

MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES



MINISTERIE VAN ECONOMISCHE ZAKEN

**ANALYSE DES ROCHES SILICATEES PAR
SPECTROMETRIE DE FLUORESCENCE X :
PRECISION ET EXACTITUDE**

par

G. BOLOGNE et J.C. DUCHESNE

**ANALYSE DES ROCHES SILICATEES PAR
SPECTROMETRIE DE FLUORESCENCE X :
PRECISION ET EXACTITUDE**

par

G. BOLOGNE et J.C. DUCHESNE

ANALYSE DES ROCHES SILICATEES PAR SPECTROMETRIE DE FLUORESCENCE X : PRECISION ET EXACTITUDE

G. BOLOGNE et J.C. DUCHESNE
Laboratoires associés de Géologie, Pétrologie et Géochimie
Université de Liège
B-4000 Sart Tilman par Liège (Belgique)

RESUME

24 standards internationaux ont été analysés par XRF pendant une période de 10 ans. Les résultats obtenus permettent de calculer la reproductibilité de la méthode et d'en estimer l'exactitude par comparaison avec les valeurs recommandées par Govindaraju (1989) pour ces standards. Les caractéristiques principales de la méthode utilisée pour le dosage de 10 éléments majeurs et de 12 éléments en trace sont décrites. Les analyses de 15 nouveaux standards internationaux (6 de l'USGS et 9 du GSJ) sont proposées.

INTRODUCTION

Il y a une quinzaine d'années que notre laboratoire a remplacé les méthodes d'analyse des roches silicatées par voie humide (Roelandts et Duchesne, 1968) par la spectrofluorescence X (XRF), méthode toujours utilisée en routine à l'heure actuelle. Plusieurs milliers de roches ont été ainsi analysées. Parmi celles-ci nous avons périodiquement inclus des échantillons de roches distribués pour analyse par des organismes internationaux en vue de leur conférer la qualité de standards. Nous avons ainsi participé à l'élaboration de 24 standards internationaux (Tableau 1). Nos résultats ont été repris dans les compilations de Govindaraju (1989), lesquelles ont fourni les valeurs recommandées pour les différents éléments de ces mêmes roches. Il nous est donc possible maintenant de comparer nos résultats à ces valeurs recommandées et d'établir l'exactitude et la précision de notre méthode. C'est ce que nous voulons rapporter ici en même temps que quelques caractéristiques de la méthode employée. Dans le même ordre, nous donnerons les valeurs que nous avons obtenues par l'analyse d'une nouvelle série de roches en cours de standardisation.

Tableau 1. Standards internationaux analysés durant une période de dix années.

USGS (US Geological Survey):	BIR-1	DNC-1	W-2																
GIT - IWG (Groupe International de Travail) :			AC-E	AL-I	AN-G	BE-N													
			IF-G	MA-N															
GSJ (Geological Survey of Japan) :	JA-1	JA-2	JA-3	JB-2	JB-3	JB-1a													
	JF-1	JF-2	JG-1a	JG-2	JG-3	JGB-1	JP-1	JR-1	JR-2										

PROCEDE ANALYTIQUE

La méthode utilisée pour le dosage des éléments majeurs est largement inspirée de celle de Norrish et Hutton (1969) dans laquelle l'échantillon est préalablement dissout dans un verre boraté alourdi par du lanthane puis coulé sous forme d'une pastille. Tous les éléments majeurs, excepté le Na, sont dosés sur cette pastille. Une deuxième pastille faite de poudre simplement compactée sert au dosage du Na et des éléments en trace.

Préparation de l'échantillon

L'échantillon est d'abord calciné à 950°C et la perte au feu est déterminée. Nous ajoutons ensuite à une partie de roche calcinée cinq fois la quantité de Spectroflux n°105 de Johnson Matthey Chemicals Limited, dont la composition est: 47% de tétraborate de Li, 36.7% de carbonate de Li et de 16.3% de La₂O₃. Après le temps requis pour la dissolution du mélange, nous coulons le liquide dans une lingotière en Pt à 5% Au (modèle STD 73238 de Johnson, Matthey) et nous obtenons la pastille au borax.

Nous n'ajoutons pas de NaNO₃ au spectroflux comme le font Norrish et Hutton car l'échantillon est suffisamment oxydé par la calcination. La coulée en lingotière est particulièrement facile. Il faut cependant signaler que lorsqu' une seule lingotière est utilisée pour plusieurs coulées successives sans être nettoyée entre chaque coulée, nous avons constaté des contaminations d'un échantillon à l'autre. Celles-ci affectent la couche superficielle de la pastille de verre et peuvent être enlevées par abrasion au carborandum de la surface du disque suivie d'un polissage à l'oxyde de chrome. Cette opération allonge considérablement les opérations et augmente le risque de bris de la pastille.

Pour la pastille de poudre, nous mélangeons 7g d'échantillon broyé avec quelques gouttes de lucite dissoute dans de l'acétone et, après évaporation, nous compactons le tout dans un moule à une pression de 12T/cm².

Appareillage

L'appareil utilisé est un spectromètre de fluorescence par rayons X, Alpha 2020 de marque CGR, équipé d'un passeur d'échantillons à six positions. Nous avons remplacé le rack de programmation semi-automatique du constructeur par un système piloté par un ordinateur PC IBM modèle n°5150.

Dosage des éléments majeurs

Les éléments majeurs sont excités avec un tube au Rh (excepté le Mn pour lequel nous utilisons le tube au W) sous 50 kV et 50 mA et mesurés sur les raies les plus intenses correspondant aux $K\alpha$. Nous utilisons des fentes de Soller primaires de 500 μ et un compteur proportionnel à flux gazeux (Ar-méthane). Les cristaux suivants sont utilisés: PET (Si,Al), Ge (Fe,Ti,Ca,K,P), LiF220 (Mn), TPB (Mg) et TIAP (Na); les temps de comptage sont : 40 sec (Si,P), 25 sec (Al), 15 sec (Fe,Ti,Ca,K,Mn) et 50 sec (Mg,Na).

Tableau 2. Standards internationaux employés dans l'analyse des éléments majeurs

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
BR	x	x	x	x	x	x	x	x		x
GA	x					x		x	x	
GH	x		x					x	x	
DR-N	x		x			x				
M-Fe			x	x	x					
Nim-L								x		
TI	x	x	x	x	x	x	x	x		x
TII	x	x	x	x		x	x	x	x	x
TIII								x	x	

Pour Si et Al, nous effectuons des mesures croisées entre l'échantillon et une pastille à forte concentration de l'élément à doser pour corriger la dérive angulaire due à la haute sensibilité du cristal aux variations de température. Le blanc de ces deux éléments est calculé par régression linéaire.

Pour les autres éléments, les blancs sont simplement mesurés sur une pastille au borax contenant 100% de SiO₂. L'étalonnage se fait à l'aide de standards internationaux, dont la liste est reprise au Tableau 2, et de trois étalons internes au laboratoire : TI (basalte), TII (mangérite) et TIII (granite), dont les compositions ont été au préalable, déterminées par voie humide.

Tableau 3. Conditions opératoires pour la détermination des éléments en trace.

Elément	Anode	Détecteur	Raie	2θ	FC-	FC+	T/cptage
Ba	W	CPFG	Lβ1	128°67	...	1°70	70 sec
Ce	W	CPFG	Lβ1	111°63	...	2°70	70 sec
Co	W	CS	Kα1,2	77°93	2°80	...	28 sec
Cr	W	CPFG	Kα1,2	107°11	1°26	...	28 sec
Nb	Rh	CS	Kα1,2	30°45	0°98	0°97	28 sec
Ni	W	CS	Kα1,2	71°26	1°00	...	28 sec
Rb	Rh	CS	Kα1,2	37°99	1°15	1°88	28 sec
Sr	Rh	CS	Kα1,2	35°87	0°97	0°97	28 sec
V	W	CPFG	Kα1,2	123°18	...	1°76	28 sec
Y	Rh	CS	Kα1,2	33°93	0°97	0°97	28 sec
Zn	W	CS	Kα1,2	60°60	3°00	...	28 sec
Zr	Rh	CS	Kβ1,3	28°52	0°60	0°90	28 sec
Zr	Rh	CS	Kα1,2	32°12	1°07	0°80	28 sec

Les corrections de matrice se font avec les coefficients de Norrish et Hutton, recalculés pour le rapport flux/roche que nous utilisons.

En ce qui concerne le Na, l'intensité du pic étant réduite d'environ trois fois suite à la dilution avec le spectroflux, nous utilisons la pastille compactée pour avoir une meilleure précision. Nous employons pour corriger l'effet de matrice une série de coefficients qui ont été déterminés à l'aide de roches de matrice très différentes et de composition connue en Na (Duchesne, 1978). Les coefficients utilisés sont les suivants: SiO₂= 0.7811 ; TiO₂= 0.5349 ; Al₂O₃= 1.6327 ; Fe₂O₃= 1.0946 ; MgO= 0.4801 ; CaO= 0.4238 ; Na₂O= 2.2815 ; K₂O= 0.9645 ; P₂O₅= 0.6840.

Dosage des éléments en trace.

Les conditions opératoires sont reprises au Tableau 3. Dans tous les cas nous employons le cristal LiF220, une charge du tube de 50kV et 50mA , des fentes de Soller primaires de 150 μ et nous travaillons sous vide. Toutes les mesures d'intensités sont corrigées du fond réel (Quintin et al., 1973). Pour les éléments dont le numéro atomique est supérieur à 30, la correction de l'absorption se fait soit à l'aide du pic Compton de la raie du Rh K α (Reynolds, 1963,1967; Franzini et al. 1976) ou par le calcul de l'absorption avec les valeurs des coefficients massiques d'absorption de Heinrich (1966). Pour Zn, Ni, Co et Cr, nous corrigeons à l'aide de l'intensité du fond continu. Enfin, pour V, Ba et Ce, nous nous servons de standards qui ont une matrice voisine des échantillons à analyser et nous ne corrigeons rien.

Interférences

Une série d'interférences angulaires sont résolues de la manière suivante:

Ba: 24,46% de l'intensité nette du Ce L β 1 sont à retirer du Ba L β 1 net.

Y: 31,87% de l'intensité nette du Rb K α sont à retirer du Y K α net.

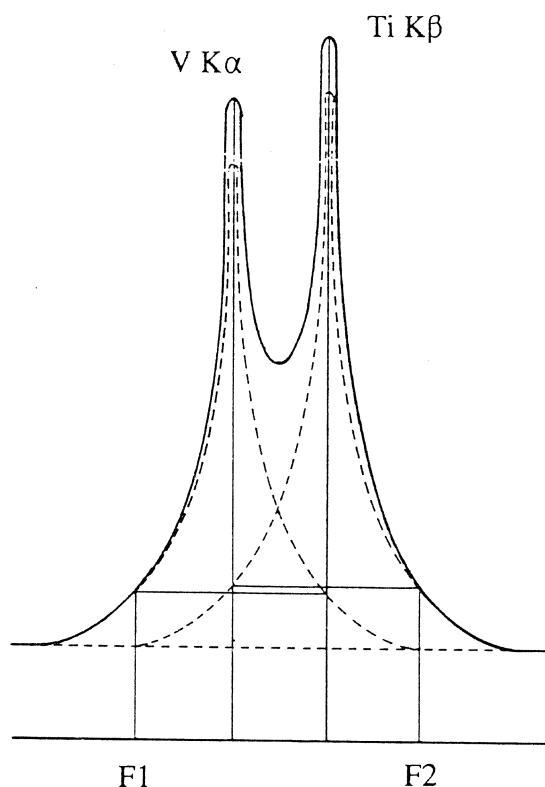
Zr: 11,03% de l'intensité nette de Sr K α sont à retirer du Zr K α net. On notera que la meilleure détermination du Zr se fait avec la raie K β , qui est exempte de superposition avec Sr. Sa limite de détection est cependant fort haute (22 ppm). C'est pourquoi pour des concentrations inférieures au double de cette valeur, nous employons la raie K α corrigée de l'interférence du Sr.

Co: le fond continu est pris de l'autre côté de Fe K β par rapport à Co K α à 75°13 (Maquil et Bologne, 1980)

Cr: une correction du V K β sur le Cr K α n'est nécessaire que si la concentration en V dépasse 600 ppm.

V: l'interférence mutuelle de V K α et de Ti K β est évaluée à l'aide de la méthode empirique mise au point par Maquil et Bologne (1980) et explicitée à la Fig. 1. Les pics du V et du Ti sont supposés symétriques et les fonds continus F1 et F2 relatifs respectivement au Ti et au V sont calculés de la façon suivante: la différence angulaire entre V K α et Ti K β , à savoir 0°88, est soustraite de la valeur de V K α pour obtenir F1 et ajoutée à la valeur de Ti K β pour obtenir F2.

Fig 1



Etalonnage

Les éléments en trace sont dosés en utilisant comme références les standards internationaux repris au Tableau 4.

Tableau 4. Standards internationaux employés pour l'analyse des éléments en trace.

	Ba	Ce	Co	Cr	Nb	Ni	Rb	Sr	V	Y	Zn	Zr
BR	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
GH	x	x			x		x			x		x
GS-N	x	x										
DR-N	x	x	x	x			x	x	x	x	x	x
STM-1	x	x			x		x	x		x		x
SDC-1	x	x	x	x		x			x		x	
VS-N			x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
MRG-1	x	x	x	x		x			x		x	
Nim-G	x	x			x		x			x		x

Comme nous possédons un passeur d'échantillons à six positions, nous construisons la droite d'étalonnage à l'aide de six standards. Le plus concentré occupe ensuite en permanence une des positions pendant le dosage de routine pour contrôler d'éventuelles dérives. GS-N est utilisé pour Ba et Ce et VS-N pour tous les autres éléments. Les valeurs rapportées par Govindaraju (1989) et Roelandts (1989) pour les différents standards sont adoptées.

RESULTATS ET DISCUSSION

Chacun des 24 standards internationaux analysés dans ce travail ont fait l'objet de deux fusions au borax et chaque perle a été analysée deux fois pour les éléments majeurs. Les éléments en trace ont été mesurés trois fois sur une seule pastille compactée. L'ensemble de ces mesures permet de calculer pour chaque élément l'écart-type de chaque détermination et, la moyenne des écarts- type sur les 24 échantillons donne une bonne estimation de la reproductibilité. De même, l'écart de la valeur obtenue à la valeur recommandée de Govindaraju (1989) est calculé pour chaque détermination et la moyenne de ces écarts sur les 24 standards donne l'exactitude de la détermination. Dans ces calculs statistiques, nous n'avons pas tenu compte des concentrations inférieures à 0.10% pour les éléments majeurs, excepté pour MnO et P₂O₅ où, les concentrations étant plus faibles, nous avons descendu ce seuil à 0.05%. Reproductibilité et exactitude exprimées en valeur absolue et en valeur relative (%) sont rapportées au Tableau 5 ainsi que la limite de détection pour chaque élément calculée d'après Currie (1968).

Commentaires

Pour les éléments majeurs, la reproductibilité est tout à fait satisfaisante: la plupart des écarts- type relatifs (C) ne dépassent pas 1,5%, excepté MgO et Na₂O, qui sont les deux éléments les plus difficiles à doser par fluorescence X. L'exactitude relative (E) est également tout à fait satisfaisante puisqu'elle est toujours inférieure à 5% et ne dépasse pas 2% pour les éléments Si, Al, Fe, Ca et K. On notera que pour Na et Mg les valeurs sont plus hautes mais cela tient en partie à la reproductibilité plus élevée pour ces deux éléments.

Pour les éléments en trace, reproductibilité (C) et exactitude (E) sont inférieures à 10%, excepté pour Ce et Co, le premier parce que l'intensité de sa raie est faible, le second parce que l'interférence avec le Fe n'est pas complètement maîtrisée. On notera que les éléments les mieux dosés sont le Rb et le Sr, la fluorescence X étant parmi les meilleures méthodes non destructives.

CONCLUSIONS

Le test qui a porté sur une période de dix années permet d'établir la reproductibilité et l'exactitude de la méthode. Ces valeurs s'avèrent excellentes tant pour les éléments majeurs que pour les traces. Ceci témoigne donc non seulement de la stabilité de la méthode au cours du temps mais aussi de la maîtrise de la correction des effets de matrice pour des compositions allant des roches ultrabasiques aux roches acides.

Tableau 5. Reproductibilité, exactitude et limites de détection de la méthode

	A	M	I	LD	B	C	D	E
SiO₂	10-90	57	103	0.10	0.26	0.44	0.29	0.50
TiO₂	.01-5	1.3	1491	0.04	0.011	0.87	0.04	3.07
Al₂O₃	.50-30	15	141	0.06	0.16	1.00	0.27	1.69
Fe₂O_{3t}	.07-56	9	1353	0.035	0.04	0.47	0.13	1.45
MnO	.004-30	0.15	4976	0.01	0.002	1.22	0.01	5
MgO	.003-45	6	16	0.30	0.16	2.78	0.18	2.91
CaO	.09-16	6	972	0.034	0.04	0.68	0.11	1.80
Na₂O	.03-11	3	75	0.09	0.11	3.03	0.17	4.68
K₂O	.01-14	3	700	0.04	0.03	0.97	0.03	1.22
P₂O₅	.002-1.4	0.4	255	0.05	0.006	1.50	0.01	2.50
	A	M	I	LD	B	C	D	E
Ba	1.5-1680	230	0.15	27	10	4.2	10	5.2
Ce	.5-154	50	0.17	28	5	9.4	5.4	10.1
Co	.2-116	50	2.2	25	3.9	8.4	5.5	11.7
Cr	2.3-2970	210	0.75	25	10.5	5	11	5.3
Nb	.3-173	15	14.54	4	0.8	4.6	0.7	4.3
Ni	.4-2460	120	1	25	6.3	5.3	7.5	6.3
Rb	.4-3600	130	6.78	5	3.5	2.7	6.2	4.7
Sr	3-1370	250	8.2	4.5	5.3	2.1	4.8	1.9
V	.7-640	250	0.50	25	7.2	2.9	8.6	3.4
Y	.2-184	40	8.81	6	4	9.9	3.5	7.3
Zn	.8-224	80	1.8	25	6.5	8	6.4	7.8
Zr β	44-780	120	3.3	22	6.3	5.1	6.4	5.2
Zr α	2.4-44	25	12.5	6	2	8	1.9	7.6

A : domaine de concentration en % ou en ppm

M : concentration moyenne (%) ou (ppm)

I : intensité nette: coups nets/unité de concentration/seconde

LD: limite théorique de détection en % ou en ppm

B : reproductibilité (moyenne des écarts-type)

C : idem exprimée en % de la valeur moyenne

D : exactitude (moyenne des écarts à la valeur recommandée)

E : idem exprimée en % de la valeur moyenne

VALEURS PROPOSEES POUR DE NOUVEAUX STANDARDS

Nous avons utilisé cette méthode pour analyser de nouveaux standards internationaux : 6 venant de l'USGS (Service Géologique des Etats-Unis) et 9 du GSJ (Service Géologique du Japon). Nous proposons les valeurs trouvées aux Tableaux 6 et 7. Nous avons également inclu H₂O⁺, H₂O⁻ et FeO, valeurs obtenues respectivement par la méthode de Penfield, par gravimétrie et par titrimétrie au bichromate de potassium.

Tableau 6. Standards du Service Géologique des Etats Unis (USGS)

	SDO-1	TLM-1	DTS-2	COQ-1	AMH-1	GSM-1
SiO ₂	48.86	59.63	39.49	1.94	61.09	46.67
TiO ₂	0.69	0.80	0.03	0.13	0.86	1.38
Al ₂ O ₃	11.65	17.19	0.70	0.27	16.93	19.79
FeO	1.31	4.89	4.01	0.78	3.45	6.60
MnO	0.08	0.12	0.12	0.36	0.09	0.15
MgO	1.59	3.44	50.38	0.82	3.30	5.05
CaO	0.97	6.56	0.10	46.34	6.20	12.85
Na ₂ O	0.26	2.56	<0.09	0.18	4.15	1.16
K ₂ O	3.43	1.67	<0.04	0.10	1.20	0.12
P ₂ O ₅	0.11	0.11	0.02	2.41	0.17	0.04
H ₂ O ⁻	0.89	0.10	0.05	0.04	0.06	0.04
H ₂ O ⁺	6.03	0.51	0.61	0.17	0.20	0.20
Fe ₂ O _{3t}	9.42	7.74	7.95	2.49	6.39	13.30
PF	22.33	0.88	0.31	35.36	0.03	0.46
Ba	473	756	<27	683	352	79
Ce	92	<28	<28	990	<28	<28
Co	51	<25	128	<25	<25	40
Cr	103	35	8046	<25	66	<25
Nb	10	5	<4	3115	8.5	<4
Ni	109	<25	4152	<25	33	<25
Rb	124	61	<5	10	20	6
Sr	76	302	<4.5	1.20%	561	389
V	219	158	31	68	105	583
Y	35	26	<6	88	17	13
Zn	64	98	47	56	65	87
Zr	171	112	<6	50	150	16

SDO-1 : Ohio shale
TLM-1 : Tonalite

DTS-2 : Dunite
COQ-1 : Carbonatite

AMH-1 : Andésite
GSM-1 : Gabbro

Tableau 7. Standards du Service Géologique du Japon (GSJ)

	JLS-1	JDO-1	JLK-1	JCh-1	JSI-1	JSI-2	JSd-1	JSd-2	JSd-3
SiO ₂	0.075	0.05	57.57	98.16	59.69	60.29	66.66	61.11	76.12
TiO ₂	0.0024	0.0018	0.65	0.01	0.71	0.72	0.62	0.60	0.40
Al ₂ O ₃	0.022	0.022	16.27	0.70	17.60	17.94	14.52	12.39	10.02
FeO	-	-	1.79	-	4.22	4.91	1.26	5.62	0.95
MnO	0.001	0.004	0.26	0.02	0.07	0.08	0.10	0.14	0.14
MgO	0.61	19.97	1.79	0.17	2.48	2.35	1.89	2.88	1.23
CaO	55.08	34.31	0.63	0.04	1.51	1.84	3.06	3.72	0.54
Na ₂ O	<0.09	<0.09	0.78	<0.09	1.79	1.24	2.56	2.35	0.27
K ₂ O	0.0026	0.0021	2.79	0.20	2.84	2.94	2.19	1.14	1.96
P ₂ O ₅	0.045	0.04	0.18	0.04	0.24	0.19	0.15	0.14	0.10
H ₂ O-	0.09	0.10	3.30	0.10	0.60	0.33	0.58	0.47	1.04
H ₂ O+	0.19	0.28	6.30						
Fe ₂ O _{3t}	0.18	0.007	6.96	0.35	6.97	6.73	5.25	11.46	4.53
PF	43.63	46.16	12.18	0.50	6.03	6.15	3.20	3.80	4.81
Ba	207	<27	655	331	376	355	598	1201	529
Ce	48	<28	89	<28	69	72	35	30	53
Co	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<25	49	<25
Cr	<25	<25	96	<25	72	83	33	119	52
Nb	<4	<4	15	<4	10	12	10	4	7
Ni	<25	<25	40	<25	44	51	<25	102	<25
Rb	7	<5	147	9	114	117	67	26	284
Sr	265	114	68	5	194	233	344	203	60
V	<25	<25	153	<25	154	138	81	144	85
Y	<6	14	43	<6	28	30	13	19	<6
Zn	<25	36	172	<25	118	107	107	1963	164
Zr	<6	<6	131	7	171	200	124	109	123

JLS-1 : Calcaire
 JDO-1 : Dolomie
 JLK-1 : Sédiment lacustre
 JCh-1 : Silex
 JSI-1 : Phyllade (slate)

JSI-2 : Phyllade (slate)
 JSd-1 : Alluvions (stream sed.)
 JSd-2 : id
 JSd-3 : id

Remerciements

Nous remercions le Dr. I. Roelandts qui nous a mis en relation avec les Services Géologiques des Etats-Unis (USGS) et du Japon (GSJ) et, le Groupe International de Travail (GIT-IWG), et nous a prodigué de nombreux conseils.

BIBLIOGRAPHIE

- L. A. Currie (1968) - Limits for qualitative detection et quantitative determination. *Analyt. Chem.*, 40, p.586-593.
- H. de la Roche et K. Govindaraju (1973) - Etude coopérative sur un verre synthétique VS-N proposé comme étalon analytique pour le dosage des éléments en trace dans les silicates. *Analisis*, 2, p.59-70.
- D. De Soete, R. Gijbels et J. Hoste (1972) - Statistical interpretation of results, dans : *Chemical Analysis vol 34 - Neutron Activation Analysis*, p.505-507.
- J.C.Duchesne (1978) - Rapport interne inédit. Note technique n°7. Collectif Interuniversitaire de Géochimie Instrumentale. Calcul des coefficients massiques d'absorption du sodium pour la correction de l'effet de matrice sur produit cru et sur fusion au borate de La.
- M. Franzini, L. Leoni et M. Saitta (1976) - Determination of the X-Ray mass absorption coefficients by measurement of the intensity of Ag K α Compton Scattered radiation. *X-Ray Spectrom.* 5, p.84-87.
- K. Govindaraju (1989) - Compilation of working values and samplesdescription for 272 geostandards. *Geostand. Newslett.*, 13, Special edition, 113 p.
- K. Govindaraju et I. Roelandts (1989) - Compilation report on trace elements in six ANRT rock reference samples: diorite DR-N, serpentine UB-N, bauxite BX-N, disthene DT-N, granite GS-N et potash feldspar FK-N. *Geostand. Newslett.*, vol 13,p.5-67.
- K.F.J. Heinrich (1966) - X-ray absorption uncertainty, dans : *The electron microprobe*, McKinley, T. D. Heinrich, K.F.J., and Wittry, D.B. (Eds), John Wiley, New York, p.296- 377.
- R. Maquil et G. Bologne (1980) - Rapport interne inédit. Note technique n°3. Collectif Interuniversitaire de Géochimie Instrumentale - Dosage des éléments de transition - Zn, Ni, Co, Cr, Mn, V et Ti dans des roches de nature diverse.
- K. Norrish et J.T. Hutton (1969) - An accurate X-ray spectrographic method for the analysis of a wide range of geological samples. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 33, p.431-453.
- M. Quintin, A. Martin et F. Vidot (1973) - Importance des méthodes de détermination précise du véritable fond continu diffusé par l'échantillon dans l'analyse par fluorescence X des éléments en traces dans les roches. Colloque Rayons X et Matière, Monaco, mai 1973.
- R.C. Reynolds (1963) - Matrix corrections in trace analysis by X-ray fluorescence: estimation of the mass absorption coefficient by Compton scattering, *Amer. Mineral.*,48, p.1133-1143.
- R.C. Reynolds (1967) - Estimation of mass absorption coefficient by Compton scattering: improvement et extension of the method. *Amer. Mineral.*,52, p.1493-1502.
- I. Roelandts et J.C. Duchesne (1968) - Méthode d'analyse des roches silicatées - Principe et discussion de la précision et de l'exactitude obtenues. *Ann. Soc. Géol. Belg.*,91, p.159-164.
- I. Roelandts (1977) - Neutron activation determination of twenty-one trace elements, including rare-earths, in two ANRT geochemical reference samples: diorite DR-N and granite GS-N. *Geostand. Newslett.* vol 1,p.7-10.