda_{AE} = 0.727 \text{ \AA}$
 $\lambda_i = \lambda_{K\alpha} = 0.831 \text{ \AA}$

Les rapports (μ/ρ) utilisés sont pris dans les tables de coefficients d'absorption massique de JENKINS-DE VRIES (2) (tableaux I et II).

C) MISE AU POINT DES DOSAGES Nb-Y

1) Dosage du Nb

a) Etalonnage

Le dosage du Nb se fait à l'aide :

- du tube W
- d'une tension au générateur de 50 kV, d'un ampérage de 50 mA
- d'une fenêtre 1V - 1V
- du compteur à scintillations avec une tension de 1095 V

TABLEAU I

Effets de matrice pour le niobium de chaque oxyde contenu dans la roche.

	$\frac{xM}{M_x O}$	$\frac{O}{M_x O}$	$(\mu/\rho)_{AE}$	$(\mu/\rho)_{K\alpha}$	$\Sigma(\mu/\rho)_M$	$\Sigma(\mu/\rho)_M \frac{xM}{M_x O}$	$\Sigma(\mu/\rho)_O \frac{O}{M_x O}$	$c = a + b$
Si	0.466	0.534	5.27	7.69	12.97	6.04	1.38	7.43
Al	.53	.47	4.16	6.06	10.22	5.41	1.22	6.63
Fe ²⁺	.70	.30	28.16	45.22	73.38	51.37	7.8	52.17
Fe ³⁺	.78	.22	28.16	45.22	73.38	57.09	5.77	57.67
Mg	.60	.40	3.35	4.82	8.17	4.93	1.03	5.96
Ca	.72	.28	15.21	21.86	37.07	26.69	7.28	27.42
Na	.74	.26	2.48	3.58	6.06	4.49	0.67	5.16
K	.83	.17	12.65	18.36	31.01	25.74	0.44	26.18
Ti	.60	.40	18.71	26.80	45.51	27.31	1.04	28.35
Mn	.63	.36	24.33	38.57	62.9	39.88	.95	20.83
P	.64	.36	6.24	9.28	15.53	9.91	.94	10.85

$$a = \Sigma(\mu/\rho)_M \frac{xM}{M_x O}$$

$$b = \Sigma(\mu/\rho)_O \frac{O}{M_x O}$$

TABLEAU II

Effets de matrice pour l'yttrium de chaque oxyde contenu dans la roche

	$\frac{Mx}{M_x O}$	$\frac{O}{M_x O}$	$(\mu/\rho)_{AE}$	$(\mu/\rho)_{K\alpha}$	$\Sigma(\mu/\rho)_M$	$\Sigma(\mu/\rho)_M \frac{Mx}{M_x O}$	$\Sigma(\mu/\rho)_O \frac{O}{M_x O}$	$c = a + b$
Si	.46	.53	7.13	9.7	16.83	7.84	1.82	9.66
Al	.53	.47	5.62	8.26	13.88	7.34	1.6	8.94
Fe ³⁺	.70	.30	42.28	60.20	102.48	71.74	1.02	72.76
Fe ²⁺	.78	.22	42.28	60.20	102.48	79.73	0.75	80.48
Mg	.60	.40	4.51	6.64	11.15	6.72	1.35	8.07
Ca	.72	.28	20.39	30.60	50.99	36.71	0.95	37.66
Na	.74	.26	3.32	4.93	8.25	6.11	0.88	6.99
K	.83	.17	16.89	25.79	42.68	35.42	0.58	36.00
Ti	.60	.40	24.7	37.53	62.23	37.34	1.36	38.70
Mn	.63	.37	33.28	48.58	81.86	51.9	1.24	53.14
P	.64	.36	8.59	12.55	21.14	21.78	1.23	23.01

$$a = \Sigma(\mu/\rho)_M \frac{Mx}{M_x O}$$

$$b = \Sigma(\mu/\rho)_O \frac{O}{M_x O}$$

TABLEAU III.

Valeurs des effets de matrice dans les standards internationaux

Echantillons	M_{Nb} poudre	M_Y poudre	M_{Rb} poudre
AGV ₁	12.18	16.39	22.51
BR	16.64	23.06	31.24
BCR ₁	15.66	21.42	29.58
W ₁	14.83	20.18	28.21
DTS ₁	10.97	14.65	20.80
GA	9.85		18.27
G ₂	9.77	13.14	18.16
GSP ₁	10.83	14.47	20.18
Pcc ₁	10.64	14.91	19.93
DRN	13.73	17.30	25.72
GH	8.92	11.8	16.19

- de fenêtres de Soller 0,15°
 - du cristal analyseur LiF
 - de porte-échantillons en aluminium
- et en présence d'air.

Les angles sont déterminés à partir d'enregistrements sur les standards internationaux GH, Pcc₁ et sur le niobium métal (figure 11). Les valeurs trouvées sont les suivantes :

- 21°07 pour le premier fond (temps d'excitation 80 s)
- 21°47 pour le pic (temps d'excitation 80 s)
- 21°85 pour le deuxième fond (temps d'excitation 80 s)

L'intensité mesurée sera de la forme :

$$(I_{mes} - I_0)M = Ac + B$$

avec $I_0 \approx 0$, l'interférence instrumentale étant négligeable
et $B \approx 0$

Les valeurs mesurées dans les standards internationaux sont regroupées dans le tableau IV et représentées sur la courbe (figure 12).

TABLEAU IV

Standards	$I_{\text{mesurée}}$	$I_{\text{corrigée}}^{-1}$	% calculé
AGV ₁	19975	25168	14.4
BR	120013	213023	115.7
BCR ₁	14173	23626	13.6
W ₁	8913	13913	8.3
GA	19906	20006	11.6
G ₂	19895	19955	11.6
GSP ₁	36783	40756	22.8
Pcc ₁	-49	-567	0.5
DRN	10199	14696	8.8
GH	171234	153939	83.9
$a = 1853.79$ $b = -1549.46$ $r^2 = 0.99977$			

b) Standards internationaux

Après diverses approches successives, les concentrations (8) retenues sont les suivantes (tableau V) :

TABLEAU V

Standards	AGV ₁	BR	BCR ₁	W ₁	GA	G ₂	GSP ₁	Pcc ₁	DRN	GH
Concentrations en ppm	15	115	13.5	8.5	11	11.5	22	0.3	9	87

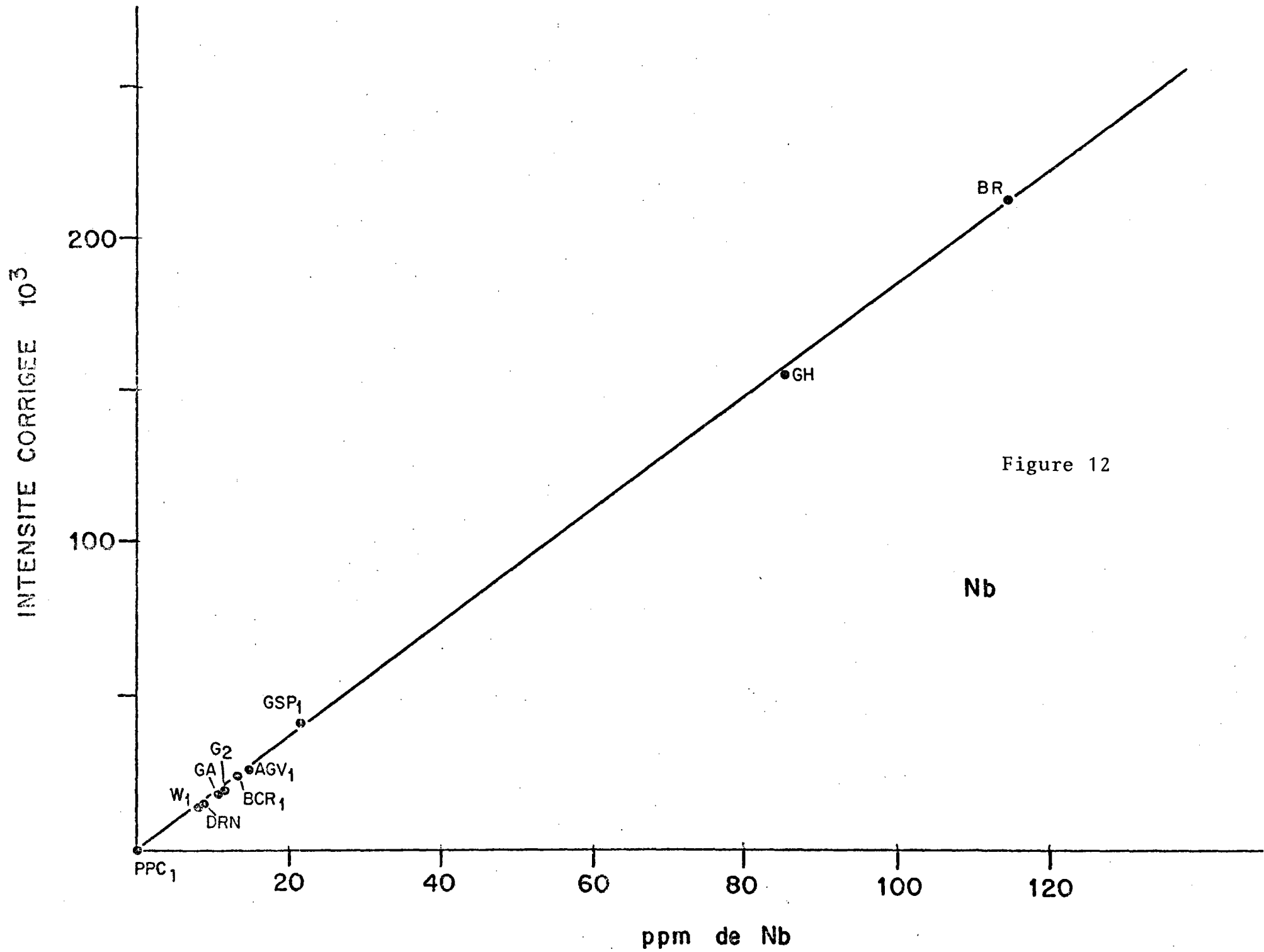


Figure 12

Nb

2) Dosage de l'Yttrium

a) Etalonnage, interférence spectrale

Le dosage de l'yttrium se fait également à l'aide :

- du tube W
- d'une tension au générateur de 50 kV, d'un ampérage de 50 mA
- d'une fenêtre 1V - 1V
- du compteur à scintillations avec une tension de 1096 V
- de fentes de Soller de $0^{\circ}15$
- du cristal LiF
- de porte-échantillons en aluminium

et en présence d'air.

Les angles sont encore déterminés à partir d'enregistrement des standards GH, AGV₁ et de l'oxyde Y₂O₃ (figure 11). Les valeurs trouvées sont, cette fois :

- $23^{\circ}61$ pour le premier fond (temps d'excitation 80 s)
- $23^{\circ}88$ pour le pic (temps d'excitation 80 s)
- $24^{\circ}13$ pour le deuxième fond (temps d'excitation 80 s)

Mais on a aussi, dans cette région, à $23^{\circ}81$, les raies K β ₁ et K β ₃ du rubidium, ce qui est vérifié par le spectre de l'oxyde de rubidium (figure 11) : d'où une interférence évidente entre la raie K α de l'yttrium à $23^{\circ}88$ et les raies K β du rubidium à $23^{\circ}81$, surtout lorsqu'on considère une roche comme GH qui a une concentration de 390 ppm en Rb (8).

Le dosage de l'yttrium est donc l'exemple type de l'interférence spectrale. L'intensité mesurée sera donc fonction de la concentration en Y et de la concentration en Rb.

Les intensités mesurées d'après les conditions citées précédemment sont reportées dans le tableau VI.

La formule donnant l'intensité est cette fois :

$$(I_{\text{mes}} - I_0)M_Y = A_1 c_Y + A_2 c_{\text{RB}} = A_1 c_Y + K A_1 c_{\text{RB}}$$

On pose $I_0 = 0$; pour des roches telles que Pcc₁ et DTS₁, la concentration en rubidium tend vers zéro. On détermine ensuite

TABLEAU VI

Intensités mesurées pour l'yttrium dans
les standards internationaux

AGV ₁	20098
BCR ₁	22758
BR	17778
W ₁	13264
DTS ₁	-713
GA	38809
G ₂	30321
GSP ₁	49844
Pcc ₁	-507
DRN	22081
GH	125370

les paramètres A_1 et A_2 à l'aide de deux standards internationaux G_2 et W_1 par exemple, dont les concentrations en Y sont à peu près connues (8).

$$A_2 = \frac{IM_Y - A_1 (Y)}{(Rb)}$$

$$A_1 = \frac{IM_Y - A_2 (Rb)}{(Y)}$$

On a alors : pour G_2
$$A_2 = \frac{I \times 13.14 - A_1 \times 12}{169}$$

pour W_1
$$A_1 = \frac{I \times 20.18 - A_2 \times 21}{25}$$

Après diverses approches, les valeurs moyennes retenues sont : $A_1 \approx 9600$ et $A_2 \approx 1700$, soit $K \approx 0.177$

b) Les standards internationaux

On peut alors déterminer les valeurs de l'yttrium dans tous les standards internationaux et constituer un bon étalonnage à 2 ppm près environ (tableau VII).

TABLEAU VII

GH	87 ppm	G ₂	11-12 ppm
W ₁	25 ppm	GSP ₁	31 ppm
AGV ₁	22 ppm	Pcc ₁	0-2 ppm
BR	35 ppm	DRN	26 ppm
BCR ₁	40 ppm	DTS ₁	3-4 ppm

III - CROÛTE OCEANIQUE ET MANTEAU TERRESTRE

A) INTRODUCTION

L'interprétation du comportement des éléments trace au cours des processus de fusion partielle et de cristallisation fractionnée repose, en première approximation, sur la loi des grandes dilutions ou loi de HENRY (9). Cette hypothèse étant admise, le paramètre fondamental qui gouverne le comportement d'un élément est son coefficient de partage minéral-liquide. La valeur de ces coefficients de partage est fonction de l'élément (charge ionique, rayon ionique) (tableau VIII) (10) de la structure du minéral (sites disponibles pour substitution avec un élément majeur, stabilité possible par effet de champ cristallin...) et du liquide (possibilité de formation de complexes).

TABLEAU VIII

	IIIA	IVA	VA
série de transition 1	0.81 3+ Sc 3.70	0.68 4+ Ti 5.88	0.59 5+ V 8.47
2	0.92 3+ Y 3.26	0.79 4+ Zr 5.06	0.69 5+ Nb 7.25
3	1.14 3+ 0.92 3+ La < Tb > 2.63 3.26	0.78 4+ Hf 5.13	0.68 5+ Ta 7.35
4		1.02 4+ Th 3.92	

rayon ionique	n charge
Élément	
n/r	

Suivant les valeurs des coefficients de partage des éléments, la concentration d'un élément dans une phase ou le rapport de concentration de deux éléments peut tracer préférentiellement l'un ou l'autre des processus responsables de la gène des basaltes ou bien donner une information caractéristique du solide avant fusion (11).

On se propose de montrer que les rapports Y/Tb et Nb/Ta dans les basaltes océaniques permettent d'apporter quelques informations vis-à-vis du manteau.

1) Cristallisation fractionnée

Le phénomène de la cristallisation fractionnée obéit à la loi de RAYLEIGH (12) :

$$\frac{C_L}{C_{L0}} = F^{(P-1)}$$

où C_L est la concentration de l'élément liquide qui cristallise
 C_{L0} la concentration de l'élément liquide initial
 P le coefficient de partage et F le taux de cristallisation.

Dans le cas des éléments à faibles coefficients de partage ($P < 1$) la relation précédente devient :

$$\frac{C_L}{C_{L0}} = \frac{1}{F}$$

En considérant deux éléments (1) et (2),

$$\frac{C_{L1}}{C_{L2}} = \frac{C_{L01}}{C_{L02}}$$

On a, cette fois, une relation indépendante du taux de cristallisation exprimant que ces deux éléments ne fractionnent pas suivant le processus de la cristallisation fractionnée.

2) Fusion partielle

Il existe pour ce processus plusieurs modèles. On utilisera celui de SHAW (13) traduit par :

$$\frac{C_{L0}}{C_{S0}} = \frac{1}{D + F(1-P)}$$

où C_{L0} est la concentration du liquide initial

C_{S0} la concentration du solide initial

D le coefficient de partage global relatif à la composition minéralogique initiale

P le coefficient de partage global relatif aux minéraux qui fondent.

Dans l'hypothèse d'éléments à faible coefficient de partage, la relation devient :

$$\frac{C_{L0}}{C_{S0}} = \frac{1}{D + F}$$

En considérant deux éléments (1) et (2) :

$$\frac{C_{L01}}{C_{L02}} = \frac{D_{02} + F}{D_{01} + F} \cdot \frac{C_{S01}}{C_{S02}}$$

Les coefficients de partage D_{01} et D_{02} sont faibles, mais pas nécessairement négligeables devant F.

En choisissant des éléments dont les coefficients de partage sont inférieurs à 1, et qui de plus possèdent des propriétés physicochimiques voisines, c'est-à-dire des coefficients de partage D_{01} et D_{02} voisins, le rapport $(D_{01} + F) / (D_{02} + F)$ pourra être considéré constant et indépendant de F.

Dans ce cas particulier, couple d'éléments à coefficients de partage faibles et voisins, la mesure du rapport de ces éléments dans un basalte permet d'atteindre une caractéristique du solide avant fusion :

$$\frac{C_{L1}}{C_{L2}} \text{ cristallisation fractionnée } \frac{C_{L01}}{C_{L02}} \text{ fusion partielle } \frac{C_{S01}}{C_{S02}}$$

Les couples d'éléments choisis Y/Tb et Nb/Ta doivent satisfaire à cette condition.

Des études antérieures ont déjà montré que les coefficients de partage de Tb et Ta sont inférieurs à 1 (14).

B) DOSAGE DU Nb-Y DANS LES ECHANTILLONS DU LEG 45 ET FAMOUS

1) Identification des échantillons. Lieu de prélèvement

Ces échantillons ont été prélevés lors de deux campagnes dans l'Atlantique Nord :

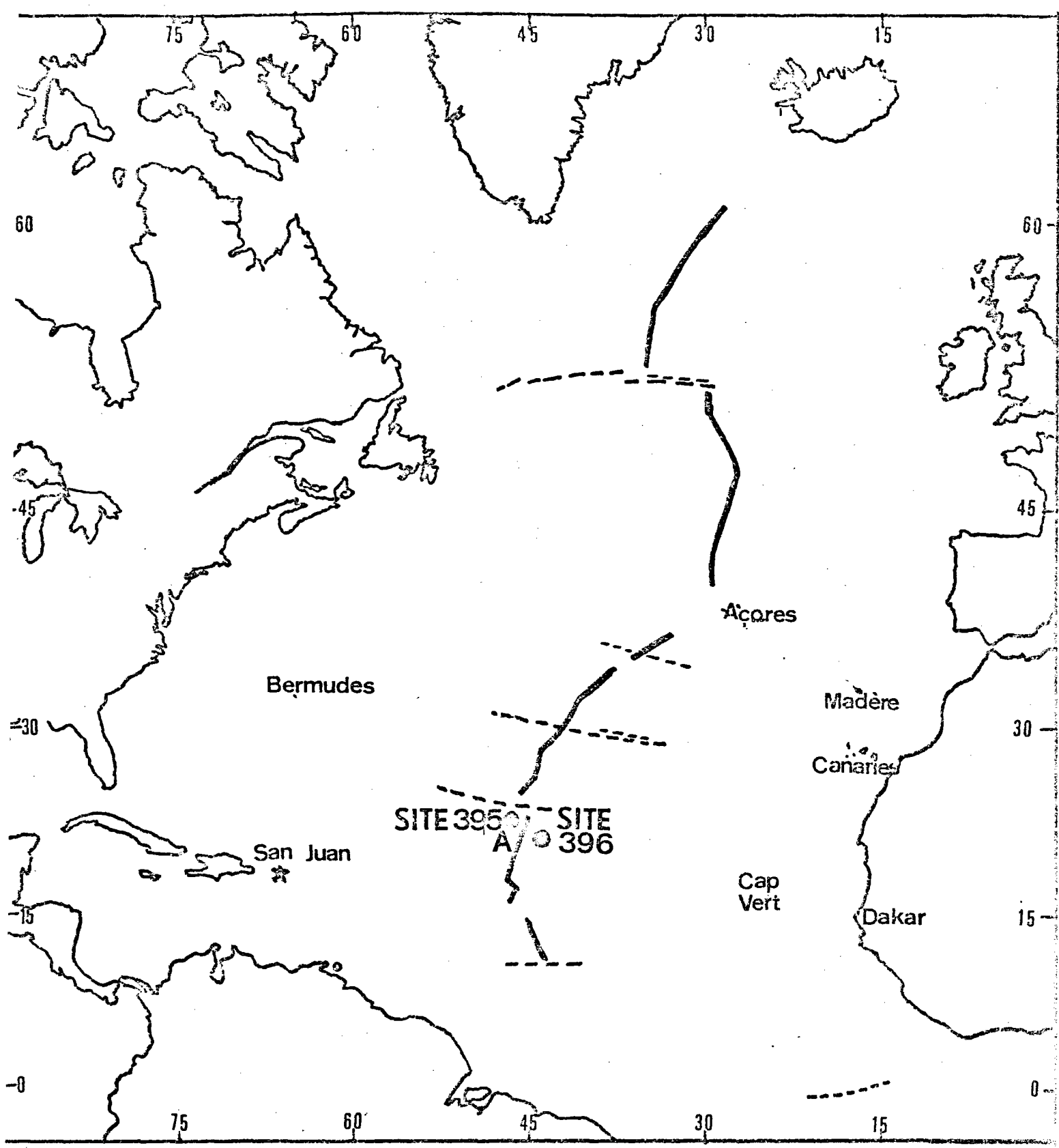
- l'une effectuée dans le cadre du programme IPOD : le LEG 45, à bord du Glomar Challenger (fin 1976) (15)
- l'autre, lors de l'opération franco-américaine FAMOUS en 1974 à l'aide du bathyscaphe Archimède et de la soucoupe Cyana.

L'échantillonnage FAMOUS (16) s'est effectué sur 40 km dans la vallée du Rift médio-Atlantique, à 600 km au sud-ouest des Açores, entre deux failles transformantes, par 3000 m de fond tandis que celui du LEG 45 provient des trous 395A et 396, par 4500 m de fond (figure 13).

Le trou 395A se situe à 22°N 46°O sur le flan ouest de la ride, et le trou 396 à 22°N 43°O sur le flan est. Ces deux positions sont presque symétriques par rapport à la ride, mais la roche est d'âge différent

- 13 millions d'années pour le trou 396
- 7 millions d'années pour le trou 395A.

Quant aux échantillons provenant de la ride, à 36°N, pour la plupart prélevés dans "l'axe de la vallée axiale", ils sont récents.



Localisation des sites dans l'Atlantique Nord

Figure 13

2) Résultats

Les valeurs des dosages sont regroupés dans les tableaux IX, X et XI, les valeurs en tantale et terbium ont été déterminées par analyse par activation au Laboratoire Pierre Sue (14).

3) Interprétation

Les courbes $Nb = f(Ta)$ et $Y = f(Tb)$ (figures 14 et 15) montrent que les relations entre Nb et Ta et entre Y et Tb sont des relations linéaires. Il n'y a donc pas de fractionnement entre Nb et Ta et entre Y et Tb. L'hypothèse de départ concernant les processus de la cristallisation fractionnée et de la fusion partielle est donc bien vérifiée, à savoir que :

$$P_{Nb} \approx P_{Ta} \quad \text{et} \quad P_Y \approx P_{Tb}$$

Le Nb et l'Y sont donc bien des éléments dont les coefficients de partage sont faibles et voisins.

Par contre, dans le cas de deux éléments dont les propriétés physicochimiques sont différentes, Y et Th par exemple, on constate (figure 16) un fractionnement évident de ces éléments. Celui-ci est dû soit à des propriétés différentes du manteau entre $36^\circ N$ et $22^\circ N$, soit à des processus de fusion partielle de différents ordres de grandeur entre ces deux latitudes.

Depuis l'acquisition des résultats présentés ici, d'autres résultats ont été obtenus à partir d'échantillonnages dans l'Atlantique et le Pacifique (missions françaises à bord du J. Charcot et missions internationales (17) à bord du Glomar Challenger dans le cadre du programme IPOD). Ils confirment la constance des rapports Nb/Ta et Y/Tb. On note toutefois que la dispersion des valeurs du rapport Y/Tb (figure 18) est plus importante que celle du rapport Nb/Ta (figure 17). La différence entre les dispersions relatives à chaque couple est très vraisemblablement due aux ordres de grandeur différents des coefficients de partage de chaque couple. La possibilité de fractionnement de deux éléments est d'autant plus faible que les deux

TABLEAU IX
Analyse dans les échantillons du LEG 45, trou 395A

Echantillons	$ Nb _{ppm}$	$ V _{ppm}$	$ Kb _{ppm}$	$ Ta _{ppm}$	$ Tb _{ppm}$
4-1	2,3	31,2	3,4	0,34	0,75
5-1	3,4	39,1	2,4	0,189	0,82
6-1	4,5	37,9	1,2	0,174	0,71
7-1	4,6	40,7	2,8	0,197	0,82
8-1	4,3	39,1	1,1	0,196	0,85
9-2	3,4	39,1	1,7	0,190	0,85
11-1	4,8	40,9	1,6	0,187	0,88
13-1	3,6	32,5	2,1	0,171	0,7
14-1	3,4	32,0	2,1	0,163	0,68
14-2	3,5	31,1	1,6	0,162	0,71
15-1	3,3	32,3	0,8	0,160	0,69
15-2	1,9	32,2	0,8	0,160	0,68
15-5	3,2	26,0	0,05	0,155	0,68
16-1	3,8	32,0	5,5	0,158	0,67
16-1	3,0	25,8	1,0	0,114	0,54
16-1	2,6	28,3	2,1	0,111	0,57
17-1	2,8	25,4	3,1	0,113	0,56
18-1	2,9	25,0	1,0	0,113	0,54
20-1	2,9	27,6	1,4	0,103	0,56
22-2	3,2	25,9	0,03	0,116	0,56
25-1	2,5	25,8	2,0	0,109	0,57
23-1	3,2	28,1	7,5	0,106	0,55
23-1	3,2	26,9	1,2	0,105	0,55
24-1	1,3	28,4	0,8	0,111	0,56
26-1	3,5	27,2	0,8	0,117	0,58
27-1	3,2	28,2	0,8	0,114	0,58
28-1	2,8	27,9	0,05	0,126	0,57
29-1	2,4	30,7	4,5	0,137	0,64
30-1	2,7	27,2	1,1	0,126	0,58
31-1	3,9	27,9	0,7	0,124	0,57
31-1	2,8	26,8	0,6	0,121	0,56
32-1	3,2	24,1	6,1	0,111	0,51
32-1	4,1	26,9	0,7	0,125	0,58
32-2	3,7	26,9	1,9	0,116	0,54
33-2	2,8	30,0	0,9	0,115	0,57
37-2	4,2	38,5	3,4	0,219	0,91
39-1	2,6	41,7	4,5	0,252	0,85
41-1	5,1	43,7	3,9	0,224	0,85
42-1	4,1	42,7	1,2	0,216	0,93
45-1	4,7	42,1	0,6	0,236	0,92
47-1	4,5	39,9	1,0	0,230	0,90
48-2	3,7	41,8	1,1	0,236	0,87
49-2	3,8	41,3	0,4	0,220	0,87
51-2	4,1	41,1	0,3	0,227	0,87
52-1	5,0	42,4	0,1	0,231	0,9
53-1	4,3	41,8	1,1	0,225	0,89
55-1	3,8	41,2	0,9	0,229	0,9
57-1	4,2	38,6	2,8	0,190	0,182
58-2	4,9	34,3	0,5		
59-2	5,6	37,9	6,4	0,194	0,80
60-3	4,5	37,6	2,7	0,194	0,81
61-2	2,6	26,3	0,2	0,111	0,58
62-1	5,3	37,7	5,7	0,195	0,8
62-1	3,9	26,6	4,4	0,111	0,61
63-1	1,8	25,8	1,1	0,1	0,52
64-2	3,9	25,9	2,6	0,103	0,56
64-3	5,2	37,9	8,9	0,198	0,82
65-1	4,3	39,9	5,3	0,197	0,82
66-2	5,5	38,6	4,7	0,20	0,83

TABLEAU X

Analyse dans les échantillons du LEG 45, trou 396

Echantillons	$ Nb _{ppm}$	$ Y _{ppm}$	$ Rb _{ppm}$	$ T^a _{ppm}$	$ T^b _{ppm}$
14-6	3,9	34,6	6,8	0,207	0,79
15-4	4,3	29,6	6,0		
16-3	2,7	28,3	5,7	0,167	0,64
18-1	4,9	29,2	8,9		
19-2	4,4	30,5	5,2	0,173	0,66
22-4	3,5	33,1	7,4	0,153	0,67
23-1	3,6	30,7	7,5	0,152	0,67
24-3	2,9	29,9	7,1	0,156	0,68
25-1	2,6	30,2	1,5	0,153	0,68

TABLEAU XI

Analyse dans les échantillons FAMOUS

Echantillons	$ Nb _{ppm}$	$ Y _{ppm}$	$ Rb _{ppm}$	$ T^a _{ppm}$	$ T^b _{ppm}$
ARP 7-5	12,3	32,0	4,7	0,85	0,72
ARP 7-6	14,2	33,5	4,9	0,86	0,75
ARP 7-8	12,5	26,8	6,0	0,85	0,59
ARP 7-9	14,0	27,3	4,6	0,83	0,61
ARP 9-12	7,6	19,2	2,6	0,49	0,42
ARP 9-13	8,4	28,3	2,1	0,57	0,60
ARP 10-16	5,5	20,6	0	0,48	0,43
ARP 11-18	9,5	26,0	1,6	0,55	0,51
CYP 29-31B	9,6	17,9	0	0,48	0,58
CYP 30-33	8,3	25,3	1,9	0,6	0,56
CYP 30-34	3,5	17,5	0	0,27	0,36
CYP 30-32	2,6	19,7	0	0,30	0,34
CYP 31C	9,6	26,2	4,2	0,62	0,57
CYP 31-36	6,0	16,1	0	0,28	0,58
CYP 31-38	6,9	21,9	6,4	0,6	0,5

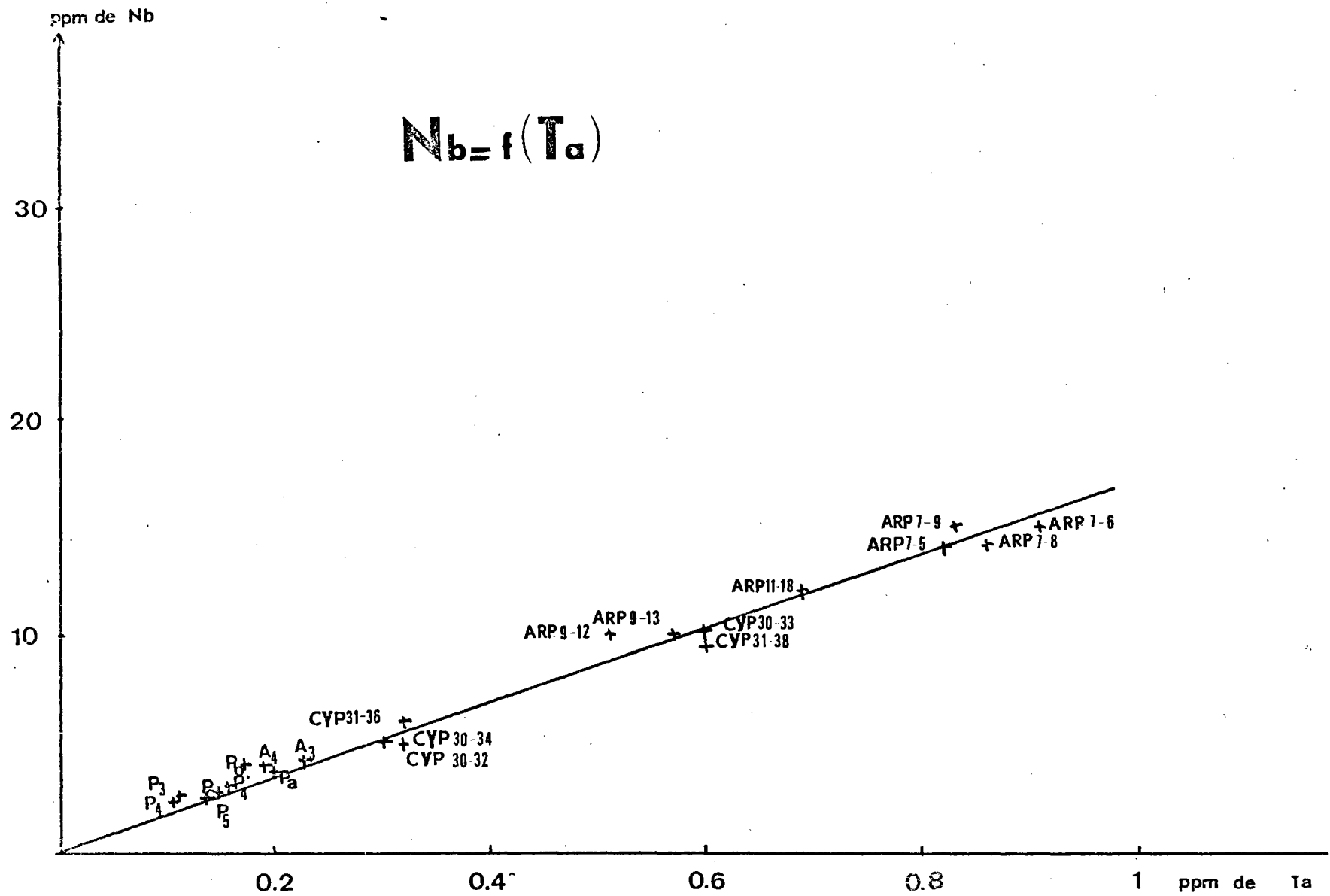


Figure 14

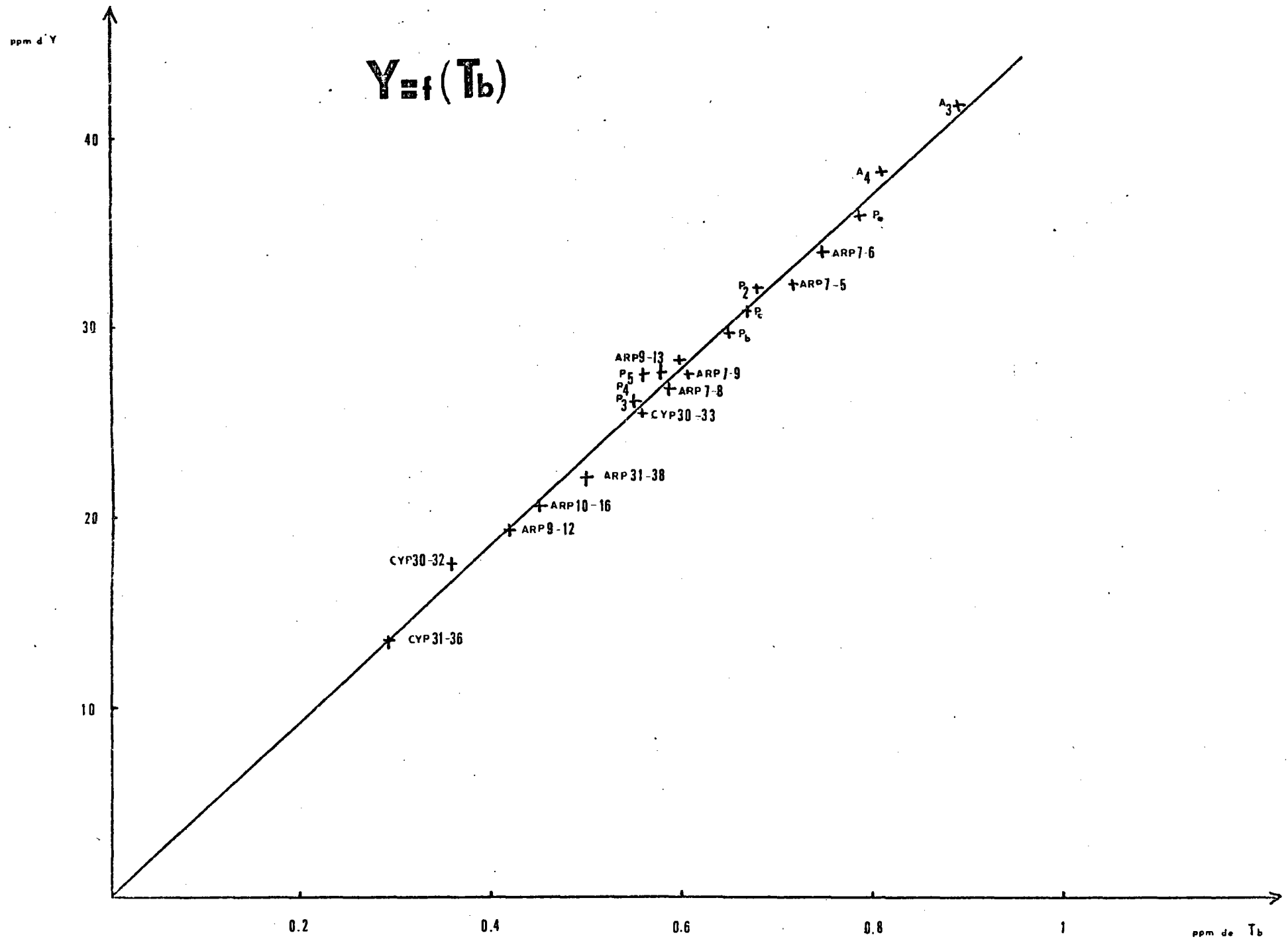


Figure 15

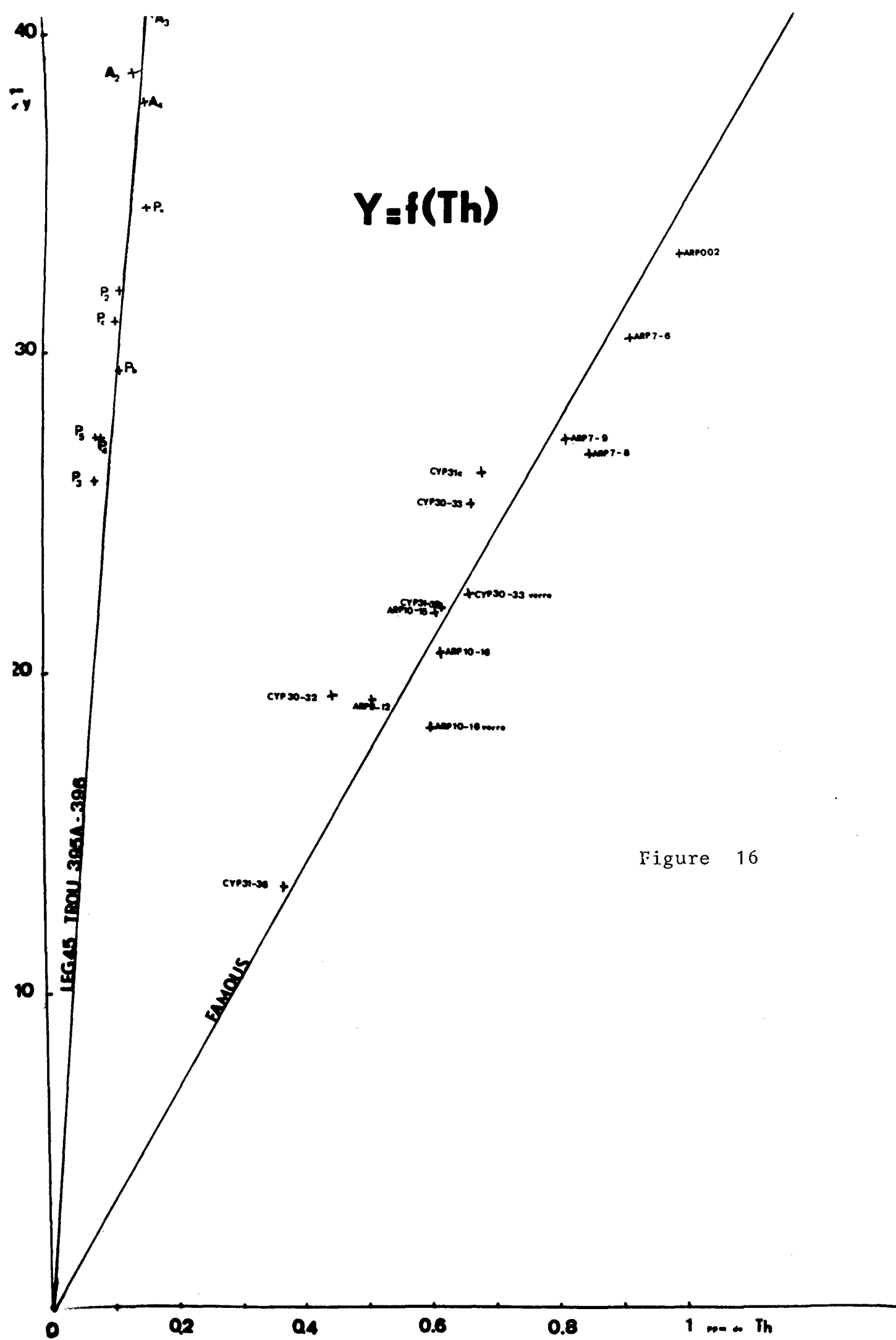


Figure 16

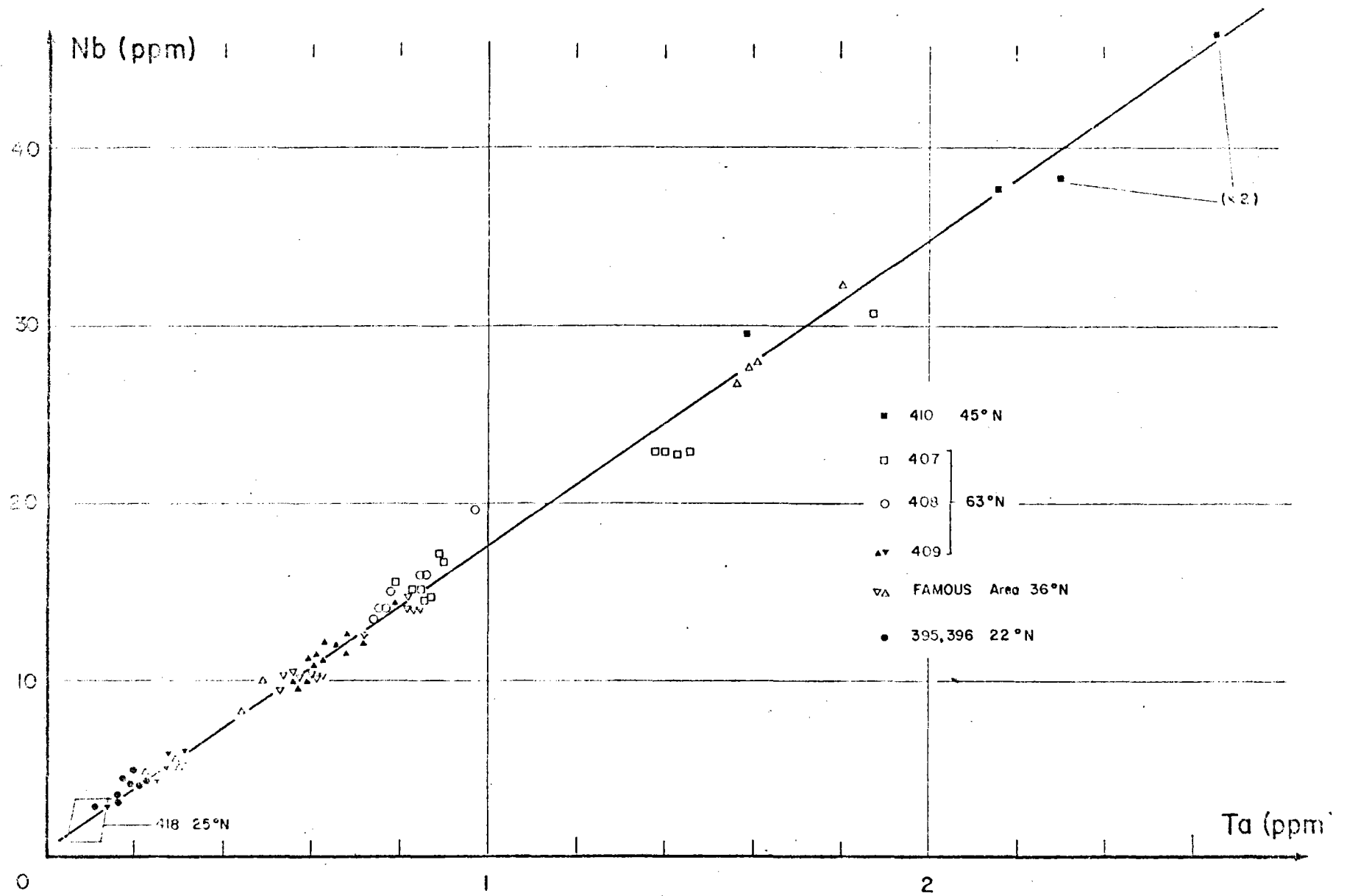


Figure 17

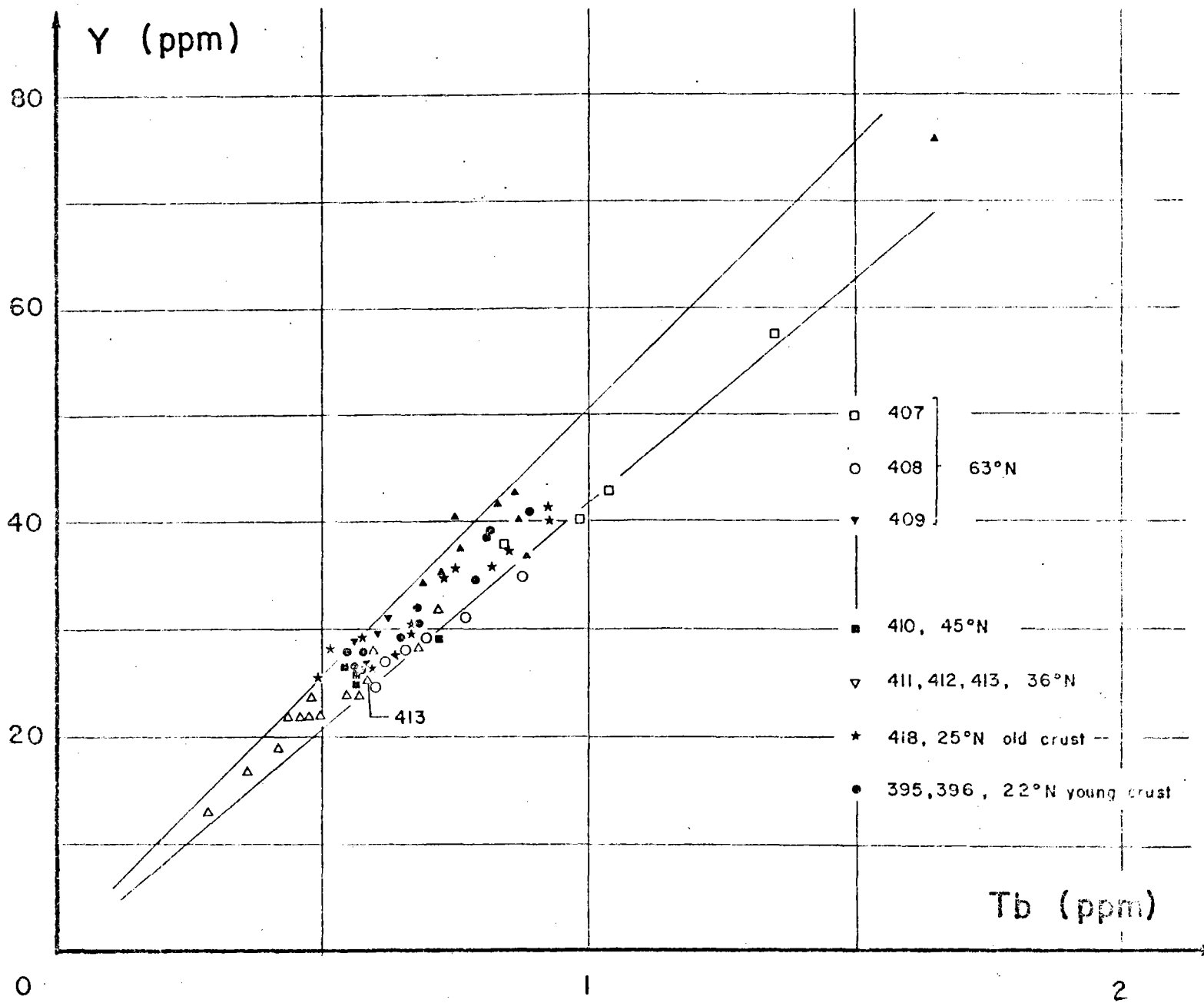


Figure 18

éléments ont des coefficients de partage faibles et peu différents l'un de l'autre.

Etant donné qu'il n'y a pas ou peu de fractionnement entre ces éléments Nb, Ta d'une part, et Y, Tb d'autre part, les rapports Nb/Ta et Y/Tb étant pratiquement constants, le solide initial, ou plutôt le manteau initial serait donc le même à l'échelle océanique.

4) Comparaison avec les chondrites

Pour répondre au problème de l'origine de la terre, l'hypothèse de la composition chondritique de la matière terrestre globale a été souvent avancée. Mais une telle hypothèse est difficilement vérifiable du fait que, seule la croûte terrestre nous est accessible, et qu'elle constitue un échantillonnage possible d'un matériau terrestre très différencié.

Les chondrites sont considérées comme des objets peu fractionnés chimiquement, et donc assez proches de la matière cosmique originelle. La comparaison des valeurs Nb/Ta et Y/Tb telle qu'elle ressort dans le tableau XII (18, 19, 20) montre une constance de ces rapports tout au long de l'histoire du manteau terrestre, ce qui apporte une contribution nouvelle à l'hypothèse de la composition chondritique de la terre.

TABLEAU XII

	Nb/ Ta	Y/ Tb
CROUTE OCEANIQUE	17	42
CHONDRITES	15 - 17	41.7

CONCLUSION

L'ensemble des mesures effectuées par fluorescence X (Y, Nb) et par analyse par activation (Tb, Ta) montre que les rapports des concentrations Y/Tb d'une part, et Nb/Ta d'autre part, ne subissent pas de variations importantes.

Il apparaît ainsi que ces rapports n'ont pas été modifiés au cours des processus de fusion partielle et de cristallisation fractionnée. Ces résultats montrent également qu'aucun élément de chaque couple n'a fractionné vis-à-vis de l'autre au cours de l'histoire du manteau bien que celui-ci se soit constitué en milieu ouvert. De ce fait, on a accès au paramètre initial du manteau.

La constance des rapports de concentration dans les basaltes océaniques (Atlantique, Pacifique, croûte océanique jeune ou vieille) semble indiquer que le matériau initial est homogène à grande échelle. Ces rapports sont les mêmes que ceux qui ont été mesurés dans les chondrites ; on apporte ainsi une contribution nouvelle confirmant l'hypothèse de la nature chondritique primaire du manteau.

C H A P I T R E I I I

CONTRÔLE ANALYTIQUE PAR FLUORESCENCE X ET SPECTROMÉTRIE D'ABSORPTION DE NOUVEAUX VERRES FLUORÉS POUR GUIDES D'ONDE OPTIQUE

I - INTRODUCTION

L'évolution des communications à courtes ou longues distances impliquant des débits d'information de plus en plus élevés, il est apparu nécessaire de développer de nouvelles techniques de transmission. Les nombreuses recherches entreprises depuis plusieurs années ont visé à substituer à la propagation d'impulsions électroniques dans des conducteurs métalliques celle de la lumière dans des guides d'ondes optiques

De tels guides se présentent habituellement sous la forme de fibres transparentes d'un diamètre d'une centaine de microns et présentant, au centre, un indice de réfraction plus élevé qu'à la périphérie. De cette façon, les ondes lumineuses qui ne se propagent pas rigoureusement suivant l'axe de la fibre subissent une réflexion totale sur les parois (figure 19).

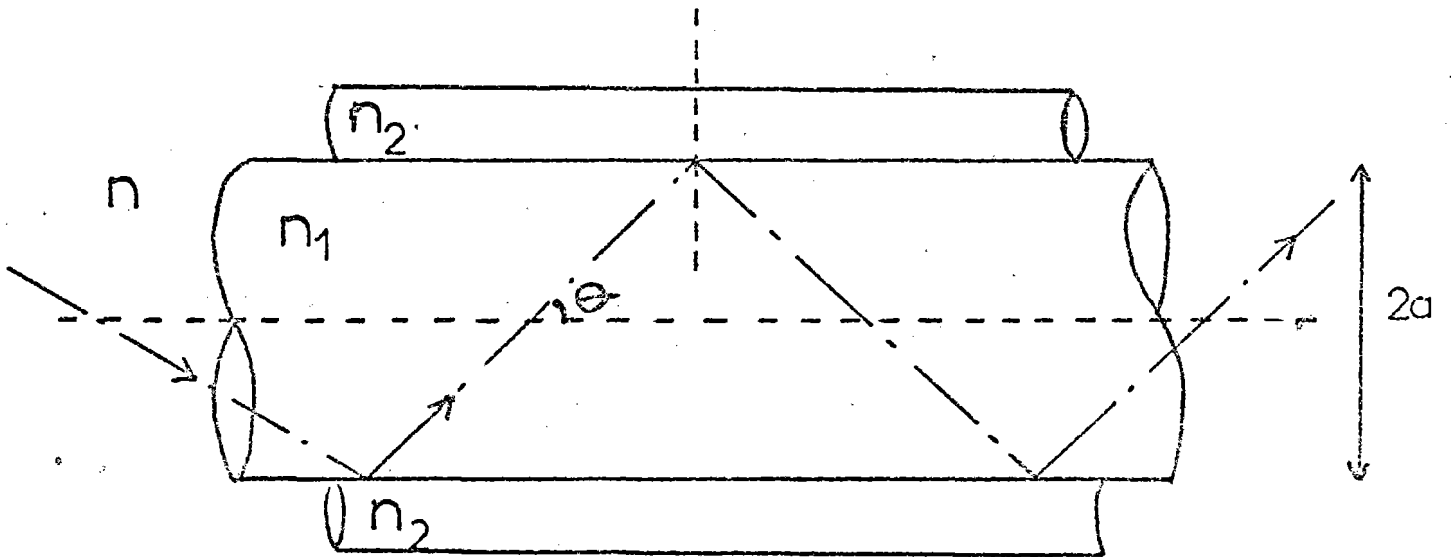


Figure 19
Structure d'une fibre optique

Il est clair que l'angle critique θ' pour lequel cette réflexion totale ne se produit plus dépend directement de la différence entre les indices n_1 et n_2 . Ceci conduit à la notion d'ouverture numérique défini par :

$$ON = n \sin \theta' = (n_1^2 - n_2^2)^{1/2}$$

Plus la valeur de cette ON est élevée, plus grande est la tolérance vis-à-vis de la divergence du faisceau incident.

La première qualité d'une fibre optique est toutefois de transmettre la lumière sur une distance convenable sans que l'intensité soit trop faible à la sortie. Les recherches effectuées par CORNING, et reprises dans de nombreux laboratoires, ont permis d'obtenir des atténuations très basses, inférieures à 2 dB/km.

De nombreux facteurs sont susceptibles d'affecter la valeur de cette atténuation. On distingue d'abord les pertes par diffusion provoquées en grande partie par les inhomogénéités du milieu, et les pertes intrinsèques par absorption. En règle générale ces dernières sont prépondérantes et dépendent directement de la pureté du matériau.

Les verres classiques à base de silice ou d'oxydes tels que B_2O_3 , Al_2O_3 , P_2O_5 ... ne tolèrent que quelques ppb (parties par billion = 1 g/kg) d'impuretés paramagnétiques pour rester à des taux de transmission acceptables.

Avec la découverte des verres fluorés, il est apparu que la nature du milieu pouvait exercer une influence considérable sur le pouvoir atténuateur des ions d'éléments de transition. Ainsi, la présence de quelques dizaines de ppm de fer conduit à un verre dont l'atténuation n'atteint pas 30 dB/km. Ces verres présentent un autre avantage, celui d'un point de fusion assez bas ($600^\circ C$), ce qui met à l'abri d'une pollution du matériau par le platine des creusets. On élimine ainsi les risques de diffusion par les particules métalliques.

On voit donc que le contrôle de l'atténuation dans les fibres optiques passe par celui des taux d'impuretés et, plus précisément, par la teneur en métaux de transition d (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu...). La mesure de l'atténuation est effectuée par des méthodes calorimétriques suivant une technique mise au point au C.N.E.T. à Lannion. Cette mesure est longue et délicate. Les méthodes spectroscopiques classiques ne sont utilisables que pour des concentrations élevées, et donc des atténuations trop importantes.

Dans le cas particulier des verres fluorés, l'ordre de grandeur des concentrations (de quelques unités à une centaine de ppm) rend possible l'emploi de la Fluo X comme technique de contrôle, ce qui est évidemment inconcevable pour les verres classiques, où l'on doit détecter des ppb.

II - LES VERRES FLUORES

A) PRESENTATION

Jusqu'à présent, l'existence de verres entièrement fluorés ne constituait qu'un phénomène marginal et d'intérêt limité : le fluorure de beryllium forme, en effet, avec des fluorures alcalins ou alcalino-terreux, des phases vitreuses, analogues sur le plan structural aux verres silicatés classiques

Bien que ces verres aient été étudiés essentiellement par des professionnels du verre (21), ils n'ont pas été développés industriellement en raison de la toxicité du beryllium, de son coût élevé et d'une mauvaise tenue à l'humidité.

La découverte récente de verres fluorés, d'un type radicalement nouveau, a ouvert de nouvelles perspectives, tant sur le plan des études fondamentales que sur celui des applications (22).

Ces verres inédits ont été isolés dans de nombreux diagrammes ternaires du type ZrF_4 , BaF_2 , MF_n (MF_n = fluorure de thorium ou de terres rares). Le fluorure de zirconium agit comme vitrificateur en formant un réseau tridimensionnel par l'association de polyèdres ZrF_6 , ZrF_7 , ZrF_8 . L'ion Ba^{2+} brise la périodicité du réseau, et le troisième fluorure en augmente la stabilité thermodynamique.

Ces verres n'ont aucun homologue sur le plan structural. Ils se caractérisent par un rapport anion/cation deux fois plus élevé que les verres classiques. Les températures caractéristiques sont, pour un verre standard, de $320^\circ C$ pour la transition vitreuse, de $450^\circ C$ pour la recristallisation, et de $550^\circ C$ pour la fusion. Ce sont des verres lourds, d'une densité moyenne de 4,5 à 5. Leur domaine de transparence optique s'étend, sans discontinuité, de 220 nm dans l'U.V. à 7000 nm dans l'I.R.

B) ELABORATION DES VERRES FLUORES

1) Produits de départ

En fonction du procédé de préparation, on utilise à la fois des fluorures et des oxydes. Les fluorures : BaF_2 , NaF , CaF_2 , LiF , PbF_2 sont des produits supra purs MERCK. Les oxydes de lanthane et de thorium sont fournis par RHONE-POULENC Chimie Fine, dans une qualité optique appauvrie en éléments de transition jusqu'à une teneur résiduelle de quelques ppm. La zircone

optique commercialisée par CEZUS a des caractéristiques comparables. La pureté de tous ces produits excèdent nettement 99 %. Le bifluorure d'ammonium NH_4F , HF est un produit pour analyse PROLABO.

2) Mode opératoire

Deux compositions standards ont été retenues pour les verres de base. Il s'agit des V₅₂ et V₁₈ dont les caractéristiques sont résumées dans le tableau ci-dessous.

TABLEAU XIII

	ZrF ₄	BaF ₂	ThF ₄	NaF	LiF	PbF ₂	CaF ₂	AlF ₃	LaF ₃	d
V52	57.5	33.75	8.75							4.8
V18	53.0	22.0	7.7	3.4	6.9	1.8	0.4	0.60	4.2	4.82

Les verres V₅₂ et V₁₈ sont utilisés comme base pour l'élaboration d'échantillons dopés par des métaux de transition. Le taux d'élément dopant est exprimé en pour cent molaire par rapport à une masse unitaire de verre ; celle-ci est définie arbitrairement comme suit :

$$M_V = \sum_i x_i M_i$$

Dans cette formule, x_i représente la fraction molaire du constituant i de masse molaire M_i . La condition de normalisation est évidemment $\sum x_i = 1$.

Sachant que les masses molaires des fluorures ZrF₄, BaF₂ et ThF₄ sont de 165,22, 175,34 et 308,03 respectivement, on trouve que la masse molaire du V₅₂ est égale à :

$$M_{V_{52}} = (.575 \times 167.22) + (.3375 \times 175.34) + (.0875 \times 308.03)$$

$$M_{V_{52}} = 182.28$$

Un calcul analogue pour le V_{18} donne : $M_{V18} = 145$,
Dans ces conditions, 1 % molaire de NiF_2 correspond à une masse
de $0,99 m + 0,01 (M_{NiF_2} / M_{V52}) m$ pour une masse m de verre $V52$.

Ils sont préparés à l'air libre suivant une méthode
déjà utilisée qui consiste à introduire, dans un creuset de
platine, un mélange composé :

- d'une part de la quantité convenable des oxydes (ZrO_2 , ThO_2 ...)
et des fluorures (NaF , CaF_2 , BaF_2)
- d'autre part, d'une quantité de fluorure acide d'ammonium
 NH_4F , HF , évaluée suivant la règle empirique suivante : on ajoute
1,5 fois la masse de ZrO_2 et une fois la masse des autres oxydes.

Le mélange est chauffé à l'air ambiant à $300^\circ C$, dans
un premier temps. Le creuset laisse alors échapper des vapeurs
d'eau et d'ammoniac. La température est ensuite portée à $800^\circ C$
environ. L'excès de fluorure d'ammonium se volatilise durant
cette étape, et les dernières traces s'éliminent à la fusion
du mélange. Le départ continu de NH_4F constitue en pratique
une protection assez efficace du bain contre une attaque possible
par l'atmosphère.

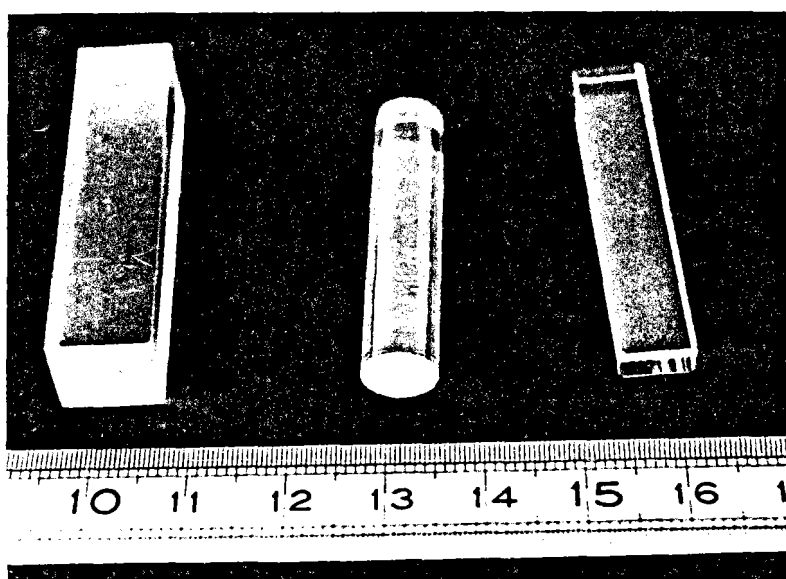
On doit éviter de garder le mélange trop longtemps à
cette température car la tension de vapeur de ZrF_4 n'est plus
négligeable et on risque de modifier la composition globale.
Il est cependant utile d'atteindre cette température pour réa-
liser une bonne dissolution de tous les constituants.

Lorsque le verre est obtenu à l'état de masse en fusion
on abaisse la température jusqu'à environ $600^\circ C$; puis on verse
le liquide dans un moule en laiton ou en graphite. Suivant la
qualité de la préparation et sa vitesse de recristallisation,
ce moule peut être préchauffé à $300^\circ C$, ce qui assure une vites-
se de refroidissement plus lente, diminue les contraintes métal-
liques à la solidification et permet ainsi d'obtenir des pièces
de dimension appréciable. Un recuit final à température conve-
nable permet d'éliminer les tensions résiduelles.

Après refroidissement, les pièces de verre peuvent
être taillées à la scie diamantée et polies au CEROX sur feutre.

Les échantillons se présentent sous forme de disques pour les mesures de fluorescence X, et de parallélépipèdes pour les mesures d'absorption.

La figure 19 montre quelques échantillons de verres préparés pour les mesures spectrophotométriques ou de fluorescence X



III - ETUDE SPECTROSCOPIQUE

A) INTRODUCTION

A la différence des cations alcalins ou alcalino-terreux, les ions des métaux de transition possèdent une série de couches électroniques complètes et une sous-couche d'incomplète contenant n électrons ($0 < n < 10$). Les impuretés rencon-

B) RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les spectres d'absorption de verres fluorés dopés à 0,5, 1 et 2 % molaire de CrF_3 , FeF_2 , NiF_2 , CoF_2 , ont été établis à l'aide d'un spectrophotomètre CARY 14. Les différents spectres sont reproduits aux figures 20 à 23. On trouvera dans les tableaux correspondants les positions observées et calculées des niveaux d'énergie. Les calculs ont été effectués dans l'hypothèse d'un champ octaédrique. Les équations correspondantes sont données à l'annexe II. On en déduit les valeurs des paramètres de champ cristallin Dq et de RACAH B et C.

Le tableau XV permet une comparaison entre les ions libres et placés dans la matrice vitreuse fluorée. La diminution des valeurs de B et C est liée directement à la covalence partielle des liaisons M-F.

En ce qui concerne le fer, l'état de plus haute multiplicité est 5D , et nous savons qu'il n'y a qu'une seule transition de spin permise $^5E_g \rightarrow ^5T_{2g}$ pour un complexe de haut spin. Le spectre nous donne deux bandes à 8850 cm^{-1} et à 5401 cm^{-1} correspondant à la transition $^5E_g \rightarrow ^5T_{2g}$. Ce dédoublement serait probablement dû à un effet Jahn-Teller (23), la séparation entre les doublets pouvant aller jusqu'à $5000 \text{ à } 6000 \text{ cm}^{-1}$. EDWARDS (24) l'attribuerait à une déformation quadratique du site octaédrique. En fait, dans le cas des verres fluorés, il semblerait que Fe^{2+} occuperait des sites à coordinence supérieure à 6, la matrice étant très riche en ions F^- , d'où des sites du type FeF_6 , FeF_7 ..., ce qui correspondrait à une déformation des sites octaédriques.

C) DISCUSSION

Les ions de la première série des éléments de transition d constituent des sondes ponctuelles pouvant donner des informations sur le milieu dans lequel ils sont insérés :

SPECTRE D'ABSORPTION DE Co^{2+}

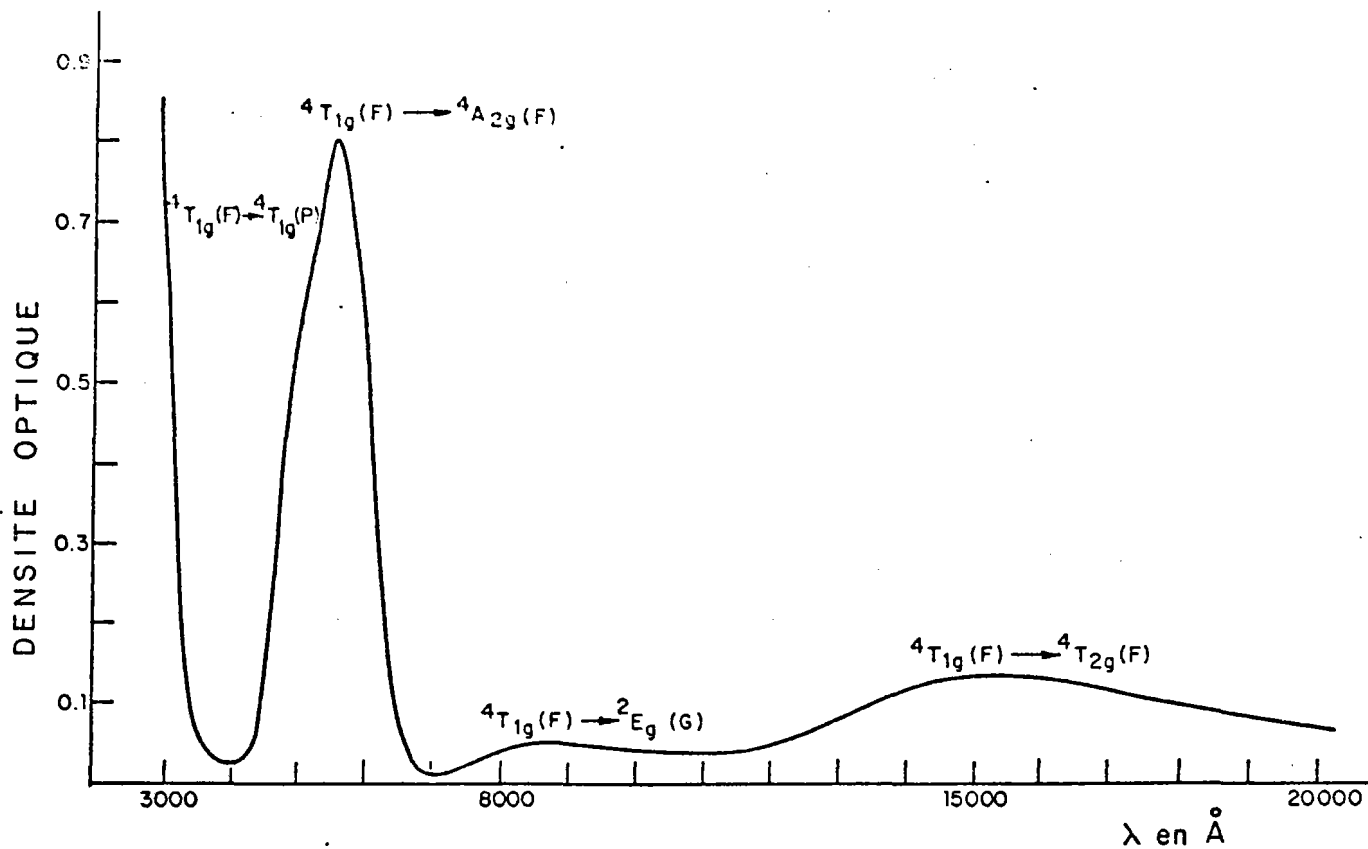
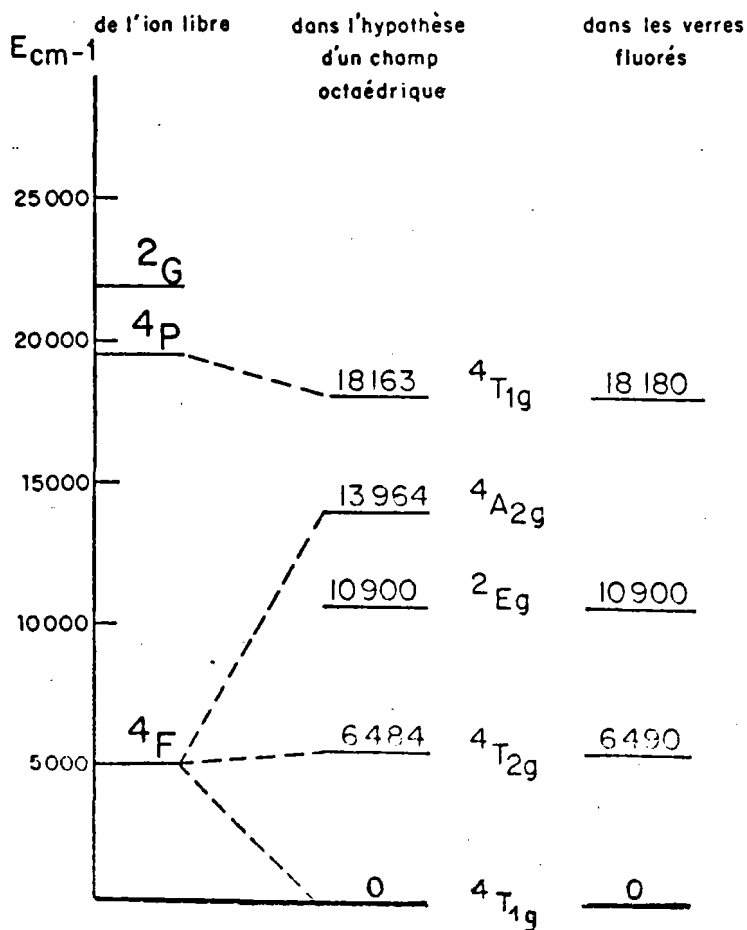


DIAGRAMME D'ENERGIE

Figure 20



SPECTRE D'ABSORPTION DE Ni²⁺

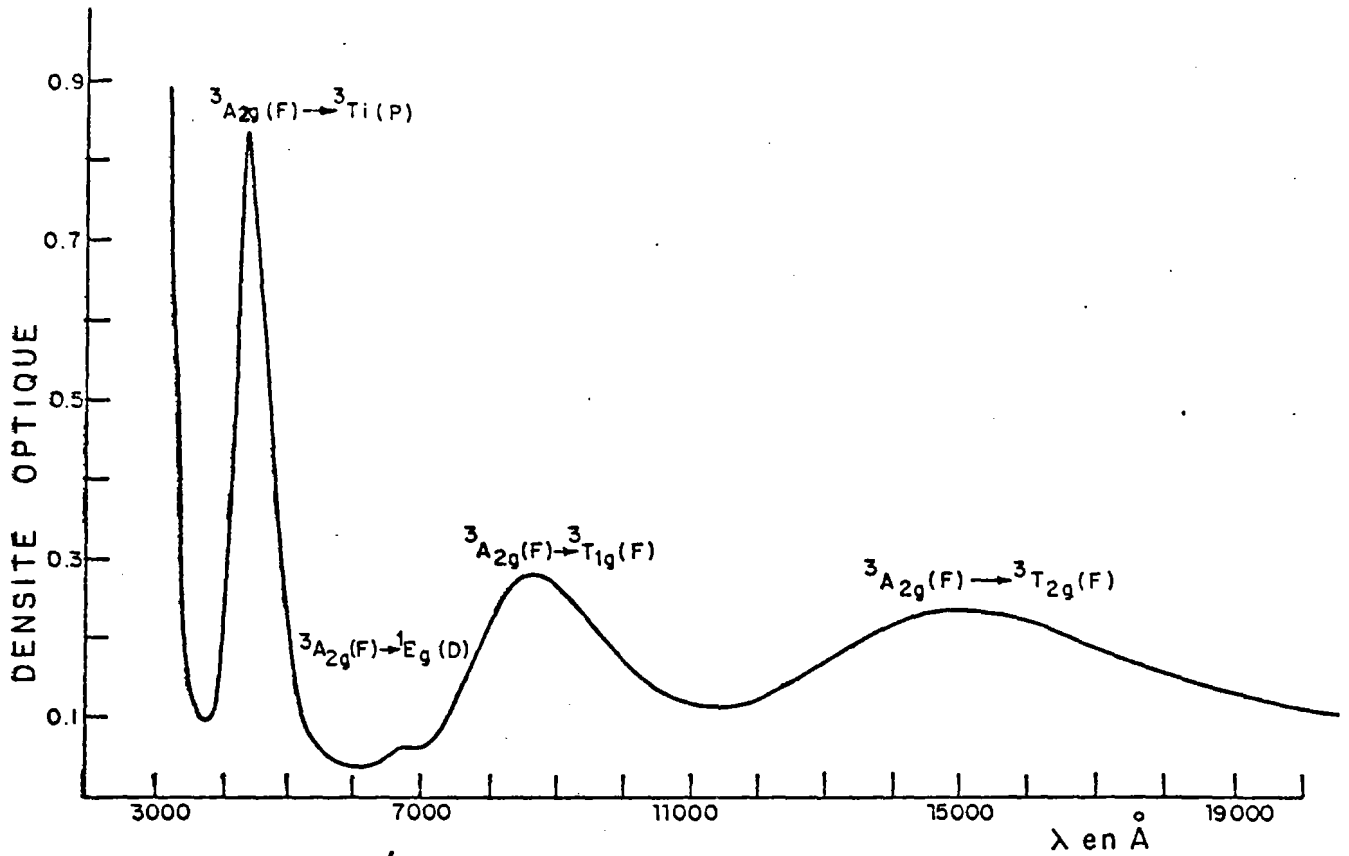


DIAGRAMME D'ÉNERGIE

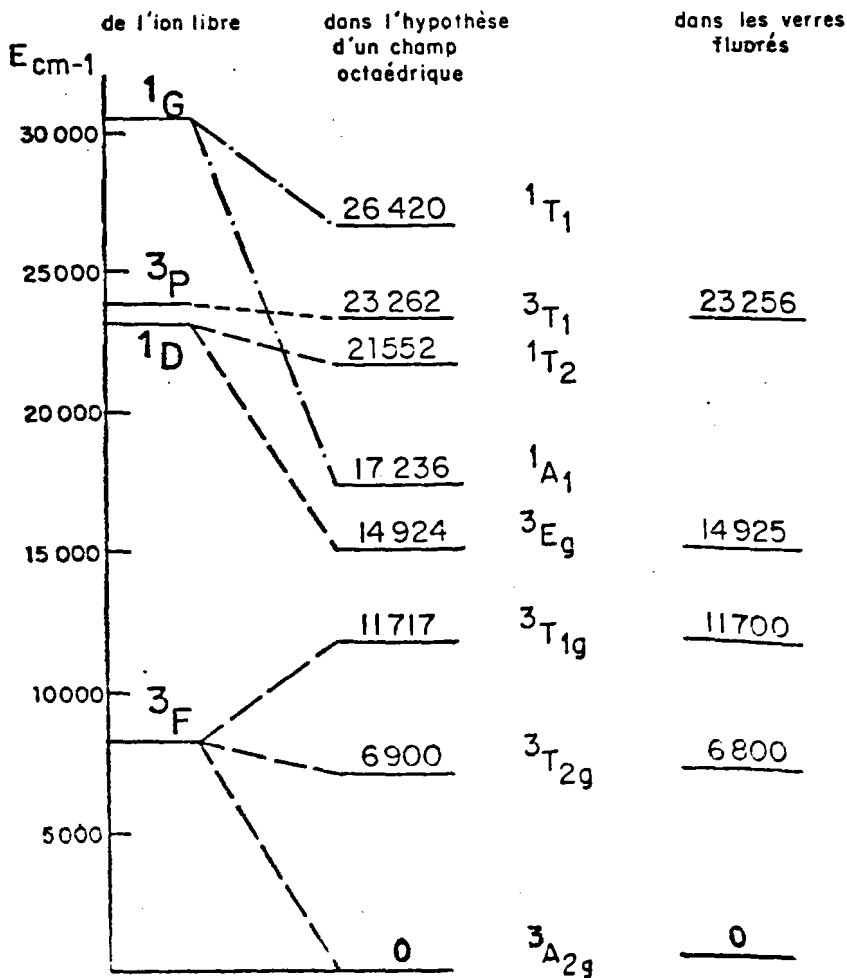


Figure 21

SPECTRE D'ABSORPTION DE Cr^{3+}

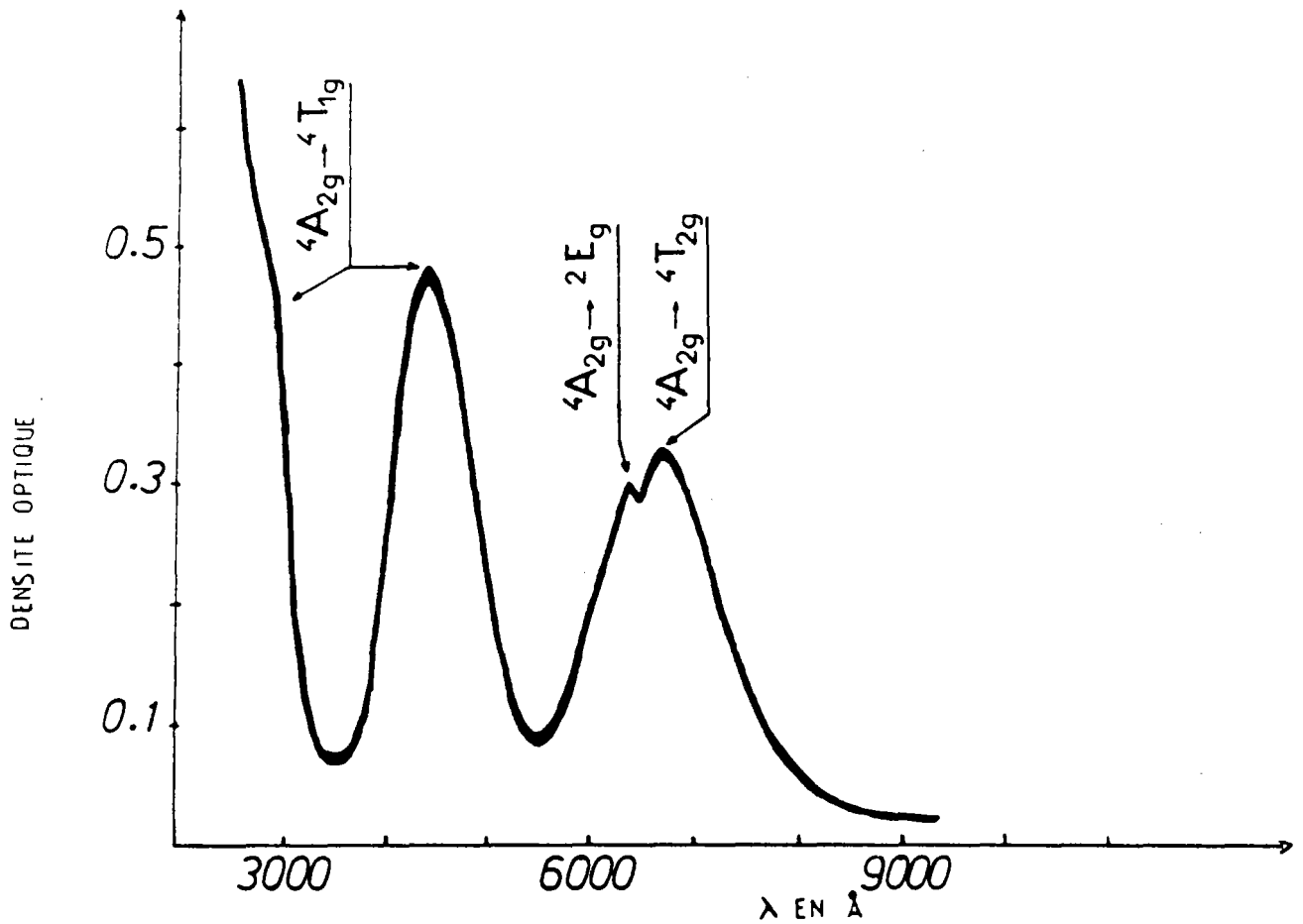


DIAGRAMME D'ENERGIE

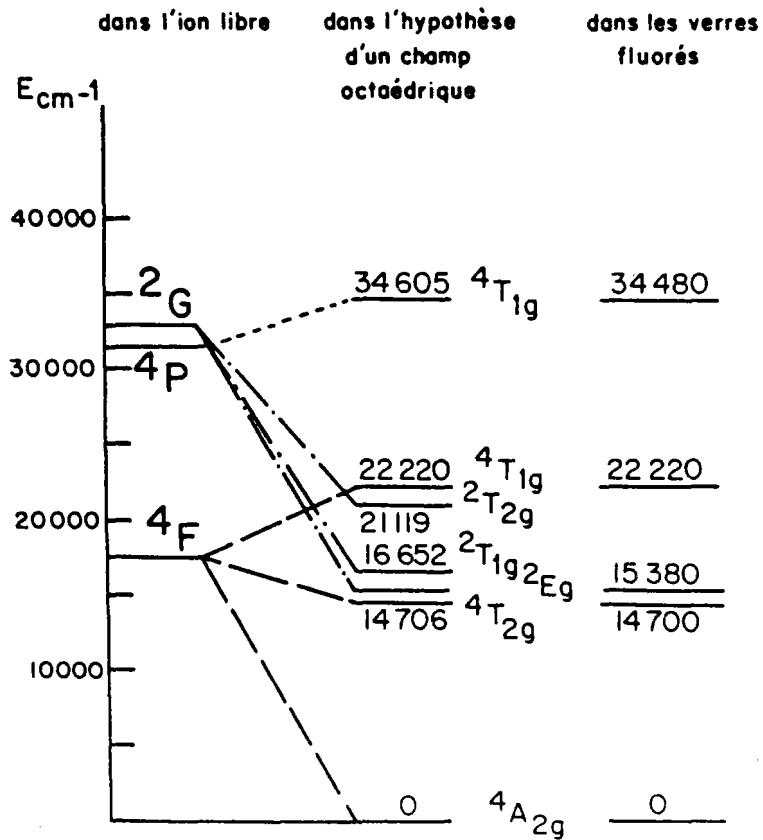


Figure 22

SPECTRE D ABSORPTION DE Fe^{2+}

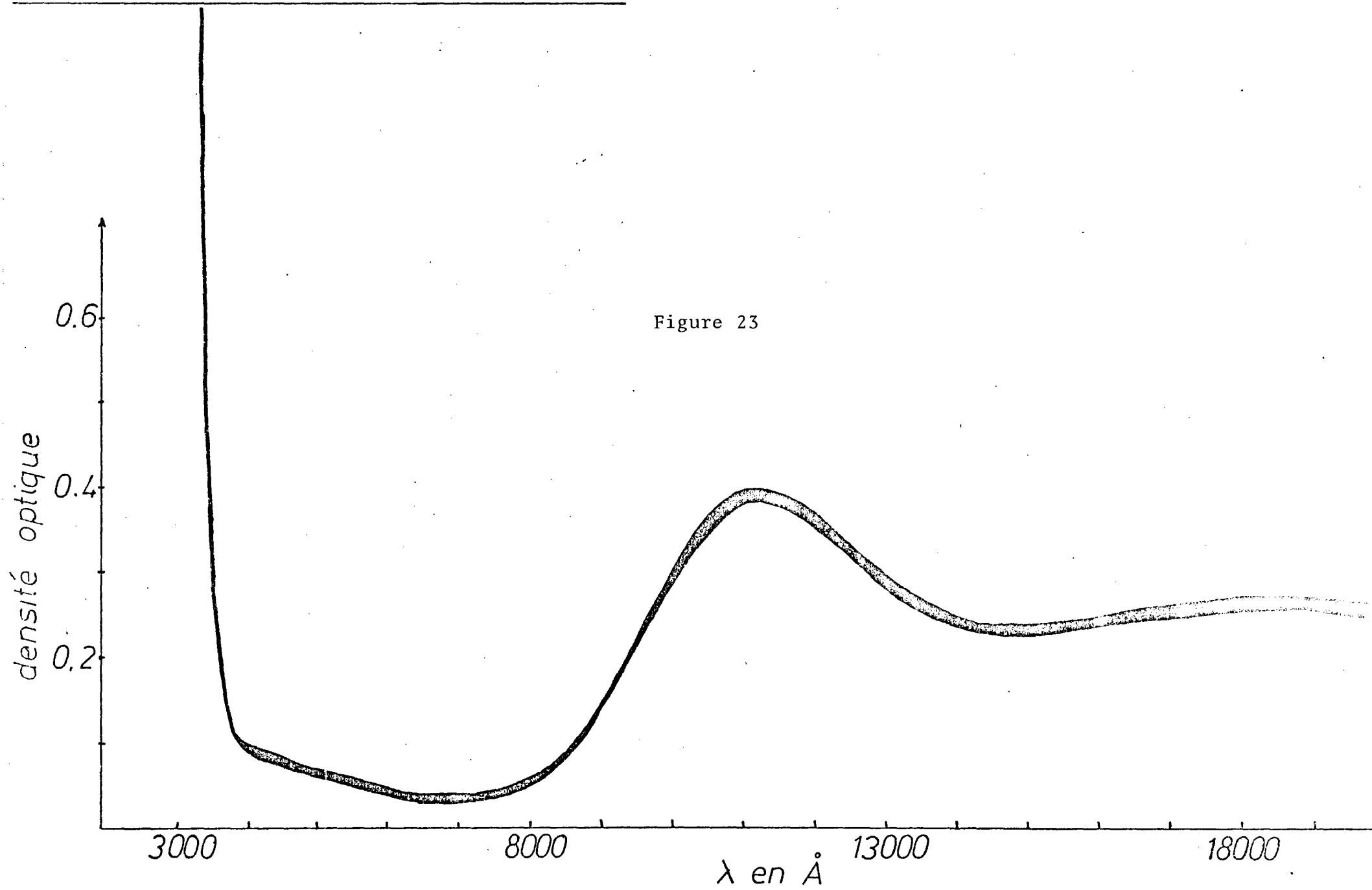


Figure 23

TABLEAU XV

	Dans l'ion libre		Dans le verre fluoré		
	$B_{cm^{-1}}$	$C_{cm^{-1}}$	$Dq_{cm^{-1}}$	$B_{cm^{-1}}$	$C_{cm^{-1}}$
Cr^{3+}	918	4133	1470	847	3400 sur E_g 2977 sur ${}^2T_{1g}$
Co^{2+}	971		748	845	
Ni^{2+}	1030	4850	690	952	4048

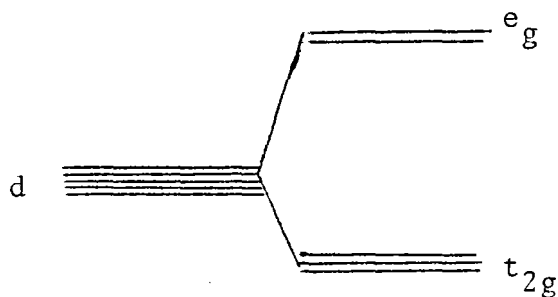
trées le plus fréquemment appartiennent à la première série de transition : Cr, Fe, Co, Ni, Cu. Les niveaux d'énergie les plus bas présentent donc une configuration $3d^n$. Chacun de ces niveaux est caractérisé par un état $2S+1X$, où S est le spin total et X un symbole littéral lié au moment cinétique orbital total. Chacun de ces états est dégénéré, c'est-à-dire qu'il lui correspond plusieurs fonctions d'ondes différentes pour une même valeur d'énergie.

Lorsque l'ion se trouve dans un solide, il subit une perturbation électrostatique de la part des ions voisins. Le tableau XIV donne, à titre d'exemple, la correspondance entre l'ion libre et l'ion placé dans un champ octaédrique.

TABEAU XIV

L = Σl	Etat de l'ion libre	Etat de l'ion dans un champ octaédrique
0	S	A_{1g}
1	P	T_{1g}
2	D	$T_{2g} + E_g$
3	F	$A_{2g} + T_{2g} + T_{1g}$
4	G	$A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$

Dans le cas d'un environnement octaédrique, les cinq orbitales d éclatent en deux groupes d'énergies différentes e_g et t_{2g} .



Lorsqu'il y a plusieurs électrons d, ils occupent d'abord les orbitales t_{2g} d'énergie plus basse.

- Pour d^1 , d^2 , d^3 , les électrons se distribuent sur les orbitales inférieures de telle sorte que l'énergie d'échange soit maximale ;
- Pour d^8 , d^9 , d^{10} , six électrons remplissent les orbitales t_{2g} et les autres e_g ;
- Pour d^4 , d^5 , d^6 , il y a compétition entre les forces d'échanges qui tendent à maintenir un maximum de spins parallèles et le champ de ligands qui tend à occuper préférentiellement t_{2g} .

Le calcul rigoureux des niveaux d'énergie fait intervenir des paramètres liés au champ cristallin et à sa symétrie en plus des paramètres décrivant l'interaction électrostatique. Dans la série du fer, les perturbations correspondent au champ cristallin et à l'interaction électrostatique et sont du même ordre de grandeur : c'est le schéma du champ faible. Dans l'expression de l'énergie des niveaux interviendra donc, en plus des coefficients de RACAH B et C, un nouveau facteur Dq dû au champ cristallin. Ce paramètre Dq mesure l'intensité de la composante cubique du champ cristallin. De plus, dans l'hypothèse des charges ponctuelles (ions diamagnétiques charges ponctuelles), Dq peut être écrit : $Dq \approx \alpha/d^5$; α est un coefficient mal défini et d représente la distance moyenne cation-anion. Cette relation empirique fait ressortir l'influence prépondérante des premiers voisins, du fait de la loi de variation en d^5 . C'est ce qui rend possible l'extrapolation aux milieux désordonnés de la théorie du champ cristallin établie sur la base de symétries ponctuelles rigoureuses. Pour le milieu vitreux, le désordre à moyen et long terme n'introduit que des perturbations du second ordre, ce qui se traduit seulement par un élargissement des bandes autour de leur position moyenne.

- géométrie du polyèdre de coordination
- force du champ des ligands
- degré de covalence partielle.

Dans le cas des verres au tétrafluorure de zirconium, on note la similitude des rayons ioniques du cobalt, du nickel et du zirconium(IV). Il est assez logique de penser que les ions dopants viennent se placer dans des sites normalement occupés par du zirconium. Il faut cependant remarquer que la taille de l'ion ne détermine pas seule la coordinence et que la structure électronique intervient aussi par les types d'hybridations d'orbitales qu'elle autorise. De ce point de vue, la configuration du zirconium (IV) offre de nombreuses possibilités, ce qui se traduit effectivement par une grande variété de polyèdres de coordination.

Les spectres d'absorption des ions Cr^{3+} , Co^{2+} et Ni^{2+} montrent sans ambiguïté que l'environnement octaédrique est, sinon le seul, du moins le plus fréquent. On peut donc admettre qu'une partie des ions Zr^{4+} se trouve en site octaédrique. L'hypothèse structurale la plus vraisemblable est celle d'une association de polyèdres ZrF_6 , ZrF_7 , ZrF_8 liés par leurs sommets ou leurs arêtes. Dans ce réseau où le zirconium joue un rôle prépondérant, on trouverait aussi des polyèdres ThF_8 , LnF_8 , ThF_9 et LnF_9 augmentant les possibilités d'arrangement. Le rôle des ions Ba^{2+} serait de rompre la périodicité des enchaînements de polyèdres.

Les notions classiques de formateurs et de modificateurs de réseau peuvent donc s'appliquer ici. Ce qui est inédit c'est la nature du réseau, radicalement différent des verres classiques à base tétraédrique ou trigonale.

IV - DETERMINATION ANALYTIQUE DE LA TENEUR DES VERRES FLUORES EN METAUX DE TRANSITION

A) INTRODUCTION

Les nombreuses études consacrées aux matériaux pour fibres optiques ont mis en évidence l'influence déterminante des métaux de transition sur les pertes par absorption. Le but de notre travail était de mettre au point des méthodes fiables et rapides de dosage des taux d'impuretés dans les verres fluorés. Dans ce but, deux méthodes différentes ont été utilisées : la spectrométrie d'absorption et la fluorescence X. La première convient aux teneurs élevées, et permet d'établir une relation directe entre les concentrations et le coefficient d'atténuation à une longueur d'onde donnée. La seconde, grâce à la procédure décrite antérieurement, permet de doser des traces sans détruire l'échantillon. Elle permet ainsi un contrôle rapide des concentrations, et de ce fait de situer le niveau d'atténuation, sans devoir recourir à des mesures calorimétriques plus délicates à mettre en oeuvre.

B) COEFFICIENTS D'ABSORPTION MOLAIRES

1) Correspondances entre les diverses unités

Plusieurs formulations ont été utilisées pour exprimer la loi d'absorption des radiations électromagnétiques par les milieux condensés. Si l'on considère un faisceau lumineux d'intensité I_0 traversant un échantillon d'épaisseur l , contenant un soluté de concentration c , l'intensité transmise sera :

$$I_t = I_0 10^{-\epsilon c l} \quad \text{Loi de BEER}$$

ou, de façon équivalente :

$$I_t = I_0 \exp(-\alpha l) \quad \text{Loi de LAMBERT}$$

Pour des raisons pratiques, on utilise couramment la quantité :

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I_t}$$

Dans ces formules, ϵ est le coefficient d'extinction molaire (ou absorption molaire) exprimé en $\text{mole}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ litre}$.

α : le coefficient d'absorption linéaire en cm^{-1}

l : l'épaisseur en cm

A : la densité optique, sans dimension

Dans le domaine des télécommunications, l'absorption s'exprime en décibels par kilomètre. On définit donc un autre coefficient β :

$$\beta = \frac{10 \log_{10} I_0/I_t}{L}$$

L étant la longueur en km. Le tableau XVI donne la correspondance entre ces diverses grandeurs.

En fluorescence X, les concentrations en impuretés absorbantes s'expriment en ppm-poids. Le passage à la concentration en mole l^{-1} se fait suivant la relation :

$$c \text{ (en mole } \text{l}^{-1}\text{)} = 10^{-3} \frac{d \cdot x \cdot y}{M_y}$$

où d est la densité du verre en g cm^{-3} , y la concentration de l'impureté en ppm-poids et M_y la masse atomique de l'impureté.

2) Résultats

Les spectres d'absorption ont été effectués sur des échantillons de concentrations et d'épaisseurs variables. Les figures 24 à 27 expriment la variation $\epsilon = f(\lambda)$ entre 3000 et 15000 Å pour les éléments suivants : Cr^{3+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} . On a rassemblé à la figure 28 les quatre courbes de façon à visualiser les zones d'absorption maximale et de transmission optimale.

TABLEAU XVI

	UNITES	α	β	ε	A
α	cm^{-1}		$2.3 \cdot 10^{-6}$	2.3 c	$2.3 \frac{1}{\text{l}}$
β	dB km^{-1}	$4.35 \cdot 10^5$		10^6 c	$10^6 \frac{1}{\text{l}}$
ε	$\text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1} \text{l}$	$0.435 \frac{1}{\text{c}}$	$10^{-6} \frac{1}{\text{c}}$		$\frac{1}{\text{cl}}$
A	sans dimension	0.435 l	$0.435 \frac{1}{\text{c}}$	cl	

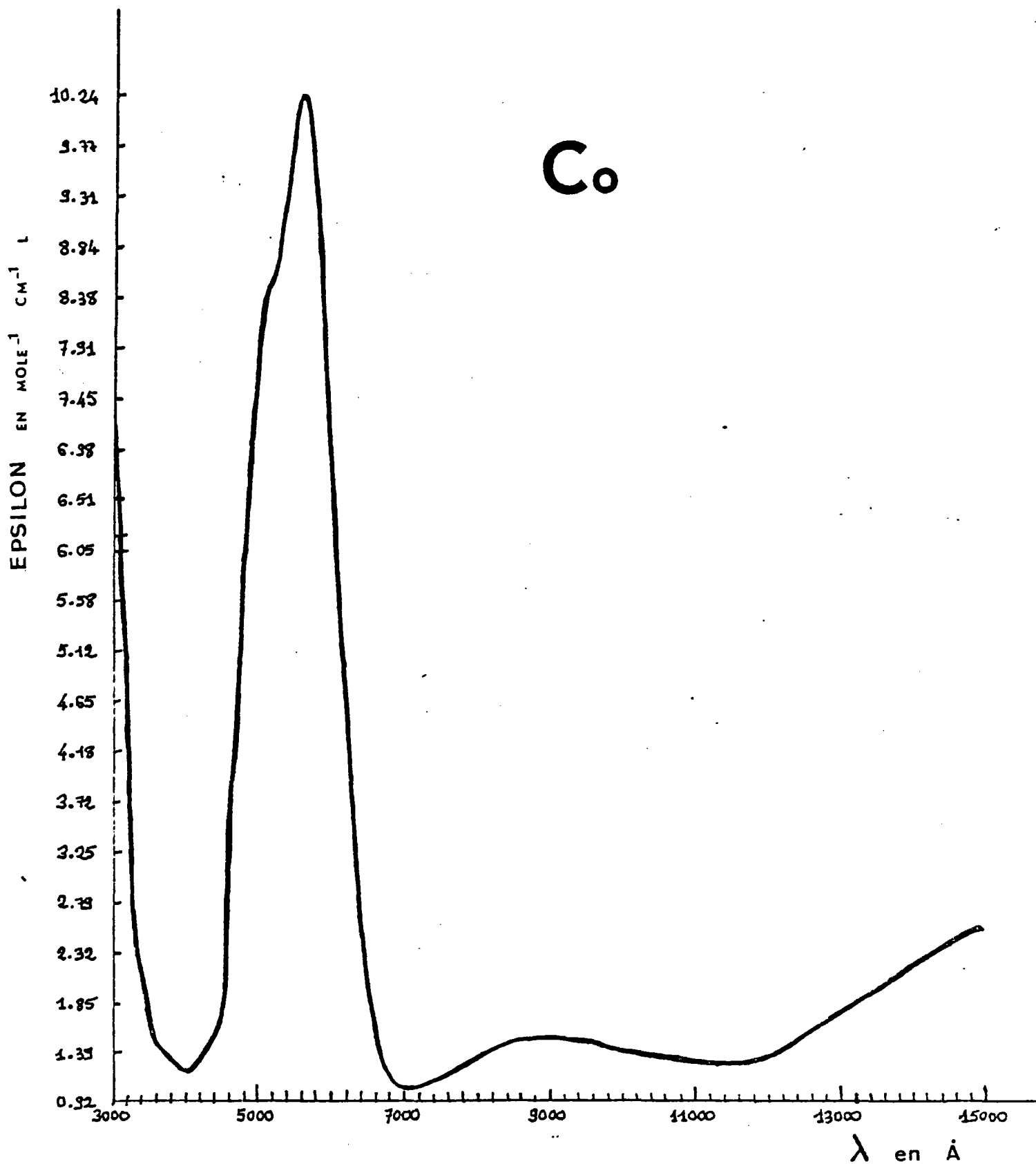


Figure 24

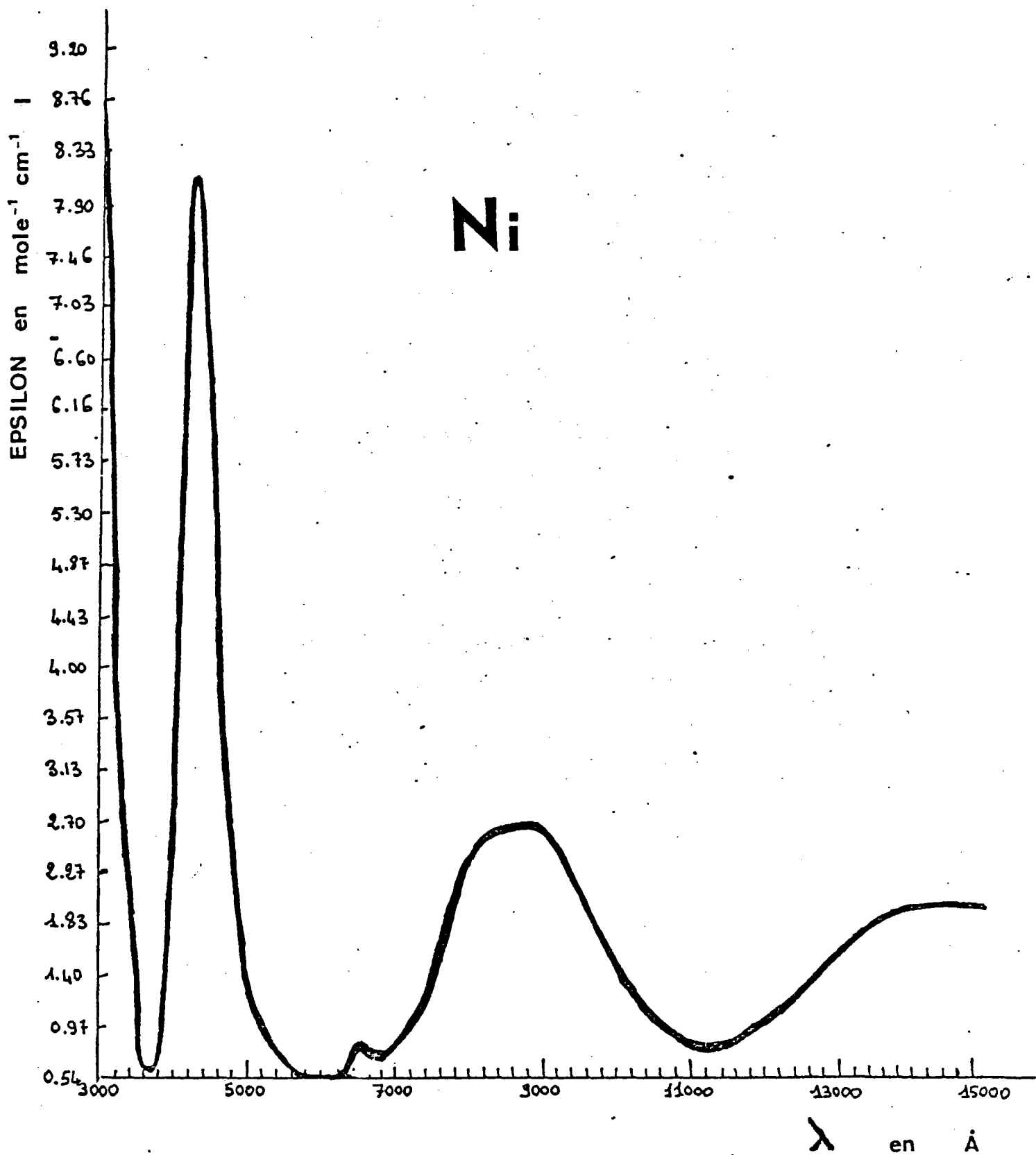


Figure 25

Fe

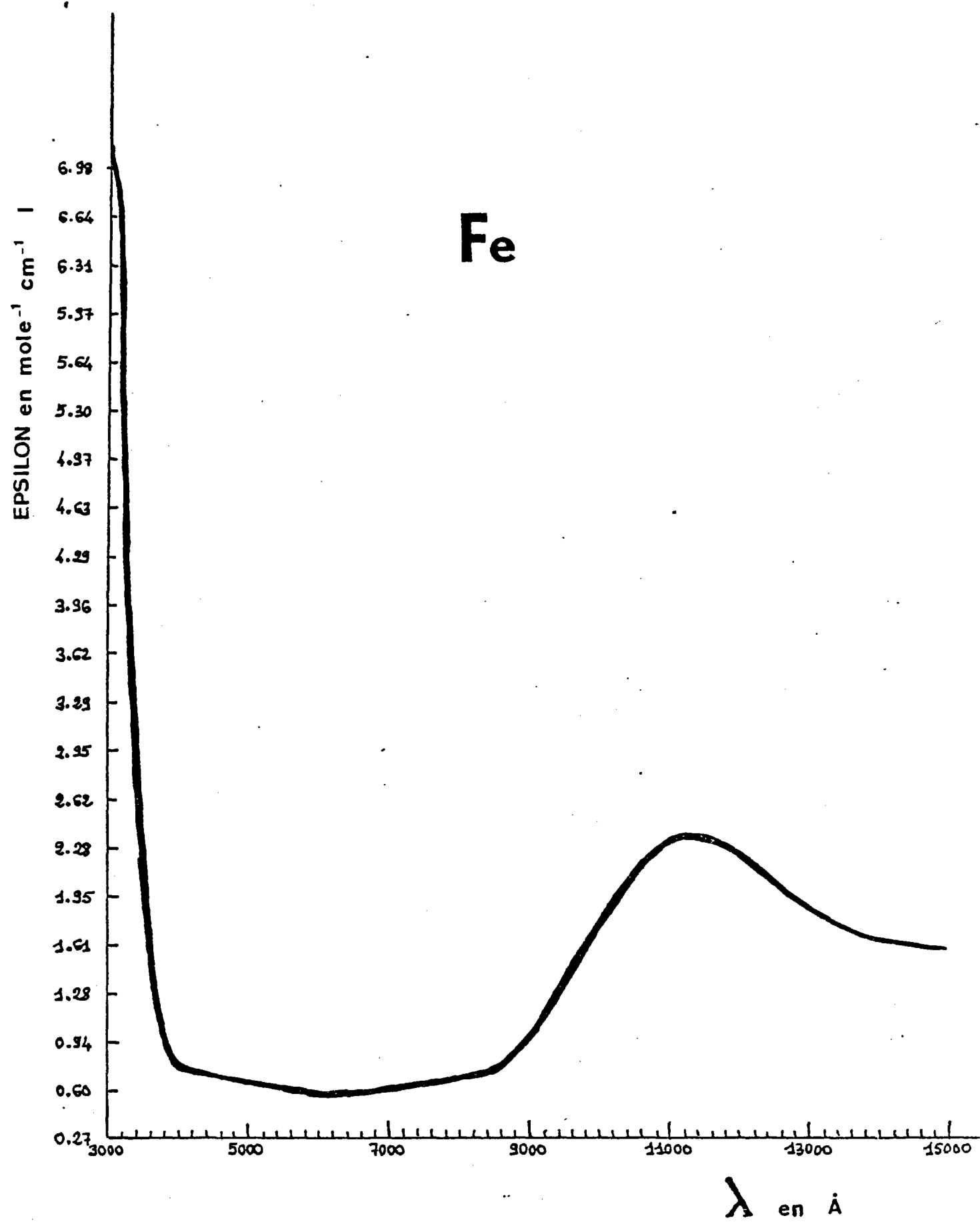


Figure 26

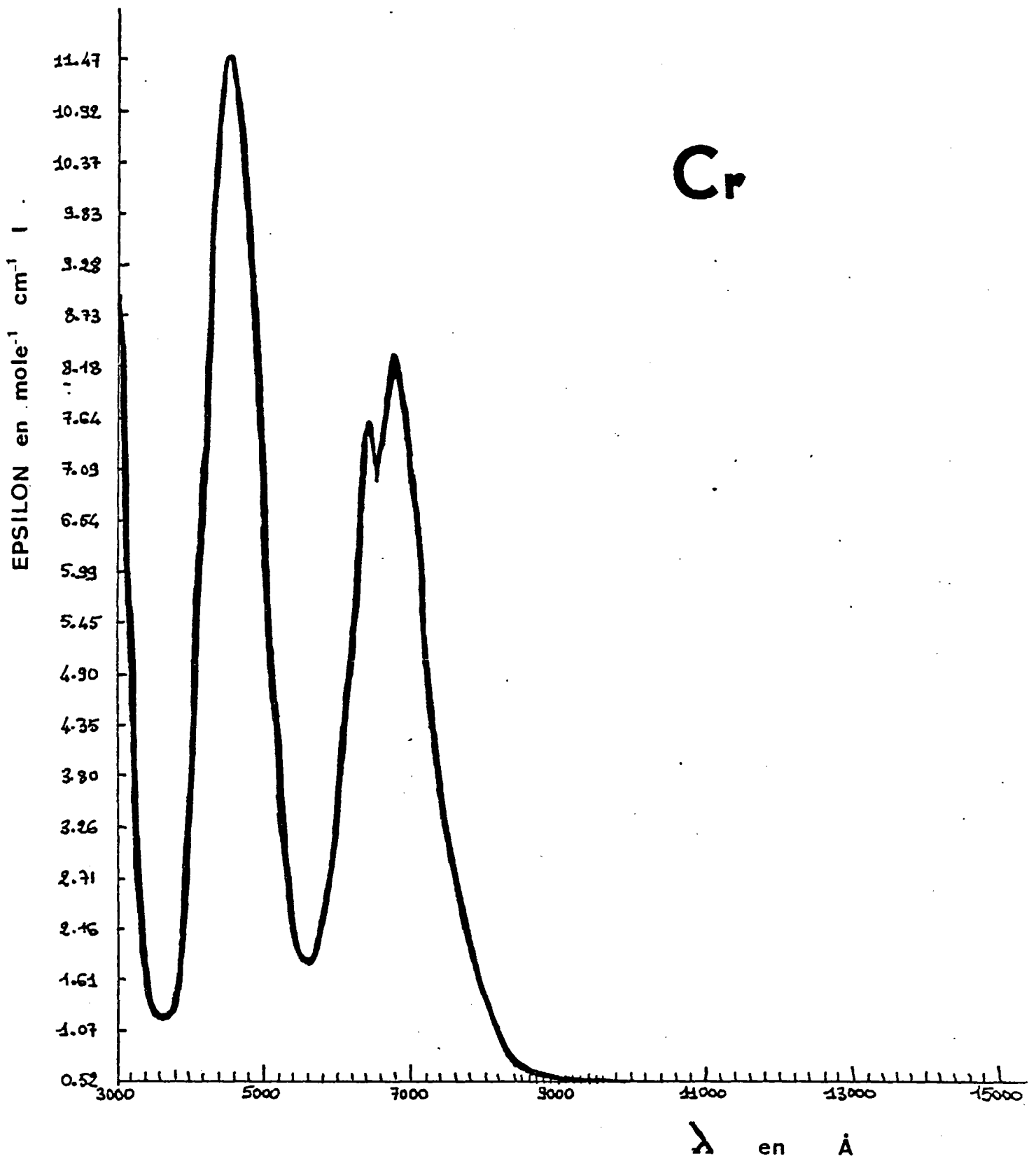
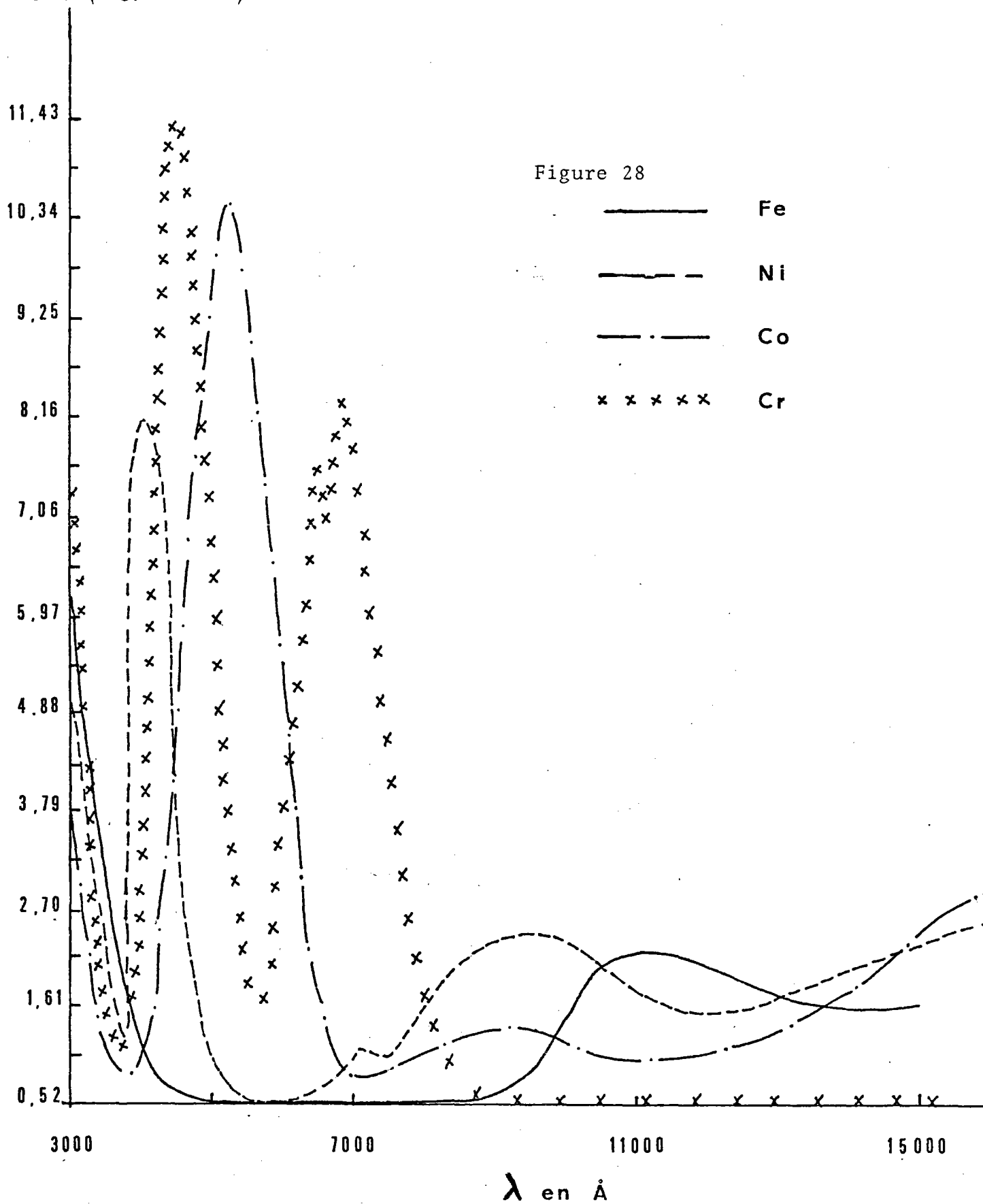


Figure 27

EPSILON (mole⁻¹ cm⁻¹)



C) DOSAGE DES TRACES PAR FLUORESCENCE X

1) Conditions expérimentales

Le dosage du fer et du nickel se fait à l'aide du tube Au alors que le cobalt et le chrome se fait avec le tube W. La tension au générateur est généralement pour les traces de 50 kV et l'intensité de 50 mA. Le compteur utilisé est le flux gazeux avec une tension de l'ordre de 1670 V. On travaille donc sous vide. Le rayonnement émis est focalisé par des fentes de Soller de $0^{\circ}15$, et diffracté par le cristal LiF.

2) Spectres

Les différents enregistrements (figures 29) donnent, pour les éléments Fe, Co, Ni, Cr, les angles suivants :

	Fe	Co	Ni	Cr
1er fond	$57^{\circ}20$	$52^{\circ}25$	$48^{\circ}25$	$68^{\circ}75$
pic	$57^{\circ}60$	$52^{\circ}89$	$48^{\circ}72$	$69^{\circ}47$
2è fond	$58^{\circ}20$	$53^{\circ}50$	$49^{\circ}30$	$70^{\circ}40$

3) Etalonnage - Résultats - Discussion

Les mesures ont été effectuées sur des échantillons en forme de disques de 33 mm de diamètre et 2 à 3 mm d'épaisseur. Ces échantillons sont dopés en concentration croissante en métaux de transition. Les tableaux XVII à XX correspondent aux courbes d'étalonnage (figures 30 à 33) pour les éléments suivants : Fe, Co, Ni, Cr.

Pour le nickel et le fer, existe une interférence instrumentale due, soit à une impureté présente dans le tube (c'est le cas du Ni), soit à l'environnement (tel que fentes en fer...). Cette interférence se traduit par un I_0 directement donné par l'ordonnée à l'origine ; l'effet de matrice n'intervient pas puisqu'il est le même pour tous les échantillons.

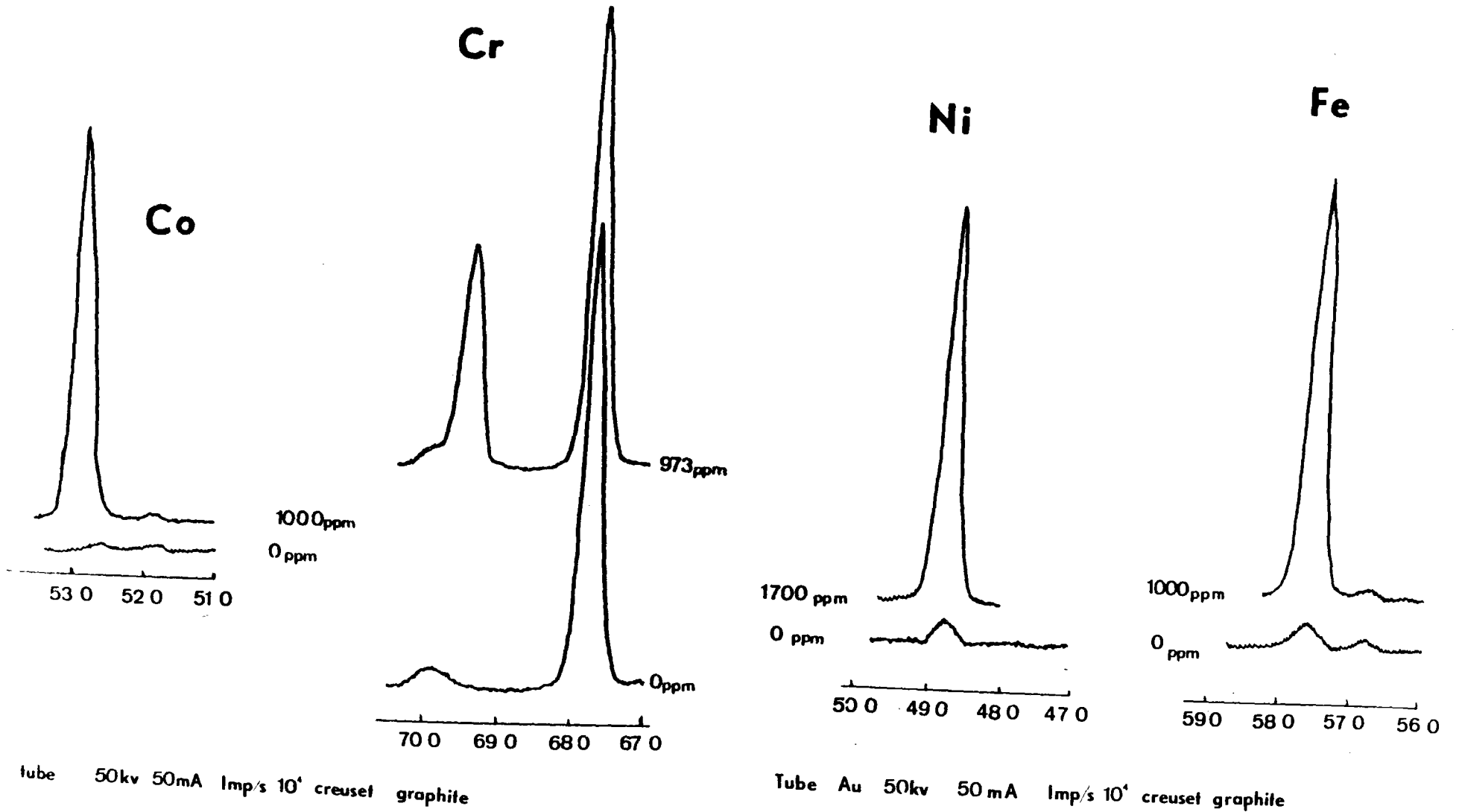


Figure 29

TABLEAU XVII

Etalonnage du Co^{2+} dans les verres fluorés (V52)

Concentration en ppm	Bruit de fond déduit		Bruit de fond non déduit	
	Intensité	Concentration recalculée en ppm	Intensité	Concentration recalculée en ppm
0	1865	0,9	40252	1,7
17	10658	18,7	48296	17,9
34	17939	33,5	56474	34,4
45	23340	44,4	61510	44,5
46	24288	46,3	62458	46,4
130	65378	129,5	103763	129,5
144	70913	140,7	109818	141,7
234	117605	235,2	155944	234,5
274	136276	273,0	175337	273,5
425	212622	427,6	250683	425,0
1028	508945	1027,5	550624	1028,4
a	493,97		497,10	
b/a en ppm	2,85		79,25	
r^2	0,99997		0,99999	
écart moyen	0,55 ppm 0,68 ppm		0,36 ppm 0,29 ppm	

19.79

10,67

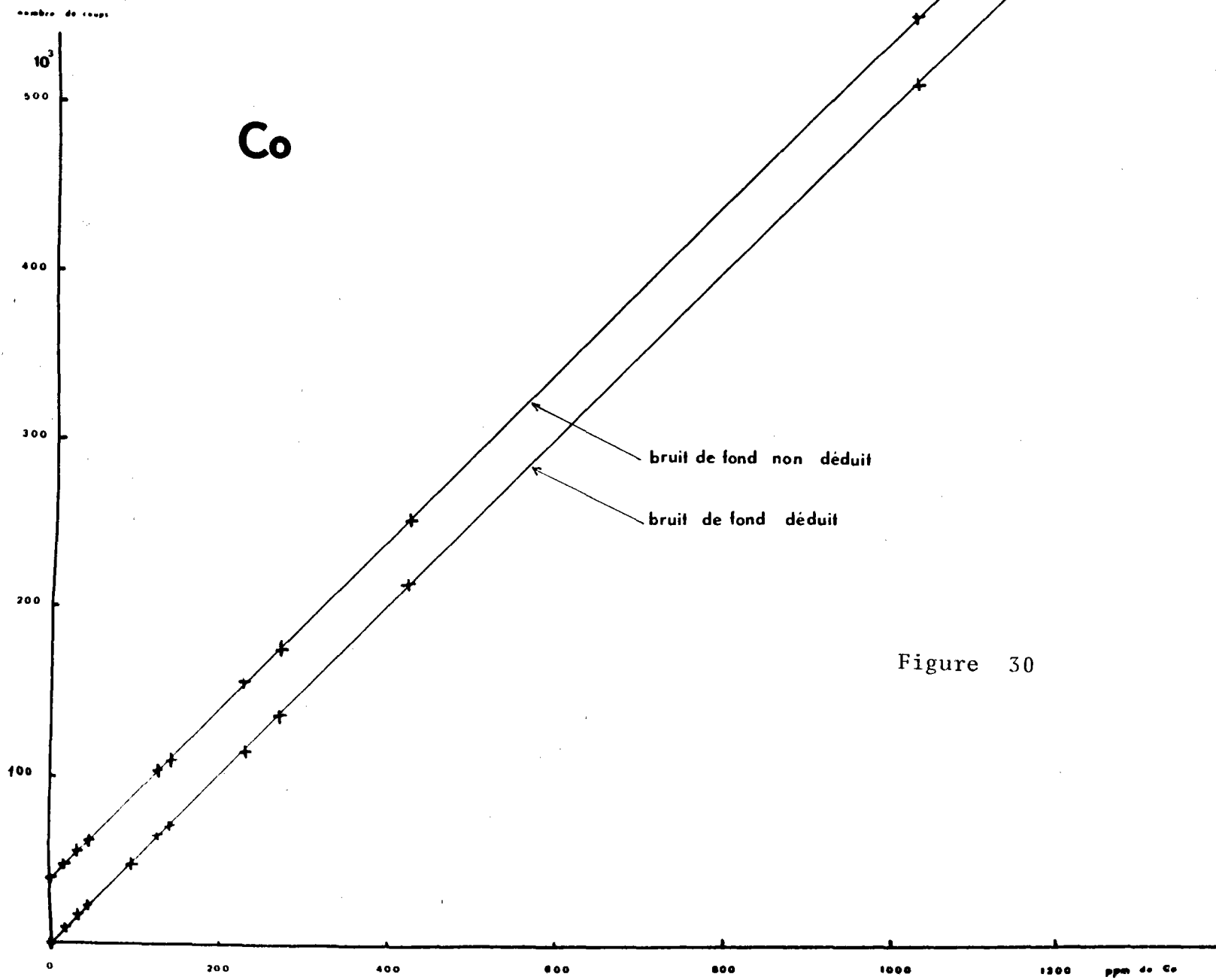


Figure 30

Ni

bd P dident

0	28782	-1	-2	-1.4	-8
341.5	198333	340.36	340.34	340.28	340.23
276	166767	276.59	276.59	276.63	276.70
505	280192	505.62	505.61	505.26	504.90
461	108687	461.37	461.37	461.62	461.90
115	86475	114.52		114.86	115.22
20	38616	17.90		18.14	18.95
41	48522	37.90		38.37	38.88
190	126498	191.29		191.48	191.71
68	62784	66.69		67.14	67.57
56.5	57797	56.62		57.66	57.53
96.5	77986	97		97.37	98.15
22.5 30.5	47171	31.13			26.09 32.14

$a = 495.31$ 495.28 496.20 497.12
 $b = 29751$ 29771.74 29683.67 29195.61
 $r^2 = 0.999622$

497.13
 29195.36

502.75
 27444.4

$r^2 = 0.9999$
 0.31 ppm

TABLEAU XVIII

Dosage du Ni²⁺ dans les verres fluorés (V52)

Concentration en ppm	Intensité bruit de fond non déduit	Concentration recalculée
0	82173 28782	-0,7 0,45
341,5	252582 198333	342,03 341,9
276	219989 166717	276,68 276,6
505	333816 280192	505,42 504,7
161	160951 108687	157,74 158,3
115	139485 86475	114,56 115,3
20	91341 70610	38616 17,73 18,8
41	101925 72292	48522 39,02 40,0
190	177085 125698	190,19 190,6
68	115345 62794	66,01 66,9
56,5	111033 57184	57,34 58,3
96,5	130796 79986	97,09 97,9
22,5 30,5	97496 45711 45171	30,11 29,7 31,1
a	497,19 499,02	485,55 465,00 495,31
b	8255,3 81949,35	335,11 38438,05 29751
r ²	0,99995	0,999426 0,96 0,999622
écart moyen	0,66 ppm 0,32	

32 | 499,37
81844,21
31,5 499,26

19,92
16,12
17,77 4,01

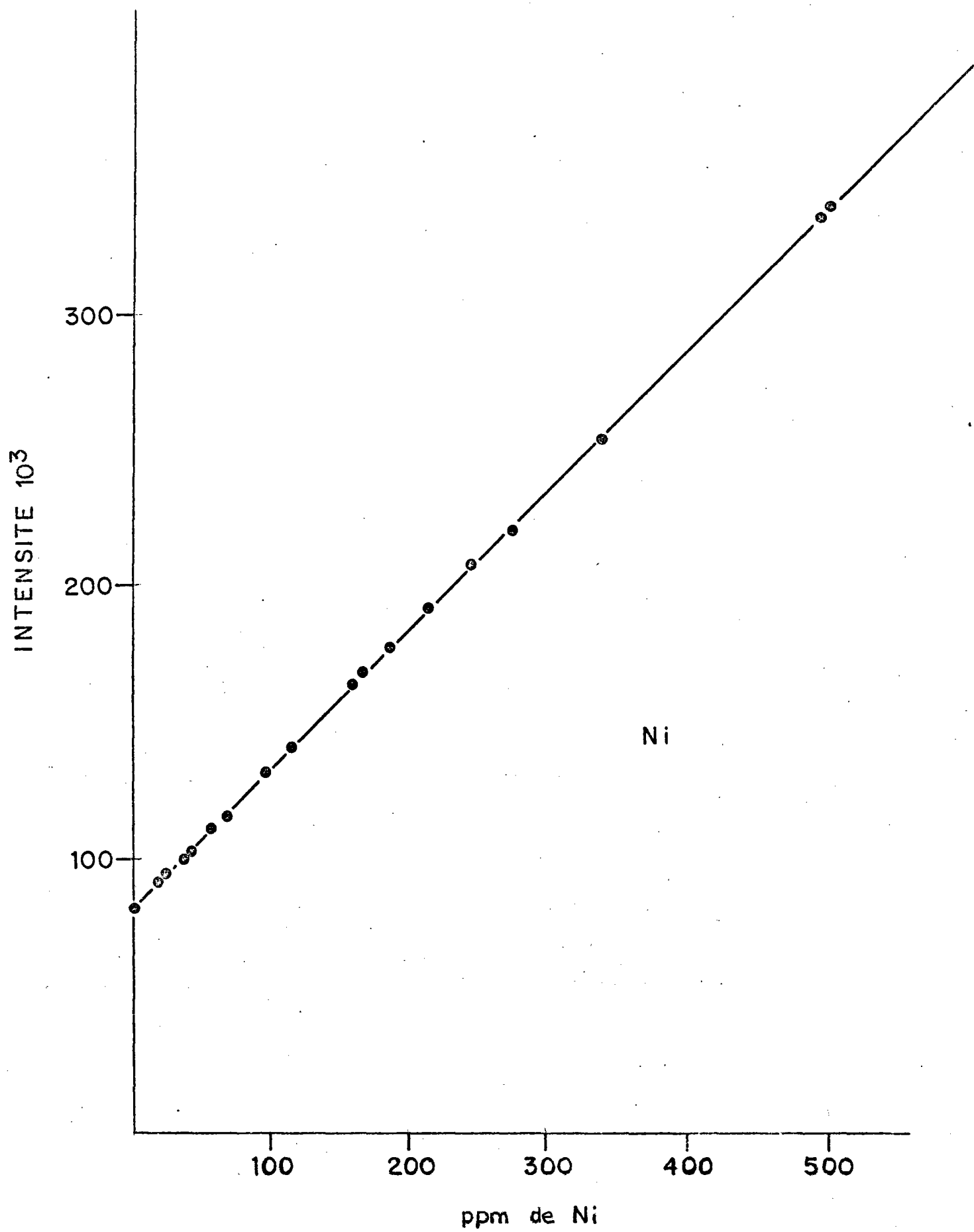


Figure 31

TABLEAU XIX

Etalonnage du Cr^{3+} dans les verres fluorés (V52)

Concentration en ppm	Bruit de fond déduit		Bruit de fond non déduit	
	Intensité	Concentration recalculée en ppm	Intensité	Concentration recalculée en ppm
0	2298	1,1	16985	-0,4
10	3548	9,4	18543	9,9
32	6753	30,5	22070	33,1
67	12262	66,8	27144	66,6
95	16542	95	31507	95,4
170	28280	172	42664	169,1
347,8	54764	346,9	69773	348,0
a	151,73		151,45	
b	2132,8		17052	
r ²	0,99989		0,99997	
	0,62		0,23	

Cr

Figure 32

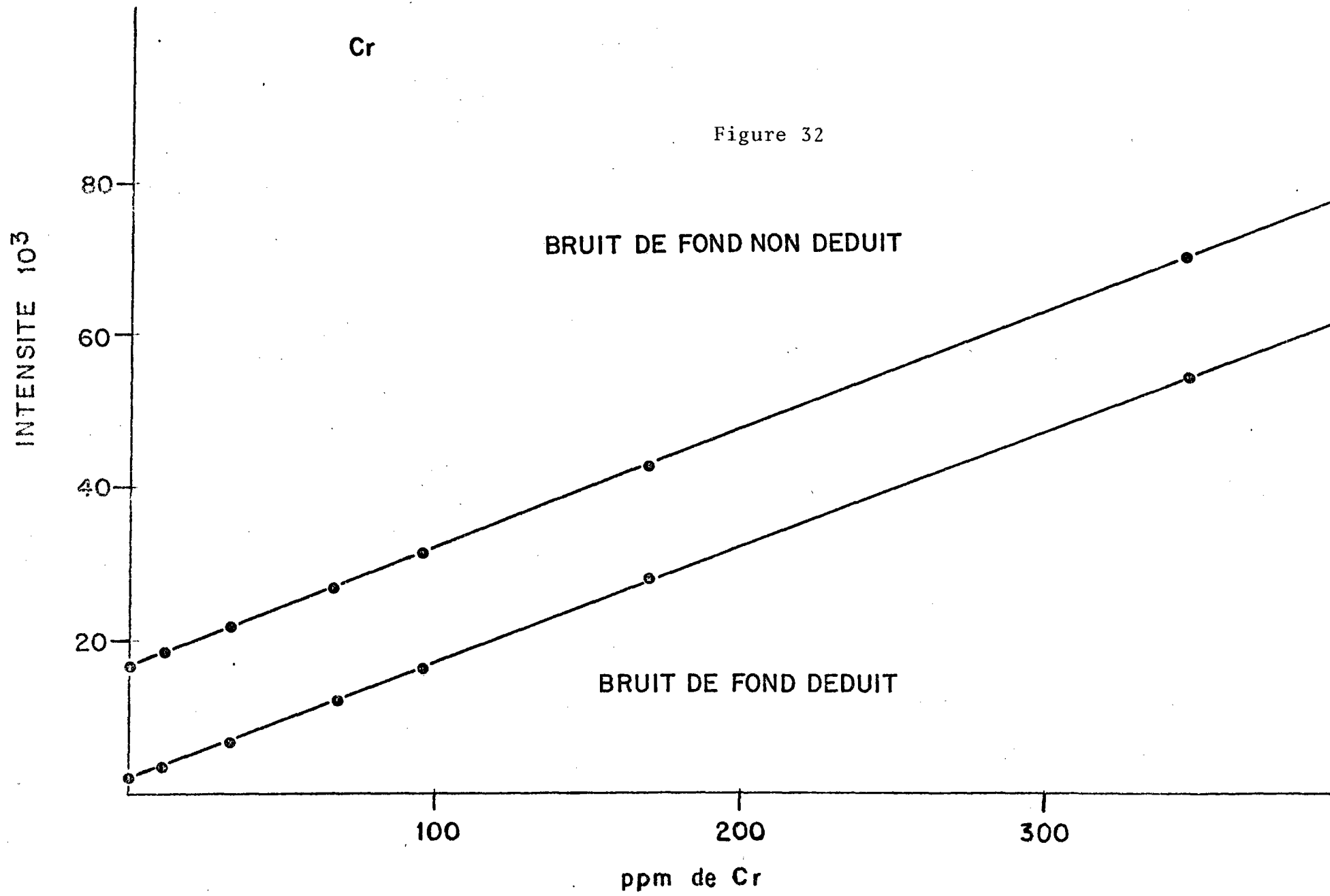
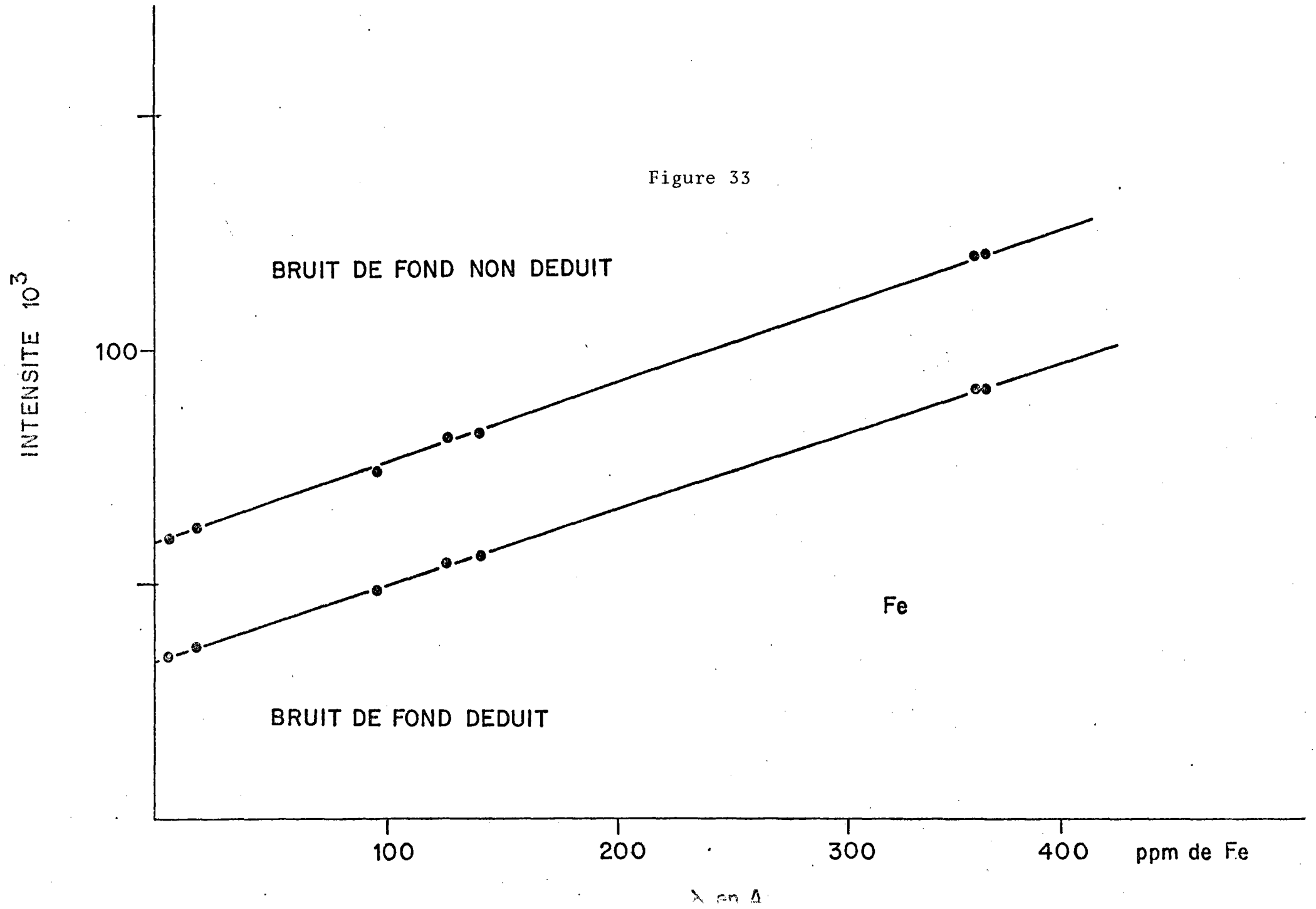


TABLEAU XX

Etalonnage du Fe^{2+} dans les verres fluorés (V52)

Concentration en ppm	Bruit de fond déduit		Bruit de fond non déduit	
	Intensité	Concentration recalculée en ppm	Intensité	Concentration recalculée en ppm
0	33470	1,2	59995	2,8
6	34446	7,1	60506	5,9
18	36380	18,9	62820	19,8
96	48073	90	74570	90,3
126	54933	131	81016	128,8
140	55725	136,2	82305	136,6
357	92338	358,2	119202	357,7
359	92436	358,8	119604	360,1
a	164,88		166,57	
b	33262		59517	
r^2	0,99942		0,99956	
	1,12 ppm		1,00 ppm	

Figure 33



Pour le chrome, on a une légère interférence spectrale du Ba, cet élément étant en concentration constante dans tous les échantillons, cette interférence se traduit également par un décalage de l'ordonnée à l'origine.

D'autre part, le verre de base étant constitué essentiellement d'éléments lourds (Zr, Ba, Th), on a à faire à un rayonnement X de faibles longueurs d'onde. Dans ce cas, il n'y a donc pas d'interférence provenant de l'appareillage, c'est ce qui explique l'absence de bruit de fond, et le fait d'avoir un bon rapport pic/fond explique l'excellente précision. Elle est en effet de l'ordre de 1ppm pour Co, Ni, Cr, et de 3 à 4 ppm pour le fer ; ceci pour les raisons citées précédemment : présence de fer sur le trajet du rayonnement émis.

CONCLUSION

Ce travail nous a permis de dégager plusieurs points importants. En premier lieu, l'étude de l'absorption optique des différents ions de transition fournit des indications sur la structure des verres au fluorure de zirconium. L'excellent accord entre les valeurs calculées et observées montre que ces ions occupent des sites octaédriques. La symétrie élevée de ces sites, ainsi que la forte électronégativité et l'abondance des ions F^- dans le milieu constituent autant d'éléments peu favorables aux transitions d-d ce qui explique les faibles coefficients d'absorption.

L'intérêt potentiel de ces verres pour les fibres optiques rendait nécessaire une méthode rapide, et si possible non destructrice, de détermination du taux d'impuretés résiduelles. Bien que l'ordre de grandeur des concentrations situe le problème à la limite des possibilités de la fluorescence X, les caractéristiques intrinsèques de la matrice vitreuse

permettent d'obtenir un excellent rapport signal/bruit et ainsi d'atteindre une précision plus qu'acceptable. Cette méthode originale ne peut toutefois s'appliquer aux verres conventionnels pour lesquels les taux d'impuretés critiques sont de l'ordre des ppb au lieu de celui des ppm pour les verres au fluorure de zirconium.

ANNEXE I

LA FLUORESCENCE X

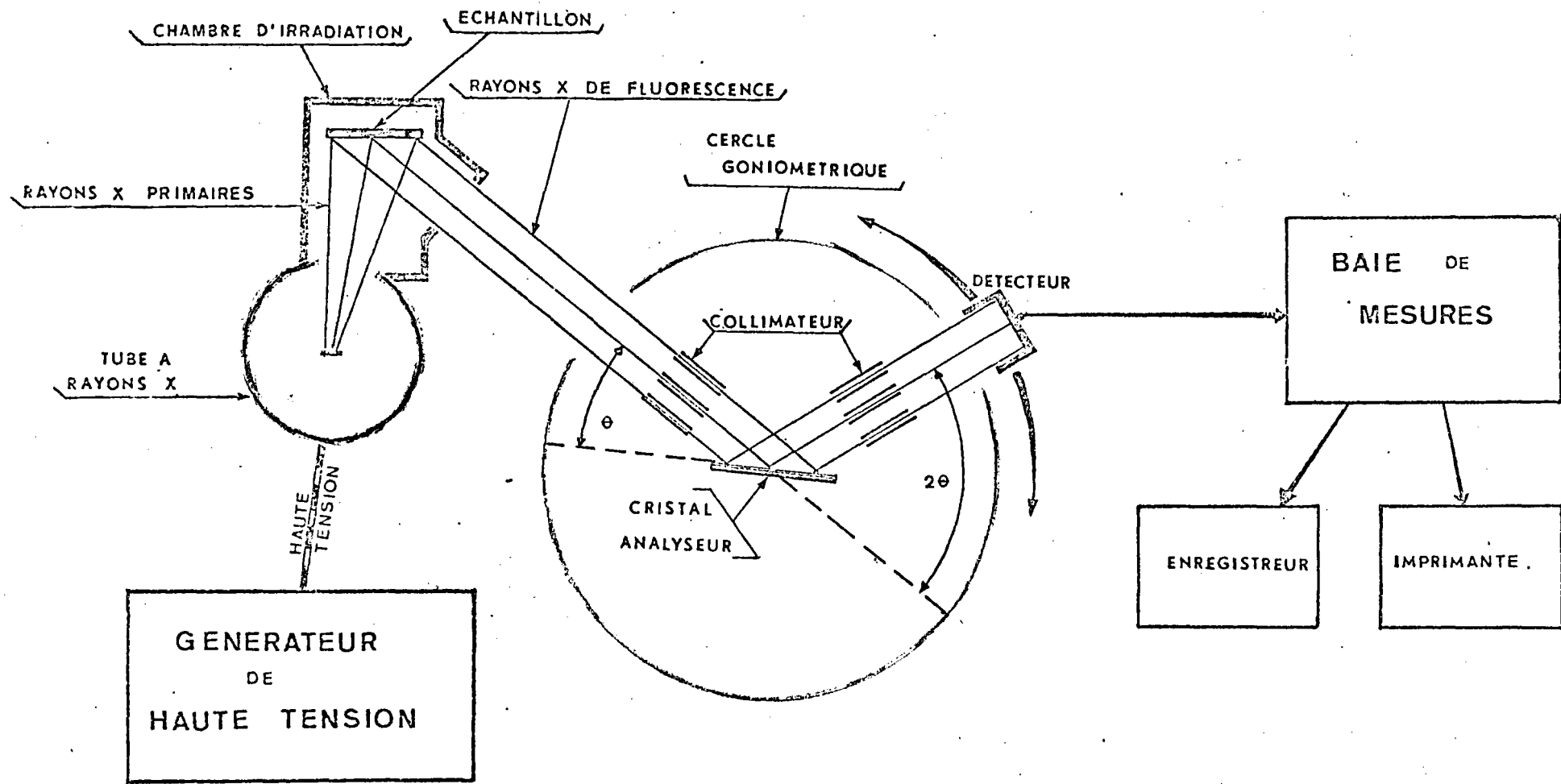
TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Deux types de dispositifs de fluorescence X existent actuellement :

- le système non dispersif qui nécessite l'emploi d'un calculateur pour différencier les raies ;
- le système dispersif qui, par l'intermédiaire de différents cristaux et de différents angles de bombardement, permet l'analyse des éléments les uns à la suite des autres.

L'appareil que nous utiliserons est muni d'un système dispersif. Il comporte donc (figure 34) :

- un générateur haute tension qui délivre une tension allant de 0 à 60 kV pour des intensités allant de 0 à 80 mA ;
- un tube émetteur qui se compose :
 - d'un filament en tungstène, producteur d'électrons
 - d'une anticathode creuse refroidie par eau
 - d'une fenêtre d'émission en beryllium : sa puissance maximale supportable est de 2,8 kw.



. SCHEMA d'un dispositif de FLUORESCENCE X .

- de quatre cristaux analyseurs interchangeables.
Chaque cristal, de paramètre d (d équidistance des plans réflecteurs) réfléchit sélectivement les rayons de longueur d'onde λ sous l'angle θ suivant la loi de BRAGG :

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

avec $n = 1, 2, \dots$

θ : l'angle d'incidence et de réflexion du rayonnement sur le cristal

d : la distance réticulaire du cristal suivant l'axe cristallographique perpendiculaire à la surface utilisée.

Pour les éléments lourds, nous utiliserons le cristal LiF suivant l'axe (200)

$$d_{200} = 2,014 \text{ \AA}$$

Le pouvoir dispersif est donné par $\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{n}{2d} \times \frac{1}{\cos \theta}$.

Dans la région de 20° à 25° pour un spectre du premier ordre, et pour un angle de 2θ à la détection :

nous aurons $\frac{d(2\theta)}{d\lambda} = 0.292^\circ$ pour $0,01 \text{ \AA}$.

ainsi, pour le Rb dont $\lambda_{K\alpha} = 0.9255 \text{ \AA}$ pour un angle $2\theta = 26^\circ 57'$
et pour le Sr dont $\lambda_{K\alpha} = 0.877 \text{ \AA}$ pour un angle $2\theta = 25^\circ 22'$

nous aurons un $\Delta(2\theta) = 1^\circ 35'$ pour un $\Delta\lambda = 0.04855 \text{ \AA}$.

Les raies d'émissions pour ces éléments voisins sont donc correctement séparées et l'effet de température est annulé par la climatisation de l'appareil.

Ces cristaux analyseurs doivent être de larges dimensions (6 à 8 cm) de condition parfaite et dotés de bon pouvoir réflecteur :

élément	cristal utilisé
Na - Mg	TLAP
Al - Si - P	PET
S...Fe...	LiF

- de deux détecteurs interchangeable

- à flux gazeux où un photon X capté ionise une atmosphère d'argon-méthane provoquant une réaction en cascade sur un film à potentiel élevé (~ 2 kV)

- à scintillations : c'est un type de détecteur dans lequel un cristal d'iodure de sodium activé au thallium absorbe les photons X incidents. Il produit une quantité proportionnelle de photons de fluorescence. Cette réponse est amplifiée par un tube photomultiplicateur.

Le choix se fait en fonction de l'élément que l'on analyse, et ceci à partir des deux courbes suivantes : une courbe de rendement (figure 35) et une courbe du rapport d'intensité (figure 36).

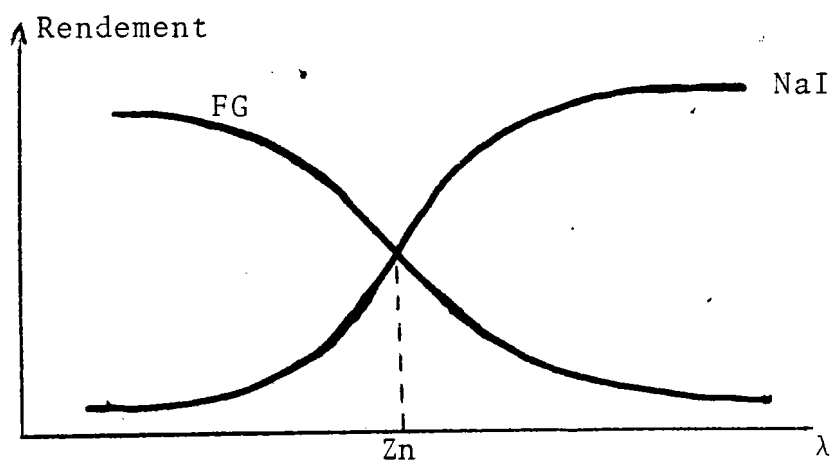


Figure 35

Courbe de rendement en fonction des longueurs d'onde λ de fluorescence X émises par l'élément analysé.

Comme la longueur d'onde λ est inversement proportionnelle au numéro atomique, et que, pour ces éléments de faible masse atomique, le rapport d'intensité dans le vide par rapport à l'air avoisine les 100 %, le choix se fera de la façon suivante :

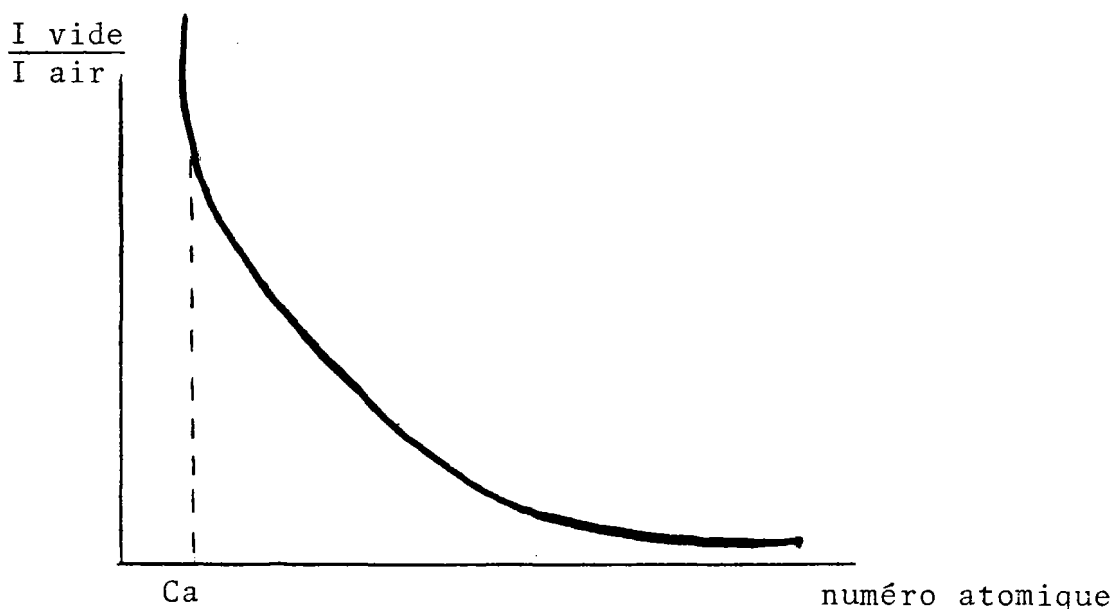


Figure 36

Courbe du rapport d'intensité dans le vide sur l'intensité dans l'air en fonction du numéro atomique de l'élément.

- pour les éléments légers, de numéro atomique inférieur à celui du Zn, nous utiliserons le flux gazeux qui a la particularité d'être placé dans l'enceinte dans lequel se trouve le cercle goniométrique où l'on peut faire le vide ;

- pour les éléments plus lourds que le zinc, nous utiliserons le détecteur à scintillations.

Le vide n'est utilisé que pour les éléments légers qui sont absorbés partiellement par l'air. Pour les éléments lourds, il n'est pas nécessaire.

L'ensemble électronique comporte un amplificateur sinusoidal et un dispositif de sélection énergétique en haute impulsion, éliminant les longueurs d'onde d'ordre supérieur à 1 pour un angle de Bragg donné.

La mesure s'effectue sur le nombre d'impulsions à temps fixe, ou sur le temps à nombre d'impulsion fixé. L'affichage numérique est couplé à une imprimante automatique. Il est aussi possible de faire des enregistrements de spectres, donc de l'analyse qualitative.

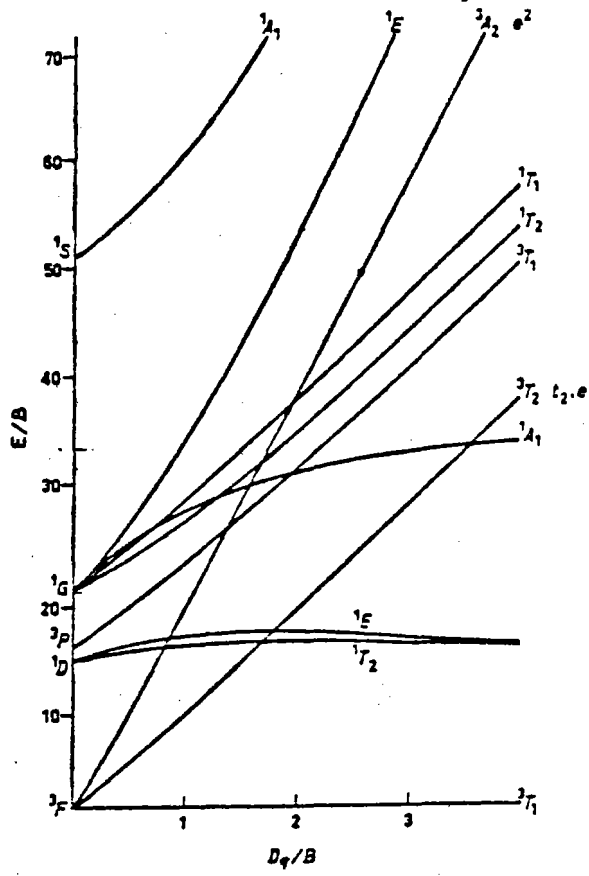
A N N E X E II

NIVEAUX D'ÉNERGIE DES IONS 3D PLACÉS DANS UN CHAMP OCTAÉDRIQUE.

Les diagrammes des niveaux d'énergie des éléments 3d situés dans un champ octaédrique établis par TANABE-SUGANO (25) en 1954. Les configurations d^2 , d^3 , d^6 , d^7 , d^8 sont représentées sur la figure 37.

Les équations des énergies des différents niveaux ont été établies à partir des résultats obtenus par JORGENSEN (26) (tableau XXI). On peut déterminer les valeurs des paramètres Dq , B , C à partir de ces équations.

d^2



d^3

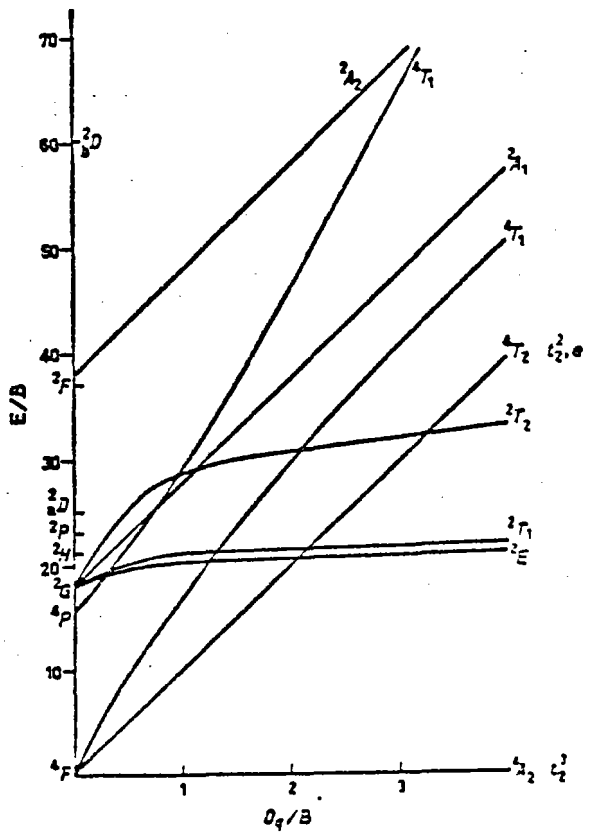


Figure 37

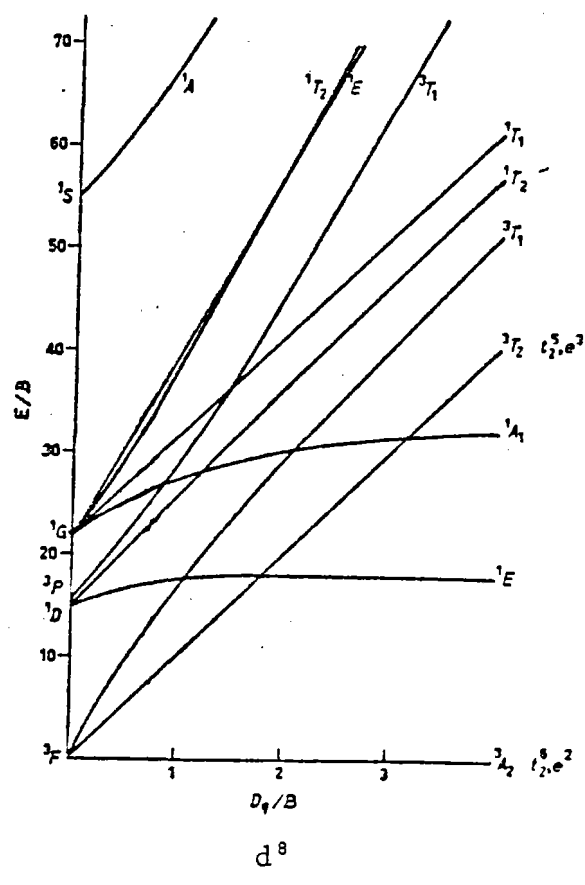
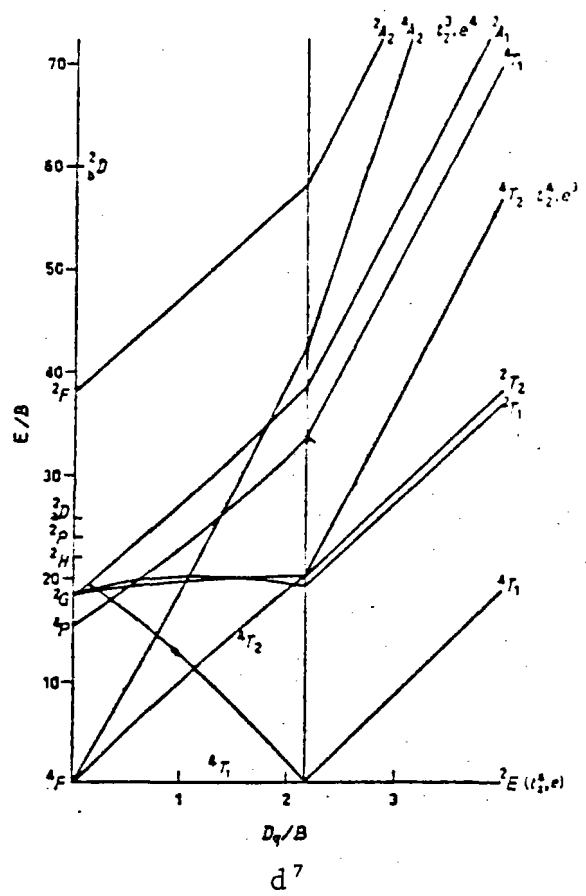
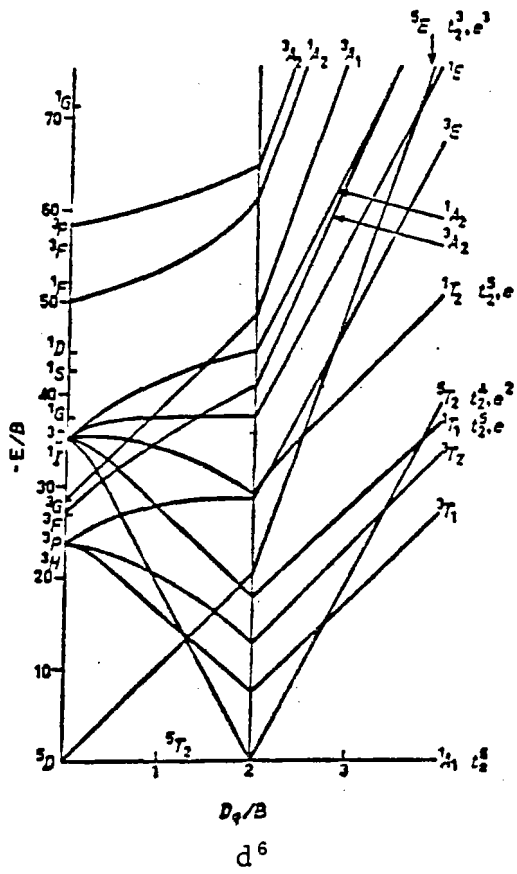


TABLEAU XXI

Configuration	Niveau	Energies en fonction de Dq, B et C
d ²	³ T _{1g} (F)	$7,5 B - 3 Dq - \frac{1}{2} (225 B^2 + 100 Dq^2 + 180 DqB)^{1/2}$
	¹ E _g	$-8 Dq + 9 B + 2 C - 6 B^2/10 Dq$
	¹ T _{2g}	$-8 Dq + 9 B + 2 C - 12 B^2/10 Dq$
	¹ A _{1g}	$-8 Dq + 18 B + 5 C - 108 B^2/10 Dq$
	³ T _{2g} (F)	$2 Dq$
	³ T _{1g} (P)	$7,5 B - 3 Dq + \frac{1}{2} (225 B^2 + 100 Dq^2 + 180 DqB)^{1/2}$
	³ A _{2g} (F)	$12 Dq$
d ³	⁴ A _{2g}	$-12 Dq$
	² E _g	$-12 Dq + 9 B + 3 C - 50 B^2/10 Dq$
	³ T _{1g}	$-12 Dq + 9 B + 3 C - 24 B^2/10 Dq$
	² T _{2g}	$-12 Dq + 15 B + 5 C - 176 B^2/10 Dq$
	⁴ T _{2g}	$-2 Dq$
	⁴ T _{1g}	$7,5 B + 3 Dq - \frac{1}{2} (225 B^2 + 100 Dq^2 - 180 DqB)^{1/2}$
	⁴ T _{1g}	$7,5 B + 3 Dq + \frac{1}{2} (225 B^2 + 100 Dq^2 - 180 DqB)^{1/2}$

d ⁶	⁴ E _g	17 B + 5 C
	⁴ T _{1g}	19 B + 7 C - ...
	⁴ A _{2g}	22 B + 7 C
	¹ A _{1g}	-24 Dq - 5 B + 8 C - 120 B ² /10 Dq
	³ T _{1g}	-14 Dq + 5 B + 5 C - 70 B ² /10 Dq
	³ T _{2g}	-14 Dq + 13 B + 5 C - 106 B ² /10 Dq
	¹ T _{1g}	-14 Dq + 5 B + 7 C - 34 B ² /10 Dq
	¹ T _{2g}	-14 Dq + 21 B + 7 C - 118 B ² /10 Dq
	⁵ T _{2g}	-4 Dq
⁵ E _g	6 Dq	
d ⁷	² E _g	-18 Dq + 7 B + 4 C - 60 B ² /10 Dq
	⁴ T _{1g}	7,5 B - 3 Dq - $\frac{1}{2} (225 B^2 + 100 Dq^2 + 180 DqB)^{1/2}$
	⁴ T _{2g}	2 Dq
	⁴ T _{1g}	7,5 B - 3 Dq + $\frac{1}{2} (225 B^2 + 100 Dq^2 + 180 DqB)^{1/2}$
	⁴ A _{2g}	12 Dq

d^8	${}^3A_{2g}$	$-12 Dq$
	1E_g	$-12 Dq + 8 B + 2 C - 6 B^2/10 Dq$
	${}^1A_{1g}$	$-12 Dq + 16 B + 4 C - 180 B^2/10 Dq$
	${}^3T_{2g}$	$-2 Dq$
	${}^3T_{1g}$	$7,5 B + 3 Dq - \frac{1}{2} (225 B^2 + 100 Dq^2 - 180 DqB)^{1/2}$
	${}^1T_{2g}$	$-2 Dq + 8 B + 2 C - 12 B^2/10 Dq$
	${}^1T_{1g}$	$-2 Dq + 12 B + 2 C$
	${}^3T_{1g}$	$7,5 B + 3 Dq + \frac{1}{2} (225 B^2 + 100 Dq^2 - 180 DqB)^{1/2}$

B I B L I O G R A P H I E

- (1) Correction par Compton et bruit de fond
- (2) R. JENKINS et J.L. DE VRIES - Practical X-Ray Spectrometry, Macmillan
- (3) THINK et LEROUX - Assimilation de la loi semi-empirique $\mu/\rho = cE_{AE} \lambda^n$ à $(\mu/\rho) = f(\lambda)$
- (4) H. BOUGAULT - Notion de longueur d'onde équivalente. Calcul d'effet de matrice - Thèse en préparation.
- (5) J.P. QUISEFIT - Thèse, Paris (1977)
- (6) H. BOUGAULT, Thèse en préparation
- (7) H. BOUGAULT, P. CAMBON, P. TOULHOAT - Spectrom. vol. 6, n° 2, 66-72 (1977)
- (8) F.J. FLANAGAN - Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 37, 1189-1200 (1973)
- (9) S. ABBEY - Studies in "Standard Samples" of silicate rocks and minerals, Part. 4, edition of usable values (1974)
- (9) D.L. ANDERSON, C. SAMMIS - Phys. Earth Planet Inter., vol. 3, 41-50 (1970)

- (10) M. TREUIL, Thèse, Orleans (1973)
- (11) C.J. ALLEGRE, J.F. MINSTER - Earth Planet Sci. Lett. 38, 1-25 (1978)
- (12) C.J. ALLEGRE, M. TREUIL, J.F. MINSTER, B. MINSTER, F. ALBAREDE - Contrib. Mineral. Petrol., 60, 57 (1977)
- (13) Modèle de SHAW (1970)
- (14) M. TREUIL
- (15) LEG 45, DSDP in Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, vol. 45, In Press Washington (U.S. Government Printing Office)
- (16) FAMOUS (French) Scientific Team. Rift Valley's inner floor : first submersible study
ARCYANA (1977) - Rocks collected by bathyscaphe and driving saucer in the "FAMOUS" area of the mid-Atlantic Rift valley : petrological diversity and structural setting. Deep-sea Research in press
- (17) LEG 49, DSDP in Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, vol. 49, In Press Washington (U.S. Government Printing Office)
- (18) J.R. CANN - Earth Planet Sci. Lett., 10, 7-11 (1970)
- (19) A.L. GRAHAM, B. MASON - Geochim. Cosmochim. Acta, 36, 917-922 (1972)
- (20) R.A. SCHMIDT, R.H. SMITH, J.E. LASCH, A.W. MOSEN, D.A. OLEHY and J. VASILEVSKI - Geochim. Cosmochim. Acta, 27, 577 (1963)
- (21) W. JAHN - Glastechn. Ber., 34, 3, 107-120 (1961)
- (22) M. POULAIN, J. LUCAS - Verres Refract. 32, n° 4, 505-513 (1978)
- (23) A.B.P. LEVER - Inorg. Electr. Spectros. Elsevier Publis.
- (24) R.T. EDWARDS, A. PAUL, R.W. DOUGLAS - Phys. Chem. Glasses, 13, 137 (1972)

(25) Y. TANABE, S. SUGANO - J. Phys. Soc. Japan, 9, 753 (1954)

(26) C.K. JORGENSEN - Adv. Chem. Phys., 5, 33 (1963)

VU :

Le Président de la Thèse

VU :

Le Directeur de Thèse

VU et APPROUVE

RENNES, le

Le Directeur de l'U.E.R.

VU pour autorisation

RENNES, le

LE Président de l'Université de RENNES

R. DABARD