

Utilisation de courbes prédéterminées pour l'analyse des olivines à la microsonde électronique

J. Soudière, R. Coy-Yll

Résumé

A partir de l'analyse chimique d'une série d'olivines, on a représenté graphiquement les corrections d'absorption et de numéro atomique pour chaque élément analysé en fonction de la concentration en fer. D'après les courbes obtenues, on déduit aisément la correction de la « première approximation », pour un échantillon quelconque de la série des olivines, analysé à la microsonde électronique.

Abstract

The absorption and atomic number corrections involved in the electron-probe analysis of olivines, have been calculated from chemical analyses of minerals from the olivine series. The corrections for each element have been plotted graphically against iron concentration, and the use of such curves is discussed.

Citer ce document / Cite this document :

Soudière J., Coy-Yll R. Utilisation de courbes prédéterminées pour l'analyse des olivines à la microsonde électronique. In: Bulletin de la Société française de Minéralogie et de Cristallographie, volume 92, 5, 1969. pp. 447-452;

doi : <https://doi.org/10.3406/bulmi.1969.6394>

https://www.persee.fr/doc/bulmi_0037-9328_1969_num_92_5_6394

Fichier pdf généré le 18/03/2019

Utilisation de courbes prédéterminées pour l'analyse des olivines à la microsonde électronique

PAR J. SOUDIÈRE ET R. COY-YLL,

Département de génie géologique, École polytechnique, Montréal (P. Q., Canada).

Résumé. — A partir de l'analyse chimique d'une série d'olivines, on a représenté graphiquement les corrections d'absorption et de numéro atomique pour chaque élément analysé en fonction de la concentration en fer. D'après les courbes obtenues, on déduit aisément la correction de la « première approximation », pour un échantillon quelconque de la série des olivines, analysé à la microsonde électronique.

Abstract. — The absorption and atomic number corrections involved in the electron-probe analysis of olivines, have been calculated from chemical analyses of minerals from the olivine series. The corrections for each element have been plotted graphically against iron concentration, and the use of such curves is discussed.

1) INTRODUCTION.

La complexité de la composition, l'importance des corrections d'absorption et de numéro atomique, la présence d'oxygène (environ 50 % du poids), lequel n'est d'ailleurs pas dosé, enfin le choix des témoins, constituent des problèmes particuliers à l'analyse quantitative des silicates.

Néanmoins, la concentration de certains éléments dans un échantillon appartenant à une série de silicates détermine, dans une certaine mesure, l'ordre de grandeur de la concentration de tous les éléments. Nous avons pris comme hypothèse que cette « détermination » était suffisante pour calculer les différents paramètres nécessaires à la correction de la « première approximation ».

Dans le cas des olivines, nous avons le choix entre le calcul des paramètres en fonction de la concentration en fer ou en fonction de la concentration en magnésium. Nous avons choisi le fer pour les raisons suivantes :

— L'absorption due à la présence de fer est très importante pour les rayonnements caractéristiques de Mg et de Si. Sa concentration est donc déterminante pour la correction d'absorption.

— La radiation $K\alpha$ du fer n'étant pratique-

ment pas absorbée dans l'échantillon, seule, la correction de numéro atomique peut s'avérer d'une certaine importance.

Aussi, partant des analyses publiées dans « rock forming minerals » (Deer *et al.*, 1962), nous avons calculé théoriquement la correction de chaque élément pour 20 échantillons, à des tensions d'accélération de 8, 10, 12, 15, 20 kV en utilisant comme témoins des oxydes naturels et des sulfures.

Pour chaque rayonnement analysé, la représentation graphique du facteur de correction calculé en fonction de la teneur en fer a servi ensuite à l'analyse quantitative de quelques olivines.

2) CALCUL DE CORRECTIONS.

a) Correction d'absorption.

La correction d'absorption a été calculée d'après la formule de Philibert (Philibert, 1964).

Avec les notations habituelles :

$$K_A = \frac{1/f(\chi)_{\text{Ech.}}}{1/f(\chi)_{\text{Tem.}}} K \theta_A \quad \chi = \mu/\rho \operatorname{cosec} \theta \quad [1]$$

$$1/f(\chi) = \left(1 + \frac{\chi}{\sigma}\right) \left(1 + \frac{h}{1 + h} \frac{\chi}{\sigma}\right) \quad [2]$$

Les différents paramètres ont été choisis comme suit :

$$1) \quad \sigma = \frac{4,5 \cdot 10^5}{E_o^{1,65} \cdot E_j^{1,65}}$$

(Modification de Duncumb et Shield, nouveaux paramètres d'Heinrich) (Duncumb *et al.*, 1964) (Heinrich, 1967).

$$2) \quad \mu/\rho$$

Tirés des tables d'Heinrich (Heinrich, 1966).

$$3) \quad h = 1,2 \frac{A}{Z^2}$$

L'incertitude de 5 % généralement admise sur la valeur des coefficients d'absorption impose une valeur maximale pour $1/f(\chi)$. Dans l'hypothèse d'une analyse parfaite et d'une concentration calculée espérée exacte à $\pm 2\%$:

$$1/f(\chi) \leq 1,25 \quad [3]$$

(Yakowitz *et al.*, 1969) (Coy-Yll *et al.*, 1969)

Dans le type de microsonde utilisé pour ce travail (M. A. C. modèle 400), le faisceau électronique est incliné d'un angle $\alpha = 62^\circ 30'$ par rapport au plan de l'échantillon, l'angle d'émergence étant de 35° . Les calculs ont été effectués en prenant un angle d'émergence effectif ($\theta' = 41^\circ$), comme proposé par le constructeur ($\text{cosec } \theta' = \text{cosec } \theta \sin \alpha$). Plus récemment, d'autres auteurs (Bishop, 1965) ont proposé : $\text{cosec } \theta' = \text{cosec } \theta (1 - 0,5 \cos \alpha)$, ce qui donnerait un angle $\theta' = 40^\circ$. En prenant une incertitude sur θ' de $\pm 1^\circ$, un calcul d'erreur simple montre que la relation [3] devient :

$$1/f(\chi) \leq 1,20 \quad [4]$$

(Coy-Yll *et al.*, 1969)

La relation [4] est généralement vérifiée, mais, dans le cas fréquent en minéralogie de l'analyse d'éléments relativement légers ($12 < z < 15$) dans une matrice plus lourde, elle limite dans une certaine mesure la tension d'accélération cf. courbes).

b) Correction de numéro atomique.

Pour rendre compte de l'effet de numéro atomique, nous avons adopté le calcul de Philibert et Tixier (Philibert *et al.*, 1968) que nous résumerons comme suit :

$\psi_A^j(E)$ désignant la section efficace d'ionisation de la raie j de l'élément A et $dE/dp\zeta$ la loi de

décélération des électrons, le nombre moyen d'ionisations par électron incident s'écrit :

$$n_j = C_A \frac{N}{A} \int_{E_o}^{E_j} \frac{\psi_A^j(E)}{dE/dp\zeta} dE$$

Soit en tenant compte de la perte par retrodiffusion :

$$n_j = C_A R^j \frac{N}{A} \int_{E_o}^{E_j} \frac{\psi_A^j(E)}{dE/dp\zeta} dE$$

La section efficace d'ionisation et la loi de décélération des électrons s'écrivent selon Bethe :

$$\psi_A^j(E) = \frac{\pi e^4}{E E_j} Z_j b_j \log \frac{4 E}{B_j}$$

$$dE/dp\zeta = - \frac{2 \pi e^4 N}{E} \sum_A C_A \frac{Z_A}{A_A} \log \frac{1,165 E_j}{J_A}$$

$b_j = 0,35$ pour le niveau K $b_j = 4 E_j$
 Z_j = nombre d'électrons de la couche excitée.

En posant

$$U = E/E_j \quad U_o = E_o/E_j \quad \sum_A C_A \frac{Z_A}{A_A} = M$$

$$\frac{1,165 E_j}{J_A} C_A \frac{Z_A}{A_A} = W^m$$

le calcul de $1/S$ se ramène à :

$$M/S' = U_o - 1 - \frac{\log W}{W} (\text{li}(U_o W) - \text{li} W) \quad [5]$$

la correction de numéro atomique s'écrit finalement :

$$K_A = C_A \frac{R_{\text{Ech.}}}{R_{\text{Tem.}}} \frac{S'_{\text{Tem.}}}{S'_{\text{Ech.}}} \quad [6]$$

Remarques :

1) J_A , potentiel d'ionisation de l'atome A, tabulé par Duncumb (Duncumb *et al.*, 1967) tient compte d'un minimum intervenant pour $Z \neq 10$.

2) Les valeurs des coefficients de rétrodiffusion ont été tirées des tables de Bishop (Bishop, 1966) calculées par la méthode de « monte carlo ». Elles sont en bon accord avec les valeurs expérimentales de Derian (Derian, 1966). Dans le type de microanalyseur utilisé, le faisceau d'électrons étant incliné de $27^\circ 30'$ par rapport à la normale à l'échantillon les coefficients de retrodiffusion employés ne correspondent pas

aux coefficients de rétrodiffusion réels. Cependant, nous avons considéré que dans la gamme de tensions et de numéros atomiques utilisés pour ce travail, ($R > 0,8$) le rapport R_{Ech}/R_{Tem} restait connu avec une bonne approximation.

c) Correction de fluorescence.

Le présent travail s'intéressant essentiellement aux problèmes de l'analyse quantitative des olivines, nous avons négligé la correction de fluorescence en considérant que le rendement de fluorescence des niveaux K d'éléments de numéro atomique peu élevé ($11 \leq Z \leq 14$) était trop faible pour engendrer une correction importante, comparable à celle d'absorption ou de numéro atomique.

3) UTILISATION DES COURBES DE CORRECTION PRÉDÉTERMINÉES.

D'après [1] et [6]

$$C_A/K\theta_A = \frac{I/f(\chi)_{Ech.}}{I/f(\chi)_{Tem.}} \frac{R_{Tem.}}{R_{Ech.}} \frac{S'_{Ech.}}{S'_{Tem.}} = \frac{\alpha_{Ech.}}{\alpha_{Tem.}} = \alpha = \frac{\alpha_{Ech.}}{\alpha_{Tem.}} \quad [7]$$

α représente la correction apportée à la première approximation. Dans le but de simplifier au maximum la correction, nous avons directement porté sur un graphique le facteur de correction en fonction de la teneur en fer (1). La lecture des corrections à partir des courbes est immédiate, pour un même angle d'émergence ($\theta = 41^\circ$) si les témoins utilisés sont ceux indiqués dans le tableau I ; dans le cas contraire il faudrait calculer le paramètre $\alpha'_{Tem.}$ étant calculé comme suit :

$$\alpha' = \alpha \frac{\alpha_{Tem.}}{\alpha'_{Tem.}}$$

Afin de mettre en évidence l'importance relative des corrections d'absorption et de numéro atomique, nous avons tracé sur un même graphique la correction totale (abs. + num. at.) et celle d'absorption seule.

(1) Les courbes ayant été calculées à partir de résultats d'analyses chimiques supposés exacts, il faut en premier lieu calculer la concentration corrigée en fer d'après la courbe 1 (on peut procéder par itération si la correction est importante) puis tirer des courbes 2 et 3 la correction à apporter respectivement pour l'analyse du silicium et du magnésium.

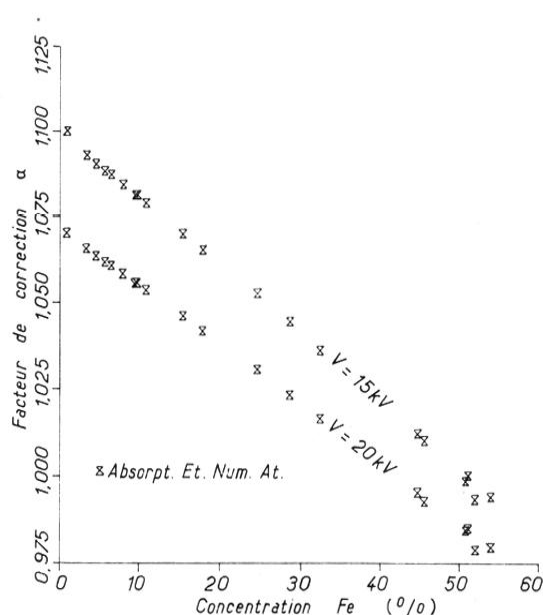


FIG. 1. — Courbes de correction prédéterminées pour l'analyse du Fer (FeK α).

x Absorpt. et num. at.

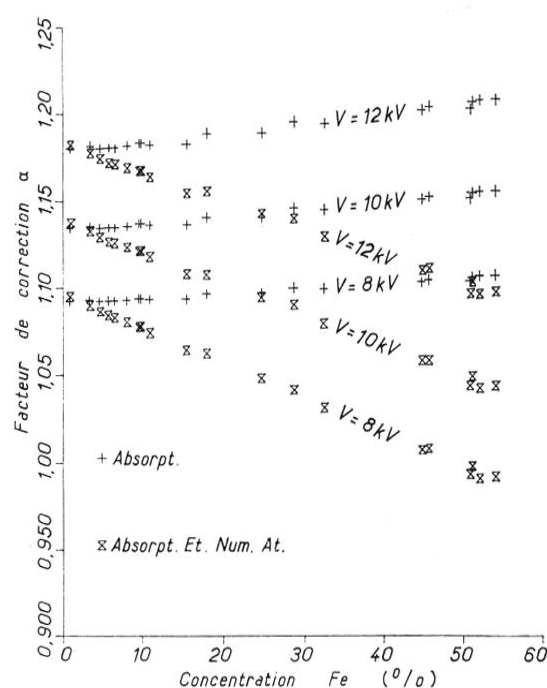


FIG. 2. — Courbes de correction prédéterminées pour l'analyse du silicium (SiK α)

x Absorpt. et num. at. ; + absorpt.

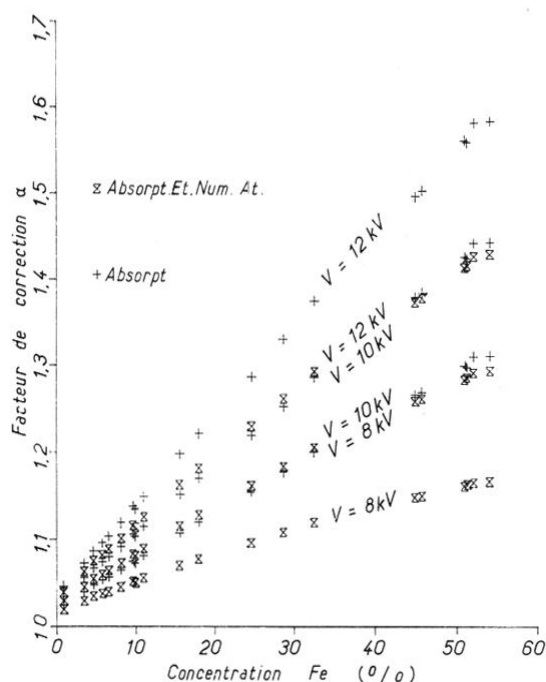


FIG. 3. — Courbes de correction pré-déterminées pour l'analyse du Magnésium (MgK α).

⊗ Absorpt. et num. at. ; + absorpt.

tats de l'analyse effectuée par diffraction des rayons X.

Remarque : Nous avons pris comme hypothèse que tout le fer était sous la forme d'ions Fe²⁺.

5) CONCLUSION.

Le nombre d'ions, sur la base de quatre oxygènes par unité cellulaire, a été calculé d'après les résultats de l'analyse corrigés à partir des courbes de correction prédéterminées. Les formules ainsi obtenues sont proches de la formule théorique des olivines : (Mg, Fe)₂SiO₄. D'autre part, pour les deux forstérites, l'analyse effectuée par diffraction des rayons X donne des résultats voisins de ceux obtenus par microanalyse après correction. En ce qui concerne les analyses des fayalites, il semblerait que le silicium soit dosé légèrement par défaut (— 2 à — 3 % relatif) comparativement aux résultats donnés par l'analyse chimique des olivines de même rapport Mg/Fe.

Néanmoins, il semble que malgré les approximations inhérentes aux modèles de correction

TABLEAU I.

Paramètres de correction relatifs aux témoins utilisés ($\alpha_{\text{Tem.}}$).

		TENSION D'ACCÉLÉRATION (kV)									
rayon- nement analysé	té- moin	8		10		12		15		20	
		1/f(γ)	$\alpha_{\text{Tem.}}$	1/f(α)	$\alpha_{\text{Tem.}}$	1/f(γ)	$\alpha_{\text{Tem.}}$	1/f(γ)	$\alpha_{\text{Tem.}}$	1/f(γ)	$\alpha_{\text{Tem.}}$
FeK α	FeS ₂							1,03053	3,36449	1,05523	1,67881
SiK α	SiO ₂	1,077	0,6289	1,1159	0,4406	1,1599	0,3404				
MgK α	MgO	1,1513	0,3517	1,2239	0,2643	1,3083	0,2159				

4) ANALYSE QUANTITATIVE DE QUELQUES OLIVINES.

Nous avons calculé la concentration « vraie » à partir des résultats de la première approximation pour les trois éléments Mg, Si, Fe, à l'aide des courbes prédéterminées. Les résultats de la « première approximation », les concentrations corrigées ainsi que le calcul du nombre d'ions, sur la base de quatre oxygènes, par unité cellulaire, sont données dans le tableau II. Pour deux forstérites, nous avons joint les résul-

utilisés, les erreurs soient moins importantes que supposées, ou du moins de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales, sous réserve de bien choisir les conditions de l'analyse (haute tension).

On peut envisager d'utiliser des courbes prédéterminées telles que proposées, pour d'autres séries de silicates. Ce travail ne représente que le début d'une étude plus complète s'intéressant à l'analyse quantitative des principales séries de silicates à la microsonde électronique. Cependant, dans le cas d'analyses présentant un effet

TABLEAU II.

Composition de quelques olivines déterminée par microanalyse électronique.

	I			II			III		IV		V	
	K	C ₁	C ₂	K	C ₁	C ₂	K	C ₁	K	C ₁	K	C ₁
SiO ₂ ...	38,5	41,6	41,3	38,4	41,3	41,2	35,9	38,1	30,0	30,3	29,6	29,6
FeO...	7,4	7,8	7,3	7,9	8,5	8,2	22,6	23,5	59,2	58,5	64,4	63,3
MgO...	48,3	50,2	51,2	47,6	49,7	50,6	33,9	36,4	7,9	9,1	2,3	2,7
MnO*...	—	—	—	—	—	—	0,2	0,2	1,5	1,5	2,5	2,5
CaO*...	—	—	—	0,1	0,1	—	0,5	0,5	0,2	0,2	0,5	0,5
NiO*...	0,2	0,2	—	0,2	0,2	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	94,4	99,8	99,8	94,2	99,8	100,0	93,1	98,7	98,8	99,6	99,3	98,6
Calcul du nombre d'ions sur la base de quatre oxygènes.												
Si.....	1,013			1,007			1,010		0,973		0,996	
Fe ⁺⁺ ...	0,159			0,174			0,521		1,571		1,782	
Mg....	1,815	1,977		1,806	1,986		1,439	1,978	0,435	2,054	0,135	2,006
Mn....	—			—			0,004		0,041		0,071	
Ca.....	—			0,002			0,014		0,007		0,018	
Ni.....	0,003			0,004			—		—		—	

K : « Première approximation » ; Mg, Si à 8 kV ; Ca à 15 kV ; Mn, Fe, Ni à 20 kV.

C₁ : Concentration corrigée.C₂ : Analyse par diffraction des rayons X, composition calculée en oxydes à partir des concentrations moléculaires en fayalite et forstérite.

* : Concentrations non corrigées.

I, II : Laves d'Adri, Catalogne, Espagne.

III : Gabbro du Mont-Brome, Québec, Canada.

IV, V : Eulysite de Forsyth, Hull, Québec, Canada.

de fluorescence non négligeable, le calcul des courbes devra être modifié en conséquence.

rendent compte du coefficient d'absorption $f(\chi)$ (modèle Tong) en fonction de la concentration en FeO ou en CaO.

* *

* *

Alors que ce travail était en cours de rédaction, nous avons pris connaissance d'une publication de M. Dahl (Dahl, 1969) traitant de l'élaboration de courbes de calibration obtenues à partir des résultats d'analyses à la microsonde, et qui

Cette étude a été rendue possible grâce à un octroi du Conseil national de la recherche du Canada (NRC A-4211).

Manuscrit reçu le 29 mai 1969.

BIBLIOGRAPHIE

- BISHOP, H. E. (1966). — Communication privée.
BISHOP, H. E. (1965). — *Proc. phys. Soc., G. B.*, 85, 855.
BISHOP, H. E. (1968). — *Brit. J. appl. Phys.*, 1, 673.
COY-YLL, R. et SOUDIÈRE, J. (1969). — « Quantitative procedure in electron probe analysis of silicate series. » Soumis à *Geochim. cosmochim. Acta, G. B.*
DAHL, M. (1969). — *Neues Jb., Mineral. Abh. Dtsch.* 110, 210.
DEER, W. A., HOWIE, R. A. et ZUSSMAN, J. (1962). — *Rock forming minerals*, London 1, 10 Longmans.
DERIAN, J. C. (1966). — Thèse Université, Paris.
DUNCUMB, P. et REED, S. J. B. (1967). — Communication privée.
DUNCUMB, P. et SHIELD, P. K. (1964). — *The Electron microprobe*, N. Y., John Wiley, 284.
HEINRICH, K. F. J. (1967). — *Second national conference on electron microprobe analysis*, 7.
HEINRICH, K. F. J. (1966). — *The Electron microprobe*, N. Y., John Wiley, 296.
PHILIBERT, J. (1964). — *Métaux, Corros., Industr., Fr.*, 40, 157, 216, 325.
PHILIBERT, J. et TIXIER, R. (1968). — *Brit. J. appl. Phys., G. B.*, 1, 685.
YAKOWITZ, H. et HEINRICH, K. F. J. (1969). — *Mikrochim. ichnoanal. Acta, Autr.* sous presse.
-