



# L'ANALYSE CHIMIQUE EN GÉOLOGIE AVANT LA MICROANALYSE PAR MICROSONDE ÉLECTRONIQUE



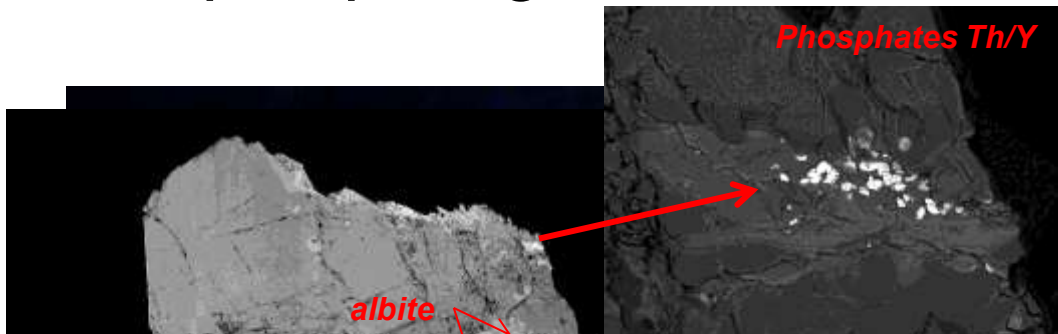
# Pour quelques grammes de minéraux...

Pour connaître la composition chimique d'un minéral dans un contexte géologique donné, il faut:

- Faire une étude détaillée de la roche par microscopie optique
- broyer quelques kg (dizaines? centaines de kg ?) de roche
- utiliser différents moyens (liqueurs denses, magnétisme, table vibrante...) pour concentrer le minéral et éliminer le maximum d'autres minéraux
- passer du temps (des heures? des jours?) sous le microscope pour isoler (grain par grain, A LA MAIN !!!) les grains intéressants
- les confier au chimiste pour qu'il les analyse par les méthodes adaptées (dosimétrie, spectroscopies...)

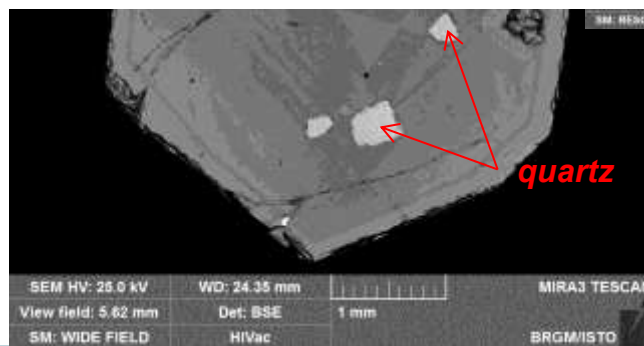
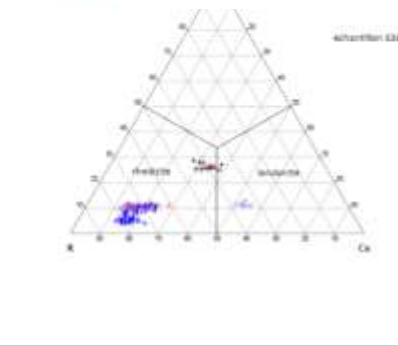
Tout cela en espérant que les grains seront homogènes, ne contiendront pas d'inclusions... et qu'on ne s'est pas trompé en les identifiant !

# Pour quelques grammes de minéraux...



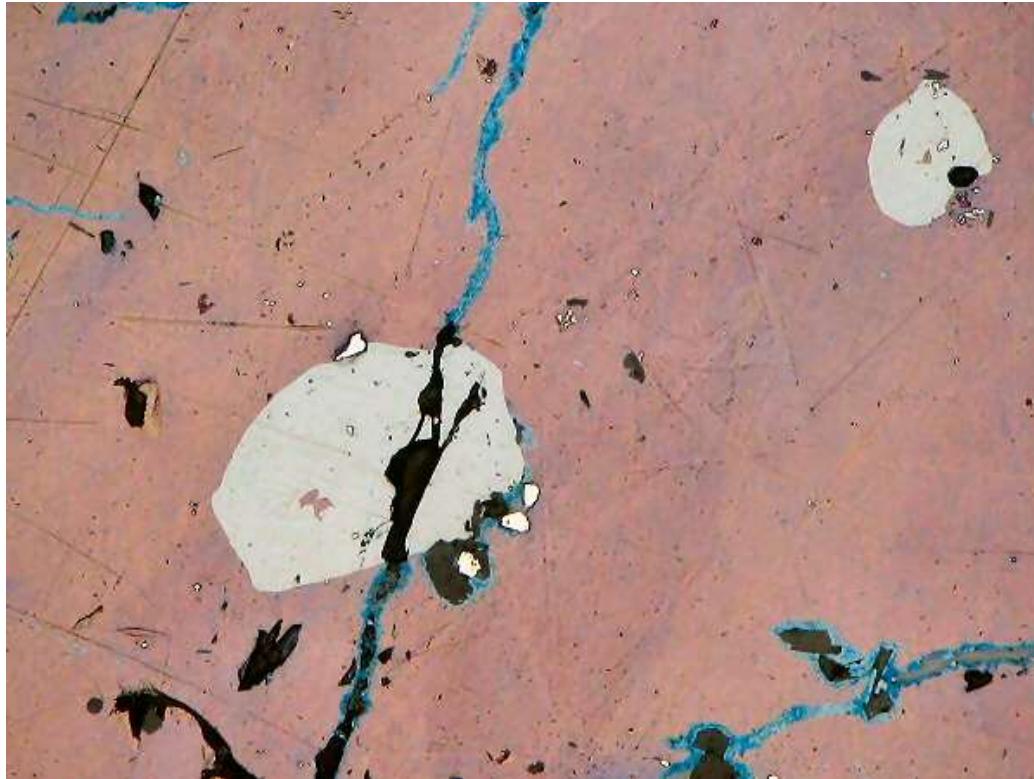
*Rhodizite-Londonite  
(Madagascar)  
Ces grains, dont certains sont  
automorphes, sont zonés  
(hétérogénéités K/Cs) et contiennent  
de nombreuses inclusions.*

**l'analyse globale sera erronée**



# Pour quelques grammes de minéraux...

et que des dizaines de minéraux inconnu se sont "cachés" en inclusion dans d'autres grains !



*Roquésite  
(Mine de Charrier - Allier)  
1<sup>er</sup> nouveau minéral homologué à  
l'IMA (1962-001) après avoir été  
découvert grâce à la microsonde  
électronique \**

\* Picot & Pierrot (1963), Bulletin de la Société française de Minéralogie et de Cristallographie: 86: 7-14

# DU RAYON X À LA MICROSONDE ÉLECTRONIQUE



# Des rayons cathodiques au Röntgenstrahlung



1869 mise au point du tube à rayonnement cathodique (électrons) par W. Crookes

1897 J.J. Thomson démontre que le rayon est constitué de particules chargées négativement, qu'il nomme électrons.



1895 en travaillant sur le rayonnement cathodique, W. Röntgen découvre qu'un tube de Crookes placé dans un papier noir dans l'obscurité rend lumineux un écran de platinocyanure de baryum.

Il nomme ce faisceau invisible et très pénétrant *rayon X*. Aujourd'hui encore, les allemands appellent fréquemment ce rayonnement le *Röntgenstrahlung*.



Géosciences pour une Terre durable

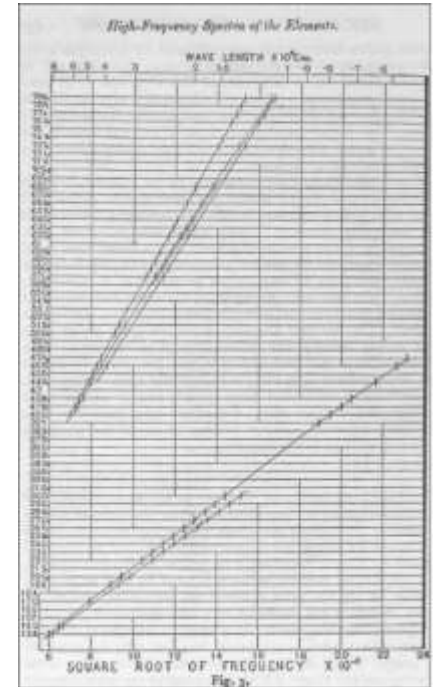
**brgm**

# Moseley et le rayonnement caractéristique

1913 H. Moseley établit que la fréquence  $\nu$  du rayonnement X émis par un élément pur est liée par une relation au numéro atomique de celui-ci.

$$\sqrt{\nu} = k_1 \cdot (Z + k_2)$$

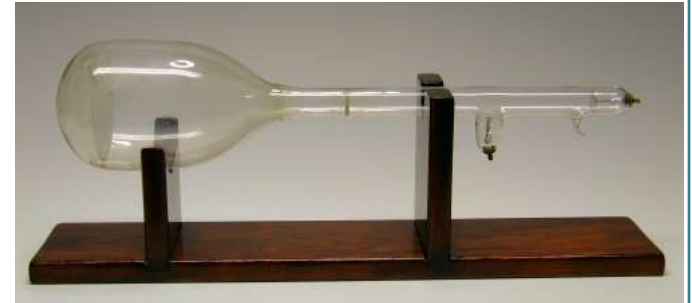
$k_1$  et  $k_2$  sont des constantes déterminées empiriquement, identiques pour toutes les raies du même type. Par exemple,  $\nu = 2.47 \cdot 10^{15} \times (Z-1)^2$  pour les raies  $K\alpha$ .



Engagé dans l'armée britannique dès le début de la 1<sup>ère</sup> guerre mondiale, H. Moseley meurt en 1915 à la bataille de Gallipoli (Turquie), à 27 ans.

# Naissance du microscope électronique

1897 K.F. Braun invente l'oscilloscope cathodique, dans lequel des bobines défectrices dévient un faisceau d'électrons.



1926 H. Busch décrit le fonctionnement d'une lentille électronique et jette les bases théoriques du microscope électronique.

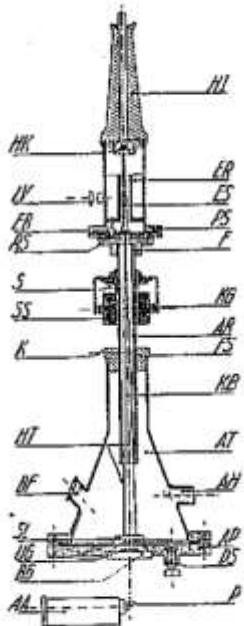


Abb. 3. Schema der Versuchsanordnung

1931 E. Ruska, M. Knoll décrivent le principe d'un microscope électronique, puis le construisent.

1939 un MET, conçu par E. Ruska et B. Von Borries, est commercialisé par SIEMENS

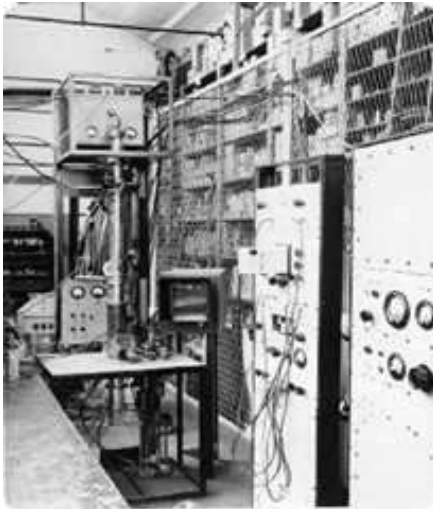
Die magnetische  
Sammelspule für schnelle Elektronenstrahlen  
Von E. Ruska und M. Knoll, Berlin  
(Mitteilung aus dem Hochspannungslaboratorium  
der Technischen Hochschule Berlin)<sup>1)</sup>

# Naissance du microscope électronique

1935 M. Knoll imagine le microscope électronique à balayage.

1938 M. Von Ardenne introduit des bobines de déflexion dans un MET et réalise ainsi le 1<sup>er</sup> STEM (qui sera détruit par les bombardements sur Berlin)

1942 W. Zworikin et J. Hillier (RCA) conçoivent le 1<sup>er</sup> MEB, appareil jugé "sans intérêt"



1952 C Oatley et D. McMullan construisent leur propre MEB. D'autres versions suivent, jusqu'à la commercialisation par CAMBRIDGE en 1962

1955 T.E. Everhart et R.F.M. Thornley conçoivent le détecteur qui porte désormais leur nom

# Et l'analyse élémentaire, dans tout ça ?

1922 Suite aux travaux de Moseley, Von Laue, Bragg, etc..., Hadding réalise, l'analyse d'un minéral par fluorescence X

1925 K.M.G Siegbahn publie *the spectroscopy of X-rays*, et introduit une notation utilisée pour désigner les raies du spectre caractéristique des éléments



## ACADEMIE DES SCIENCES

M. J. Perrin a fait part hier à l'Académie des Sciences de la découverte par M. Hulube, de l'élément 93 de la classification de Mendelies.

Ce nouvel élément qui appartient au domaine des « terres rares », voisin de l'uranium, est caractérisé par quatre raies particulières.

Il a pu être mis en évidence grâce à un spectrographe inventé par Mlle Cauchois, dont le pouvoir séparateur est très grand.

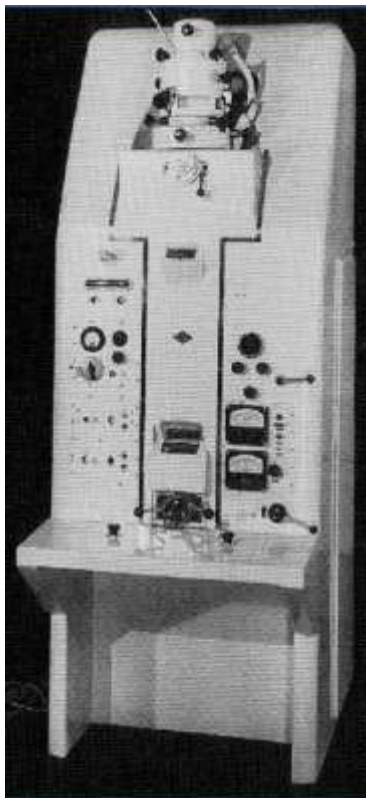
1931 - 1933 montages de Johann et de Johansson

1934 Y. Cauchois conçoit un spectromètre dispersif en longueur d'onde pour la spectroscopie X utilisant un cristal courbe



# L'idée semble tellement simple...

C'est l'avis exprimé par un jeune "ingénieur de petites études" de l'ONERA, Raimond Castaing, lorsque André Guinier essaye de lui "vendre" l'idée d'un dispositif d'analyse élémentaire dans un MET, dans le cadre de sa thèse. Ou bien, l'appareil existe déjà, dans quelque lointaine contrée, ou bien il est impossible à réaliser pour une raison inconnue.



*avant*



*après*

Ce n'est pas totalement faux (J. Hillier, brevet 1947)

Et pourtant, à partir de 1949, le jeune normalien va se lancer dans cette tâche, en cannibalisant, en bricolant, en modifiant un microscope en transmission, le CSF M3, issu des travaux de P. Grivet

*On reconnaît le CSF M3  
légèrement modifié...*

# Raimond CASTAING (1921 - 1998)

Né en 1921 à Monaco,  
1940: il intègre l'école normale supérieure de Paris.  
Réfractaire au STO, il reprend ses études à la libération.

1947 Engagé comme ingénieur à l'ONERA, il entame, en 1949, une thèse sous la direction d'A. Guinier. Cette thèse soutenue en 1951 va le conduire à développer la microsonde électronique. Il retrouvera l'ONERA de 1968 à 1973, comme directeur scientifique, puis directeur général.

1952 Maître de conférence à Toulouse, puis à Paris à partir de 1956, puis à Orsay en 1959, où il fonde, avec A. Guinier et J. Friedel, le LPS.

1977 Membre de l'académie des sciences. il est également à l'origine d'une autre technique majeure de micro-caractérisation des matériaux, le SIMS (secondary ion mass spectrometry).

Il meurt en 1998 d'une longue maladie.



# ... mais il fallait le faire !

*"Au début de 1949, j'ai été fier d'avoir réussi à former un faisceau d'environ un micron et de quelques millièmes de microampère. Il existait des publications indiquant que des faisceaux de deux cents Angströms avaient été obtenus, mais je n'étais pas loin de penser que leurs auteurs mentaient" (R. Castaing)*

Le résultat: la CAMECA MS85 est commercialisée en 1958, rapidement suivie par plusieurs concurrentes, (ARL et JEOL notamment).



CAMECA MS85 (BRGM)



ARL EMX (Univ. Wisconsin)



# ... et ce n'est pas tout

Dans la thèse de R. Castaing figurent aussi les bases de la microanalyse X :

- la modélisation de l'émission X
- les bases physiques des calculs de correction
- des applications à la métallurgie à la cristallographie (diagrammes de Kossel)

## CHAPITRE II - LES CONDITIONS D'UNE ANALYSE QUANTITATIVE

|  |    |
|--|----|
| 1) Principe de l'analyse quantitative .....                                      | 33 |
| 2) Relation entre l'intensité des raies caractéristiques et la concentration.    |    |
| a) Considérations générales .....  | 35 |
| b) Essai d'interprétation théorique .....  | 36 |
| c) Vérification expérimentale .....  | 44 |
| 3) Correction d'absorption du rayonnement X dans l'anticathode.                  |    |
| a) Etablissement de la formule de correction .....                               | 46 |
| b) Détermination expérimentale de la fonction $f(\chi)$ . .....                  | 49 |
| c) Liaison entre la fonction $f(\chi)$ et la pénétration diffuse des électrons.. | 54 |
| 4) Correction de fluorescence.   |    |
| a) Généralités .....   | 55 |
| b) Formule de correction .....   | 56 |
| c) Vérification expérimentale .....  | 57 |

## CHAPITRE III - APPLICATIONS

|  |    |
|--|----|
| 1) Avantages de la nouvelle méthode d'analyse ponctuelle ..... | 63 |
| 2) Domaines d'application .....                                | 64 |
| 3) Etablissement de la courbe de diffusion cuivre-zinc .....   | 64 |
| 4) Analyse des ségrégations, précipités ou inclusions.         |    |
| a) Essai préliminaire sur la phase $Al_2O_3$ .....             | 66 |
| b) Analyse d'un alliage Cu-Sb-Sn .....                         | 68 |

## CHAPITRE IV - POSSIBILITES D'ANALYSE CRISTALLOGRAPHIQUE LOCALE

|   |    |
|---|----|
| 1) Lignes de KOSSEL et lignes d'extinction en rayonnement divergent ..... | 71 |
| 2) Applications des lignes de KOSSEL à l'analyse cristallographique ..... | 72 |
| 3) Utilisation des sondes électroniques .....                             | 72 |

# Du prototype à la commercialisation

Après les premiers développements, un prototype est confié à l'IRSID, qui a contribué au développement.

Vient ensuite la recherche d'un partenaire industriel. R. Castaing et A. Guinier sont contactés par la société américaine RCA.

A. Guinier contacte alors M. Ponte, PDG de la CSF et lui parle des performances de l'appareil. M. Ponte, très intéressé, envoie dès le début de la semaine suivante, un ingénieur chez R. Castaing. C'est ainsi que CAMECA, filiale de la CSF, va être chargée de commercialiser le nouvel appareil, en 1958.



Maurice PONTE

*"Je me suis souvent reproché de n'avoir pas pensé à donner ce coup de téléphone quelques années auparavant"*

*André Guinier (1983)*



# MICROSONDE ÉLECTRONIQUE ET MINÉRAUX LES DÉBUTS



# Premiers pas en géologie

C'est R. Castaing associé au géologue suédois K. Fredriksson, de l'université de Stockholm, qui, le premier, va publier des analyses par microsonde, de minéraux<sup>1</sup>. Pour ce travail, une partie des analyses est réalisée conjointement avec J. Philibert et H. Bizouard, de l'IRSID, qui disposent eux aussi d'un prototype de microsonde.

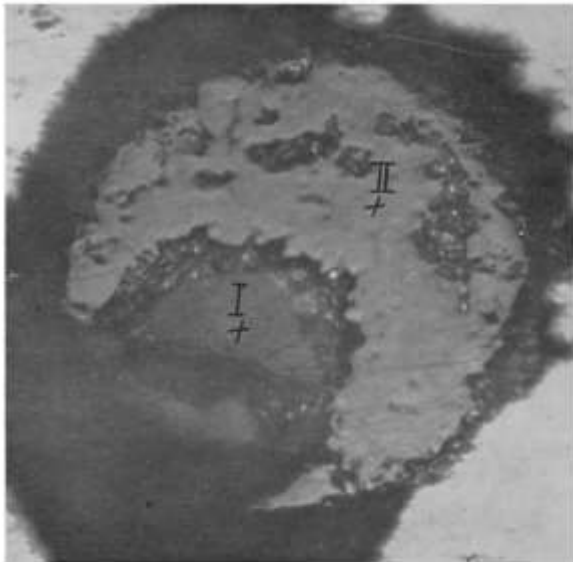


Fig. 3. Spherule *D*, diameter 60  $\mu$ . I-II analysed points, see Table 2.

Table 2. Analyses of two cosmic spherules consisting of oxides

| Spherule | Analysed part | Element (%) |     |
|----------|---------------|-------------|-----|
|          |               | Ni          | Fe  |
| <i>C</i> | I             | ~20         | ~57 |
|          | II            | <0.5        | ~75 |
|          | III           | <0.5        | ~75 |
| <i>D</i> | I             | ~24         | ≥40 |
|          | II            | <1          | ≥70 |

Cette étude permet de montrer l'origine cosmique de sphérules extraites de sédiments marins profonds.

<sup>1</sup> R. Castaing, K. Fredriksson (1958), GCA, vol. 14, p. 114

# Premiers pas en géologie

J. Philibert et H. Bizouard, de l'IRSID, qui disposent eux aussi d'un prototype de microsonde, se penchent également sur l'intérêt de la microsonde dans le cadre d'études minéralogiques.

Ils publient, en 1959, un article intitulé "*quelques nouvelles applications de la microsonde électronique de Castaing et leur importance pratique*"<sup>1</sup>, dans lequel ils traitent de l'analyse d'oolithes de fer, ou d'inclusions de pyrrhotite dans des cristaux de sphalérite.

VII. — ÉTUDES MINÉRALOGIQUES.

Rappelons que la microsonde permet non seulement l'analyse des métaux, mais encore celle des échantillons non conducteurs, moyennant une préparation particulière : métallisation de la surface, ou dépôt de carbone, par évaporation sous vide, à la suite du polissage mécanique. L'analyse des minerais pose quelques problèmes d'étalonnage, qui seront traités en Annexe.

Parmi les applications, nous ne ferons que citer l'étude des minerais agglomérés, qui vient seulement d'être entreprise; nous traiterons avec quelques détails l'analyse d'oolithes de fer d'une part et celle d'une sphalérite d'autre part.

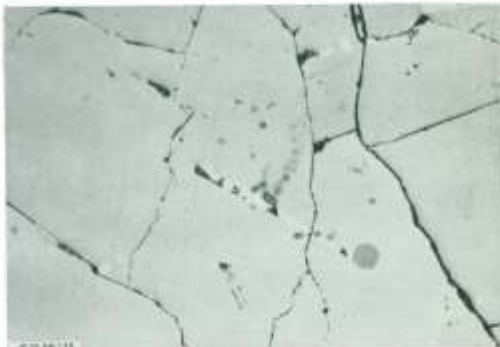


Fig. 13. — Sphalérite; au centre, très affaibli, un cristal de Pyrrhotite; au-dessous « tâches de contamination » situées les points analysés. Polissage mécanique.  $\times 200$ .

MÉMOIRES SCIENTIFIQUES REV. MÉTALLURG., LIV. N° 2, 1959



Cette étude comporte en annexe une discussion sur les problèmes d'étalonnage pour l'analyse des minerais.

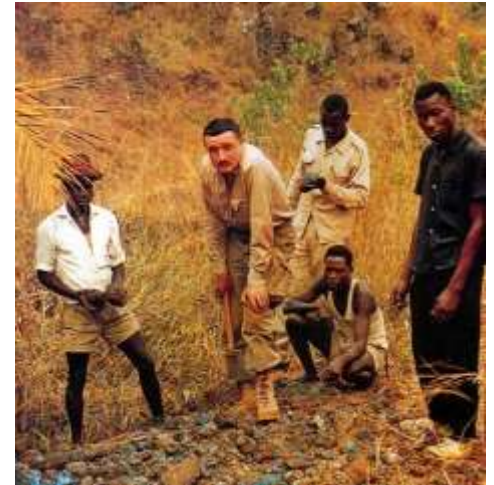
D'autres collaborations sont à noter (ex. ref. <sup>2</sup>), publiées ou non.

<sup>1</sup> J. Philibert, H. Bizouard (1959), mémoires scientifiques de la revue de métallurgie, vol. 2, p. 187

<sup>2</sup> C. Roering, H. Bizouard (1958), Geologiska Föreningen, vol; 80, p. 309

# Claude GUILLEMIN (1923 - 1994)

- Diplômé de l'école du service de santé de la Marine, il y exerce entre 1947 et 1949.
- Doctorat en pharmacie (1951) et un autre en sciences naturelles (1955).
- Ingénieur au Service de Minéralogie du Commissariat à l'Energie Atomique (1949), puis enseignant-chercheur à Paris (1952).
- Enseignant à l'Ecole des Mines de Paris (1957-1966), où il a également exercé la fonction de responsable des collections.
- entre au BRGM en 1956, chargé par E. Friedel et P. Laffitte de constituer le département des laboratoires du BRGM, où il exercera jusqu'à sa retraite en 1986, comme ingénieur, puis directeur du service géologique national, et enfin comme inspecteur général.
- a notamment représenté la France à L'Association Internationale de Minéralogie (I.M.A.) lors de sa création en 1957.



# du prototype à la MS85 n°4

En visitant l'Exposition de physique à la Sorbonne, en 1956 (ou 1955 ?), C. Guillemin découvre, au détour d'une allée, un étrange appareil, la grande sœur de celle qui allait devenir la MS85.

Cet appareil fonctionne, C. Guillemin en profite et après quelques tests, il s'avère que cet appareil répond à plusieurs critères importants définissant une espèce minérale:

- solide naturel
- homogénéité
- composition chimique définie
- structure atomique ordonnée

} *Microsonde électronique*

Ce nouvel appareil semble donc présenter de grands intérêts pour la minéralogie et la géochimie.

# du prototype à la MS85 n°4

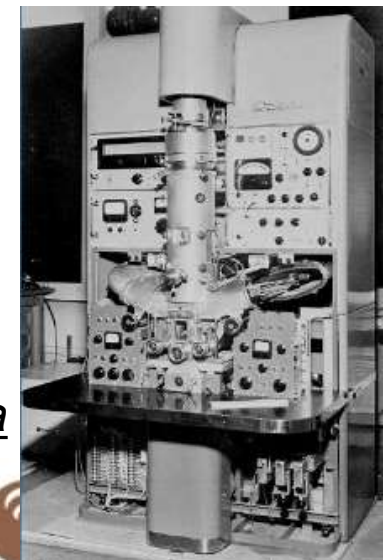
C. Guillemin, convaincu de l'intérêt de l'appareil, se lance dans la rude tâche qui vise à convaincre les décideurs à dépenser une fortune pour l'achat de cette microsonde.

En parallèle, il rencontre R. Castaing à l'ONERA, "*dans un bureau encombré, jouxtant un atelier un peu désordonné*".

R. Castaing n'est pas totalement convaincu que les électrons accepteraient d'entrer et de sortir des matériaux non-conducteurs des géologues, pour en permettre l'analyse.

C'est finalement R. Castaing qui aura l'idée de métalliser les échantillons non-conducteurs pour les rendre compatibles avec le faisceau d'électrons...

*et l'analyse par microsonde électronique des géo-matériaux va connaître un succès jamais remis en cause à ce jour !*



brgm

# du prototype à la MS85 n°4

Les premiers essais réalisés sur le prototype de l'ONERA montre des résultats moyens, mais laissent apparaître quelques possibilités.

Ces résultats suffisent à convaincre les directions du BRGM et du CNRS de se doter de l'appareil. C'est ainsi que le 2 août 1957 est signée une convention BRGM-Cameca pour la livraison en février 1959, de la MS85 n°4 (après celles de l'IRSID, d'INCO et de l'US Air Force) pour le prix (faramineux, pour l'époque) de 400 000 Francs (env. 810 k€ actuels).

C'est ainsi que, en avril 1959, ainsi que le dira plus tard C. Guillemin,

*"tout le BRGM défile devant le monstre, les géologues plus que sceptiques, les chimistes admiratifs et envieux, le contrôleur d'état intéressé mais inquiet".*

***Ce « monstre » était la première microsonde électronique dédiée aux sciences de la Terre.***





**MICROANALYSEUR A SONDE ÉLECTRONIQUE**  
de Monsieur le professeur CASTAING

Modèle MS.85

CNRS - BRGM  
1959 - 1970

Cet appareil, le quatrième mis en service par la Société CAMECA, fut le premier à être adapté aux Sciences de la Terre.

Il a servi à la plupart des mises au point couramment utilisées aujourd'hui et des centaines de chercheurs se sont initiés, grâce à lui, à la microanalyse ponctuelle.

Depuis les premiers travaux réalisés en 1959, la microsonde permet de fructueuses recherches conduisant à une meilleure connaissance du monde minéral.

Mis au repos le 4 janvier 1971 après 30.000 heures de bons et loyaux services.



**La CAMECA MS85 n°4**  
**"microanalyseur à sonde électronique du professeur Castaing"**  
**En service entre 1959 et 1970 au BRGM**



# DU « MONSTRE » À LA TECHNIQUE ANALYTIQUE INCONTOURNABLE

Lors de l'arrivée de la MS85 au BRGM en 1959,  
C. Guillemin prédisait:

*"Bientôt, la microsonde électronique sera aussi  
indispensable au géologue que le microscope polarisant"*



# Un potentiel considérable...

La microsonde électronique offre un potentiel considérable pour les applications dans les géosciences, et d'énormes avantages comparée à la plupart des autres méthodes analytiques disponibles.

- Analyse qualitative et quantitative de grains individuels de quelques  $\mu\text{m}$  de diamètre
- Couplage de l'imagerie électronique avec un microscope optique en position co-axiale (imagerie familière au géologue), pour l'identification des minéraux, des textures
- Minéralogie à l'échelle micrométrique (zonations, inclusions, exsolutions...)
- Technique (presque) non-destructive permettant de travailler sur un minéral et sur son environnement (minéraux co-existants, textures...)
- Temps d'analyse relativement court (minutes) comparée aux techniques d'analyses chimiques conventionnelles, souvent plus précises, mais beaucoup plus longues (heures, jours, voire plus)



## ... mais de nombreux problèmes à résoudre

La microsonde électronique telle que développée par R. Castaing, adaptée aux besoins des métallurgistes, a dû être adaptée pour répondre aux besoins des géologues.

- Étude de matériaux isolants (métallisation)
- Préparation d'échantillons minéraux (collage des lames minces, polissage...)
- Témoins et méthodes de correction pour l'analyse quantitative
- Système d'observation optique en lumière transmise et en lumière polarisée

Au début des années 60, sur la CAMECA MS85, il fallait compter 3h pour une analyse qualitative et environ 1/2h d'acquisition par élément pour une analyse quantitative précise à quelques %.

# Imagerie élémentaire

La microsonde électronique des débuts était basée sur le microscope électronique en transmission. L'arrivée, dans les années 60, d'un système de balayage mécanique va accroître un peu plus les capacités de la microanalyse, avec l'imagerie X de répartition élémentaire.

Les premiers travaux sur l'imagerie X datent de 1956 (V.E. Cosslett et P. Duncumb<sup>1</sup>)

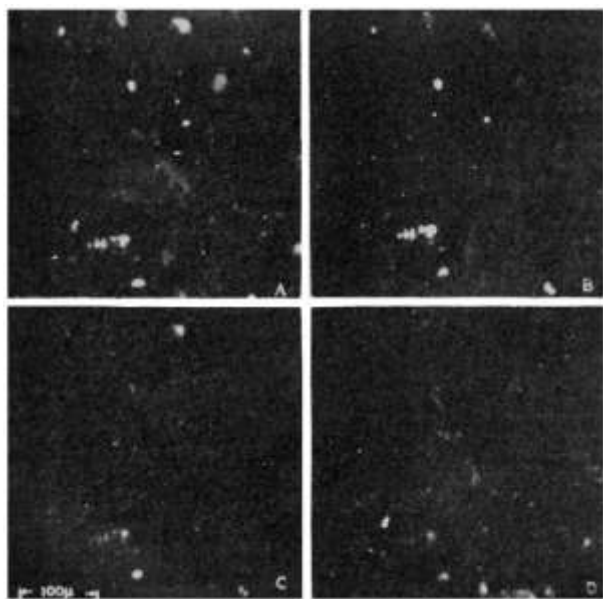


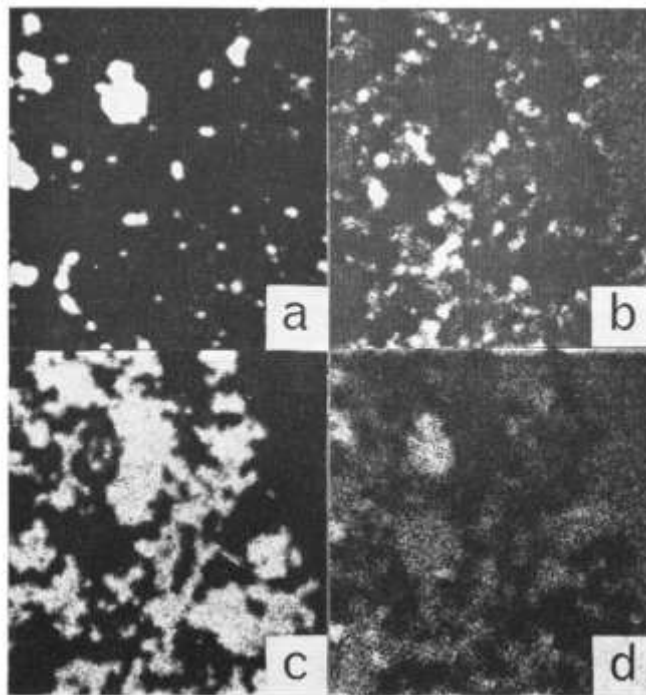
Fig. 1. X-ray emission micrograph of impurities in beryllium foil.  $\times 150$ .  
A: All constituents recorded. B, C, D: Characteristic emission from different impurities, separately selected - magnesium, nickel and calcium respectively

V.E. Cosslett et P. Duncumb développent un appareil adapté de la sonde de Castaing, et réalisent une image X en balayant une surface de 0.5 mm de côté, avec un faisceau d'électrons de 1  $\mu\text{m}$ .

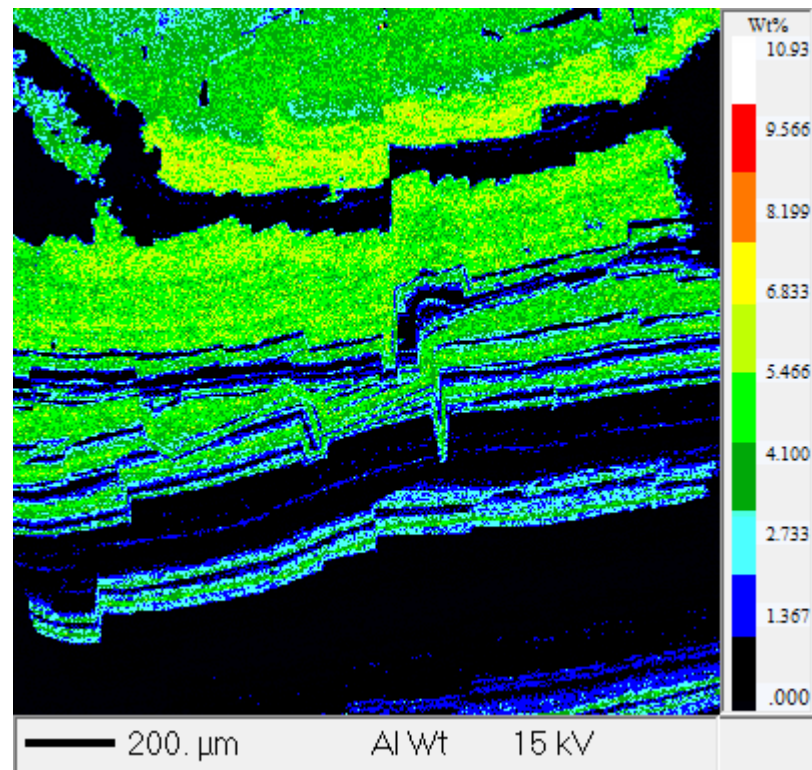
L'apparition de l'EDS et du MEB vont favoriser l'utilisation des images X.

<sup>1</sup> V.E. Cosslett, P. Duncumb (1956), Nature, vol. 177, p. 1172

# Imagerie élémentaire



*répartition de P (a), K (b), Mg (c) et Ca (d)  
Roches lunaires - mission Apollo 14  
(1975)*



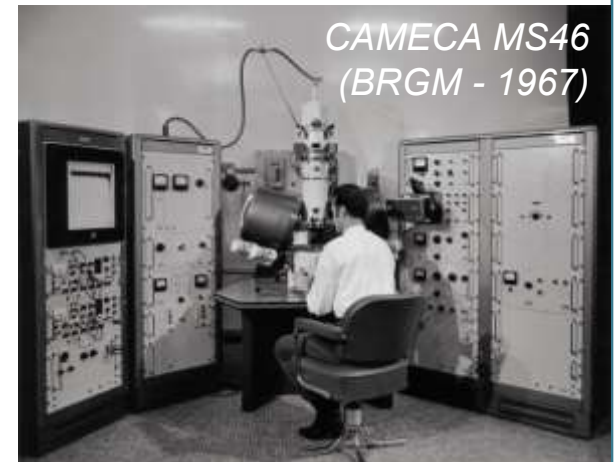
*zonation dans une andradite  
(2013)*

Les géomatériaux, particulièrement concernés par des problèmes liés à la répartition des éléments, vont vite devenir un gros consommateur d'imagerie X à la microsonde.

# Vers de nouveaux appareils aux capacités étendues

L'arrivée de concurrents à la MS85, puis d'une nouvelle génération d'appareils, s'accompagne de nouvelles capacités analytiques:

- Nouveaux spectromètres linéaires plus sensibles
- Augmentation du nombre de spectromètres (4 sur la MS46, jusqu'à 6 sur l'ARL EMX)
- Analyse d'éléments légers: cristaux PBDS ( stéarates de Pb, notamment) ODPB puis LSM (Layered Synthetic Microstructure), fenêtres minces de spectromètres (collodion, biden) de 3000 Å d'épaisseur
- Chambres à échantillon plus grande
- Système d'imagerie électronique à balayage
- Systèmes d'acquisition automatique des données
- Informatisation des calculs de correction



# L'analyse quantitative

Le cas des minéraux, composés pluri-élémentaires, est plus complexe que celui des alliages métalliques binaires ou ternaires.

L'approximation  $C_A = k_A$  n'est pas valable, et, avant l'arrivée de l'informatique, la complexité des calculs d'absorption et de fluorescence les rend souvent peu fiables, dans les premiers temps. Il fallait donc trouver des solutions alternatives.

La solution trouvée – et longtemps utilisée – va venir de la 2<sup>ème</sup> approximation de Castaing, par l'utilisation de coefficients de correction  $\alpha$ .

$$C_A = \frac{k_A}{(1 - \alpha) \cdot k_A + \alpha}$$

En 1961-1963<sup>1,2</sup>, ZIEBOLD et OGILVIE développent et déterminent des coefficients de correction  $\alpha$  pour une série de binaires métalliques. Ils étendent ensuite cette méthode à des ternaires, en ajoutant un 2<sup>ème</sup> coefficient  $\beta$ .



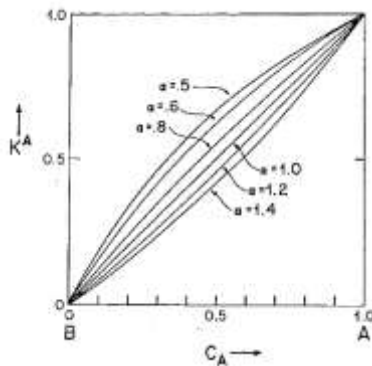
<sup>1</sup> T. O. Ziebold, R. E. Ogilvie - *Anal. Chem.*, 1963, 35 (6), pp 621–627

<sup>2</sup> T. O. Ziebold, R. E. Ogilvie - *Anal. Chem.*, 1964, 36 (2), pp 322–327

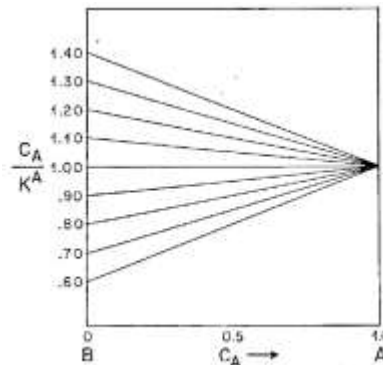
# L'analyse quantitative: Bence & Albee (1968)

En 1968, A.E. BENCE et A.L. ALBEE<sup>1</sup> adaptent cette méthode au cas des minéraux silicatés.

Les facteurs  $\alpha$  et  $\beta$  sont calculés pour 10 éléments majeurs (Na, Mg, Al, Si, Ca, Ti, Cr, Mn et Fe) dans une cinquantaine de silicates et oxydes courants (plagioclases, amphiboles, micas...), y compris des minéraux hydroxydes.



*forme des courbes de calibration  
 $K=f(C)$  pour différentes valeurs  
de  $\alpha$ <sup>1</sup>*



*courbes  $C/K=f(C)$  pour les  
courbes de la figure de  
gauche<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> A. E. Bence , A. L. Albee - J. Geol., 1968, 76, pp 382-403

# L'analyse quantitative: Bence & Albee (1968)

Cette solution va rapidement être adoptée par la communauté des sciences de la terre et faire de la microsonde électronique une technique analytique incontournable du géologue.

[Empirical correction factors for the electron microanalysis of silicates and oxides](#)

**AE Bence, AL Albee** - The Journal of **Geology**, 1968 - JSTOR

... e ... **AE BENCE AND AL ALBEE** where  $C_{AB}$  is the concentration of element **A** in binary **AB** relative to pure **A**, and  $K_{AB}$  is the background-corrected intensity of a characteristic radiation line of element **A** in the binary **AB** relative to that of pure **A**. The curves in figure 2 are described ...

[Cité 2368 fois](#) [Autres articles](#) [Les 4 versions](#) [Citer](#) [Enregistrer](#)

***l'une des publications les plus citées dans le domaine des géosciences !!!***

Elle ne sera vraiment détrônée que par l'arrivée des procédures de correction de type ZAF ou  $\phi(\rho z)$  implantée sur les microsondes entièrement automatisées et pilotées informatiquement... mais il reste des irréductibles !

**Exemple de calcul Bence-Albee:**

<http://www4.nau.edu/microanalysis/Microprobe/Quant-BenceAlbeeExample.html>



# Automatisation

Le contrôle automatique des spectromètres puis le calcul quantitatif « en ligne », la microsonde électronique devient un véritable outil analytique multi-éléments.

- Contrôle automatique du spectromètre (position du cristal et du détecteur)
- Analyse de la totalité des éléments au même point d'impact du faisceau

Grâce à l'automatisation, des analyses « en série » deviennent possible, par exemple:

- Analyse de gradients de composition (zonation, profils de diffusion)
- Application à des micro-échantillons (inclusions dans des cristaux, micro-prélèvements d'objets du patrimoine, empoussièrément bronchique...)

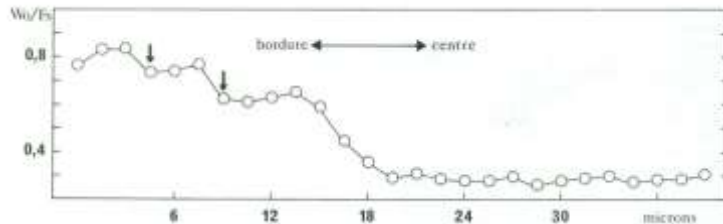


Fig. 14. — Variations du rapport Wo/Fs dans un grain zonné du pyroxène de la roche 15-555 (analyses à la microsonde électronique). Le centre du grain est constitué de pigeonite ; vers la bordure, le pyroxène devient de plus en plus calcique. Les flèches indiquent des paliers correspondant aux zones de croissance.

Profil Wo/Fs sur grain zonné d'Augite - Mission Apollo 15<sup>1</sup>



Augite  $(Ca,Na)(Mg,Fe,Al,Ti)(Si,Al)_2O_6$   
Wo Wollastonite (pôle Ca)  
Fs Ferrosilite (pôle Fe)



<sup>1</sup> Bull. BRGM, (2) IV (1975)

# Automatisation

L'automatisation va également permettre d'accroître considérablement la cadence analytique.

Exemple : analyse d' échantillons lunaires (Mission LUNA 20) en 1974

|                        | BRGM            | USGS        |
|------------------------|-----------------|-------------|
| Type de sonde          | Non automatisée | automatisée |
| Quantité d'échantillon | 1 gramme        | 2 grammes   |
| Nombre d'analyses      | 15              | 200         |
| Nombre de publications | 4               | 39          |

Outre l'intérêt de "simplifier" l'acquisition et le traitement des données microsonde (et d'en baisser le coût), l'automatisation permet différentes avancées

- traitement statistiques des données d'analyse ponctuelle
- traitement des données "en ligne", à la suite de l'acquisition
- contrôle "en cours" d'analyses répétitives



# Automatisation - "l'opération Camebax"

En 1974, 2 sociétés travaillent à la mise au point d'une microsonde vraiment automatique: CAMECA et ARL.

Le BRGM doit renouveler sa MS46 vieillissante, et le jugement des 2 ingénieurs R. Giraud et G. Remond est sans appel:

- l'ARL SEMQ est opérationnelle
- le CAMECA Camebax est automatisable, mais non opérationnel en l'état

Fin 1974, le BRGM s'oriente vers l'achat d'une ARL américaine.



*Microsonde ARL SEMQ*

# Automatisation - "l'opération Camebax"

Mais...

- la microsonde de Castaing est une invention et une réalisation industrielle française. Mal protégée, elle a été copiée par différents fournisseurs
- le BRGM a joué un rôle de premier plan dans le développement des MS85 et MS46, en particulier dans le domaine des géosciences
- CAMECA est l'un des rares fabricants français d'instrumentation scientifique, et le BRGM est un établissement public

H. Curien, délégué général à la Recherche Scientifique et Technique (DGRST) demande au BRGM de reconsidérer sa décision. Cameca a 1 mois pour présenter un ensemble Camebax automatisé opérationnel



# Automatisation - "l'opération Camebax"

C'est ainsi que, fin octobre 1975, Cameca présente un ensemble répondant aux exigences du BRGM. Et le 7 mai 1976, la 1<sup>ère</sup> sonde CAMEBAX entièrement automatisée par Cameca est livrée à Orléans.

La DGRST va accorder au BRGM, un "programme urgent" d'aide à la recherche - pour la somme de 620 000 F - pour le développement d'un programme d'automatisation des commandes (mouvements mécaniques des spectromètres, acquisition des données...) et du traitement de données.

L'une des clés de ce succès est l'adoption du langage de programmation FORTRAN.

Entre 1976 et 1982, 220 Camebax vont être vendus dans le monde.

En 1982 apparaît le CAMEBAX Microbeam, évolution du précédent.



*La contribution de Castaing à la minéralogie et à la pétrologie peut seulement être comparée à celles qui ont résulté de l'introduction de l'examen des lames minces en lumière polarisée et plus récemment de l'usage de la diffraction des rayons X*

K. KEIL, lors de la remise de la Roebing Medal de la Mineralogical Society of America à R. Castaing en 1978



# APPLICATION

## QUELQUES APPORTS DE LA MICROSONDE ÉLECTRONIQUE AUX SCIENCES DE LA TERRE



# Minéralogie

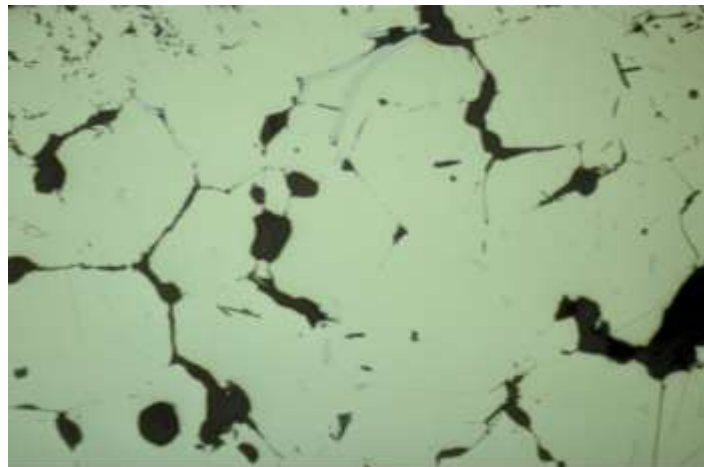
Un minéral donné est caractérisé par sa formule chimique et sa structure cristalline. La microsonde répond au 1<sup>er</sup> critère, en apportant 4 avantages majeurs:

- très peu de matière (quelques  $\mu\text{m}^3$ )
- étude possible des hétérogénéités
- analyse quantitative
- étude du minéral dans son contexte

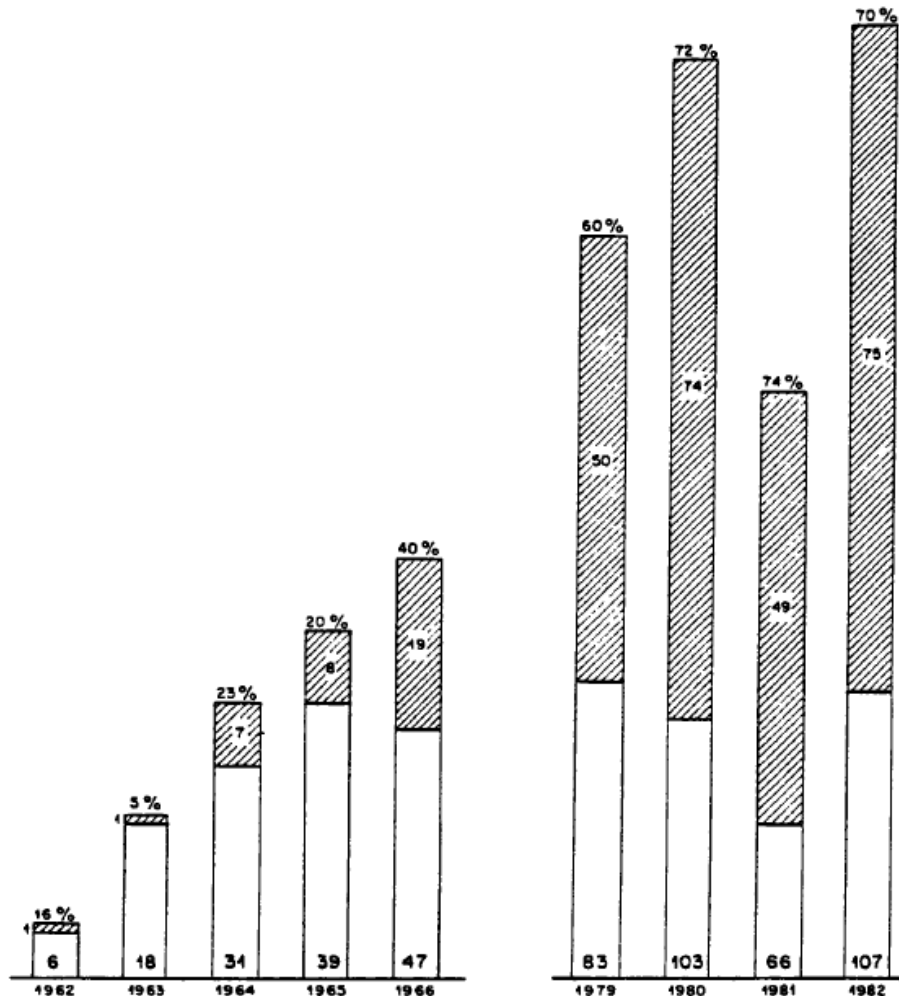
Dès les 1<sup>ères</sup> utilisations, la "sonde" apporte son lot de découvertes, par exemple, en 1961, dans les platinoïdes :

- l'osmium natif
- la géversite  $\text{Pt}(\text{Sb},\text{Bi})_2$

*lame mince de platine contenant  
des baguettes (gris bleuté)  
d'osmium natif*



# Minéralogie

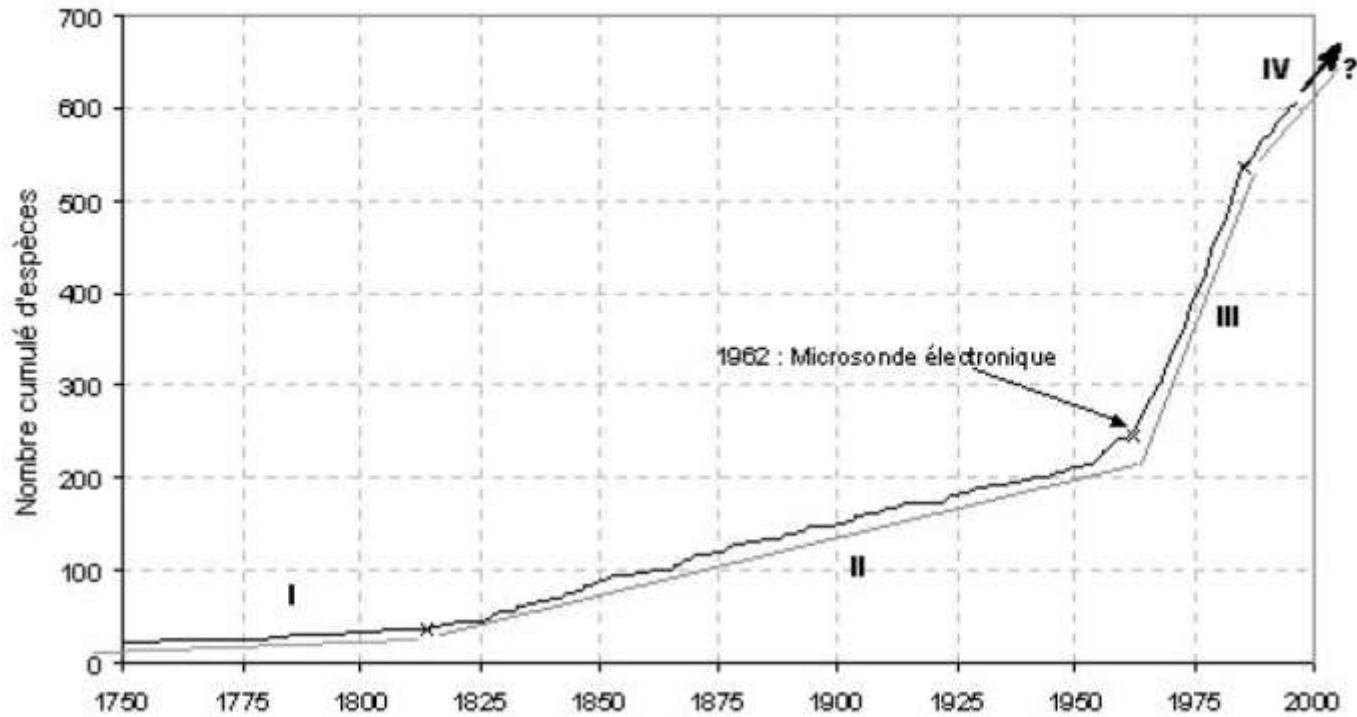


*Nombre d'espèces soumises à l'IMA.  
En hachuré, espèces dont la composition chimique a  
été obtenue grâce à la Microsonde*

En 1962, est soumis à la commission internationale des nouveaux minéraux, la Roquésite (sulfure de Cu et In), 1<sup>er</sup> minéral découvert grâce à la microsonde.

En 1962, la roquésite était le seul minéral soumis à l'IMA (sur 6), dont la composition chimique était obtenue à la microsonde. En 1982, c'est 75 minéraux sur 107 !!!

# Minéralogie



## Sulfures et minéraux associés

I - goniométrie

II - révolution industrielle

III - Microsonde électronique

(d'après doc. Y Moelho - [www.geopolis.fr](http://www.geopolis.fr))

# Minéralogie



*Sphalérite (Trepca - Serbie)*

Pendant ce temps, d'autres minéraux disparaissent ou voient leur chimie modifiée, comme les blendes germanifères des Pyrénées, qui se sont révélés être des blendes (ou sphalérites -  $ZnS$ ) contenant des inclusions d'argutite  $GeO_2$  parfaitement définies.

# Géochimie

Grâce à son pouvoir séparateur, la microsonde a permis de s'intéresser à un paramètre important du minéral, l'hétérogénéité.

- les "éléments en trace" à des teneurs de quelques ppm, deviennent parfois des "inclusions" où l'élément trace est présent à plusieurs %
- les zonations peuvent être "quantifiées" et replacées dans un contexte chimique et physique global

La microsonde a même pu être appliquée à des applications géochimiques "originales", par exemple, au BRGM, des applications au domaine de la santé :

- Étude des caries dentaires actuelles et fossiles (M. Capitant / Dr Franck)
- empoussièrement bronchique et pulmonaire, dès 1960 (BRGM / Hopital Laennec): silicose, talcose, asbestose...

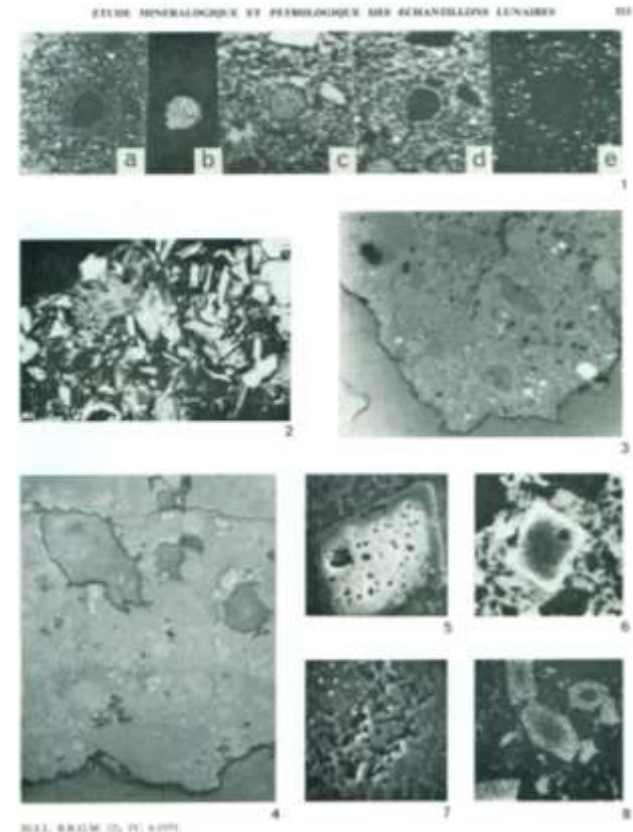
Ainsi, la microsonde a permis de montrer que, dans le poumon, le chrysotile perd rapidement une grande partie du magnésium qu'il contient, attaqué par le lysosome cellulaire macrophage.



# Pétrographie

L'objet de la pétrographie est la description d'une roche. La microsonde électronique a permis, dans le cadre de ces études, de grandes avancées:

- caractérisation chimique des minéraux
- connaissance de leur évolution dans l'ensemble qu'est la roche, et mise en relation des caractéristiques chimiques avec les conditions de formation
- application de la thermodynamique à la genèse des roches, et conditions possibles d'équilibre des minéraux



*Planche photographique (MO/MEB/MSE)  
Etude pétrographique d'échantillons  
lunaires - mission Apollo 15, 16 et Luna 20  
Bull. BRGM (2), IV, (1975)*

# Industrie minérale

L'industrie minérale a également largement profité de la microsonde électronique:

- valorisation de minerai
- étude de matières premières minérales
- mise au point de procédés
- produits finis...

Exemple "historique": minerai de fer latéritique de Goro (Nouvelle-Calédonie)

- teneur en fer de 50% environ (goethite)
- handicap majeur : teneur trop élevées en Ni, Al, Cr (hérités des roches mères)

⇒ Peut-on éliminer une partie du chrome ?

La microsonde a "classé" le dossier:

- la goethite contient des grains de chromite
- la goethite contient elle-même du chrome

*Vestiges de la mine de fer de Goro*



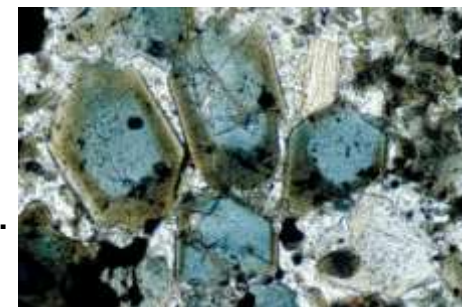
# De nouvelles applications en géosciences

La microsonde est devenue un outil "de routine" dans de nombreux domaines des géosciences. Mais de nouveaux besoins apparaissent, auxquels elle peut parfois être associée, par exemple:

## analyse d'éléments légers dans les minéraux

De nombreux minéraux sont porteurs d'éléments légers, F, B, N, C, O. Quelques exemples, pour le Bore:

- Groupe des Tourmalines
- Kernite  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$
- Rhodizite - Londonite  $(\text{Cs}, \text{K}, \text{Rb})\text{Al}_4\text{Be}_4(\text{B}, \text{Be})_{12}\text{O}_{28}$
- Ferrucite  $\text{NaBF}_4$ , Avogadrite  $(\text{K}, \text{Cs})\text{BF}_4$
- etc...



Tourmalines

Dans certains cas, leur teneur peut être calculée (par différence, formule structurale...). Mais ce n'est pas toujours le cas. Dans ce cas, des stratégies spécifiques doivent être mises en place<sup>par ex. ref. 1,2,3,4...</sup>

<sup>1</sup> M. Raudsepp, *Can. Miner*, 1995, 33, p 203

<sup>2</sup> D.C. Meyer et al., *Microsc. Microanal.*, 2011, 7-05, p. 718

<sup>3</sup> M. Fialin, G. Remond, *Microbeam Anal*, 1993, 2, p. 179

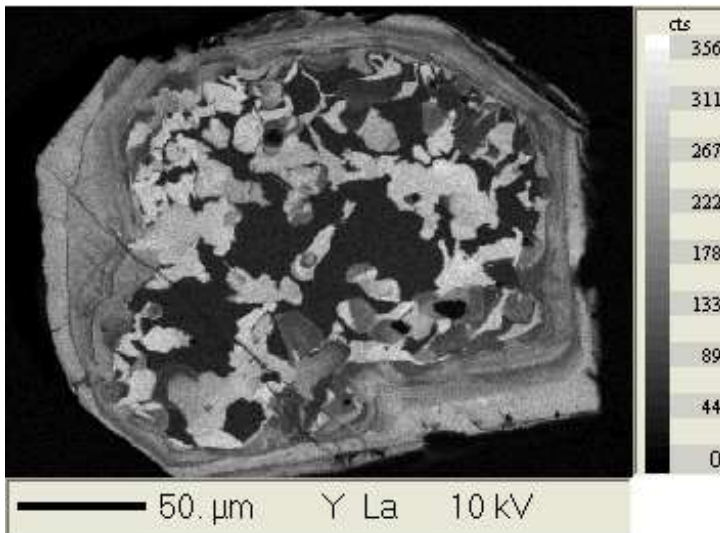
<sup>4</sup> J.J. Donovan et al., *Microbeam Analysis*, 1993, 2, p. 23

# De nouvelles applications en géosciences

La microsonde est devenue un outil "de routine" dans de nombreux domaines des géosciences. Mais de nouveaux besoins apparaissent, auxquels elle peut parfois être associée, par exemple:

## analyse d'éléments en trace dans les minéraux

Les éléments-trace sont souvent les marqueurs de paramètres géologiques (événements, contextes...). Leur analyse est souvent difficile dans des minéraux de composition complexe<sup>1,2</sup>.



La datation des monazites (méthode U, Th, Pb)<sup>3,4</sup> est l'une des applications de l'analyse de traces par microsonde électronique.

*Cartographie de l'yttrium  
Monazite - granite de Cournols (Massif Central)*

*(ech. G. Wille - P. Chevremont, BRGM / doc. M. Outrequin, Cameca)*



<sup>1</sup> C. Merlet, J-L. Bodinier, *Chem Geol*, 1990, 83, p. 55

<sup>2</sup> M. Fialin et al, *Am. Miner*, 1999, 84, p. 70

<sup>3</sup> M. Montel et al. *Chem Geol*, 1996, 131, p. 37

<sup>4</sup> A. Cocherie et al., *GCA*, 1998, 62, p. 2475

# De nouvelles applications en géosciences

La microsonde est devenue un outil "de routine" dans de nombreux domaines des géosciences. Mais de nouveaux besoins apparaissent, auxquels elle peut parfois être associée, par exemple:

## Détermination du ratio Fe II / Fe III

La spéciation du fer (degré d'oxydation) dans les minéraux est un paramètre important, dans la compréhension du comportement géochimique de cet élément.

Des techniques ont été mises au point, pour déterminer le ratio Fe II / Fe III dans différents minéraux, par microsonde électronique. Elles sont basées sur l'étude de la distorsion et/ou la position des raies L de Fe dans différents minéraux<sup>1,2,3</sup>.

<sup>1</sup> M. Fialin et al. , *Am. Miner.*, 2004, 89, p 654

<sup>2</sup> H.E. Höfer, G.P. Brey, *Am. Miner.*, 2007, 92, p. 873

<sup>3</sup> W.M. Lamb et al., *Am. Miner.*, 2012, 97, p. 951

# CONCLUSION

# Conclusion

La microanalyse élémentaire est entrée dans le monde des géosciences dès le début.

Comme toute nouvelle technique, la microsonde électronique appliquée aux problématiques des géosciences a connu, jusqu'au début des années 70, une phase de "justification" et d'évaluation. Ensuite, elle est devenue nécessaire, voire indispensable au géologue.

Aujourd'hui, elle est partagée entre appareil d'analyse "de routine" et développement de nouvelles applications liée notamment aux évolutions techniques successives (cristaux, spectromètres, canon à émission de champs...).

D'autres techniques ont, par la suite, apporté leur lot de découvertes et d'évolutions, le MEB, l'EDS et l'EBSD, bien entendu, mais aussi - et on en revient à R. Castaing - le SIMS !

*Il est exceptionnel que la science puisse, grâce à la vision prospective et à l'intelligence d'un homme, faire en quelques années un véritable saut en avant*

K. KEIL, lors de la remise de la Roebbling Medal de la Mineralogical Society of America à R. Castaing en 1978



La toute dernière microsonde, fabriquée en un exemplaire unique pour le 5 juillet 1983, ne devait pas survivre aux essais analytiques qu'allaient effectuer André GUINIER et Raimond CASTAING...

**Merci pour votre attention**  **brgm** Géosciences pour une Terre durable