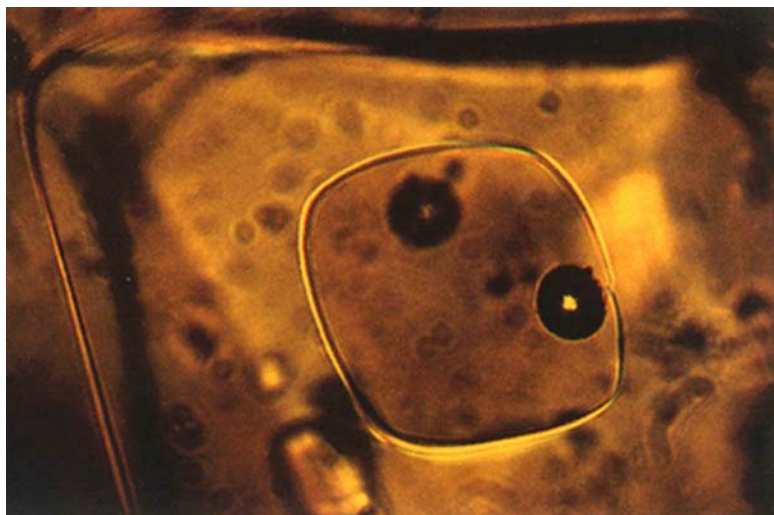


TECHNIQUES ANALYTIQUES

MICROANALYSE DES INCLUSIONS
FLUIDES ET VITREUSES.

MICROSONDE ELECTRONIQUE ET
MICROSONDE NUCLEAIRE.



Julien BERTHOLON
Licence ST - Janvier 2001

Nous allons présenter, au cours de ce rapport, deux techniques d'analyses complémentaires adaptées à la résolution d'un problème géologique précis : l'analyse d'inclusions fluides et vitreuses.

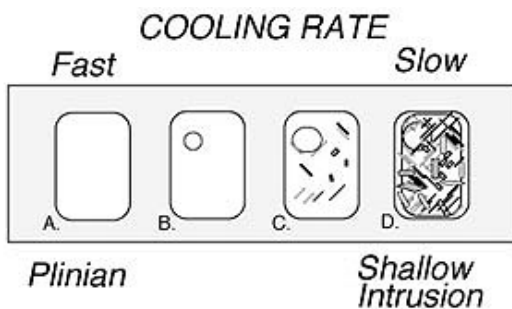
Dans un premier temps, nous présenterons notre problème géologique puis montrerons les différentes techniques d'analyse qui ont permis d'en extraire les premiers résultats. Enfin, dans une troisième partie, nous présenterons ces résultats.

I. Etude des inclusions fluides et vitreuses dans les minéraux

Les inclusions fluides et vitreuses sont de petites gouttelettes de magma (**non pour les fluides**) piégées dans les minéraux lors de leur croissance en pression et en température (?) au sein des conduits magmatiques ou dans le manteau supérieur. Selon la nature de la phase piégée, phase fluide (exemple CO₂, H₂O) ou de liquide silicaté, elles sont dites fluides ou vitreuses (préservées à l'état vitreux après trempe), elles peuvent être aussi multi-phasées. Par la composition chimique de ces inclusions et leurs pressions et températures de piégeage, nous pouvons reconstituer partiellement l'histoire du magma et de sa progression à travers la lithosphère jusqu'à la surface terrestre et en déduire le contexte de formation de la roche (magma intrusif, extrusif, refroidissement lent ou rapide...). En effet, isolées de l'environnement extérieur, ces inclusions ont conservé des données sur leur formation (**Non**

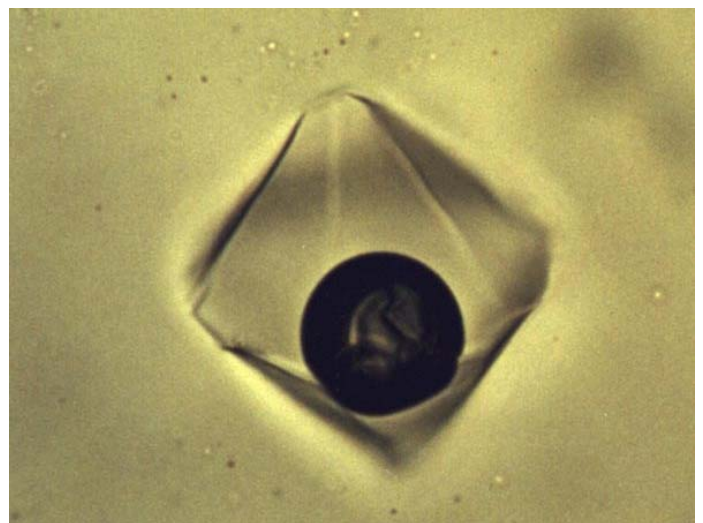
sur les conditions, piégeage pendant la formation du cristal). Ces inclusions permettent donc un accès aux abondances pré-éruptives des constituants volatils.

Le schéma ci-contre nous montre les différentes catégories d'inclusion selon le refroidissement lent ou rapide. Par une étude plus poussée, nous pouvons mettre en évidence une zonation de minéraux au sein même d'une inclusion.



De manière générale, les roches contiennent plusieurs générations d'inclusions fluides dont ne rendent pas compte les méthodes d'analyses globales, basées sur le broyage de l'échantillon. Pour retracer l'évolution du système fluide-roche au cours du temps, il est nécessaire de pouvoir analyser ponctuellement et quantitativement chaque population d'inclusions fluides. (**Bien**)

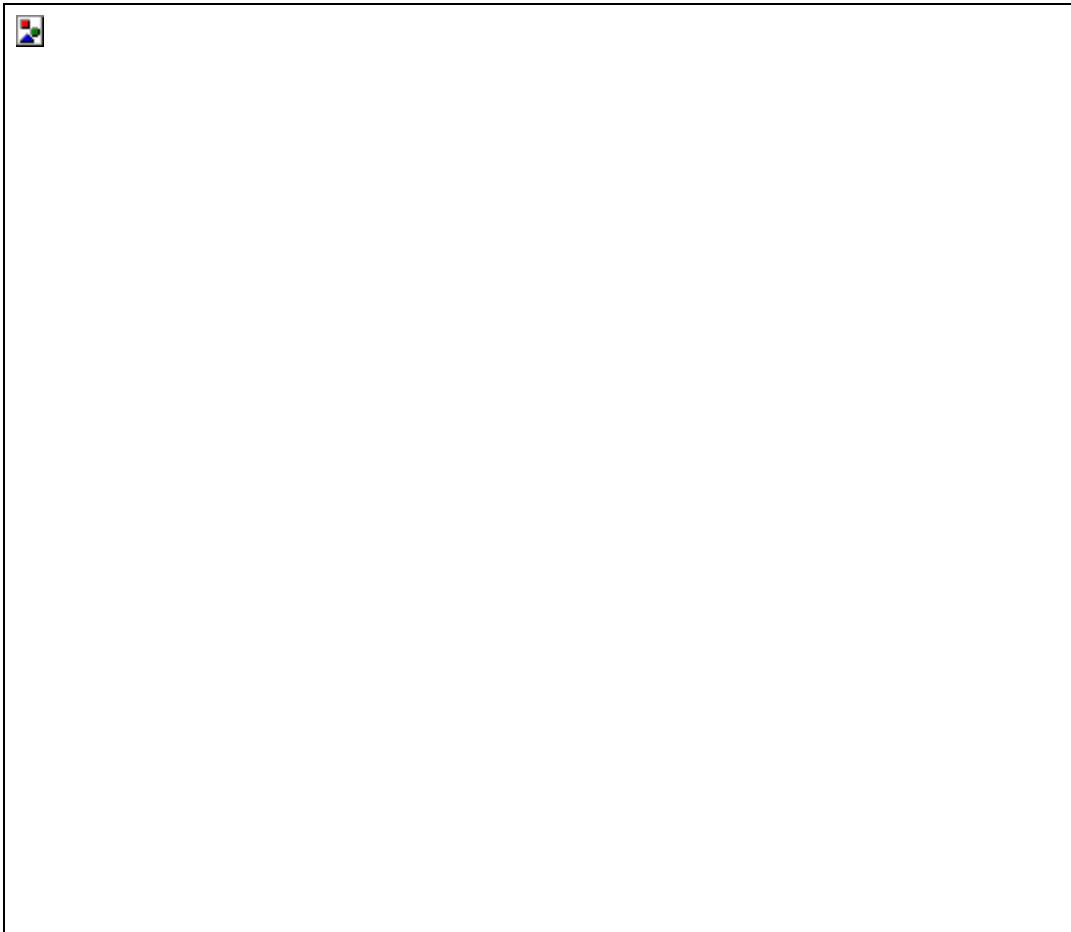
Par exemple, dans des terrains basaltiques du miocène, nous trouvons des reliques d'olivine dans des phénocristaux de clinopyroxène. Il existe une multitude d'inclusions différentes dans des minéraux différents. L'inclusion (**quel type ?**) est analysée par microsonde électronique (**imprécis, bien différencier IF et IV et les méthodes d'analyse : IF pas avec la microsonde électronique**) pour en déterminer les éléments majeurs puis par microsonde nucléaire pour étudier les éléments en trace et en effectuer un profil de concentration. Le but est de déterminer s'il existe une zonation des constituants au sein même de l'inclusion en établissant ce profil de concentration. (**Bonne Introduction**)



II. La microsonde électronique

Une microsonde électronique est un dispositif d'analyse dans lequel la surface polie d'un échantillon, bombardée par un faisceau d'électrons, émet des rayons X dont l'intensité est mesurée grâce à un compteur (détecteur), et sa longueur d'onde connue par réfraction sur un cristal d'orientation variable conformément à la loi de Bragg.

Cette technique est particulièrement adaptée pour l'analyse d'éléments majeurs dans une roche. Nous allons soumettre notre échantillon (Quel type, minéral, IV ?) à une microsonde électronique pour connaître sa composition.



1. Détermination des constituants

Un faisceau d'électrons bombarde l'échantillon et les atomes de ce dernier, excités, émettent des rayons X. Chaque atome émet des rayons X de longueur d'onde précise. Nous pouvons donc, à partir des pics d'énergie mis en évidence, déterminer la présence d'un atome particulier source de ce pic : à chaque pic correspond un atome dans la limite de résolution en énergie.

Le problème principal de cette résolution en énergie est qu'un pic d'énergie possède une certaine largeur et certains éléments peuvent se confondre dans un même pic (Pour votre problème géol, vous avez un exemple ?). Pour résoudre ce problème, nous avons le choix entre : sélectionner une longueur d'onde et mesurer les pics correspondants (dans ce cas le signal risque d'être trop faible par rapport au bruit pour être détecté : c'est le principe du seuil d'énergie) ou rester dans le cadre de la multitude de longueurs d'onde et risquer de ne pas pouvoir séparer deux ou plusieurs constituants d'un même pic d'énergie. Nous pouvons combiner ces méthodes pour tel ou tel élément.

2. Quantification des constituants

La seconde étape est de quantifier la concentration de ces atomes dans l'échantillon. Le principe est de compter les rayons X émis pour un pic d'énergie précis. En effet, à chaque pic est associé une hauteur, c'est le nombre de coups émis pendant une seconde. Cependant, pour calibrer la relation intensité-concentration, il faut utiliser un standard proche de l'échantillon : pour une concentration connue, nous avons une intensité de pic bien définie. Dans notre cas, nous utiliserons un standard interne à notre échantillon pour pouvoir négliger l'effet de matrice et l'effet de surface (qui seraient différents entre le standard et l'échantillon) principales sources d'erreurs lors des analyses. Le chlore, élément ubiquiste (qui est présent partout à la fois) des fluides crustaux et déterminé en routine par microthermométrie, peut être utilisé comme standard interne pour estimer les concentrations. Nous pouvons également utiliser le calcium. Nous avons donc la composition de notre échantillon en éléments majeurs. (Bien)

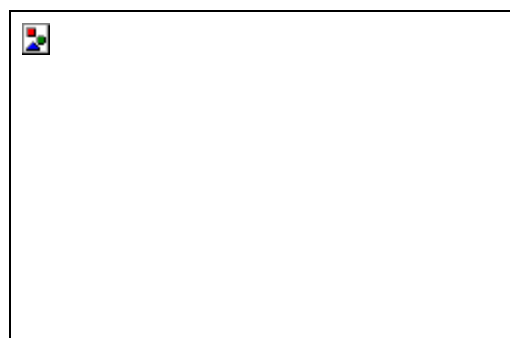
Plus un élément est concentré dans l'échantillon, plus son pic d'énergie aura une hauteur importante. Mais le problème principal rencontré à ce niveau est lié au seuil de détection : il faut qu'un élément ait une hauteur de pic suffisante pour pouvoir le discerner du bruit enregistré par le détecteur. C'est pour cela que cette méthode ne nous permet pas de déterminer les éléments qui ont une faible concentration (éléments en trace).



Ainsi par la technique de la microsonde électronique, nous avons pu déterminer la composition de notre échantillon en éléments majeurs (Cl, K, Ca, Mn, Fe). Pour étudier les inclusions de notre roche, nous allons passer par une méthode beaucoup plus précise (moyen) et beaucoup plus sensible qui nous permettra de déterminer les éléments en trace et de faire un profil de concentration de ces éléments au sein de l'inclusion.

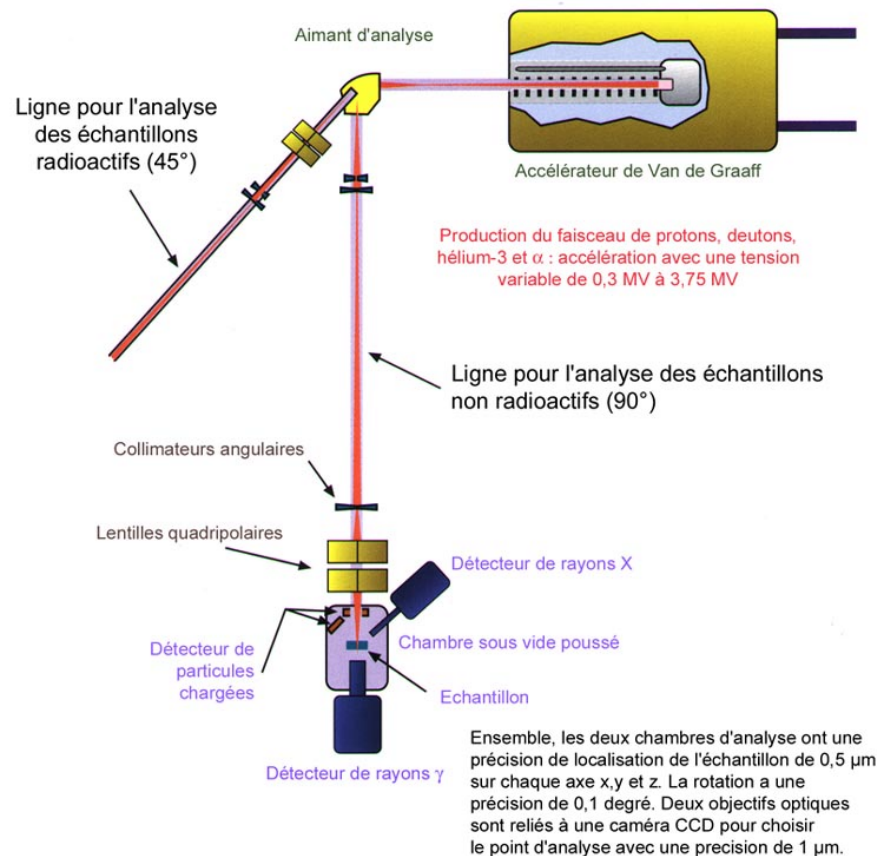
III. La microsonde nucléaire

Dans une microsonde nucléaire, le faisceau de particules n'est plus constitué d'électrons mais de protons, deutons ou hélions. Il est délivré par un accélérateur de particules, ou cyclotron, puis focalisé par différents systèmes de lentilles sur l'échantillon placé en chambre d'analyse sous vide poussé. L'échantillon excité émet différents types de rayons ou particules : rayons X, protons rétrodiffusés ou rayons γ . Des détecteurs sont placés à proximité de l'échantillon et ces rayons sont analysés. L'avantage de la microsonde



Chambre d'analyse de la ligne 90°.

nucléaire est que son application est non destructive. En effet, le pouvoir pénétrant des particules utilisées contribue à ne pas détruire l'échantillon. Nous pouvons donc analyser les inclusions fluides et phases solides dans des roches ou autres matériaux précieux. (Tu oublies aussi le fort pouvoir pénétrateur qui permet l'étude d'inclusions à plusieurs micromètres de profondeur !)



1. L'analyse des rayons X : méthode PIXE.

La méthode PIXE (*Particules induced X-ray emission*) est l'étude de l'ionisation des atomes cibles (de l'échantillon) résultant de l'interaction entre les particules incidentes et le cortège électronique des atomes : le retour à l'état fondamental se traduit par l'émission de différents rayonnements (X, UV, IR...) que nous étudions (principalement les photons X émis).

Le PIXE est une méthode dédiée à l'étude des éléments mineurs ou en trace (Ti, Cr, Ni, Cu, Zn, As, Br, Rb, Sr, Zr, Ba, Pb, Th, U) pour des éléments de numéro atomique $Z > 11$. On obtient des spectres d'émission sur lesquels apparaissent des pics caractéristiques de chaque élément. L'émission d'éléments légers comme P, S, Cl ou encore Ca sera favorisée pour des énergies de protons incidents entre 1,5 et 1,7 MeV alors que pour des éléments plus lourds, les énergies doivent être supérieures ou égales à 2,5-3,0 MeV. Pour déterminer tous les éléments présents dans l'échantillon, nous faisons varier les énergies du faisceau incident. Les protons d'une énergie voisine du MeV pénètrent à quelques microns de profondeur dans un minéral. On peut donc déterminer la composition des différentes phases d'une inclusion in situ sans la détruire. Cette méthode possède une limite de détection d'environ 0,2 ppm. Le seuil de détection minimum dans les matrices les plus légères est de 1 à 2 ppm alors que dans des matériaux comme le diamant, elle est de 0,1 ppm. Pour une analyse de haute résolution, nous utilisons un faisceau de 1,8 à 2 μm à 10 nA, idéal pour des applications d'imagerie (ce qui nous intéresse pour effectuer des cartes de notre échantillon). Nous pouvons donc avoir une image fine et précise des éléments en trace.

La détermination quantitative des teneurs élémentaires d'un échantillon à partir du spectre X se fait en général à partir d'un standard interne qui permet de négliger les effets de surface et de matrice, la géométrie de la détection, la fluctuation du faisceau incident... Nous en connaissons la concentration et nous pouvons alors déterminer celle des nouveaux éléments ici mis en évidence. Nous sommes dans le même cas que la microsonde électronique.

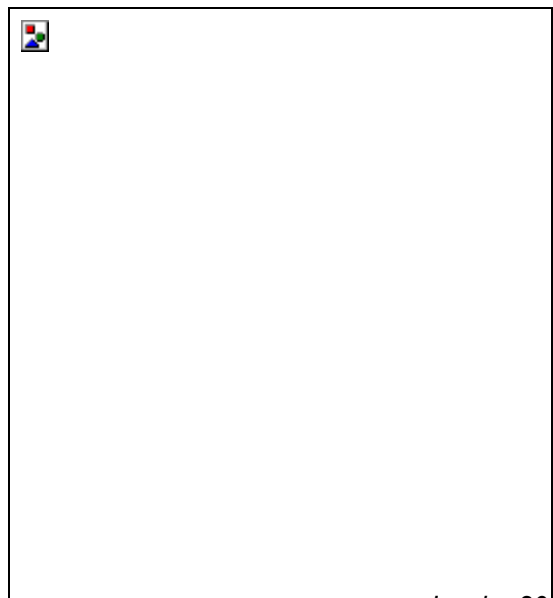
Afin de mettre en évidence les éléments en trace de l'échantillon, nous utilisons un faisceau de protons : le phénomène de Bremstrahlung (interférences produites par la



décélération des particules) est alors réduit. En effet, les protons qui ont une masse plus importante que les électrons utilisés par la méthode de la microsonde électronique ralentissent moins et produisent donc moins d'interférence. Les protons sont très peu diffusés lorsqu'ils rentrent en contact avec l'échantillon (contrairement aux électrons). Les signaux des éléments en trace ne sont plus confondus dans le bruit puisque nous avons, par cette méthode, réduit le bruit. Cette caractéristique est à la base de la bonne résolution spatiale (?) de cette méthode bien qu'il faille faire attention à l'arrêt du faisceau de particules après la traversée de l'échantillon. Un autre problème est lié à la préparation de l'échantillon (lame mince de quelques microns) qui reste délicate à réaliser.

2. L'analyse des particules rétrodiffusées : méthode RBS ou ERDA.

Les méthodes RBS (*Rutherford backscattering spectroscopy*) et ERDA (*Elastic recoil detection analysis*) sont deux méthodes qui font appel au mécanisme de diffusion élastique. En effet, lorsqu'une particule est envoyée sur un atome, cette particule entre en collision et rebondit sur l'atome cible. La perte d'énergie lors de la collision est caractéristique de la masse, de l'énergie et de la charge de la particule incidente ainsi que de la masse du noyau cible et de l'angle de diffusion. Les variations de vitesse des atomes de l'échantillon et du faisceau de particules sont fonction des masses des différentes particules ainsi que de l'angle de diffusion entre la particule incidente et la même particule rétrodiffusée. L'énergie des particules rétrodiffusées permet



théoriquement l'identification des atomes cibles. Mais l'identification de ces atomes n'est possible que si la différence d'énergie entre le faisceau de particules et l'atome cible est suffisamment grande.

Le spectre obtenu par cette méthode est constitué d'une succession de pics étroits pour un échantillon mince et d'une succession de marches si la cible est épaisse. En effet, l'énergie du faisceau incident diminue en fonction de la profondeur de l'échantillon. La hauteur du pic est fonction de la concentration de l'élément percuté par le faisceau et nous pouvons donc par cette méthode réaliser le profil de concentration d'un élément donné selon la profondeur de l'échantillon (résolution de 10 nm environ). Cette méthode s'applique particulièrement bien à l'analyse des éléments lourds dans un substrat léger.

Nous pouvons aussi détecter, non pas la particule rétrodiffusée mais le noyau de recul (le noyau cible), dans le cas d'un noyau cible léger et d'un projectile plus lourd, en se plaçant soit en géométrie rasante soit en transmission (cas des cibles minces). Cette technique de l'ERDA est utilisée, notamment, pour l'analyse de l'hydrogène et du deutérium, avec des hélions. Nous l'utilisons assez peu en géochimie des inclusions.

3. L'analyse des réactions nucléaires : méthode PIGE ou NRA.

La méthode PIGE (*Particule induced gamma-ray emission*) est l'analyse du rayonnement γ produit par la désexcitation soit d'un noyau cible, soit d'un noyau résiduel formé lors d'une réaction nucléaire. Dès lors qu'une particule chargée a une énergie suffisante pour vaincre la répulsion coulombienne (répulsion électrostatique qu'oppose le noyau) et que le paramètre d'impact est proche de zéro, elle peut pénétrer dans le noyau de l'atome et donner lieu à une réaction nucléaire. Les réactions nucléaires sont particulièrement utiles pour doser les éléments légers compris entre le lithium et le soufre avec une sensibilité de quelques dizaines de ppm. Si l'énergie cinétique de la particule incidente est suffisante pour franchir la barrière coulombienne, il y a modification du noyau cible et formation d'un nouveau noyau ou noyau résiduel dans l'état fondamental ou dans l'état excité. Lors du retour à l'état fondamental, par cascade de transitions nucléaires, l'énergie de transition est dissipée sous la forme d'un rayonnement électromagnétique : le rayonnement gamma (γ). Si d'autres particules (protons, particules α), produites par ces réactions nucléaires, sont analysées, nous utiliserons la méthode NRA (*Nuclear reaction analysis*). Le principe de ces méthodes est l'interaction de la particule incidente avec un noyau cible suivit d'une réaction nucléaire et d'une diffusion inélastique.

Le caractère nucléaire de ces interactions permet de différencier les isotopes d'un même élément puisque ceux-ci ne diffèrent que par leur nombre respectif de nucléons. Mais il ne faut pas oublier que l'interaction se produit si l'énergie cinétique du projectile est suffisante (barrière coulombienne). Cependant, certaines réactions engendrent des interactions au-dessous de cette barrière par un mécanisme "le stripping" (littéralement épluchage) du noyau incident : la liaison proton-neutron de la particule incidente est rompue et seul le neutron interagit avec le noyau cible.

L'observation directe des réactions nucléaires permet le dosage des éléments légers $Z < 17$. Pour chacun des isotopes, plusieurs réactions sont utilisables. Le choix de la réaction dépendra de la section efficace, de la composition chimique de la cible, de l'épaisseur de l'échantillon analysé...

Le spectre d'énergie des particules émises dans une direction donnée est significatif de l'élément cible et de sa profondeur dans l'échantillon. La probabilité de la réaction dépend de l'énergie des particules incidentes, de l'angle de détection et varie d'un élément à l'autre. La concentration de l'élément dans la région considérée est calculée par rapport à des standards de références analysés dans les mêmes conditions expérimentales (comme avec les techniques précédentes). La détection des photons γ est souvent couplée avec l'analyse par PIXE, et permet l'analyse multi-élémentaire. (YES !)

Certaines réactions nucléaires, résonnantes, présentent des variations brusques de production pour une énergie donnée des particules incidentes. Les phénomènes de résonance sont des événements relativement rares qui se produisent uniquement lorsque l'énergie de la particule incidente correspond à l'énergie d'excitation d'un niveau énergétique identifié du noyau cible. Cette résonance permet donc d'établir un profil de concentration d'un élément bien spécifique en profondeur avec une excellente résolution spatiale. En effet, dans le cas de l'analyse d'inclusions fluides par l'étude de la réaction d'excitation du sodium, il s'agit de faire varier progressivement l'énergie du faisceau de protons incidents jusqu'à disparition ou apparition sur le spectre γ de la raie caractéristique du sodium à 439 keV. Connaissant l'énergie du faisceau incident pour laquelle le seuil de la résonance est localisé le long de l'interface quartz fluide, et l'énergie à laquelle s'exprime la résonance, il est alors possible d'estimer la perte d'énergie des protons et de déterminer ainsi l'épaisseur de quartz traversée, c'est à dire la profondeur de l'inclusion. On peut appliquer cette méthode à toutes les inclusions contenant du sodium.



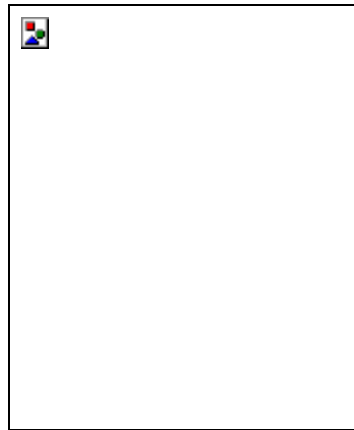
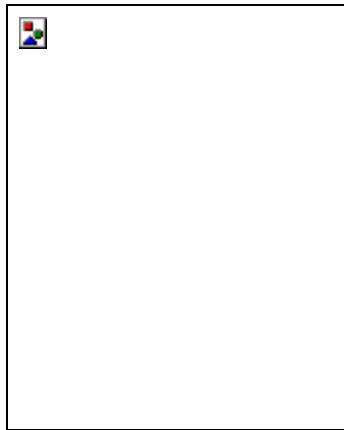
IV. Présentation des résultats et implications géologiques

Il faut avant tout noter que l'utilisation de la microsonde électronique n'est là que pour déterminer les concentrations d'éléments majeurs dans notre échantillon et que ces résultats ne nous apportent pas beaucoup de renseignements sur l'étude des inclusions : c'est un outil de base complémentaire à la microsonde nucléaire qui nous sert à commencer le travail effectué avec cette dernière. L'application de cette technique aux inclusions nous renseigne sur plusieurs choses.

Tout d'abord, nous pouvons mettre en évidence, par la méthode PIXE de la microsonde nucléaire, les différents éléments en trace dans une roche et plus particulièrement dans ses inclusions. Puis, par une méthode d'imagerie à partir de PIXE, nous pouvons effectuer des cartes de l'échantillon avec une excellente résolution spatiale. **(Combien de temps ?)** Ainsi, une étude récente effectuée au CEA de Saclay présente un phénomène de zonation des minéraux au sein d'une inclusion de verre silicaté. L'avantage de la méthode PIXE est que l'on peut étudier plusieurs éléments en même temps de façon précise. Cette zonation est mise en évidence en faisant des profils de concentration sur l'inclusion. Ensuite, par la méthode PIGE, nous pouvons étudier certains éléments issus de réactions nucléaires bien précises : c'est le cas du sodium que nous avons exposé précédemment. Cette méthode a aussi été appliquée à l'imagerie des échantillons.

Mais un problème qui persiste est celui des standards internes qu'il faut utiliser afin de quantifier les résultats et les concentrations des éléments dans notre échantillon. Un second problème est issu de la préparation de l'échantillon qui reste une opération délicate. **(Il fallait en discuter plus)**

Les images suivantes montrent la distribution en élément majeur (ici le fer) et en éléments trace (ici le brome) dans une inclusion solide dans un clinopyroxène.



Afin d'étudier les inclusions fluides et vitreuses dans des roches ignées, nous avons utilisé deux techniques analytiques complémentaires : la microsonde électronique (**pas pour IF**) et la microsonde nucléaire. Ces techniques sont complémentaires dans le sens où la première sert à déterminer les éléments majeurs présents dans notre échantillon et la seconde nous renseigne sur les éléments en traces contenus dans celui-ci. Après avoir accumulé tous ces renseignements sur la composition de nos inclusions, nous avons pu dresser des cartes (**de quoi ?**) de nos inclusions en effectuant des profils de concentration dans toutes les directions de l'espace (largeur, longueur et profondeur). La concentration et la distribution spatiale d'éléments majeurs (Cl, K, Ca, Mn, Fe) et traces (Ti, Cr, Ni, Cu, Zn, As, Br, Rb, Sr, Zr, Ba, Pb, Th, U) ont été déterminé dans des inclusions fluides individuelles provenant de différents gisements de minerais à travers le monde. Les résultats apportent également de nouvelles informations sur le partitionnement des métaux et des halogènes entre les phases vapeur, liquide et solide des inclusions fluides. Ce partitionnement, confronté à un géothermobaromètre, nous renseigne sur les températures et pressions qu'a subit la roche. L'intérêt de ces techniques est qu'elles sont non-destructives et permettent de conserver les échantillons, ce qui est particulièrement utile dans l'étude de météorites ou pierres précieuses.

Des analyses de ce genre restent très spécialisées, mais il faut savoir que la plupart des études qui sont faites par des techniques d'analyses comme les microsondes électronique, nucléaire, ionique, l'ICPMS ou autres microscopes électroniques ont de nombreuses applications. En effet, l'étude de la pollution de l'eau, de la pollution atmosphérique (par l'analyse des lichens qui absorbent les polluants), l'étude de l'oxydation de surfaces, la biologie cellulaire et tant d'autres utilisent ces outils.

Sources :

- Rencontre avec Nicole Métrich, Georges Meyer et Jean Claude Joron, chercheurs au Laboratoire Pierre Süe (CEA-CNRS de Saclay).
- *Dictionnaire de Géologie*, Foucault et Raoult, ed. Dunod
- Internet
 - <http://geoinfo.nmt.edu/>
 - <http://geology.wr.usgs.gov/>
 - <http://www.geomar.de/>
 - <http://www.dem.csiro.au/>
 - <http://www.cameca.fr/> et autres sites...



Le sujet est bien posé !

Les techniques sont bien proposées même si tu aurais pu être un peu plus rapide (synthétique) sur la microsonde nucléaire.

Je trouve ta partie discussion de résultats trop courte. Il aurait fallu discuter les temps d'analyse, la préparation des échantillons (délicate mais ...)

Il fallait aussi discuter la quantification, c'est le problème central. Avoir un standard interne : pourquoi ? Quelle est la profondeur d'une inclusion sur ta lame ? Est-ce pareil si elle est à 5, 10 ou 30 micromètres de profondeur ?