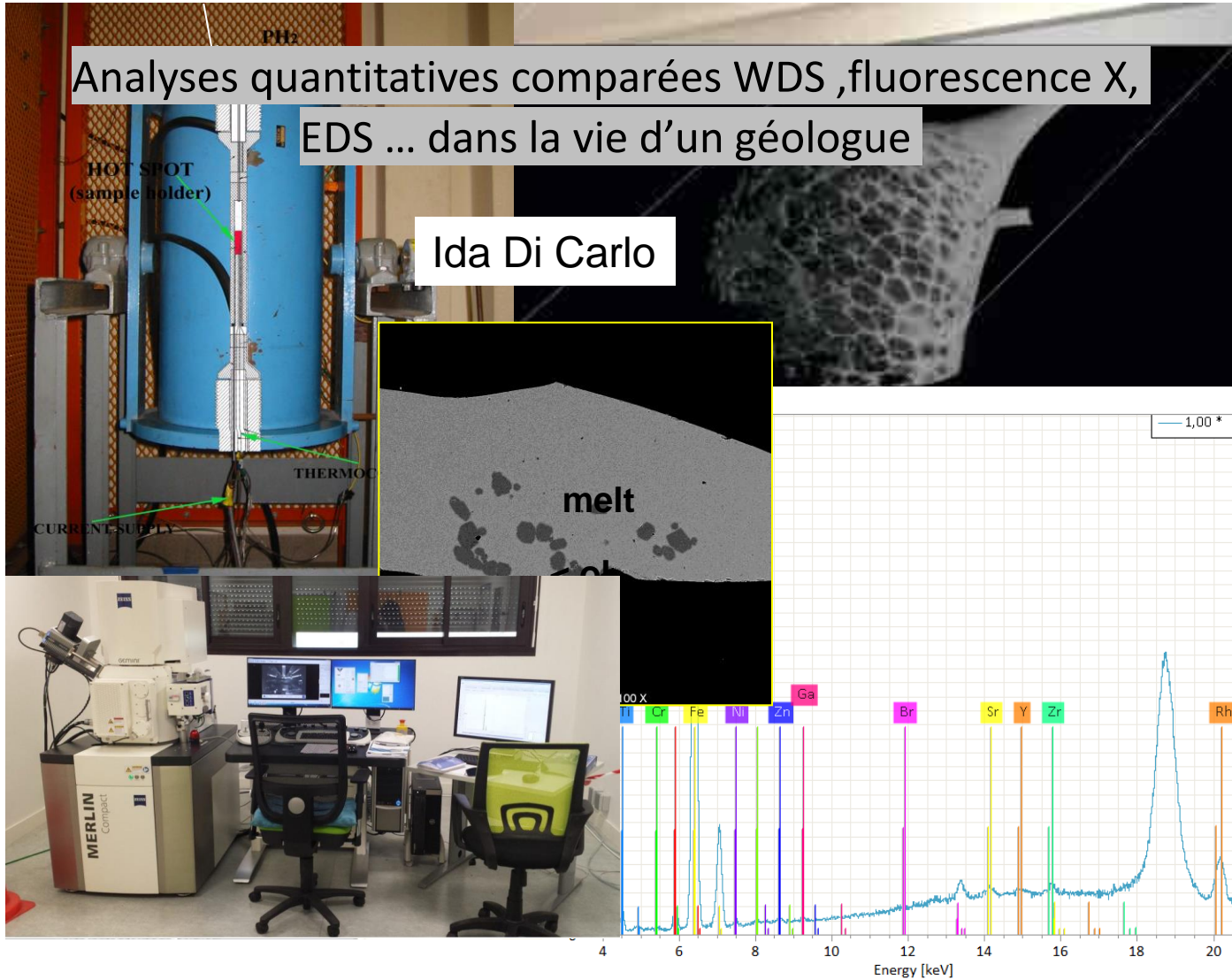


Analyses quantitatives comparées WDS , fluorescence X, EDS ... dans la vie d'un géologue

Ida Di Carlo

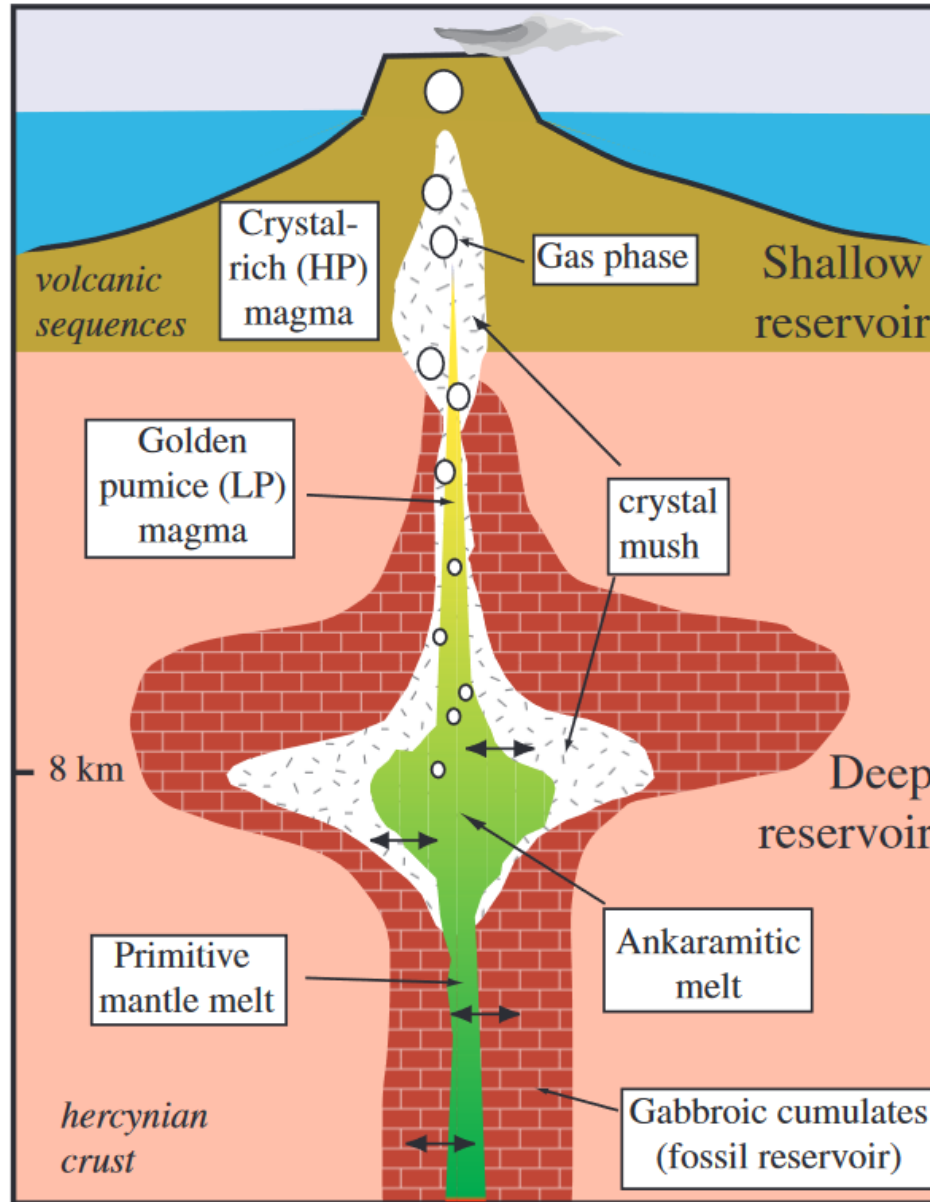




© REUTERS / Borja Suarez

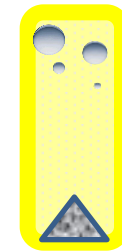
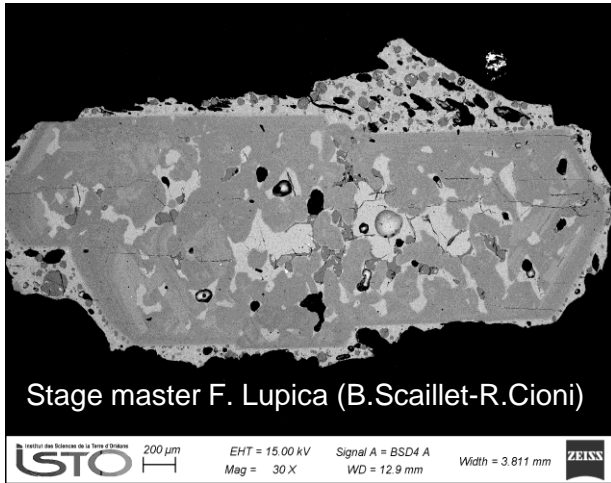


STROMBOLI

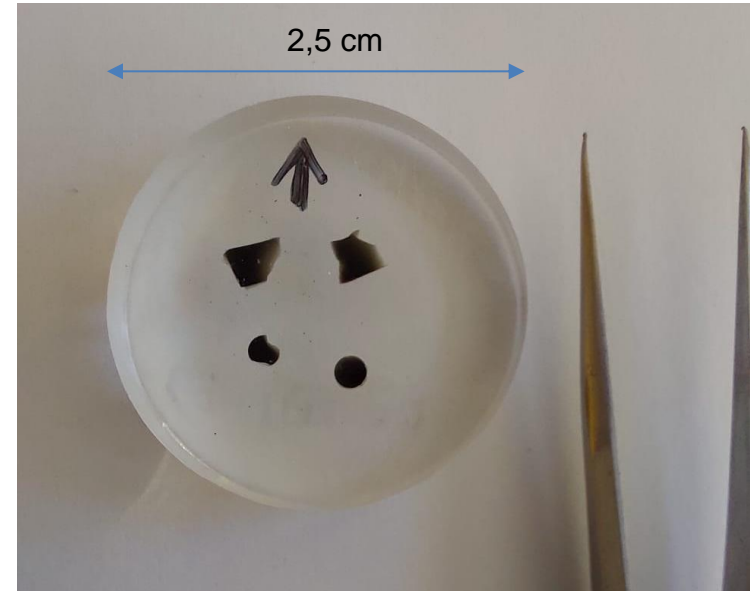
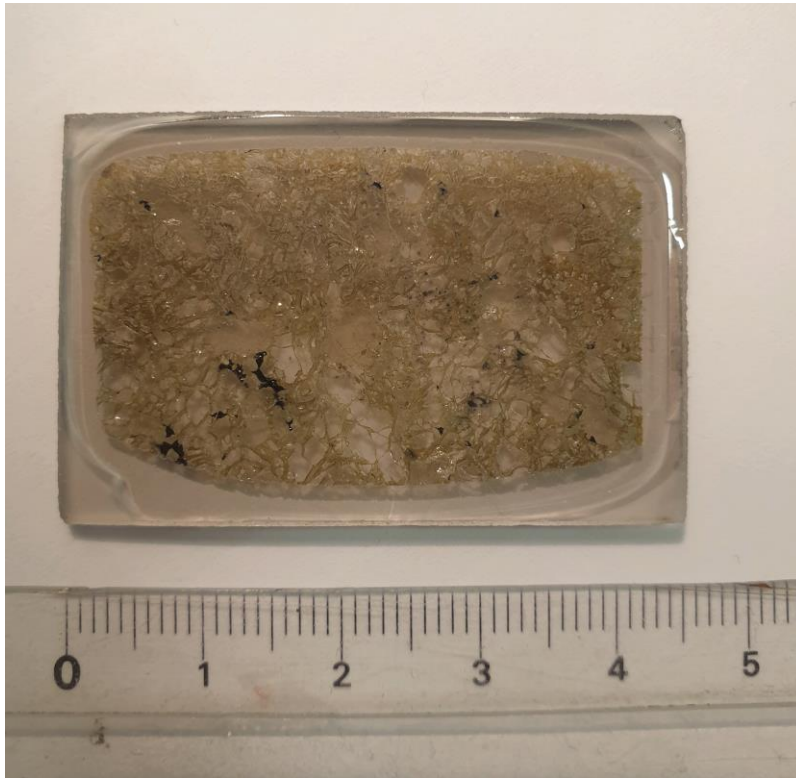


(Pichavant et al, 2009)

Quel type d'échantillons ?



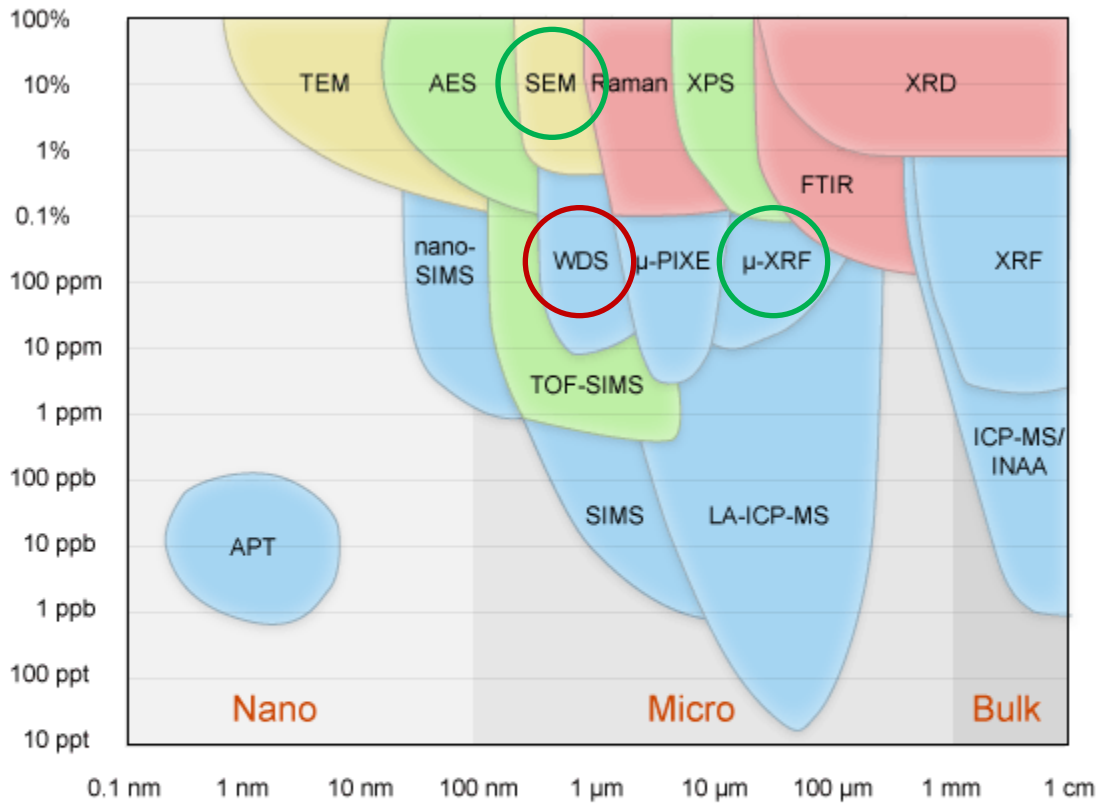
Préparation des échantillons:



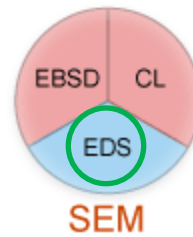
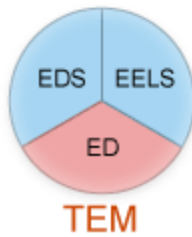
Échantillons isolants qui nécessitent toujours de être carboné (20 nm)

Questions principales:

- (Quelle est la composition chimique de l'échantillon à étudier (la roche)?)
- Quelles sont les phases minéralogiques qui composent cette roche?
- Quelle est la compositions chimique des phases qui composent cette roche?
- Il y a des phases qui contiennent des « inclusions vitreuses »?
- Il y a des phases (verres ou minéraux) qui contiennent des « volatiles » (i.e. H₂O, CO₂, Cl, F, Br, S)? Et combien ils en contiennent?
- Il y a des phases qui contiennent des éléments avec des état d'oxydation variable (i.e. Fe²⁺/Fe³⁺, S⁺⁶/S⁻²)?
- Quels sont les techniques qui puissent aider à connaitre au mieux mon échantillons?

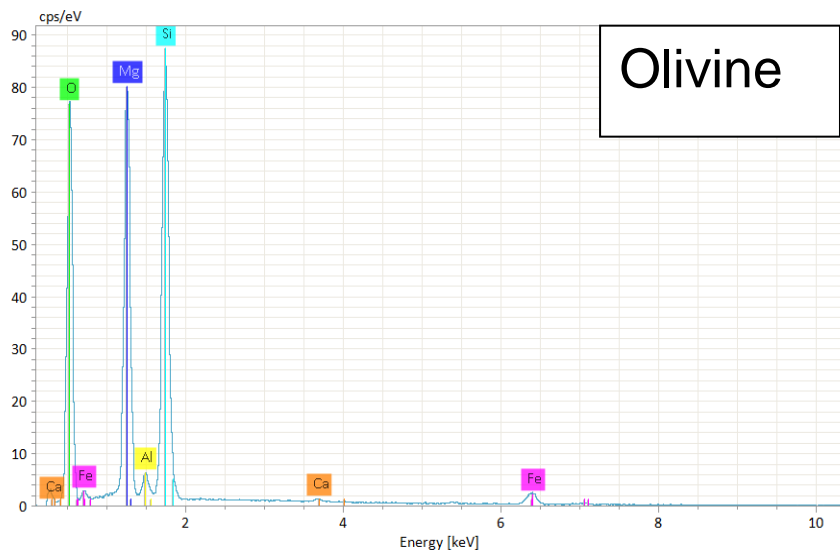
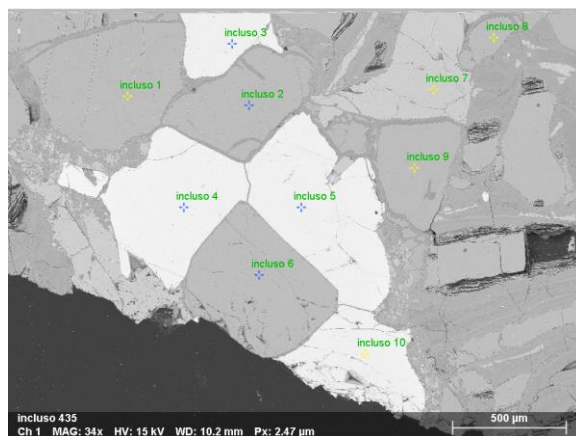


- Elemental composition
- Structural information
- Surface and thin film analysis
- SEM and TEM host multiple techniques

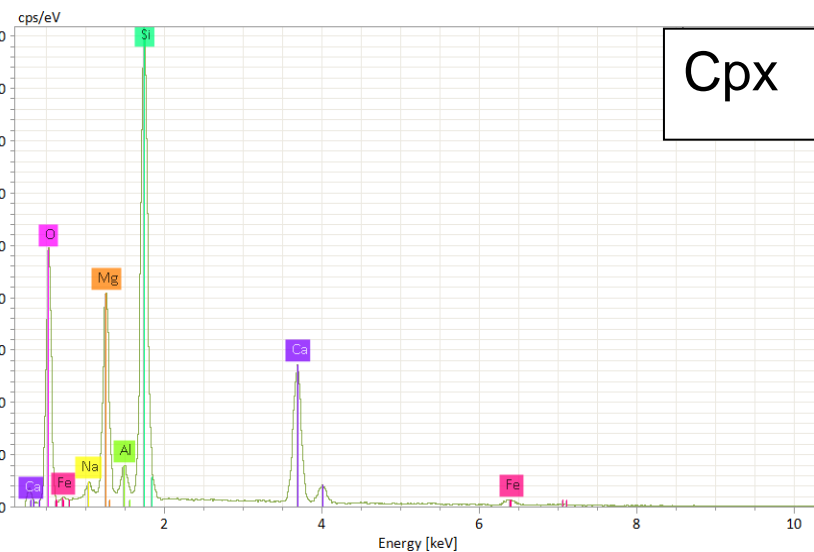


<https://myscope.training/legacy/analysis/introduction/>

MEB-EDS: quelles info nous intéressent à cette étape?

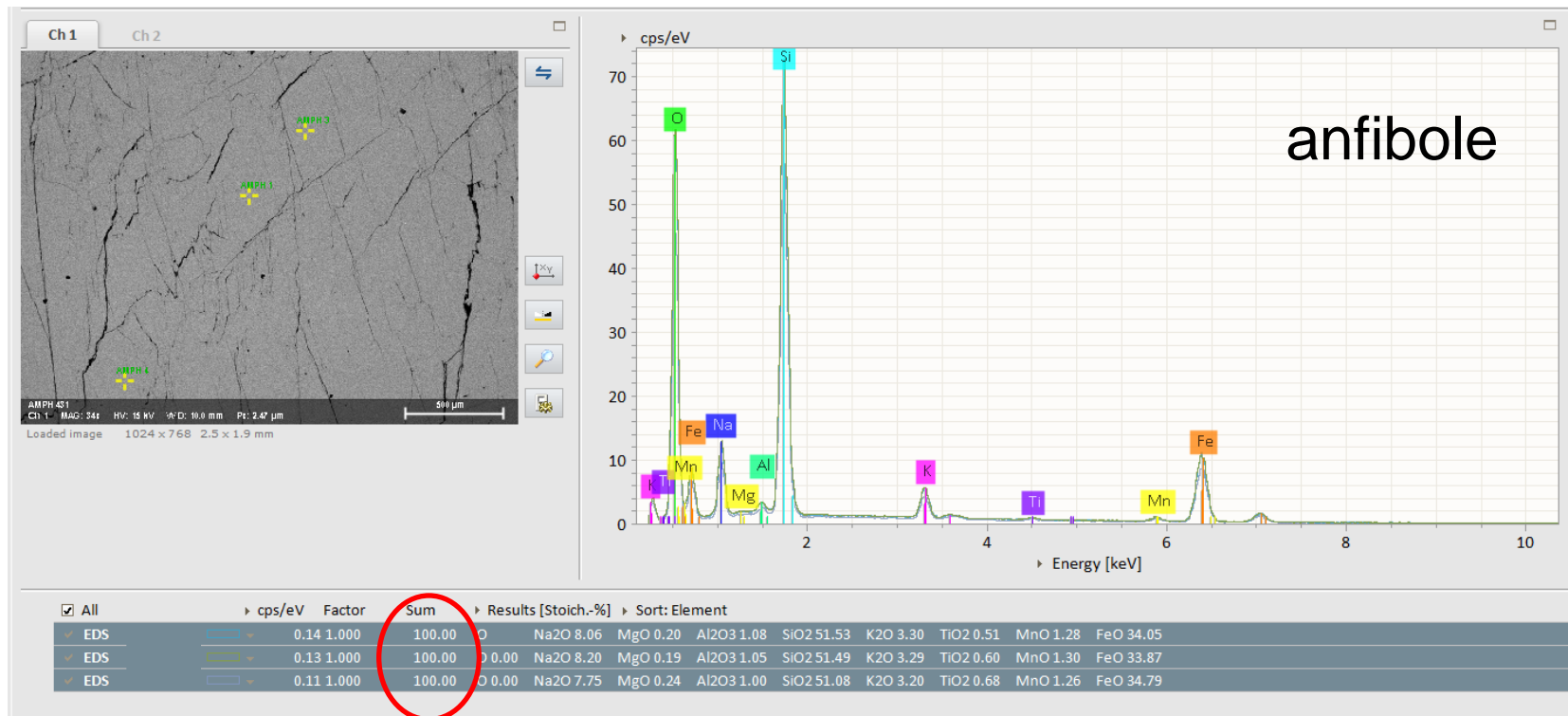


Olivine



Cpx

Problèmes des phases hydratés

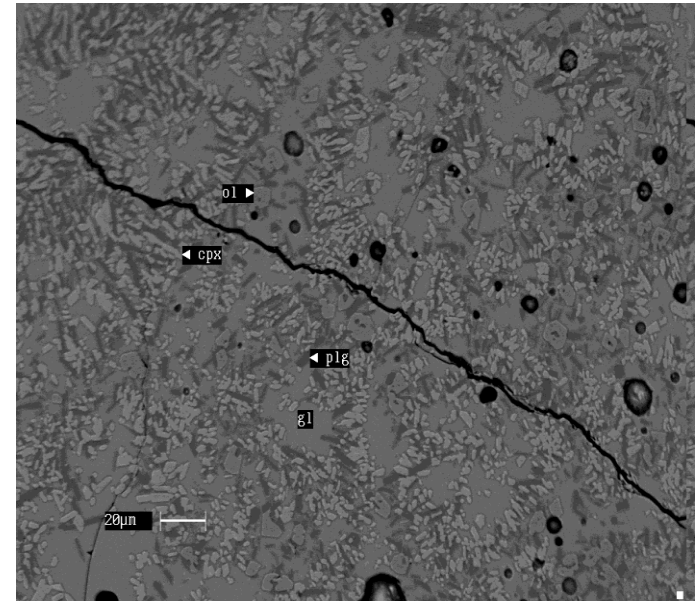
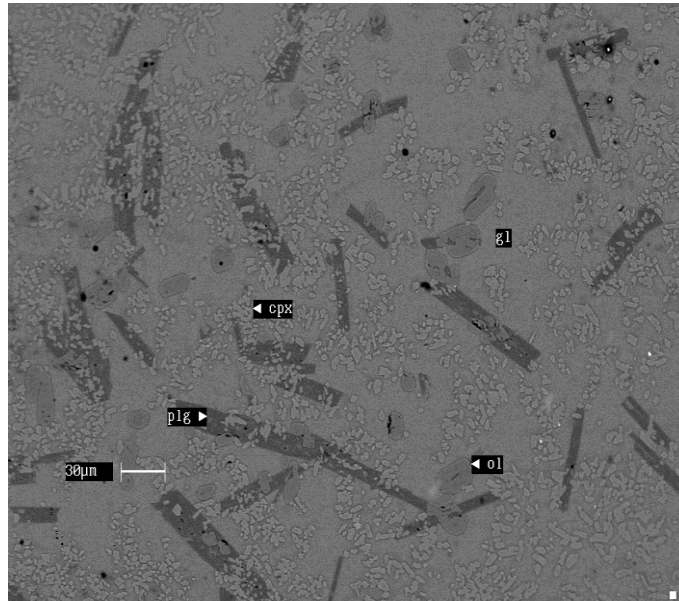


Taille de la plage de verre à analyser

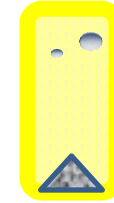
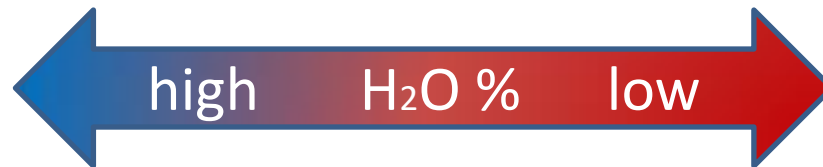
Expériences de cristallisation in IHPV (Internally Heated Pressure Vessel)

@

48MPa – 1100° C sur un basalte de Stromboli

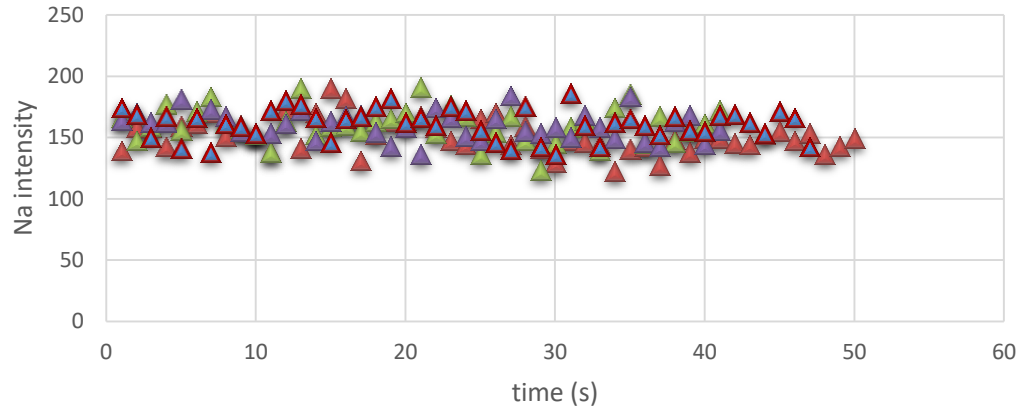


Pourquoi les mêmes conditions expérimentales donnent des résultats différents?

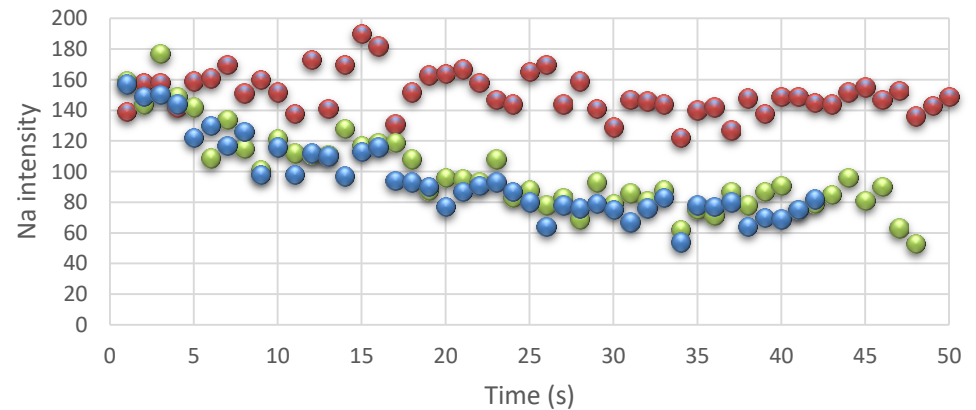


L'importance de la taille du faisceau

15 kv - 10 nA- Stromboli dry



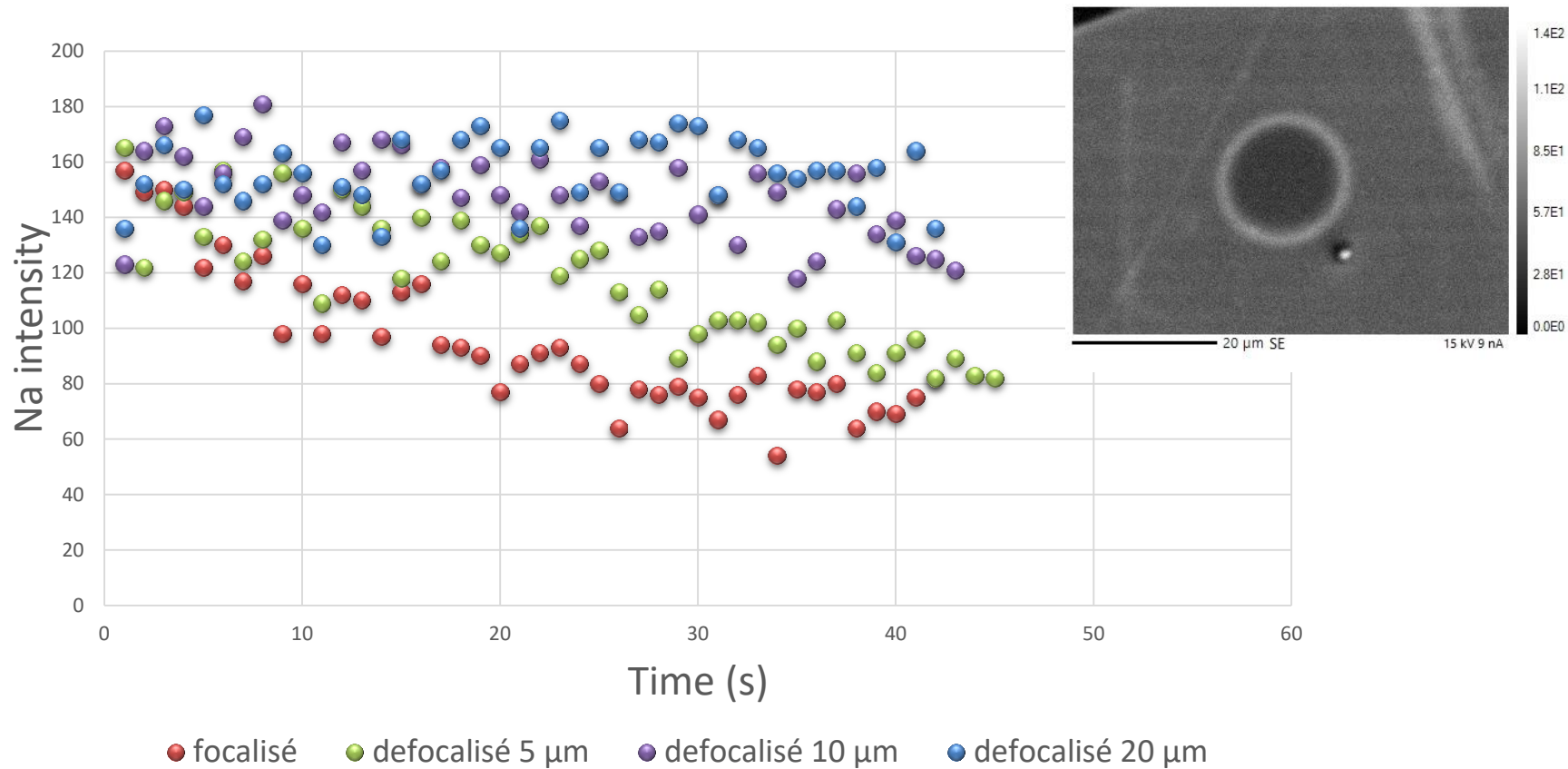
15 kv - 10 nA - faisceau focalisé - Stromboli



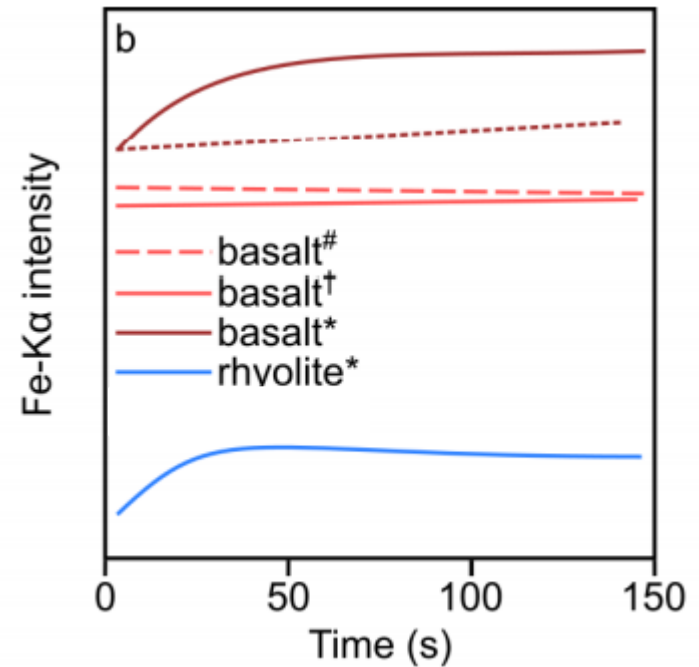
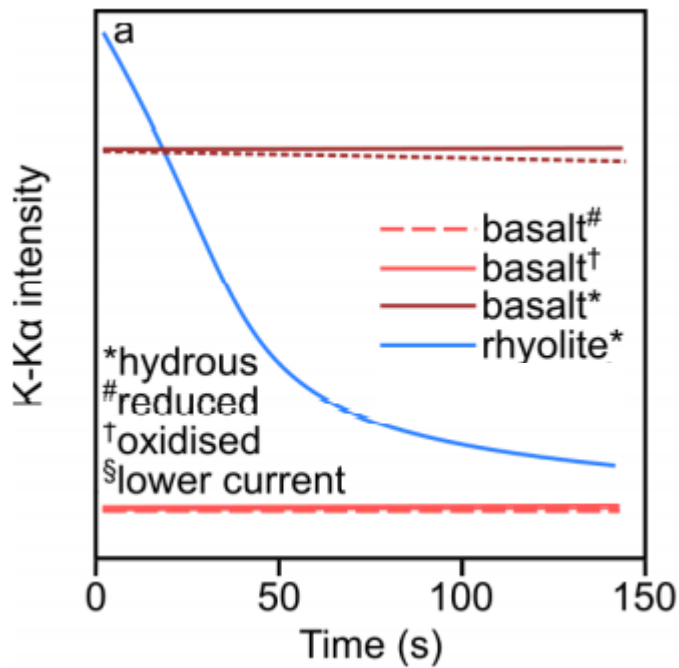
● Stromboli dry ● Stromboli - 3.2 wt% H2O ● Stromboli 5.1 wt% H2O

Sous les tutelles

15 kv - 10 nA- Stromboli - 5.1 wt% H2O



Diminution et migration des éléments mobiles (Na, K, Li)



From Hughes et al, 2019

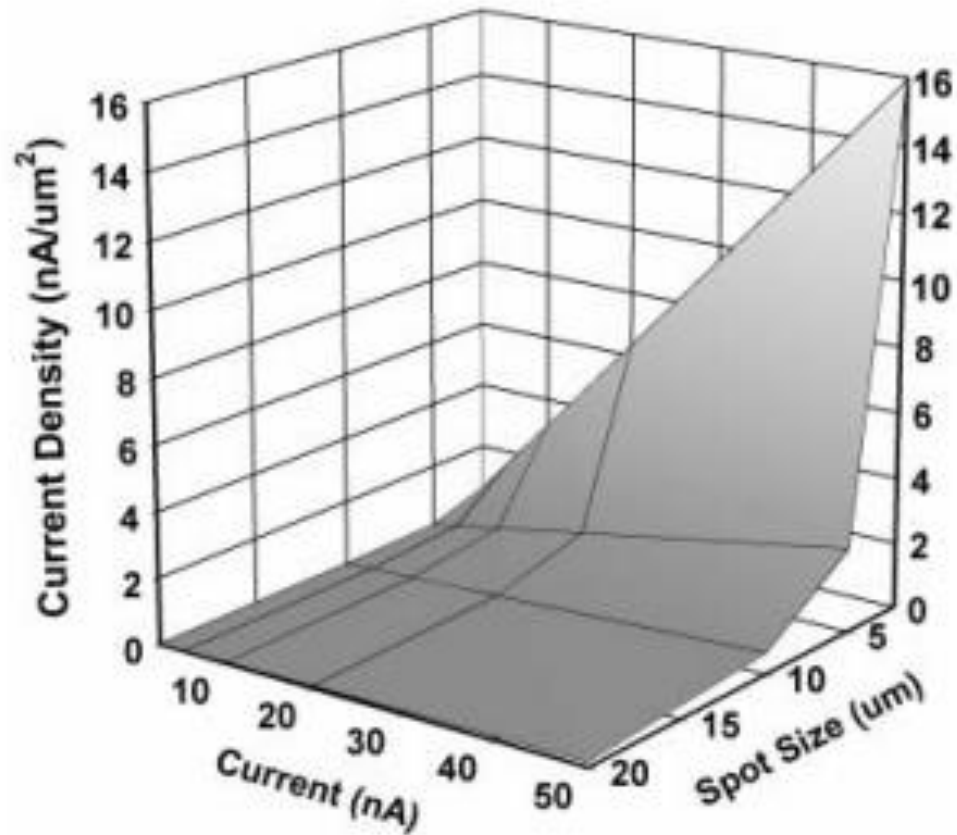
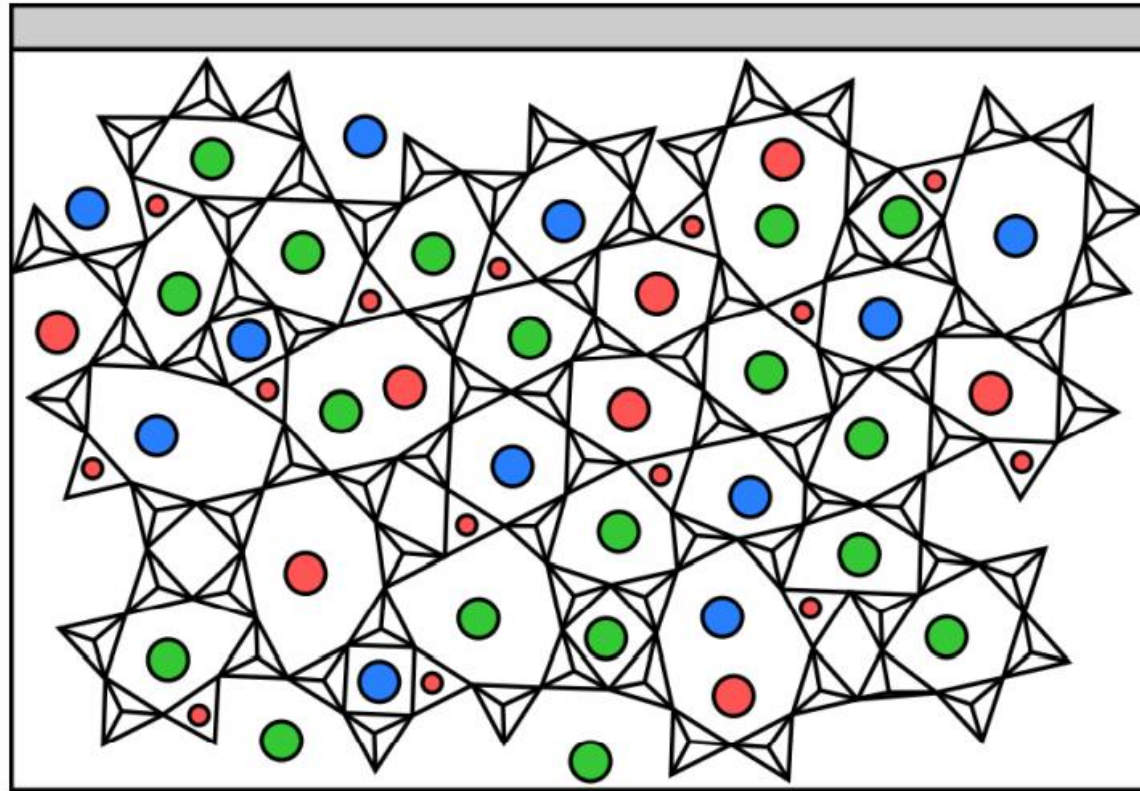
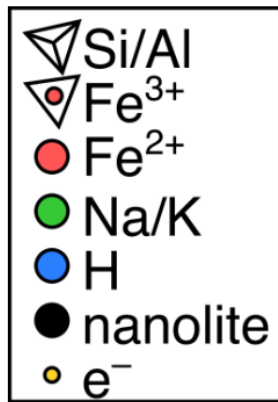


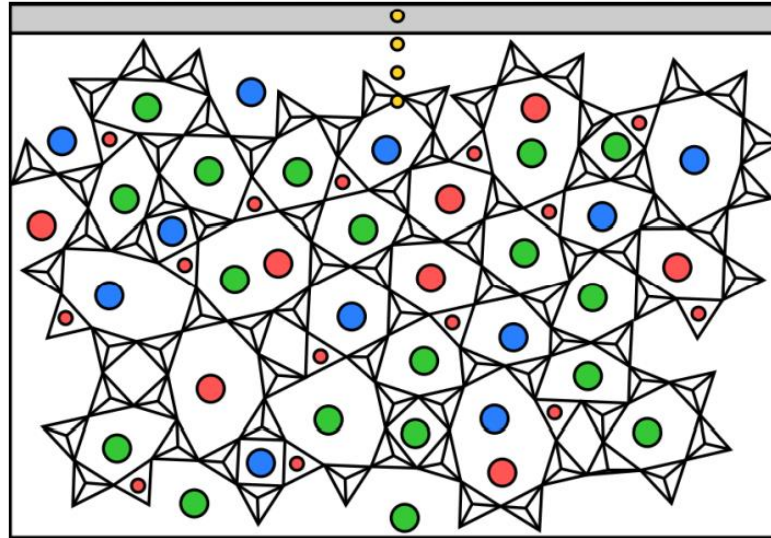
FIGURE 1. Areal current density ($\text{nA}/\mu\text{m}^2$) as a function of beam current and spot size.








Morgan and London, 2005

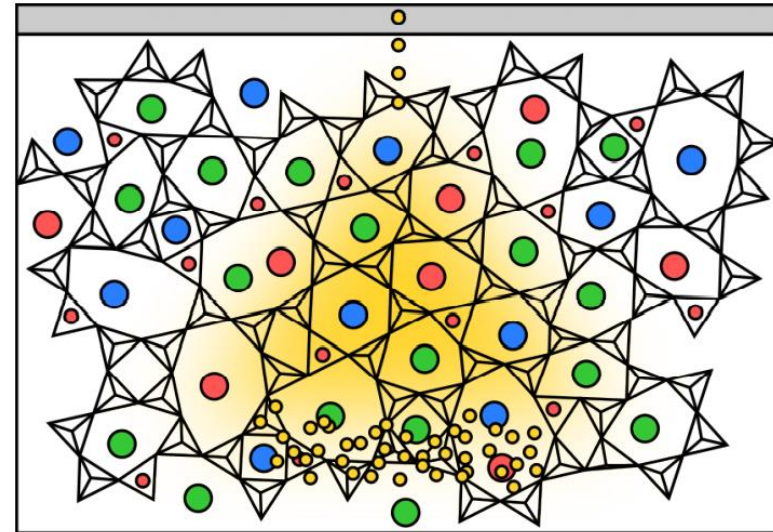
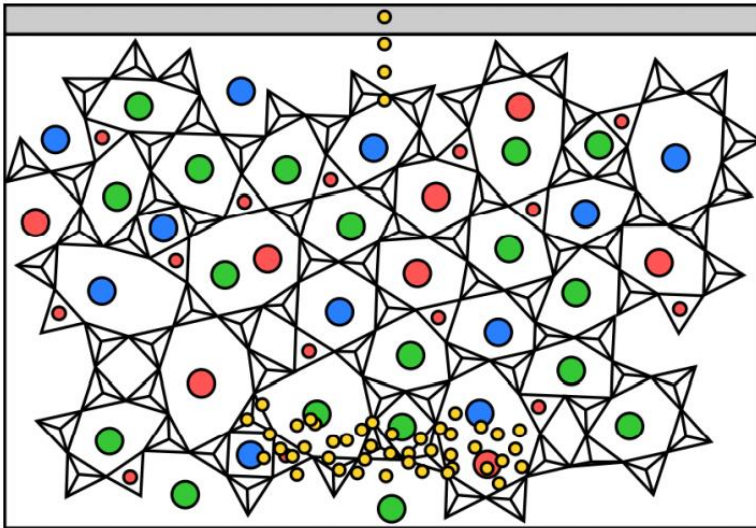
Mécanisme

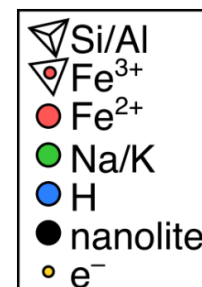
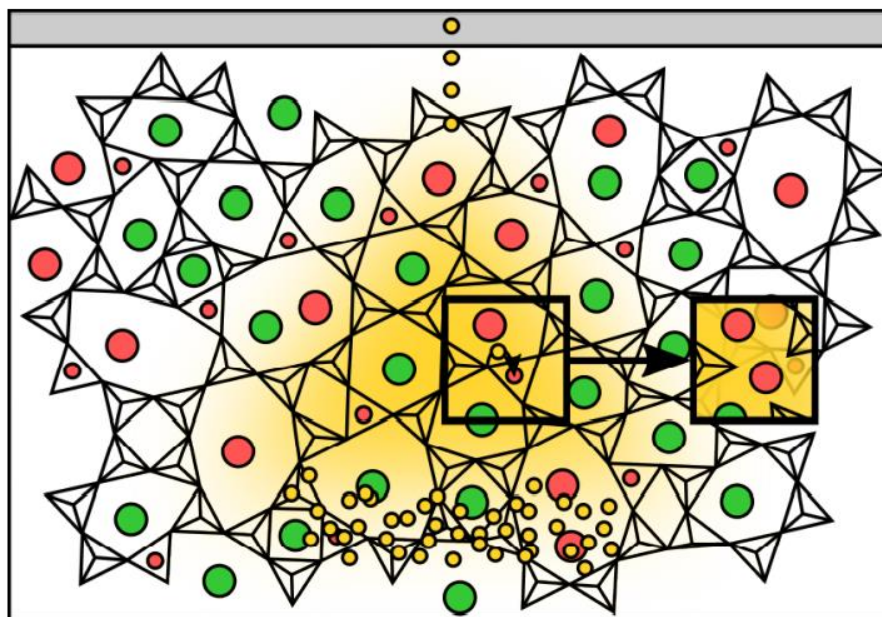
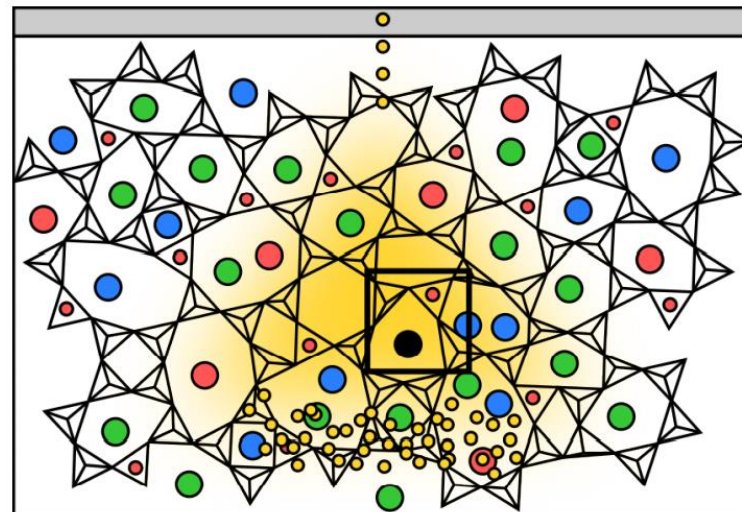
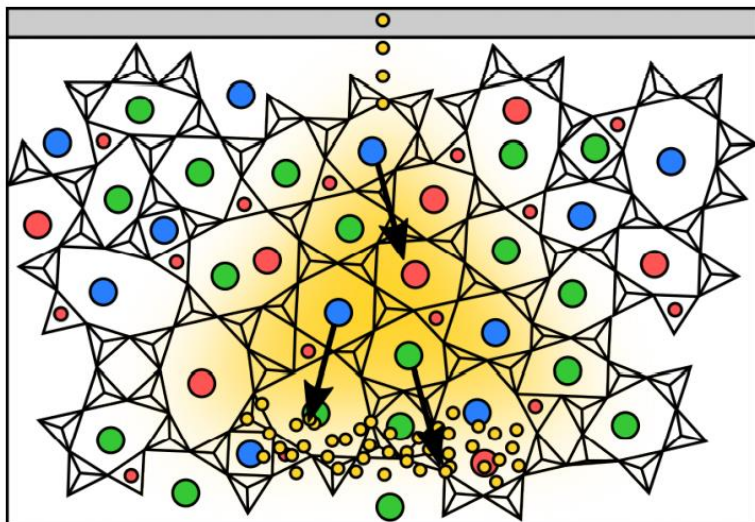


Hugues et al, 2020



-  Si/Al
-  Fe³⁺
-  Fe²⁺
-  Na/K
-  H
-  nanolite
-  e⁻

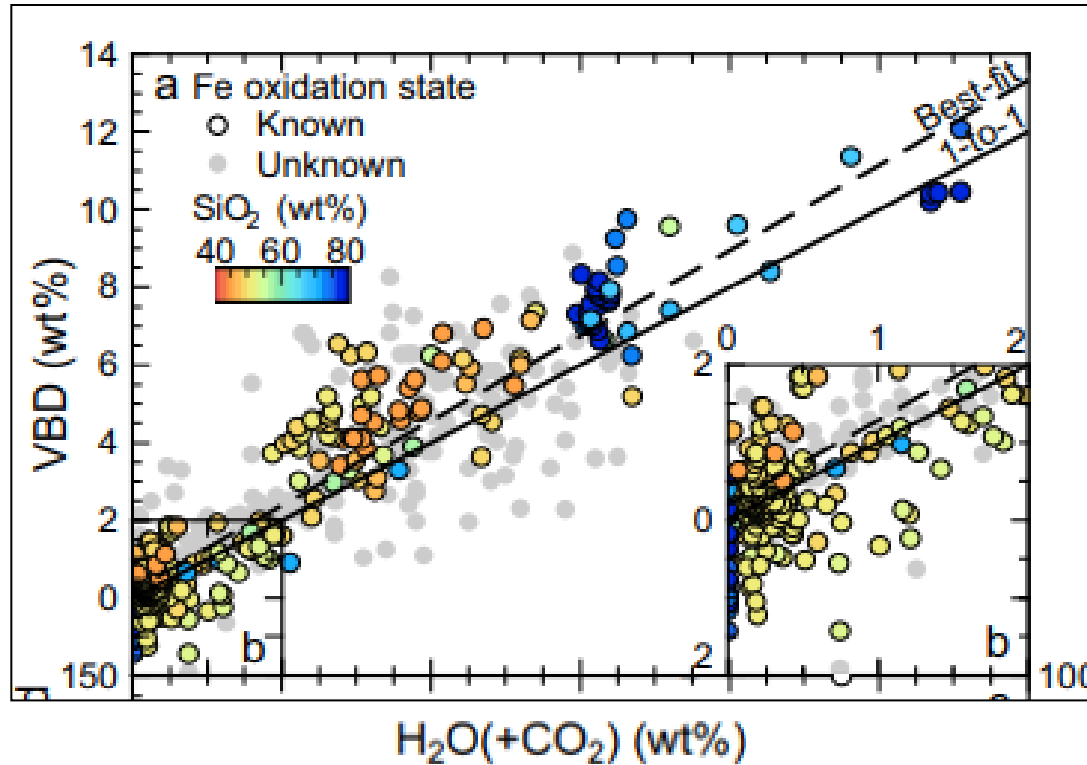




Bonne pratique dans l'analyse des verres silicatés

- ✓ Réduire la tension d'accélération et du courant
- ✓ Utiliser la méthode TDI
- ✓ Défocaliser le faisceau
- ✓ Bouger l'échantillon pendant l'analyse
- ✓ Refroidir l'échantillon

Volatiles par différence (VBD)



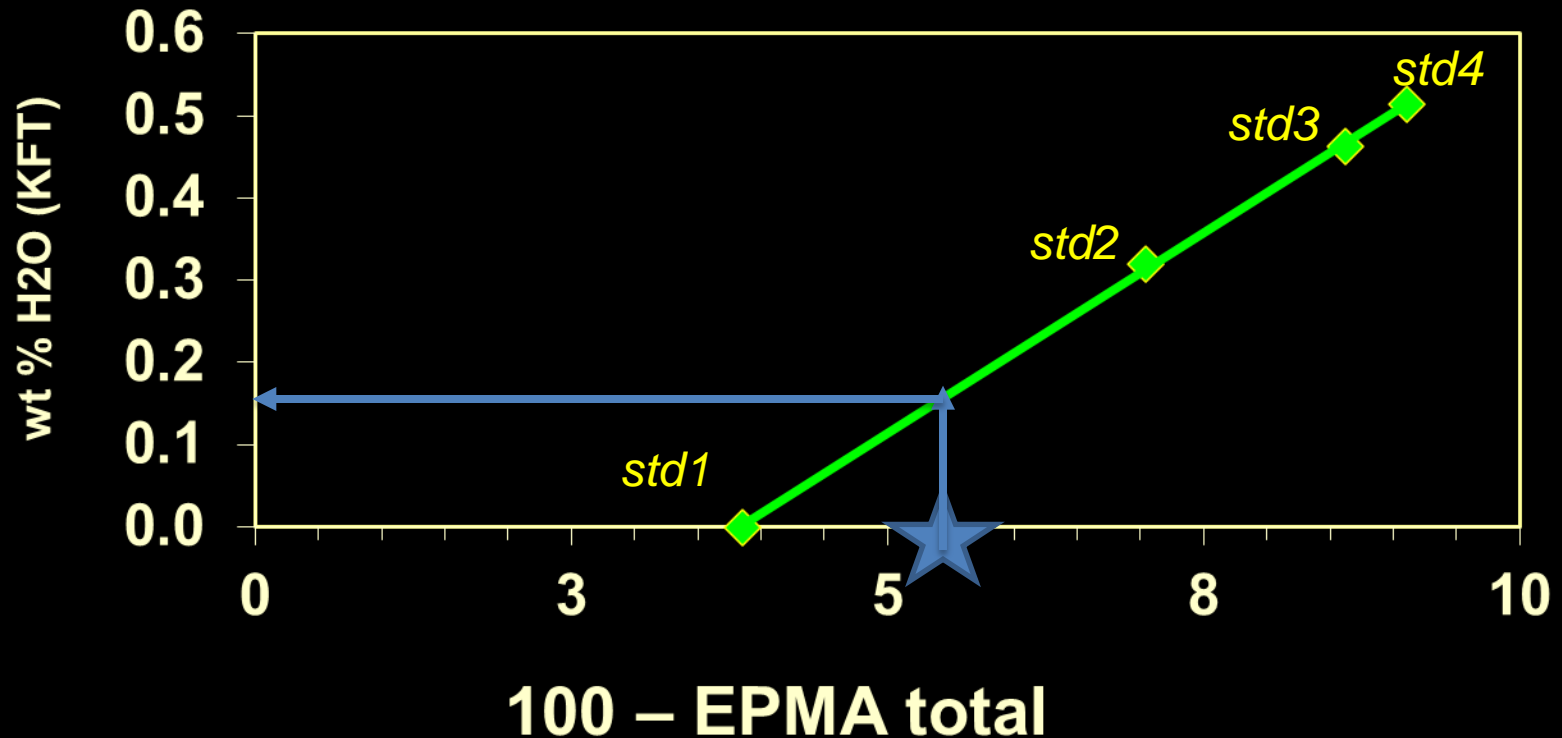
From Hughes et al, 2019

Determination de l'H₂O

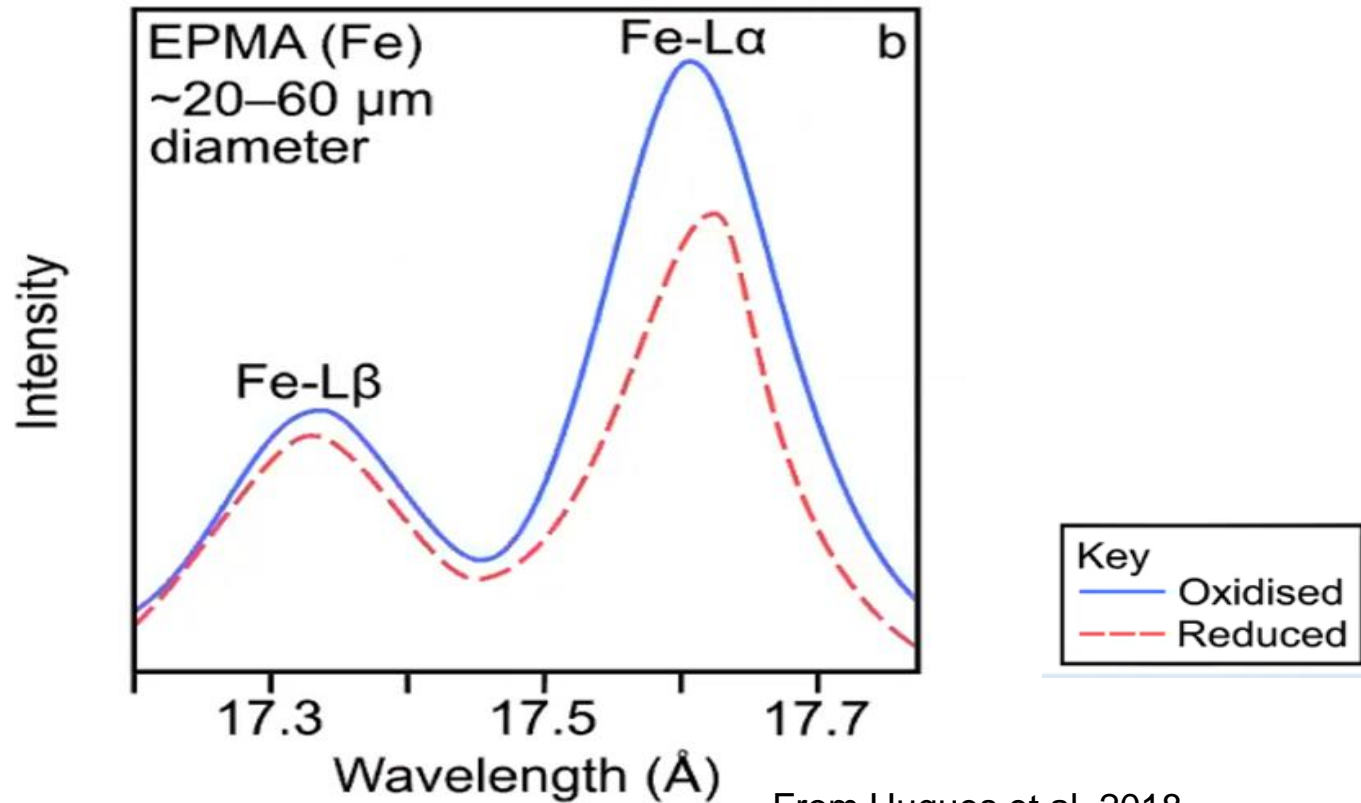


« Karl-Fischer Titration (KFT) sur verres experimentales »

« FT-IR sur verres experimentales »

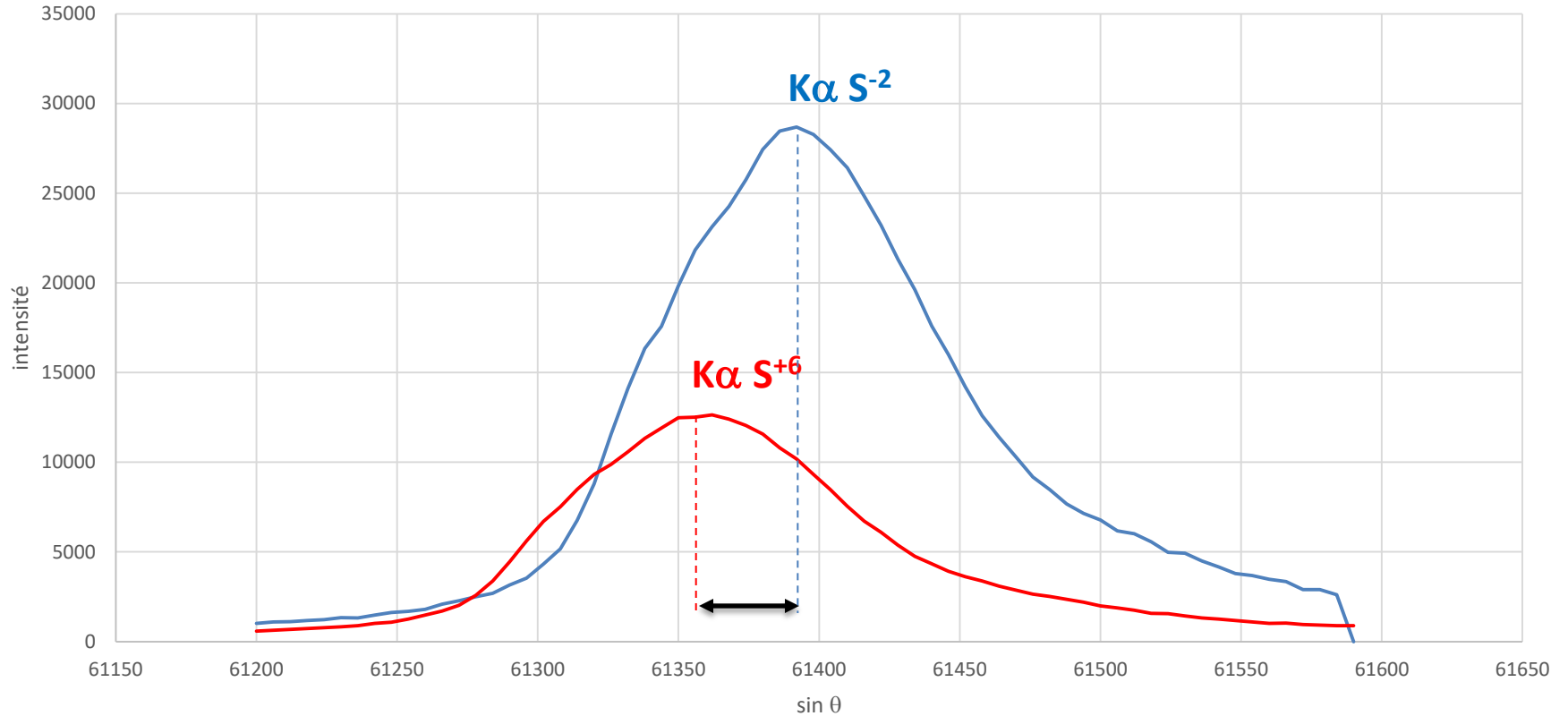


Etat d'oxydation du Fe

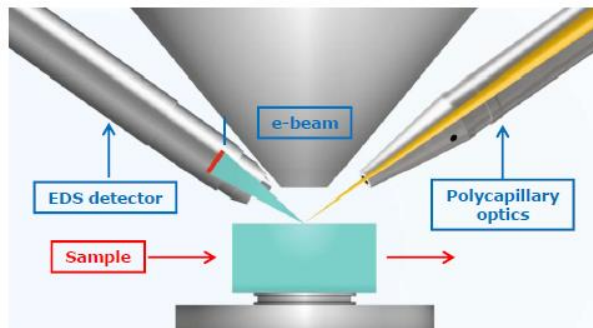
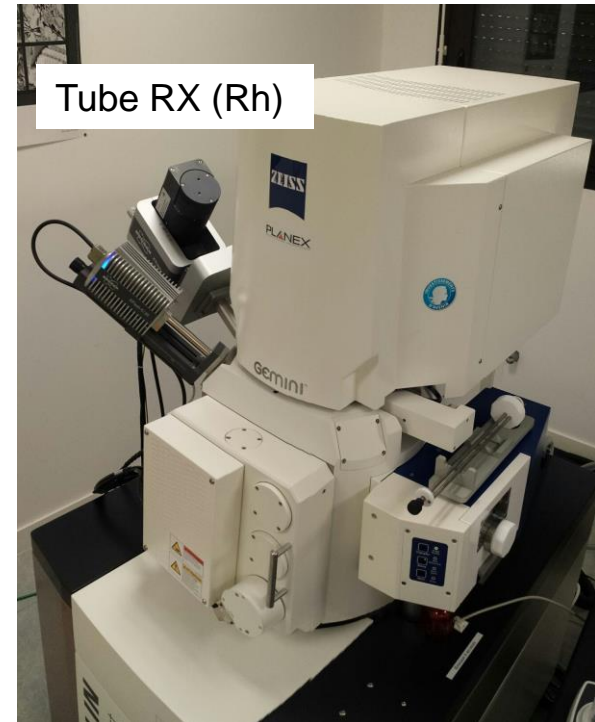


Le Fe²⁺ se comporte comme le Mg²⁺ ou le Ca²⁺, il est un modificateur de réseau alors que le Fe³⁺ joue un rôle plus proche de celui de Al³⁺, rôle intermédiaire, mais relativement formateur de réseau.

Etat d'oxydation du S



Micro-XRF



Schematic of experimental setup in a SEM for XRF with EDS detector

Tube parameters
10 - 50 kV
20 - 600 μ A

Primary filters
- 100 μ m Al
- 20 μ m Ti
- 10 μ m Ni

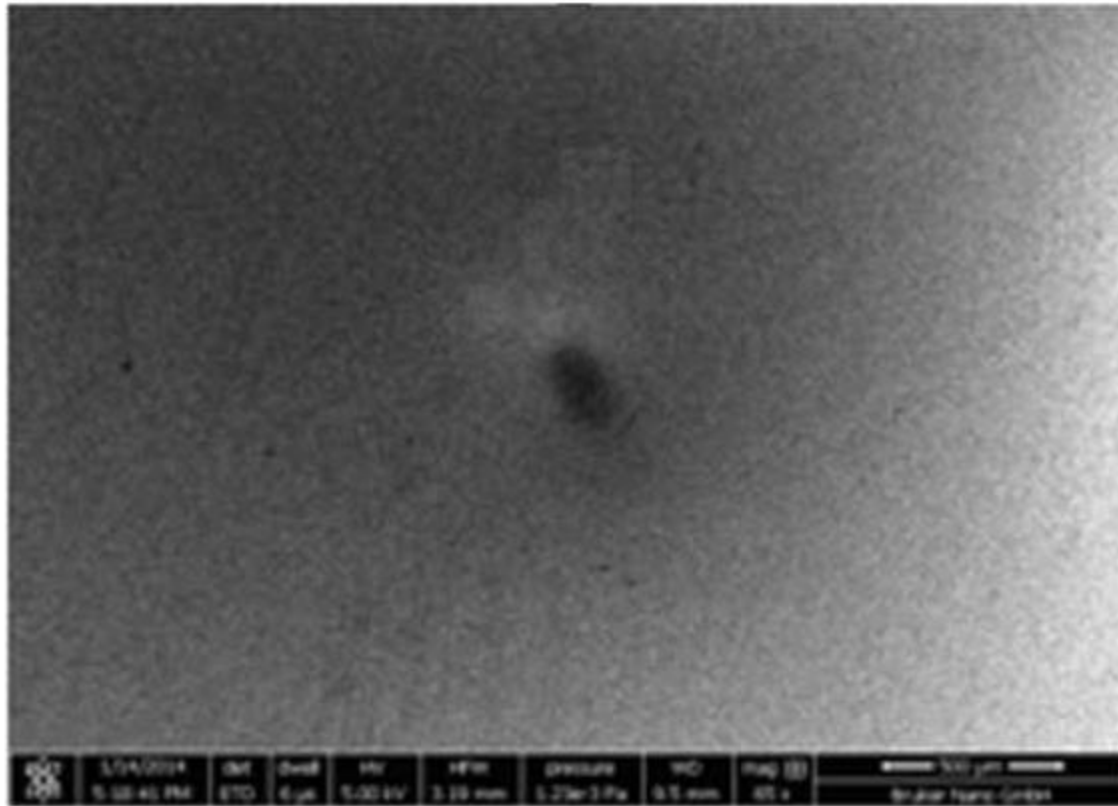
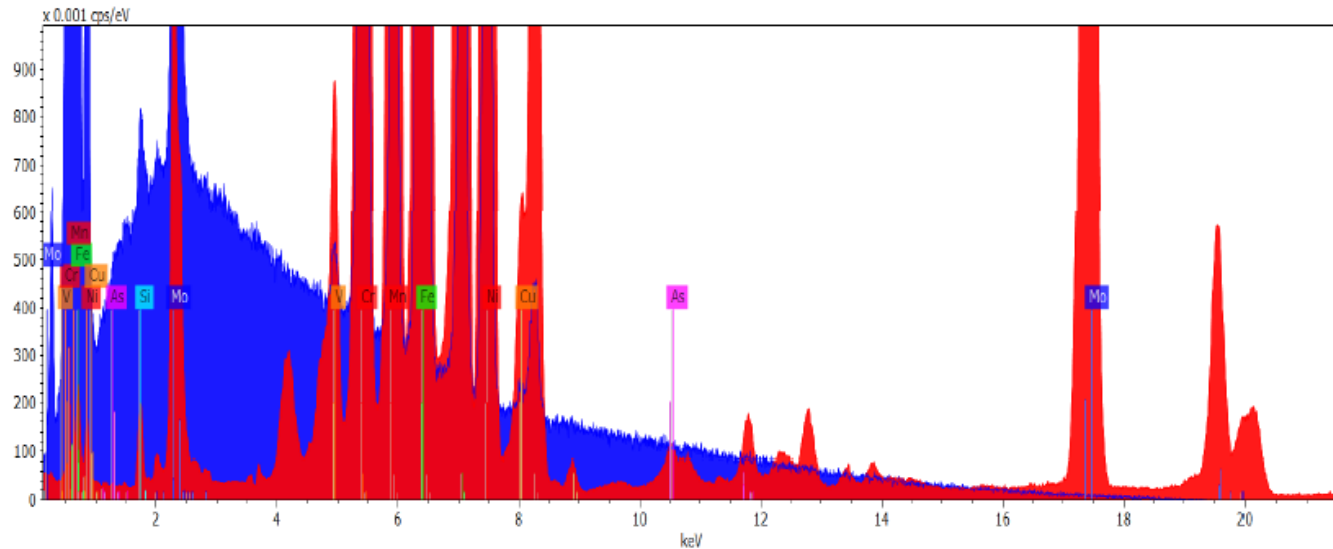


Figure 18: X-ray spot on a SEM-image of a paper

[M.Haschke](#) and [S.Boehm](#), 2017

Comparison between EDS and XRF Improved Limits of Detection



Spectra of a steel sample (CRM 474), measured in a SEM, EDS (blue) and with Micro-XRF (red)

EDS: sensitivity limited by high bremsstrahlung background, can “drown” peaks

Micro-XRF: photon excitation produces far less background, better sensitivity

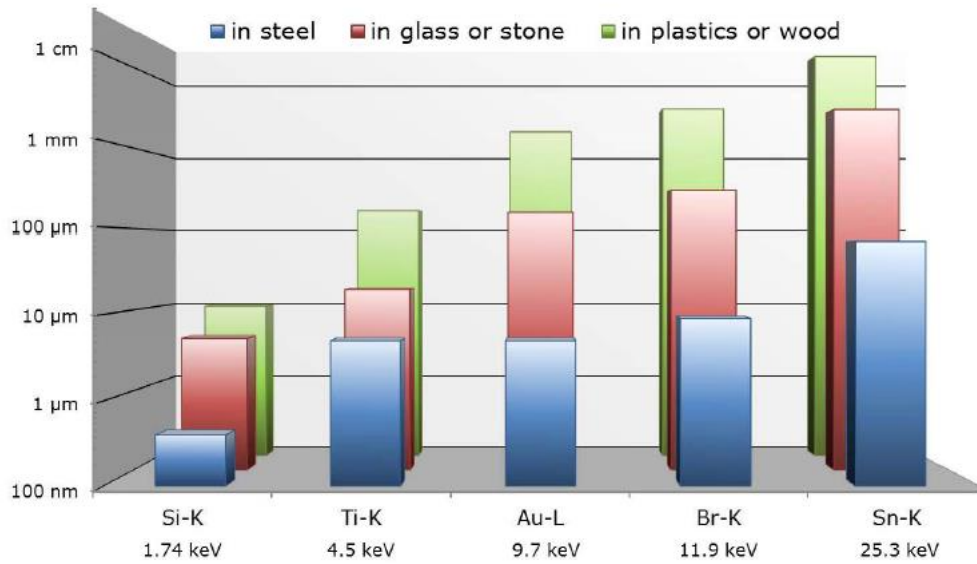
Doc. Bruker (S.Boehm)

Comparison between EDS and XRF

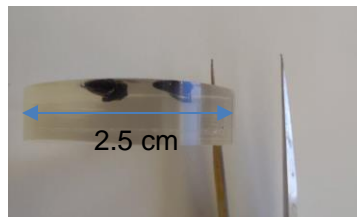
XRF Information depth



Information depths of selected element fluorescence lines in different matrices

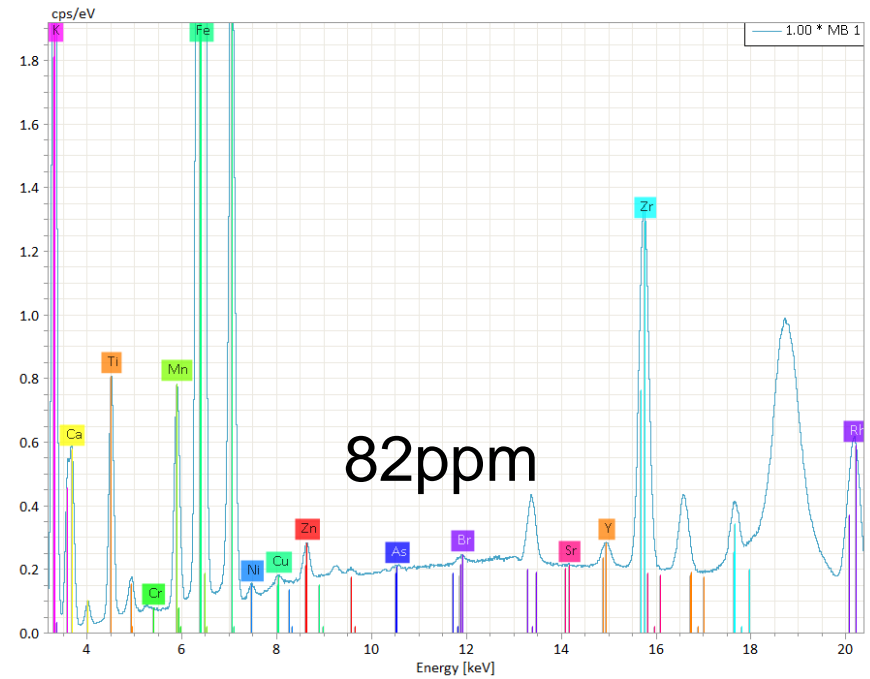
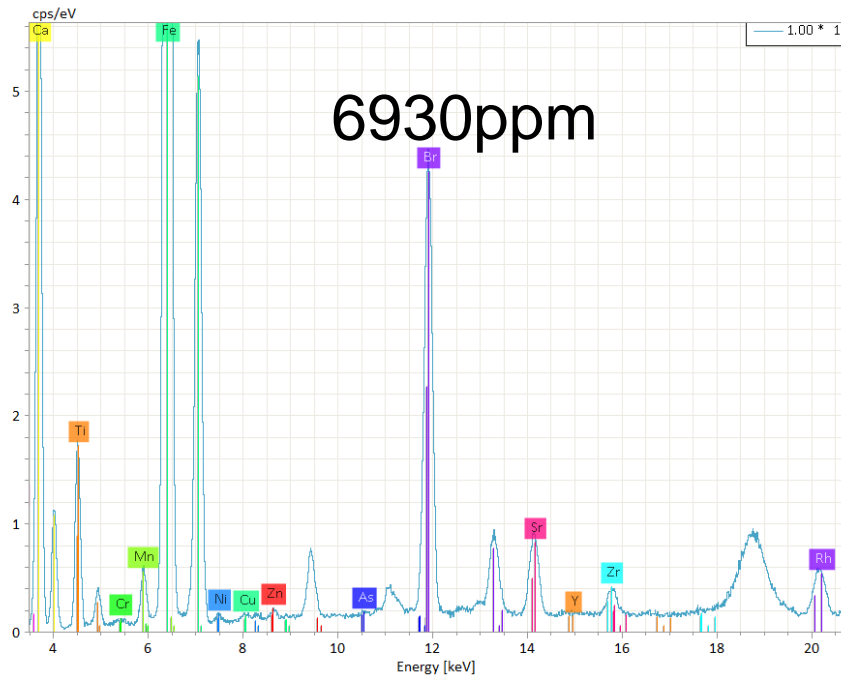


Doc. Bruker (S.Boehm)



b: Carbon sample holder

Verre phonolitique « dopé » en Br



These F.Faranda @ ISTO

Fundamental Parameters Method (FPM)

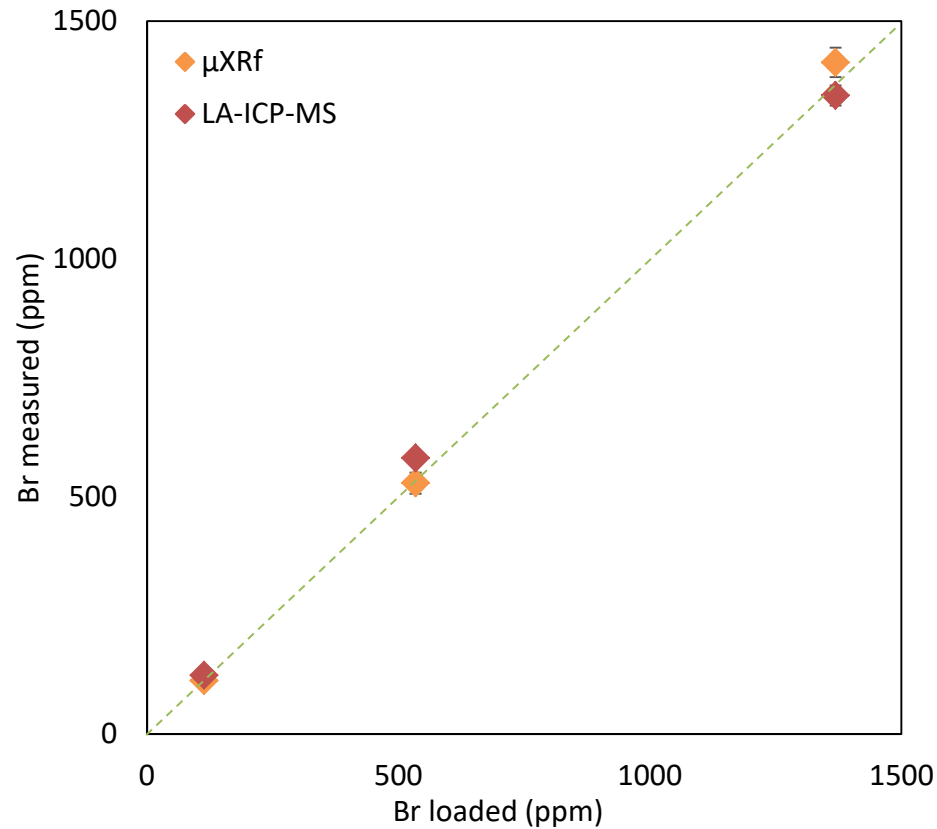
Des algorithmes complexes basés sur l'intensité théorique du faisceau de rayons X, l'angle solide du détecteur, les effets de matrice (interactions élément-élément), le chevauchement des bandes et les fonds sont utilisés pour calculer les concentrations d'éléments en fonction des intensités de pic observées. FPM fournit une méthode de quantification très rapide et robuste, qui fonctionne bien (ainsi les constructeurs assurent) pour diverses matrices et conditions expérimentales (par exemple, tension, courant, taille de faisceau, etc.).

$$I_i = K \cdot \int_{E_a} \frac{w_i \cdot \tau_i \cdot (S-1)/S \cdot p_i \cdot \omega_i}{\mu(E)/\sin \Psi_{inc} + \mu(i)/\sin \Psi_{exit}} I_0(E) \cdot T(E) \cdot dE$$

(Sherman, 1955)

Ces intensités doivent être calculées de manière itérative pour des fractions massiques supposées, puis comparées aux intensités mesurées. Ces itérations sont généralement convergentes en quelques étapes et génèrent une précision suffisante

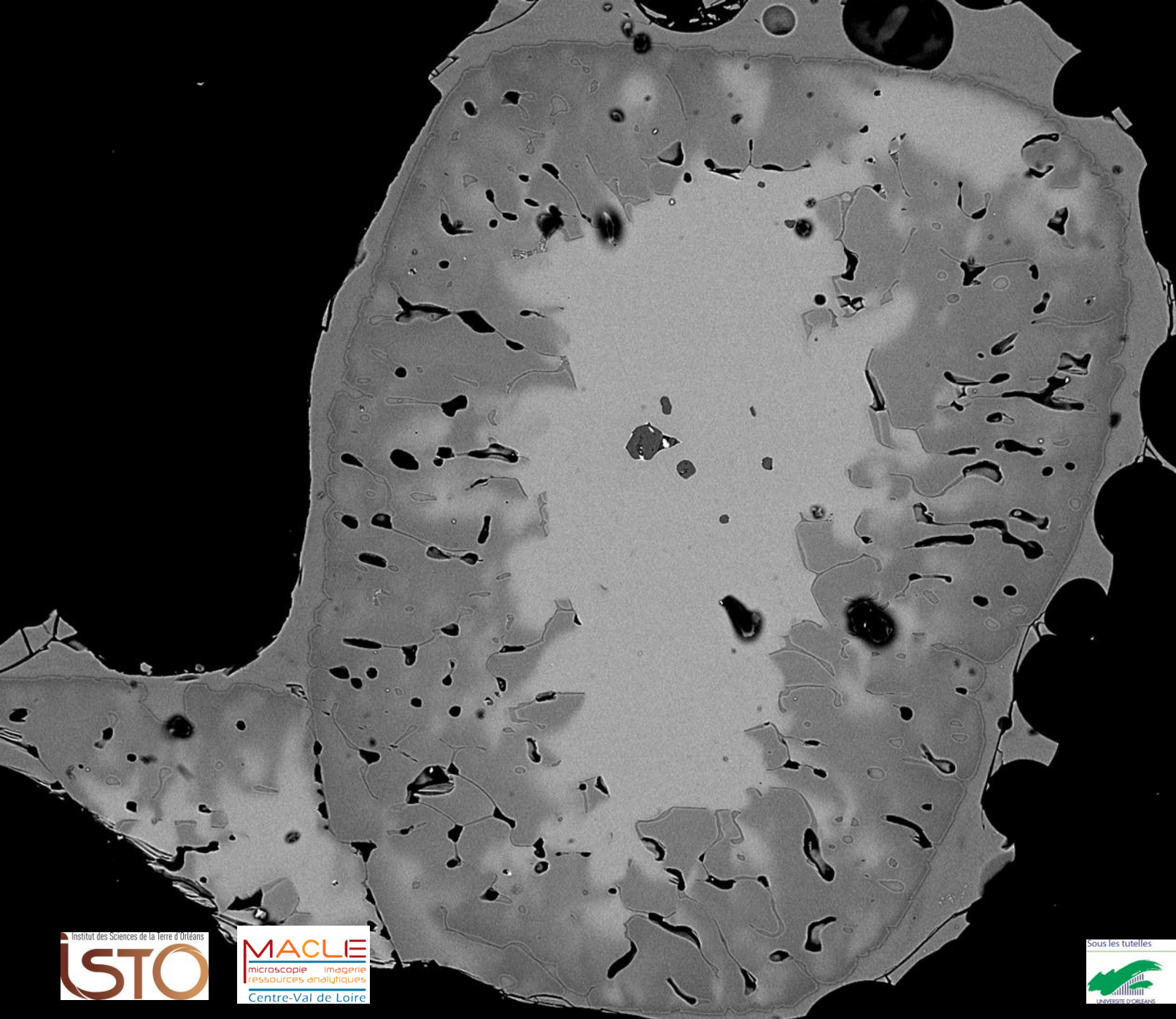
Validation technique micro-XRF



These F.Faranda @ ISTO

Qu'est ce que on peut en conclure?

- Utiliser plusieurs techniques pour réduire au minimum les erreurs (de mesure et par conséquence d'interprétation)
- Faire attention quand on utilise l'EDS sans standards (i.e. phases avec groupes OH)
- Utiliser le plus de précautions quand on analyse un verre silicaté
- Vérifier une nouvelle technique avant de lui faire confiance



Merci