

**Titre:** Optimisation d'analyses de grenat almandin réalisées au  
Title: microscope électronique à balayage

**Auteur:** Miguel Larose  
Author:

**Date:** 2016

**Type:** Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

**Référence:** Larose, M. (2016). Optimisation d'analyses de grenat almandin réalisées au  
microscope électronique à balayage [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique  
de Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/2140/>

## Document en libre accès dans PolyPublie

Open Access document in PolyPublie

**URL de PolyPublie:** <https://publications.polymtl.ca/2140/>  
PolyPublie URL:

**Directeurs de recherche:** Félix Gervais, & Gilles L'Espérance  
Advisors:

**Programme:** Génie minéral  
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

OPTIMISATION D'ANALYSES DE GRENAT ALMANDIN RÉALISÉES AU MICROSCOPE  
ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE

MIGUEL LAROSE

DÉPARTEMENT DES GÉNIES CIVIL, GÉOLOGIQUE ET DES MINES  
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION  
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES  
(GÉNIE MINÉRAL)

AVRIL 2016

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

OPTIMISATION D'ANALYSES DE GRENAT ALMANDIN RÉALISÉES AU MICROSCOPE  
ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE

présenté par : LAROSE Miguel

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. CHOUTEAU Michel, Ph. D., président

M. GERVAIS Félix, Ph. D., membre et directeur de recherche

M. L'ESPÉRANCE Gilles, Ph. D., membre et codirecteur de recherche

M. MARTIN Robert F., Ph. D., membre

## **REMERCIEMENTS**

Je remercie tout d'abord mon directeur et mon codirecteur de maîtrise d'avoir dirigé mon projet, mais également pour leurs conseils, leur support et la patience qu'ils ont su démontrer lors de mon cheminement.

Je voudrais également remercier l'équipe du (CM)<sup>2</sup> pour leur aide et plus particulièrement, M. Philippe Plamondon, pour avoir pris le temps de répondre à mes nombreuses questions techniques ainsi que pour son assistance sur l'instrument.

Je remercie également M. Lang Shi du laboratoire d'analyse à la microsonde de l'université McGill pour ses travaux d'analyses.

Enfin, je remercie également mes parents, Laurent Larose et Sylvie Bélanger pour m'avoir encouragé tout au long de mes études.

## RÉSUMÉ

La microsonde de Castaing est couramment considérée comme l'instrument d'analyse de référence pour l'obtention de données précises et représentatives de la composition chimique de minéraux retrouvés à l'intérieur de roches. Ce mémoire présente un protocole analytique utilisant le microscope électronique à balayage (MEB) équipé d'un détecteur EDS Si(Li) (JEOL JSM-840A) pour l'imagerie, l'analyse chimique quantitative et la réalisation de cartes rayons X de compositions sur des grenat almandin retrouvés à l'intérieur de schistes pélitiques provenant de la Cordillère Canadienne. Les résultats sont ensuite comparés à ceux obtenus sur les mêmes échantillons à l'aide de la microsonde équipée de cinq détecteurs WDS (JEOL JXA-8900). En imagerie, les signaux en électrons secondaires et rétrodiffusés ont été utilisés afin d'obtenir des images présentant respectivement, des contrastes topographiques et chimiques des échantillons. Le MEB permet l'obtention d'images à une résolution supérieure à celle de la microsonde à fortes valeurs de grossissement. Cependant, cette dernière est généralement comparable au MEB lors de l'acquisition d'images pour des grains de taille millimétrique nécessitant l'usage de faibles grossissements. L'optimisation des images pour ces deux signaux révèle que l'optimum n'est pas limité à une combinaison unique de valeurs de paramètres opérationnels et que différentes combinaisons peuvent offrir un contraste tout aussi optimal. L'optimisation des paramètres opérationnels pour la réalisation d'analyses chimiques quantitatives a permis l'obtention de résultats avec une précision similaire et montrant une bonne concordance avec ceux obtenus à la microsonde. L'optimisation des paramètres opérationnels pour l'obtention de cartes rayons X a été effectuée dans le but de maximiser l'intensité récupérée par pixel tout en tentant de faire respecter le critère de résolution spatiale afin d'obtenir des cartes de composition qualitative qui soit représentative de la variation de composition observée à l'intérieur du grain. Malgré le non-respect du critère de résolution spatiale par une densité de pixels inadéquate, ainsi que les corrections nécessaires pour retirer l'effet d'ombrage et le bruit de fond, les cartes de compositions obtenues au MEB présentent un contraste d'intensité similaire à celui observé sur les cartes réalisées à la microsonde, et ce même pour des concentrations aussi faibles que 0,5%. L'utilisation d'un microscope électronique à balayage équipé d'un détecteur EDS Si(Li) jumelé à un protocole d'analyse rigoureux permet donc l'obtention de résultats quantitatifs et qualitatifs similaires à ceux obtenus à la microsonde pour les trois domaines d'applications considérés.

## ABSTRACT

The electron microprobe (EMP) is considered as the golden standard for the collection of precise and representative chemical composition of minerals in rocks, but data of similar quality should be obtainable with a scanning electron microscope (SEM). This thesis presents an analytical protocol aimed at optimizing operational parameters of an SEM paired with an EDS Si(Li) X-ray detector (JEOL JSM-840A) for the imaging, quantitative chemical analysis and compositional X-ray maps of almandine garnet found in pelitic schists from the Canadian Cordillera. Results are then compared to those obtained for the same samples on a JEOL JXA 8900 EMP. For imaging purposes, the secondary electrons and backscattered electrons signals have been used to obtain topographic and chemical contrast of the samples, respectively. The SEM allows the acquisition of images with higher resolution than the EMP when working at high magnifications. However, for millimetric size minerals requiring very low magnifications, the EMP can usually match the imaging capabilities of an SEM. When optimizing images for both signals, the optimal operational parameters to show similar contrasts are not restricted to a unique combination of values. Optimization of operational parameters for quantitative chemical analysis resulted in analytical data with a similar precision and showing good correlation to that obtained with an EMP. Optimization of operational parameters for compositional X-ray maps aimed at maximizing the collected intensity within a pixel as well as complying with the spatial resolution criterion in order to obtain a qualitative compositional map representative of the chemical variation within the grain. Even though various corrections were needed, such as the shadow effect and the background noise removal, as well as the impossibility to meet the spatial resolution criterion because of the limited pixel density available on the SEM, the compositional X-ray maps show a good correlation with those obtained with the EMP, even for concentrations as low as 0,5%. When paired with a rigorous analytical protocol, the use of an SEM equipped with an EDS Si (Li) X-ray detector allows the collection of qualitative and quantitative results similar to those obtained with an EMP for all three of the applications considered.

## TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS .....	III
RÉSUMÉ.....	IV
ABSTRACT .....	V
LISTE DES FIGURES .....	X
LISTE DES ÉQUATIONS.....	XIII
LISTE DES TABLEAUX.....	XIV
LISTE DES ABRÉVIATIONS ET ACRONYMES .....	XV
LISTE DES ANNEXES .....	XVI
CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 2 NOTIONS THÉORIQUES .....	4
2.1 Principaux paramètres en imagerie .....	4
2.1.1 Critère de résolution spatiale, grossissement et profondeur de champ .....	4
2.1.2 Courant sonde.....	7
2.1.3 Tension d'accélération .....	7
2.2 Signal en électrons secondaires.....	9
2.2.1 Utilité du signal en électrons secondaires en géologie.....	10
2.3 Signal en électrons rétrodiffusés .....	10
2.3.1 Impact de la tension d'accélération sur le coefficient de rétrodiffusion .....	12
2.3.2 Utilité du signal en électrons rétrodiffusés en géologie .....	13
2.4 Analyses chimiques quantitatives par spectrométrie des rayons X.....	13
2.4.1 Génération des rayons X .....	14
2.4.2 Profondeur de génération des rayons X .....	14
2.4.3 Quantification par spectrométrie des rayons X .....	17

2.5	Cartes de compositions.....	19
2.5.1	Erreur relative sur l'intensité pour la réalisation des cartes rayons X.....	20
2.5.2	Densité de pixels des cartes.....	21
2.5.3	Critère de résolution spatiale pour les cartes rayons X .....	21
2.5.4	Détermination du grossissement à utiliser avec une densité de pixels fixe .....	23
2.5.5	Modes d'acquisition des cartes de compositions .....	23
CHAPITRE 3 COMPARAISON ENTRE LES INSTRUMENTS .....		26
3.1	Avancées technologiques en microscopie analytique .....	27
3.1.1	Résolution en imagerie.....	28
3.1.2	Densité de pixels en imagerie.....	28
3.1.3	Grossissements .....	29
3.2	Analyses par spectrométrie des rayons X .....	29
3.2.1	Sensibilité des détecteurs .....	29
3.2.2	Limite de détection pour les analyses ponctuelles .....	29
3.2.3	Résolution spatiale lors des analyses chimiques quantitatives.....	30
3.2.4	Résolution énergétique à mi-hauteur.....	30
3.3	Cartes de composition .....	31
3.3.1	Enregistrement des cartes.....	32
CHAPITRE 4 MÉTHODOLOGIE .....		33
4.1	Échantillons .....	34
4.1.1	Préparation des échantillons.....	34
4.2	Choix des témoins .....	36
CHAPITRE 5 RÉSULTATS ET DISCUSSION.....		37
5.1	Imagerie.....	37

5.1.1	Unicité de l'instrument et de l'échantillon utilisés.....	37
5.1.2	Paramètres optimaux pour les images en électrons secondaires .....	37
5.1.3	Paramètres optimaux pour les images en électrons rétrodiffusés .....	45
5.1.4	Discussion .....	54
5.2	Analyses quantitatives par spectrométrie des rayons X .....	56
5.2.1	Paramètres optimaux pour les quantifications .....	56
5.2.2	Emplacements des points d'analyse .....	63
5.2.3	Résultats des analyses chimiques quantitatives .....	65
5.2.4	Discussion .....	69
5.3	Cartes de composition .....	70
5.3.1	Paramètres optimaux pour l'acquisition de cartes rayons X.....	70
5.3.2	Artéfacts sur les cartes rayons X .....	78
5.3.3	Résultats des cartes de composition .....	83
5.3.4	Discussion .....	93
CHAPITRE 6	EXEMPLES D'APPLICATIONS.....	95
6.1	Localisation et contexte géologique des échantillons .....	95
6.2	Zonation à l'intérieur du grenat.....	99
6.2.1	Zonation lors d'un cycle de métamorphisme prograde et rétrograde.....	100
6.3	Interprétation de la zonation des grenat .....	101
6.3.1	Détermination de la durée du métamorphisme .....	104
CHAPITRE 7	ANALYSES AU JEOL JSM-7600F.....	106
7.1	Imagerie.....	106
7.2	Analyses chimiques quantitatives .....	107
7.3	Cartes de compositions.....	108

CHAPITRE 8 CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS .....	109
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	110
ANNEXES .....	115

## LISTE DES FIGURES

Figure 2-1 : Profondeur de champ .....	5
Figure 2-2 : Effet de la distance de travail sur la profondeur de champ .....	6
Figure 2-3 : Profondeur du volume d'interaction .....	8
Figure 2-4 : Effet de la tension d'accélération sur la résolution .....	9
Figure 2-5 : Effet du numéro atomique moyen sur le coefficient de rétrodiffusion .....	12
Figure 2-6 : Génération de rayons X et électrons Auger .....	15
Figure 2-7 : Volume de génération des rayons X pour une raie d'élément donnée .....	16
Figure 2-8 : Densité de pixels et formes de grains .....	21
Figure 2-9 : Résolution spatiale pour les cartes rayons X .....	22
Figure 2-10 : Modes d'acquisitions pour les cartes rayons X .....	24
Figure 5-1 : Simulation du R <sub>Ko</sub> à 3 keV à l'intérieur d'un grenat almandin .....	39
Figure 5-2 : Défauts de surface visibles pour une tension d'accélération de 1 keV .....	40
Figure 5-3 : Défauts de surface visibles pour une tension d'accélération de 3 keV .....	41
Figure 5-4 : Défauts de surface visibles pour une tension d'accélération de 5 keV .....	42
Figure 5-5 : Défauts de surface visibles pour un faible courant .....	43
Figure 5-6 : Défauts de surface visibles pour un courant adéquat .....	44
Figure 5-7 : Contraste en électrons rétrodiffusés pour une faible tension d'accélération .....	46
Figure 5-8 : Contraste en électrons rétrodiffusés pour une forte tension d'accélération .....	47
Figure 5-9 : Contraste en électrons rétrodiffusés pour une tension d'accélération adéquate .....	48
Figure 5-10 : Contraste chimique en électrons rétrodiffusés pour un faible courant .....	49
Figure 5-11 : Contraste chimique en électrons rétrodiffusés pour un courant adéquat .....	50
Figure 5-12 : Image à petite distance de travail .....	51
Figure 5-13 : Image à grande distance de travail .....	52

Figure 5-14 : Image en électrons rétrodiffusés hautement contrastée de grains de zircon et monazite .....	53
Figure 5-15 : Mise en évidence de grains de zircon et monazite disséminés dans l'échantillon ...	54
Figure 5-16 : Impact du temps mort sur les divers artéfacts d'un spectre EDS .....	58
Figure 5-17 : Effet de la tension d'accélération sur l'intensité nette des éléments quantifiés .....	59
Figure 5-18 : Impact de la distance de travail sur l'intensité nette des éléments quantifiés .....	61
Figure 5-19 : Effet de la variation du temps de traitement sur un spectre EDS d'un grenat .....	62
Figure 5-20 : Positionnement des points d'analyse des 2 traverses sur le G1 du FG8-01 .....	64
Figure 5-21 : Résultats quantitatifs des traverses du G1 pour Fe, Mg et Mn .....	67
Figure 5-22 : Résultats quantitatifs des traverses du G1 pour Ca, Si et Al .....	68
Figure 5-23 : Carte de composition de Mn K $\alpha$ avec une résolution spatiale adéquate .....	71
Figure 5-24 : Carte de composition de Mn K $\alpha$ avec une résolution spatiale inadéquate .....	72
Figure 5-25 : Spectre rayons X du FG8-01 au temps de traitement 1 .....	74
Figure 5-26 : Spectre rayons X du FG8-01 au temps de traitement 2 .....	75
Figure 5-27 : Carte pseudo-couleur de Fe K $\alpha$ réalisée sur un témoin d'un alliage Ni-Cr-Fe .....	79
Figure 5-28 : Carte pseudo-couleur de l'O K $\alpha$ présentant un effet d'ombrage .....	79
Figure 5-29 : Contraste d'intensité artificiel dû à l'effet d'ombrage pour la raie Mg K $\alpha$ .....	80
Figure 5-30 : Contraste d'intensité artificiel dû à l'effet d'ombrage pour la raie Ca K $\alpha$ .....	80
Figure 5-31 : Contraste d'intensité artificiel dû à l'effet d'ombrage pour la raie Fe K $\alpha$ .....	81
Figure 5-32 : Contraste d'intensité artificiel dû à l'effet d'ombrage pour la raie Mn K $\alpha$ .....	81
Figure 5-33 : Carte d'intensité corrigée du Mn K $\alpha$ en 256 teintes de gris (MEB) .....	85
Figure 5-34 : Carte d'intensité du Mn K $\alpha$ en 16 pseudo-couleurs (MEB) .....	86
Figure 5-35 : Carte d'intensité du Mn K $\alpha$ en 16 pseudo-couleurs (EMP) .....	86
Figure 5-36 : Carte d'intensité corrigée du Fe K $\alpha$ en 256 teintes de gris (MEB) .....	87
Figure 5-37 : Carte d'intensité du Fe K $\alpha$ en 16 pseudo-couleurs (MEB) .....	88

Figure 5-38 : Carte d'intensité du Fe K $\alpha$ en 16 pseudo-couleurs (EMP) .....	88
Figure 5-39 : Carte d'intensité corrigée du Ca K $\alpha$ en 256 teintes de gris (MEB) .....	89
Figure 5-40 : Carte d'intensité du Ca K $\alpha$ en 16 pseudo-couleurs (MEB) .....	90
Figure 5-41 : Carte d'intensité du Ca K $\alpha$ en 16 pseudo-couleurs (EMP) .....	90
Figure 5-42 : Carte d'intensité du Mg K $\alpha$ corrigée pour l'effet d'ombrage (MEB) .....	91
Figure 5-43 : Carte d'intensité du Mg K $\alpha$ en 16 pseudo-couleurs (MEB) .....	92
Figure 5-44 : Carte d'intensité du Mg K $\alpha$ en 16 pseudo-couleurs (EMP) .....	92
Figure 6-1 : Carte de la position géographique des échantillons .....	96
Figure 6-2 : Carte géologique du dôme de Frenchman Cap du Complexe de Monashee .....	97
Figure 6-3 : Carte géologique de la région nord des montagnes Monashee et Selkirk .....	98
Figure 6-4 : Grille pétrogénétique KFMASH des métapélites .....	99
Figure 6-5 : Fractions molaires des composants majeurs normalisées pour le G1 du FG8-01 .....	102
Figure 6-6 : Fractions molaires des composants majeurs normalisés pour le G2 du FG8-01 .....	103
Figure 6-7 : Fractions molaires des composants majeurs normalisés pour le JC223 .....	104
Figure 6-8 : Portée effective de la diffusion pour les quatre cations d'intérêt .....	105
Figure A-1 : Modélisation d'un spectre rayons X sur le logiciel LazarayZ2 du (CM) <sup>2</sup> .....	116
Figure E-1 : Position des points d'analyses des deux traverses du grain G2 du FG8-01 .....	122
Figure E-2 : Résultats quantitatifs du Fe, Mg et Mn obtenus pour le grain G2 du FG8-01 .....	123
Figure E-3 : Résultats quantitatifs du Fe, Mg et Mn obtenus pour le grain G2 du FG8-01 .....	124
Figure F-1 : Position des points d'analyses de la traverse 1 du grain JC223 .....	125
Figure F-2 : Position des points d'analyses de la traverse 2 du grain JC223 .....	126
Figure F-3 : Résultats quantitatifs du Fe, Mg et Mn obtenus sur les traverses du grain JC223 ...	127
Figure F-4 : Résultats quantitatifs du Ca, Si et Al obtenus sur les traverses du grain JC223 .....	128

## LISTE DES ÉQUATIONS

Équation 2-1 : Distance objet en fonction du grossissement .....	4
Équation 2-2 : Profondeur de champ.....	5
Équation 2-3 : Calcul de la profondeur du volume d'interaction.....	7
Équation 2-4 : Détermination du numéro atomique moyen de l'échantillon .....	8
Équation 2-5 : Variation du coefficient de rétrodiffusion en fonction du numéro atomique.....	11
Équation 2-6 : Détermination du coefficient de rétrodiffusion moyen .....	11
Équation 2-7 : Profondeur de génération des rayons X .....	16
Équation 2-8 : Calcul du ratio k .....	17
Équation 2-9 : Calcul de la concentration corrigée d'un élément de l'inconnu .....	18
Équation 2-10 : Estimation de l'erreur relative sur l'intensité .....	18
Équation 2-11 : Calcul de la précision sur une concentration.....	19
Équation 2-12 : Détermination du paramètre « a » .....	19
Équation 2-13 : Calcul du facteur multiplicatif pour la détermination du grossissement.....	23

## **LISTE DES TABLEAUX**

Tableau 3-1 : Tableau comparatif des limitations des MEB et de la microsonde.....	26
Tableau 3-2 : Tableau comparatif des limitations des MEB et de la microsonde (suite) .....	27
Tableau 5-1 : Calcul de la portée des électrons du volume d'interaction dans le grenat almandin en fonction de la tension d'accélération.....	38
Tableau 5-2 : Impact de la distribution des canaux du détecteur sur l'intensité nette .....	57
Tableau 5-3 : Intensités nettes et contribution du bruit de fond à l'EDS Si (Li) .....	77

## **LISTE DES ABRÉVIATIONS ET ACRONYMES**

D <sub>R</sub> x	X-ray Diffractometer
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy
EMP	Electron Microprobe
INC	Inconnu
LA-ICP-MS	Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
MEB	Microscope électronique à balayage
PIXE	Proton Induced X-ray Emission
SEM	Scanning Electron Microscope
SIMS	Secondary ion Mass Spectrometry
STD	Standard
WDS	Wavelength Dispersive Spectroscopy

## **LISTE DES ANNEXES**

Annexe A - Modélisation des raies sur le logiciel Lazarayz2 .....	115
Annexe B - Concentrations et précisions des traverses du FG8-01-G1 .....	117
Annexe C - Concentrations et précisions des traverses du FG8-01-G2 .....	119
Annexe D - Concentrations et précisions des traverses du JC223 .....	120
Annexe E - Résultats quantitatifs du FG8-01-G2 .....	122
Annexe F - Résultats quantitatifs du JC223 .....	125
Annexe G - Opérations Matlab pour corriger l'effet d'ombrage sur les cartes de composition ..	129
Annexe H - Opérations Matlab pour corriger la contribution du bruit de fond sur les cartes de composition ..	130

## CHAPITRE 1 INTRODUCTION

L'analyse d'échantillons géologiques permet l'obtention d'information chimique, minéralogique texturale et microstructurale pour un grand nombre de domaines d'applications tels qu'en pétrologie, pétrochimie, géothermobarométrie, géochronologie, minéralogie, géochimie, métamorphisme, sédimentologie ou encore paléontologie (Goldstein et al., 2003; Reed, 2005). Parmi ces domaines d'applications, la géothermobarométrie et thermochronologie sont de grand intérêt puisqu'ils permettent la détermination des conditions externes de formation lors du métamorphisme à la suite de la modélisation des données de compositions extraites de l'échantillon. Par l'étude de la diffusion cationique à l'intérieur de grains minéraux, il est possible de reconstruire l'histoire du trajet température-temps (T-t) ou encore la détermination des différents taux de chauffe ou de refroidissement (Chakraborty et al., 1992; Spear, 1994; Ganguly et al., 1999; Carlson, 2006; Caddick et al., 2010; Watson et al., 2010; Watson et al., 2013). L'obtention de résultats quantitatifs avec grande précision est cependant nécessaire afin de minimiser l'erreur sur les modélisations et interprétations subséquentes (Goldstein et al., 2003).

De nombreuses méthodes d'analyse existent et permettent l'obtention de résultats avec des précisions variables. On parle entre autres de la spectrométrie de masse à plasma induit couplée à l'ablation laser (LA-ICP-MS), du spectromètre de masse à ionisation secondaire (SIMS), du diffractomètre rayons X (D<sub>RX</sub>), de l'émission rayons X induite par protons (PIXE) ou encore de la microsonde de Castaing (EMP) (Reed, 2005). Cette dernière est souvent utilisée pour les analyses chimiques quantitatives effectuées sur des minéraux, car elle est considérée comme une des seules méthodes d'analyses peu destructives. Également, elle est relativement rapide, demande peu de préparation et possède une grande capacité d'analyse (Goldstein et al., 2003; Reed, 2005). Les multiples détecteurs rayons X en spectrométrie de la dispersion des longueurs d'onde (WDS) installés sur cet instrument permettent l'analyse simultanée de plusieurs raies d'éléments, en plus de permettre l'analyse d'éléments traces dû à la grande limite de détection du WDS. Cependant, la limitation à une seule raie d'élément par détecteur rend l'analyse longue et ardue si l'échantillon possède une composition complexe multiéléments ou encore si la majorité de ceux-ci nécessitent l'utilisation d'un même cristal de diffraction installé sur un des détecteurs WDS. Un cristal de diffraction ne peut diffracter qu'une certaine gamme restreinte de longueurs d'onde associée à diverses raies d'éléments. Enfin, la résolution en imagerie de l'instrument est également limitée comparativement à d'autres instruments en microscopie analytique tel que le microscope

électronique à balayage (MEB). En plus de la grande résolution en imagerie, le MEB peut également réaliser des analyses rayons X avec une acquisition simultanée de l'ensemble des raies avec un seul détecteur en spectrométrie de la dispersion des énergies (EDS). Ce détecteur est relativement simple d'utilisation comparativement au WDS, mais permet difficilement l'analyse d'éléments en concentrations traces ( $c < 0,01$ ) à cause de la faible limite de détection. Également, la résolution énergétique des raies sur le spectre EDS est d'un ordre de grandeur plus important qu'au WDS.

Bien que la microsonde soit considérée comme l'instrument de référence dans le domaine (Newbury et al., 2013), les analyses visant les éléments en concentration supérieure à 1% peuvent être tout aussi bien réalisées au MEB équipé d'un détecteur EDS pour une justesse de valeur similaire (Reed, 2005; Ritchie et al., 2012). La limite de détection typique de l'EDS pour des analyses quantitatives chimiques est de 0,1%, alors qu'elle est de 2-5% pour des cartes rayons X de composition (Reed, 2005; Goldstein et al., 1992). Au WDS, la limite de détection pour des analyses chimiques quantitatives est de 0,01%, alors qu'elle est de 0,5%-1% pour des cartes rayons X (Reed, 2005; Goldstein et al., 1992). La caractérisation de grains de grenat de l'échantillon utilisé à l'intérieur de ce mémoire, effectuée par LA-ICP-MS antérieurement à l'écriture de ce mémoire, présente des concentrations traces par endroit pour certains éléments de l'échantillon, soit près de 0,7% pour Mg et 0,5 % pour Mn (Gervais, non publié). Il devient donc intéressant de se poser la question suivante :

L'élaboration d'un protocole pour des analyses réalisées sur du matériel géologique à l'aide d'un MEB analytique équipé d'un EDS Si (Li) permet-elle l'obtention de résultats qualitativement et quantitativement comparables à ceux obtenus communément à l'aide de la microsonde de Castaing pour des concentrations inférieures à 1 % ?

L'optimisation des analyses sera effectuée sur un MEB (JEOL JSM-840A) du Centre de caractérisation microscopique des matériaux (CM)<sup>2</sup> de l'École Polytechnique, et les résultats seront ensuite comparés avec ceux obtenus à l'aide de la microsonde (JEOL JXA-8900) du laboratoire d'analyse de l'université McGill. L'approche envisagée consiste à optimiser les paramètres opérationnels pour les analyses effectuées sur le MEB pour trois applications principales, soit l'imagerie, les analyses chimiques quantitatives et les cartes rayons X de composition. En imagerie, la détermination des paramètres optimaux sur l'instrument sera effectuée dans le but de maximiser

le contraste d'intensité observé pour les signaux en électrons secondaires et rétrodiffusés. L'obtention d'un contraste d'intensité adéquat en imagerie permet de repérer les régions d'intérêt propices aux analyses et d'ainsi planifier correctement la quantification subséquente. Les analyses chimiques quantitatives effectuées sur des grains de grenat almandin seront réalisées sous forme de traverses, de la bordure jusqu'au cœur en positionnant cette dernière perpendiculairement à la plus grande variation de composition observée à l'intérieur du grain. L'optimisation des paramètres d'analyses sera effectuée dans le but de minimiser l'erreur sur la précision. Finalement, l'optimisation des paramètres opérationnels pour l'acquisition de cartes rayons X qualitatives sera effectuée dans le but de représenter la variation de composition à l'échelle du grain sur un plan bidimensionnel. Ces cartes sont généralement très prisées dans le domaine, puisqu'elles permettent de visualiser rapidement les régions d'intérêt et la variation relative de la composition des divers éléments à l'intérieur du grain (Goldstein et al., 2003; Reed, 2005; Newbury et al., 2013; Friel et al., 2006).

## CHAPITRE 2 NOTIONS THÉORIQUES

### 2.1 Principaux paramètres en imagerie

La réalisation d'une analyse chimique quantitative débute généralement par l'obtention d'images afin de visualiser au préalable le contenu de l'échantillon. L'acquisition d'images représentatives et de bonne qualité est donc nécessaire à cette fin. Différents paramètres opérationnels affectant le contraste final observé à l'intérieur des images sont présentés dans la section suivante. L'optimisation de ceux-ci sera fondée sur le type de contraste souhaité. Le signal en électrons secondaires offre un contraste topographique alors que celui en électrons rétrodiffusés offre un contraste chimique de composition.

#### 2.1.1 Critère de résolution spatiale, grossissement et profondeur de champ

Le critère de résolution spatiale en imagerie permet de déterminer la limite à laquelle un point d'observation donné demeure net aux conditions expérimentales choisies, c'est-à-dire lorsque le diamètre de la sonde de courant est de même taille ou de taille inférieure à la distance objet ( $d_{\text{sonde}} \leq d_{\text{obj}}$ ) (Goldstein et al., 2003). Le calcul de la distance objet permet de déterminer le diamètre maximal que peut prendre la sonde de courant et, par la même occasion, la valeur du courant maximal pouvant être utilisé au grossissement choisi, pour une source d'électrons donnée. Tout point d'observation de l'image ne respectant pas ce critère n'apparaîtra pas net sur celle-ci. La distance objet ( $d_{\text{obj}}$ ) peut être calculée à l'aide de la distance image ( $d_{\text{img}}$ ) et de la valeur du grossissement ( $G$ ) utilisée selon l'**Équation 2-1** (Goldstein et al., 2003; Repoux et al., 2008). La distance image est fixée à une valeur de 0,1 mm et représente la distance limite à laquelle l'œil humain peut distinguer deux points d'observations séparément à l'œil nu. La distance objet est la distance limite à laquelle deux points d'observation peuvent être vus séparément pour un grossissement choisi.

$$d_{\text{obj}} = \frac{d_{\text{img}}}{G}$$

Équation 2-1 : Distance objet en fonction du grossissement

La distance le long de l'axe optique Z à l'intérieur de laquelle les points d'observation de l'échantillon satisfont au critère de résolution spatiale pour un grossissement choisi, est caractérisée par la profondeur de champ ( $\delta_z$ ) (**Figure 2-1**) (Goldstein et al., 2003; Repoux et al., 2008). Ce paramètre détermine donc la proportion variable de points d'observations qui apparaissent nets sur l'image. La profondeur de champ peut être calculée d'après l'**Équation 2-2** :

$$\delta_z = \frac{2d_{\text{img}}}{\alpha G}$$

Équation 2-2 : Profondeur de champ

La profondeur de champ augmente avec la réduction du grossissement ou de l'angle de divergence des électrons du faisceau incident (Goldstein et al., 2003).

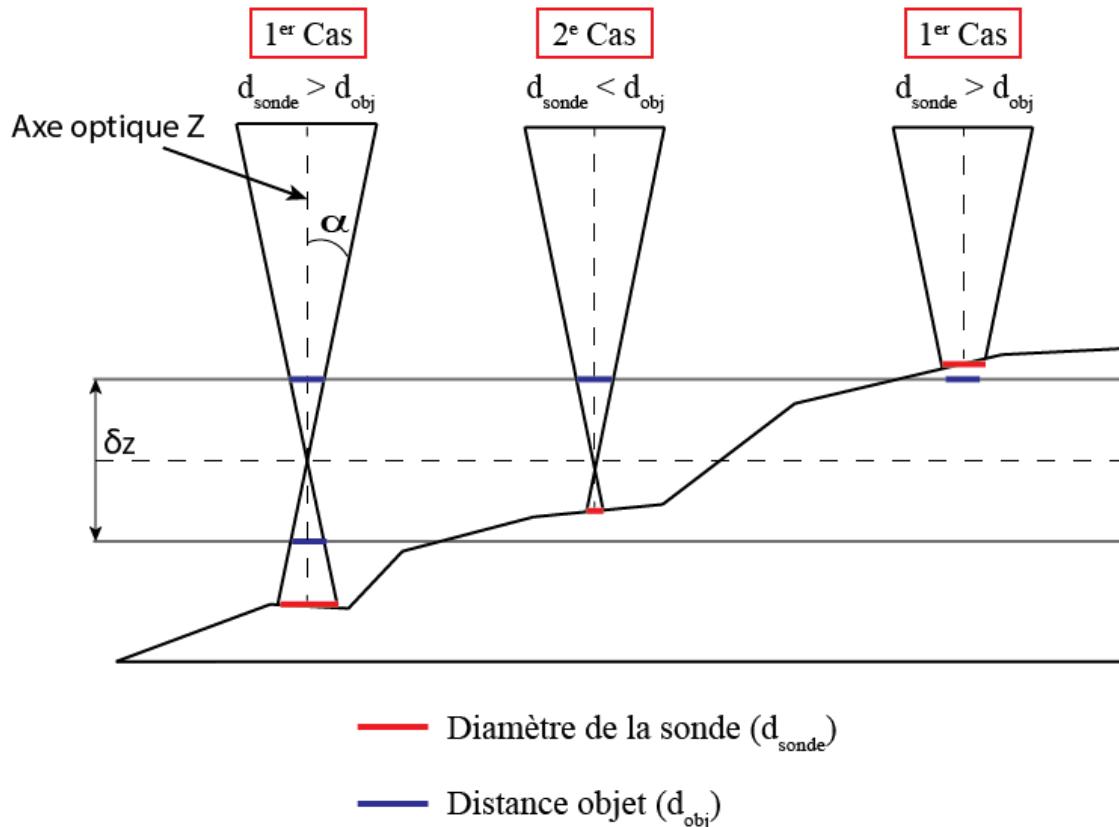


Figure 2-1 : Profondeur de champ

Deux cas de figure sont présentés où, dans le premier cas ( $d_{\text{sonde}} > d_{\text{obj}}$ ), le critère de résolution spatiale en imagerie n'est pas respecté et l'est dans le second ( $d_{\text{sonde}} < d_{\text{obj}}$ ). © Goldstein et al., 2003. Reproduit avec permission.

La profondeur de champ varie avec l'angle de convergence ( $\alpha$ ) du faisceau incident, fonction de la distance de travail (DT) et de la taille du diaphragme ( $\phi$ ) inséré dans la colonne de l'instrument. La distance de travail est la distance entre la dernière lentille de l'instrument et la surface de l'échantillon. Le JEOL JSM-840A possède quatre diaphragmes numérotés de tailles différentes, soit de  $170\mu\text{m}$  (n°1),  $110\mu\text{m}$  (n°2),  $70\mu\text{m}$  (n°3) et  $50\mu\text{m}$  (n°4). En minimisant l'angle de convergence, la profondeur de champ est ainsi augmentée, et un plus grand nombre de points le long de l'axe optique Z sont au foyer. On peut contrôler et réduire l'angle de convergence par l'utilisation d'une grande distance de travail (**Figure 2-2**) ou par la sélection d'une petite taille de diaphragme de l'objectif. La conséquence résultante est cependant une perte de courant et donc de l'importance du signal.

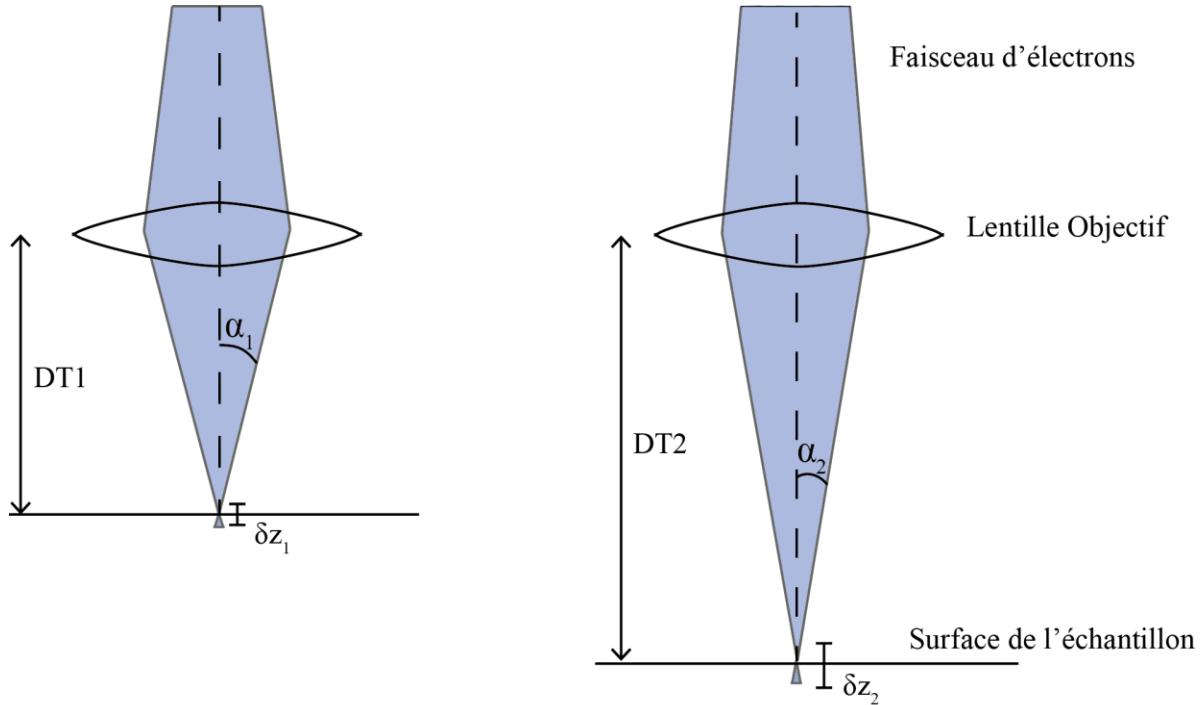


Figure 2-2 : Effet de la distance de travail sur la profondeur de champ

La figure montre un premier cas (gauche) où la distance de travail (DT1) est plus petite, l'angle de convergence ( $\alpha_1$ ) est plus grand, et la profondeur de champ ( $\delta z_1$ ) réduite minimise le nombre de points apparaissant net dans l'image. Le deuxième cas (droite) possède une plus grande distance de travail (DT2), un angle de convergence ( $\alpha_2$ ) plus petit, et donc une plus grande profondeur de champ ( $\delta z_2$ ) résultante, augmentant ainsi le nombre de points nets au foyer.

## 2.1.2 Courant sonde

Le courant est modifié principalement par la variation de l'excitation de la lentille condensatrice influençant le champ magnétique (Goldstein et al., 2003; Repoux et al., 2008). Bien qu'il ne s'agisse pas de sa principale fonction, le diaphragme inséré peut également servir à contrôler le courant en laissant passer une plus grande ou plus petite fraction d'électrons. Le courant d'électrons primaires ( $i_p$ ) est un des principaux paramètres sur l'instrument et doit être optimisé en fonction de l'application considérée. Des contraintes forcent cependant l'utilisateur à limiter la valeur du courant à utiliser dans certains cas. En imagerie, la contrainte principale limitant la valeur du courant est le respect du critère de résolution spatiale alors que le temps mort du détecteur EDS limite celui utilisé pour les analyses chimiques en spectrométrie des rayons X.

## 2.1.3 Tension d'accélération

La tension d'accélération ( $E_0$ ) peut être variée pour des valeurs entre 0 et 40 keV sur le JEOL JSM-840A. Cette dernière a un impact sur la taille du volume d'interaction ( $R_{KO}$ ) suite à l'ionisation de la matière par le faisceau incident (Kanaya et al., 1972). Plus la valeur de  $E_0$  est élevée, plus la taille du volume d'échantillon ionisé sous la surface devient importante (**Figure 2-3**). Ce volume dépend également de la composition de l'échantillon et est de plus petite taille lorsque la densité moyenne est élevée, généralement dû au fait que les éléments composants l'échantillon sont de numéros atomiques élevés. L'**Équation 2-3** (Kanaya et al., 1972) permet de calculer la profondeur du volume d'échantillon ionisé en fonction de la composition chimique moyenne de l'échantillon et de la tension d'accélération sélectionnée. Une approximation de la taille du volume d'interaction sera utilisée à l'intérieur du mémoire en utilisant le calcul de sa profondeur. Cette approximation suppose un volume sphérique et donc que la taille horizontale et verticale du volume est de même dimension alors qu'elles ne le sont pas tout à fait en réalité.

$$R_{KO} (\mu\text{m}) = \frac{0.0276A}{Z^{0.89}\rho} E_0^{1.67}$$

Équation 2-3 : Calcul de la profondeur du volume d'interaction

La variable A étant la masse atomique moyenne (g/mol), Z le numéro atomique moyen,  $\rho$  la densité moyenne ( $\text{g/cm}^3$ ), et  $E_0$  la tension d'accélération (keV) (Kanaya et al., 1972).

Les substances minérales étant multiéléments, l'**Équation 2-4** (Müller, 1957; Lloyd, 1987) permet le calcul du numéro atomique moyen associé à tout minéral.

$$\bar{z} = \sum_{i=1}^n c_i z_i$$

Équation 2-4 : Détermination du numéro atomique moyen de l'échantillon

Calcul effectué par la somme pondérée des divers numéros atomiques «  $z_i$  » des «  $n$  » éléments de l'échantillon. La concentration poids ( $c_i$ ) des éléments doit être connue, et la valeur, située entre 0 et 1.

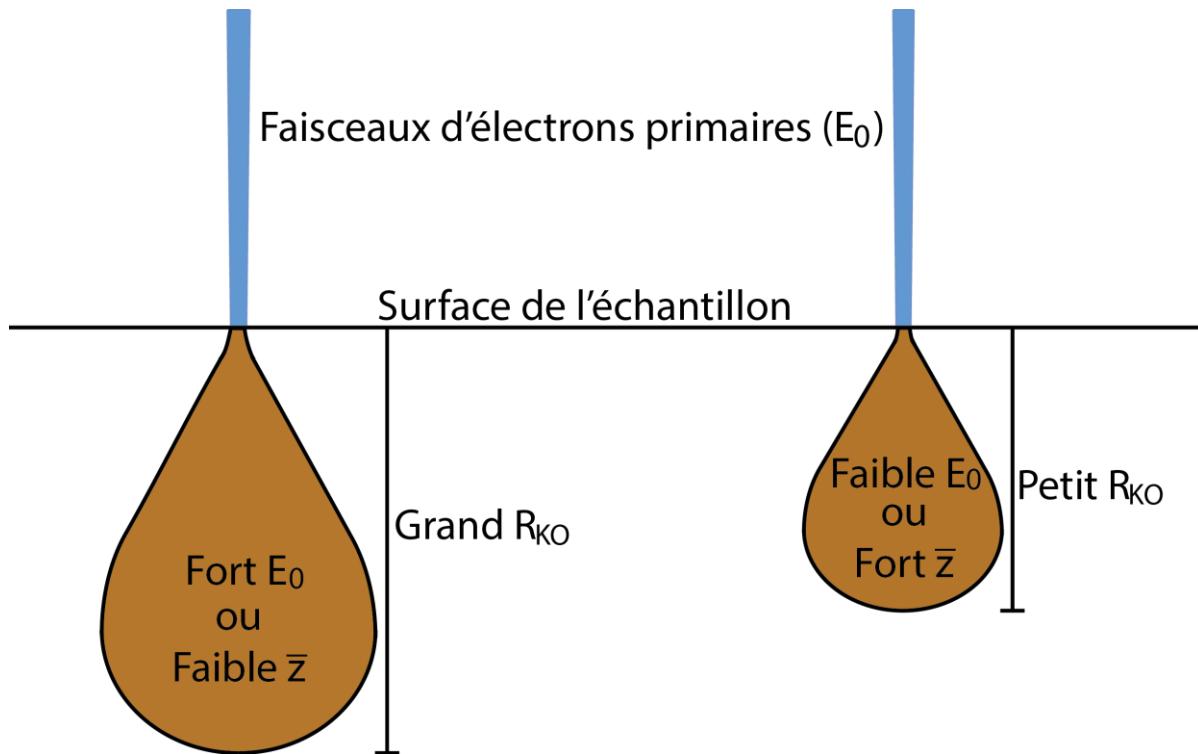


Figure 2-3 : Profondeur du volume d'interaction

La taille du volume d'interaction est fonction de la composition chimique moyenne de l'échantillon ( $\bar{z}$ ), mais augmente toujours d'importance avec des valeurs de tensions d'accélération plus élevées.

La tension d'accélération a un impact sur l'évolution du diamètre de la sonde et du courant correspondant, c'est-à-dire que plus celle-ci est élevée et plus le diamètre de la sonde est petit pour un même courant (**Figure 2-4**). En théorie, la résolution en imagerie est donc meilleure à forte tension d'accélération. En réalité, l'effet de la tension d'accélération sur la résolution est plutôt

mitigé à cause de l'interaction faisceau-échantillon. L'usage d'une grande valeur de tension d'accélération augmente la taille du volume d'interaction, et cela génère des électrons secondaires et rétrodiffusés à plus grandes distances du point d'impact du faisceau. Il est donc possible de mal représenter la surface de l'échantillon au point analysé par la superposition des signaux proximaux et distaux par rapport au point d'impact (Goldstein et al., 2003).

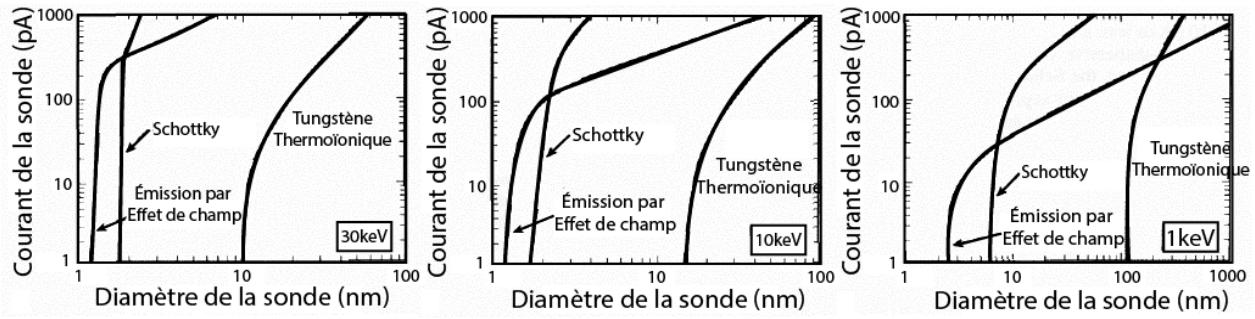


Figure 2-4 : Effet de la tension d'accélération sur la résolution

La figure montre l'effet de la tension d'accélération sur le diamètre de la sonde pour trois valeurs différentes, soit 1 keV, 10 keV et 30 keV. La résolution augmente avec la petite taille que prend le diamètre de la sonde. L'augmentation du courant pour une même tension diminue graduellement la résolution jusqu'à un certain point limite où la résolution chute de manière importante. Dans le cas du JEOL JSM-840A, celui-ci utilise un filament de tungstène thermoïonique comme source d'électrons. Traduit de © Goldstein et al., 2003. Reproduit avec permission.

## 2.2 Signal en électrons secondaires

Le signal en électrons secondaires est utilisé pour obtenir des images comportant un contraste topographique de la surface de l'échantillon. Ce signal est issu de diffusions inélastiques à la suite de l'interaction du faisceau d'électrons primaires avec l'échantillon, c'est-à-dire sans conservation de l'énergie cinétique durant le parcours des électrons (Goldstein et al., 2003). La distribution en énergie de ces électrons est située entre 2 et 5 eV pour 90% de ceux-ci, et la proportion d'électrons restante peut s'étendre jusqu'à 50 eV (Goldstein et al., 2003). Puisque ce sont des électrons de faible énergie, leur profondeur d'échappement est limitée à moins de 10 nm sous la surface de l'échantillon (Goldstein et al., 2003). Ils doivent donc être générés à l'intérieur de cette profondeur afin de pouvoir émerger de l'échantillon et atteindre le détecteur. Le coefficient des électrons secondaires traduit l'importance du signal par une valeur normalisée entre 0 et 1. Ce coefficient augmente généralement avec une diminution de la valeur de la tension d'accélération puisque le volume d'interaction est minimal et génère des électrons secondaires à plus faible profondeur et

donc en plus grandes proportions dans la profondeur d'échappement (Reimer et al., 1980; Goldstein et al., 2003). Également, puisque le volume d'interaction est plus petit, la génération d'électrons secondaires se fait latéralement à plus petite distance du point d'impact du faisceau. Les électrons ainsi recueillis au détecteur reflèteront donc mieux la réelle information de la surface au point d'impact du faisceau (Goldstein et al., 2003).

### **2.2.1 Utilité du signal en électrons secondaires en géologie**

Il convient de spécifier que le signal en électrons secondaires possède une utilité très limitée avec l'usage d'échantillons polis puisque le contraste topographique y est très faible. Cependant, ce type de signal peut servir à vérifier l'état de la surface de l'échantillon afin de s'assurer qu'elle est propice aux analyses chimiques quantitatives subséquentes, par l'absence de saletés ou d'importantes marques de polissage. Les électrons secondaires sont aisément déviés par la présence de particules de saleté à la surface de l'échantillon, et un effet de charge résultant est visible en ces endroits par l'apparition d'un point blanchâtre lumineux au centre d'un halo circulaire sombre.

## **2.3 Signal en électrons rétrodiffusés**

Le signal en électrons rétrodiffusés est utilisé afin d'obtenir des images représentatives du contraste chimique de l'échantillon. Ce signal est issu d'un phénomène de diffusion élastique à la suite de l'interaction du faisceau avec l'échantillon, c'est-à-dire presque sans perte d'énergie des électrons durant leurs parcours aléatoires à l'intérieur de ce volume (Goldstein et al., 2003). La génération d'électrons rétrodiffusés est grandement influencée par le numéro atomique moyen ( $\bar{z}$ ) de l'échantillon et l'angle d'incidence ( $\alpha$ ) des électrons primaires qui tous deux ont un grand impact sur le coefficient de rétrodiffusion ( $\eta$ ). De manière générale, plus le numéro atomique est élevé, plus le nombre d'électrons primaires rétrodiffusés l'est également, puisqu'il existe une plus grande probabilité que ceux-ci interagissent avec le plus gros noyau de l'atome et réémergent de l'échantillon vers le détecteur. Il convient cependant de spécifier que le contraste chimique observé sur les images en électrons rétrodiffusés n'est pas directement fonction de la variation du numéro atomique moyen, mais plutôt de celle du coefficient de rétrodiffusion (Repoux et al., 2008). Enfin, l'intensité du signal sera d'autant plus importante pour un élément ou une phase minérale associée à une grande valeur du coefficient de rétrodiffusion et apparaîtra donc dans des teintes claires relativement à une seconde phase associée à une faible valeur du coefficient de rétrodiffusion. Par

exemple, le zircon avec un coefficient de 0,27 apparaîtra dans des teintes claires lorsque mis en comparaison avec le grenat almandin dont le coefficient avoisine 0,15. La valeur du coefficient de rétrodiffusion associée à tout numéro atomique peut être relativement bien estimée à l'aide de l'**Équation 2-5** (Reuter et al., 1972) :

$$\eta = -0,0254 + 0,016Z - 1,86 \times 10^{-4}Z^2 + 8,3 \times 10^{-7}Z^3$$

**Équation 2-5 : Variation du coefficient de rétrodiffusion en fonction du numéro atomique**

La variable Z est associée au numéro atomique de l'élément considéré, et « η », à la valeur du coefficient de rétrodiffusion de celui-ci, variant entre 0 et 1.

La plupart des substances minérales étant multiéléments, un coefficient de rétrodiffusion moyen doit donc être calculé à partir des divers coefficients de rétrodiffusion individuels pondérés de chaque élément. La relation suivante permet de déterminer le coefficient moyen de toute substance minérale (Heinrich et al., 1966) :

$$\bar{\eta} = \sum_{i=1}^n C_i \eta_i$$

**Équation 2-6 : Détermination du coefficient de rétrodiffusion moyen**

La variable «  $\bar{\eta}$  » est la valeur du coefficient de rétrodiffusion moyen du minéral, « n » le nombre d'éléments composant le minéral, «  $\eta_i$  » le coefficient de rétrodiffusion de l'élément « i », et  $C_i$  la concentration poids de cet élément entre 0 et 1.

La **Figure 2-5** est une représentation de la courbe polynomiale selon l'**Équation 2-5** sur laquelle plusieurs minéraux retrouvés à l'intérieur des échantillons à l'étude sont considérés, tels que le grenat almandin, la biotite, la muscovite, la kyanite, le quartz et le zircon. On remarque que la courbe s'atténue à forts numéros atomiques ( $z > 50$ ), c'est pourquoi la distinction de deux éléments adjacents du tableau périodique est plus aisée pour des éléments légers que pour des éléments lourds (Goldstein et al., 2003). Également, deux phases de numéros atomiques moyens différents, mais de même valeur du coefficient de rétrodiffusion ne peuvent être aisément distinguées l'une de l'autre par le contraste d'intensité d'une image composée entièrement d'électrons rétrodiffusés.

L'inverse est cependant possible, deux phases de même numéro atomique moyen, mais de valeurs différentes du coefficient de rétrodiffusion peuvent être distinguées sur une image.

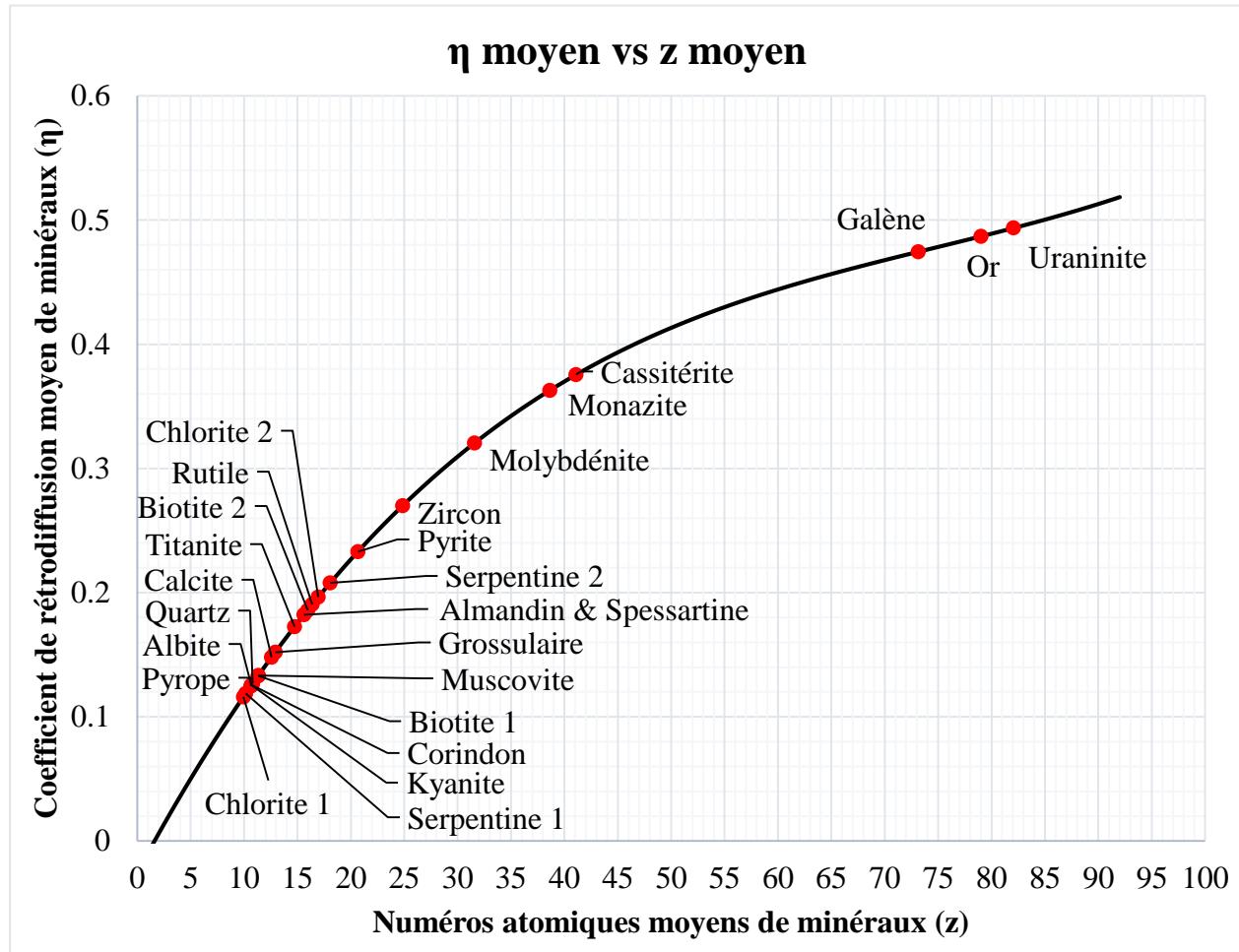


Figure 2-5 : Effet du numéro atomique moyen sur le coefficient de rétrodiffusion

Courbe théorique de la variation du coefficient de rétrodiffusion en fonction du numéro atomique (Reuter et al., 1972) appliquée à certains minéraux communs. Certains minéraux, comme la biotite et la serpentine, possèdent une composition chimique variable due à la substitution d'éléments. Les extrêmes de compositions sont numérotés 1 et 2.

### 2.3.1 Impact de la tension d'accélération sur le coefficient de rétrodiffusion

La tension d'accélération a un impact limité sur la variation du coefficient de rétrodiffusion. Pour un même élément, le coefficient de rétrodiffusion présente des variations de moins de 10% lorsqu'on fait varier  $E_0$  entre 5 et 49 keV (Heinrich et al., 1966). La génération d'un signal

suffisamment fort en électrons rétrodiffusés nécessite une tension d'accélération plus élevée que celle nécessaire pour le signal en électrons secondaires, généralement supérieure à 15 keV (Reed, 2005). Cependant, plus celle-ci est élevée, plus la taille du volume d'interaction l'est également. Pour la même profondeur, les électrons sont donc plus susceptibles d'avoir l'énergie nécessaire pour réémerger de l'échantillon en tant qu'électrons rétrodiffusés, mais risquent de le faire à plus grande distance du point d'impact du faisceau (Goldstein et al., 2003). Le risque que le volume d'interaction s'étende sur une seconde phase non souhaitée en profondeur est donc accru. L'information ainsi récupérée contiendrait une composition erronée par la récupération d'électrons associés à cette phase. Finalement, vu le plus gros volume d'interaction, la résolution spatiale des images en électrons rétrodiffusés est nécessairement moins bonne qu'avec un signal en électrons secondaires.

### **2.3.2 Utilité du signal en électrons rétrodiffusés en géologie**

Le signal est très utile pour distinguer des différences de composition chimique entre deux ou plusieurs phases différentes de l'échantillon. Le signal peut également servir à rapidement localiser des inclusions minérales de numéro atomique élevé à l'intérieur de grains de compositions différentes étant donné la différence importante de numéros atomiques moyens entre ceux-ci. Par exemple, les grains de zircon apparaissent dans des teintes assez claires par rapport au reste de l'échantillon puisque le numéro atomique moyen de la matrice de la roche n'est généralement pas très élevé ( $\bar{z}_{\text{Zircon}} > \bar{z}_{\text{matrice}}$ ). Enfin, les images en électrons rétrodiffusés sont très utiles au positionnement des points d'analyses utiles à la réalisation d'analyse chimique par spectrométrie des rayons X.

## **2.4 Analyses chimiques quantitatives par spectrométrie des rayons X**

Les analyses réalisées par spectrométrie des rayons X permettent la détermination précise de la composition chimique de l'échantillon en un point donné par la récupération de photons caractéristiques au détecteur. L'optimisation des paramètres opérationnels est cependant nécessaire et propre à chaque analyse afin de limiter l'erreur sur les concentrations calculées.

### 2.4.1 Génération des rayons X

L'ionisation d'un volume d'échantillon génère de multiples signaux différents tels que ceux pour le domaine de l'imagerie discutés précédemment, mais également des photons utiles en spectrométrie des rayons X. Pour générer un rayon X, l'atome d'un élément donné doit être ionisé avec une énergie supérieure ou égale à l'énergie critique d'ionisation de la raie de cet élément afin de déloger un électron d'une couche électronique profonde. La lacune laissée par l'électron sera comblée par un électron d'une autre couche moins profonde (**Figure 2-6**). Une fois le remplacement effectué, l'atome demeure dans un état excité et doit relâcher cette énergie excédentaire afin de retourner à son état neutre. Il peut le faire soit en émettant un rayon X ou en relâchant un électron de sa bande de valences, appelé électron Auger (Auger, 1923). La valeur en énergie du photon est propre à la raie de l'élément donné et est égale à la différence en énergie entre la couche électronique profonde ionisée et celle d'où provient l'électron qui effectue le remplacement. Par exemple, l'énergie de la raie  $K\alpha$  du carbone provient du comblement du trou de l'électron délogé de la couche K par un électron de la couche L, soit  $E_{K\alpha} = E_K - E_L$ . Finalement, le rendement de fluorescence ( $\omega$ ) caractérise la probabilité de générer un rayon X au lieu d'un électron Auger lors de la désexcitation de l'atome pour un type de raie donné. Par exemple, pour les raies de type « K », cette probabilité est d'environ 50% pour le germanium ( $z = 32$ ). Pour les éléments de numéros atomiques inférieurs à 32, la probabilité de générer un électron Auger est supérieure à celle d'un photon, alors que la probabilité de générer un rayon X est favorisée pour les numéros atomiques élevés. C'est pourquoi il est difficile de générer un rayon X d'un élément de faible numéro atomique.

### 2.4.2 Profondeur de génération des rayons X

Compris à l'intérieur du volume d'interaction ( $R_{KO}$ ) se trouve un plus petit volume propice à la génération de rayons X dont la taille est propre à chaque raie d'élément donné. Cette taille varie donc d'un élément à l'autre, mais également entre les divers types de raies d'un élément donné. Celle-ci peut être estimée à l'aide de la profondeur de génération des rayons X ( $R_{AH}$ ) (Anderson et al., 1966), profondeur sous la surface de l'échantillon à laquelle l'énergie des électrons primaires est égale à l'énergie critique d'ionisation de la raie de l'élément donné ou simplement la limite du volume d'émission de cette raie d'élément. Les électrons primaires à l'intérieur de ce volume ont une énergie supérieure à l'énergie critique d'ionisation de la raie de l'élément considéré et peuvent

donc générer des rayons X de cet élément alors que ceux à l'extérieur ont une énergie inférieure et insuffisante pour ioniser la matière (**Figure 2-7**). De manière similaire au R<sub>KO</sub> et pour un même type de raie, le volume de génération des rayons X diminue généralement de taille avec l'accroissement du numéro atomique. Cependant, la densité crée des incongruités à plusieurs endroits de cette tendance générale puisque celle-ci n'augmente pas toujours avec le numéro atomique croissant.

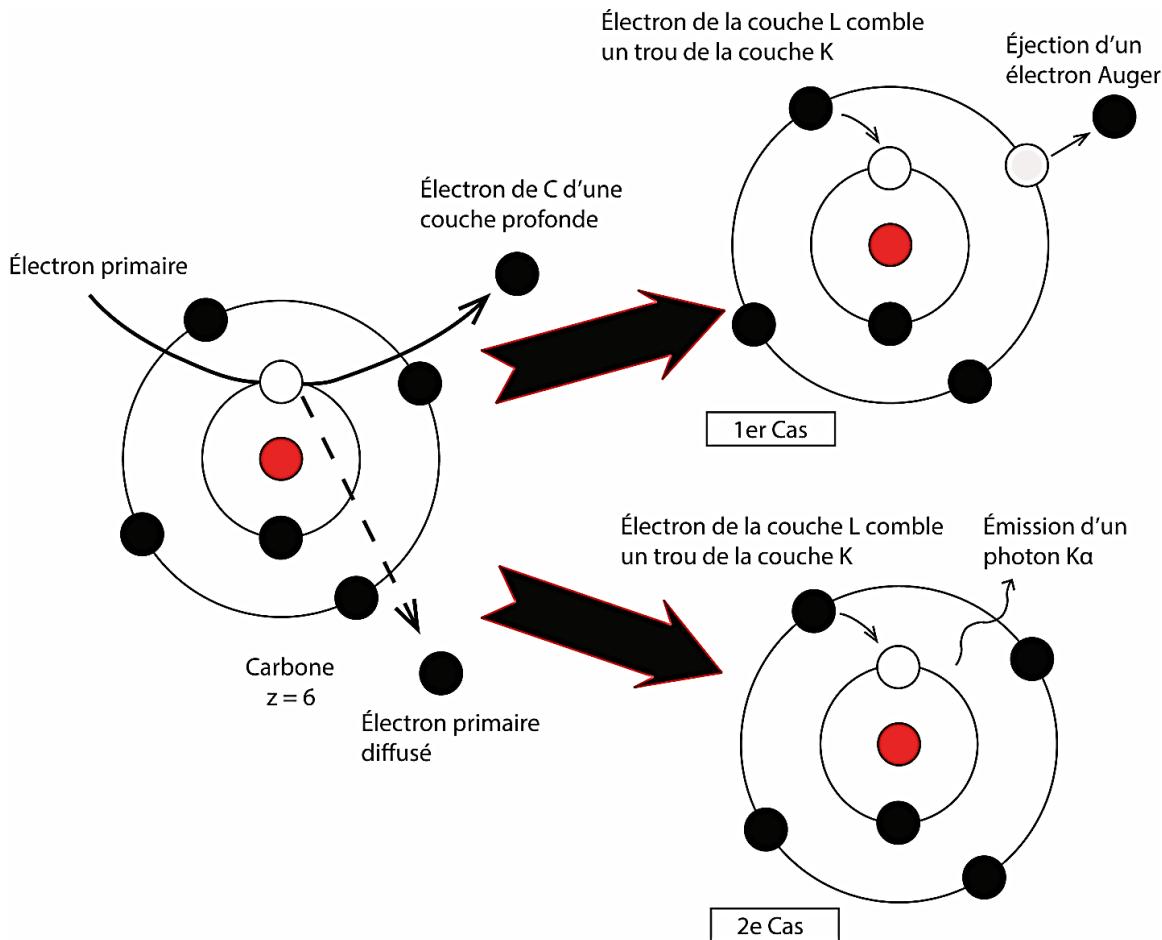


Figure 2-6 : Génération de rayons X et électrons Auger

Mécanisme d'ionisation d'un atome de carbone menant à l'éjection d'un électron Auger dans le premier cas et d'un rayon X dans le second. Figure modifiée de © Goldstein et al., 2003. Reproduite avec permission.

L'**Équation 2-7** permet de calculer la profondeur de génération théorique des rayons X pour une raie d'élément donnée dans l'échantillon (Anderson et al., 1966). La connaissance de cette

information est utile lors des analyses quantitatives, car elle permet de déterminer l'espace requis pour positionner un point d'analyse. À l'intérieur de ce document, une approximation de la taille du volume d'émission des rayons X pour une raie d'élément donnée sera utilisée en considérant un volume sphérique de largeur égale à la profondeur de génération ( $R_{AH}$ ). Une meilleure estimation de ce volume pourrait être effectuée en utilisant des logiciels de simulation Monte-Carlo avec un grand nombre d'électrons.

$$R_{AH} = \frac{0,064(E_0^{1,68} - E_c^{1,68})}{\rho}$$

Équation 2-7 : Profondeur de génération des rayons X

L'équation prend en compte la tension d'accélération ( $E_0$ ), l'énergie critique d'ionisation propre à chaque raie d'élément ( $E_c$ ) et la masse volumique ( $\rho$ ) de l'échantillon ( $\text{g/cm}^3$ ). La tension d'accélération et l'énergie critique d'ionisation doivent être dans les mêmes unités (keV) pour déterminer la profondeur de génération ( $\mu\text{m}$ ).

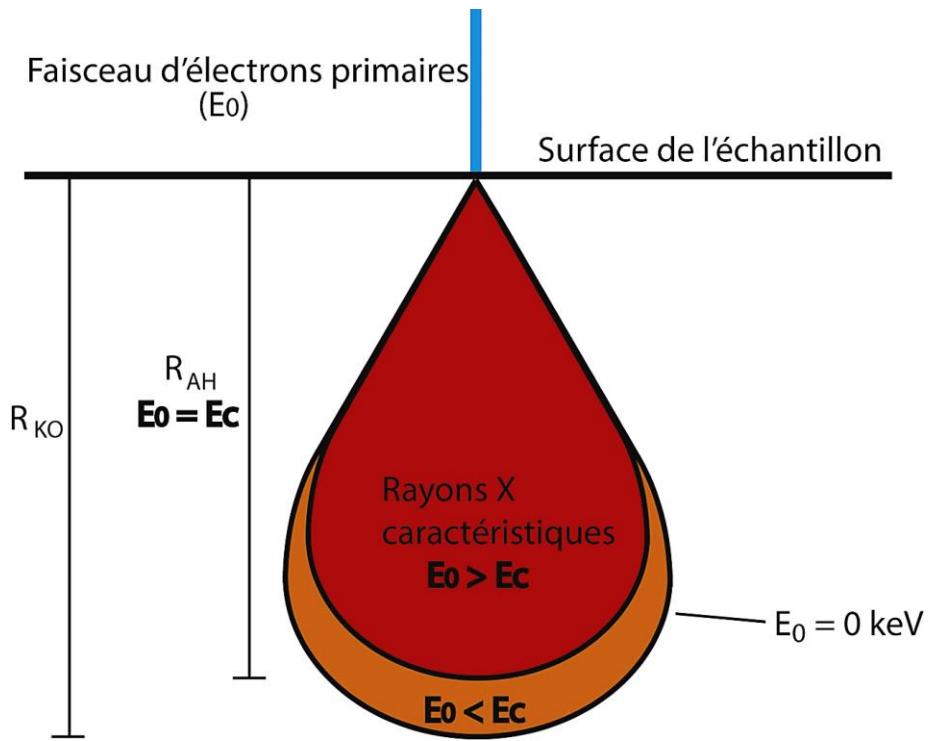


Figure 2-7 : Volume de génération des rayons X pour une raie d'élément donnée

Représentation du volume de génération des rayons X pour une raie d'élément donnée comprise à l'intérieur du volume d'interaction. Les profondeurs de ces deux volumes sous la surface de l'échantillon sont caractérisées respectivement par le  $R_{AH}$  et le  $R_{KO}$ .

### 2.4.3 Quantification par spectrométrie des rayons X

Les quantifications sont réalisées une fois que l'ensemble des intensités des témoins et inconnus a été acquis avec en utilisant des paramètres opérationnels identiques. Une fois les intensités nettes modélisées et extraites du bruit de fond, on procède au calcul du ratio « k ». Ce ratio est propre à chaque raie d'élément et doit donc être calculé pour chacune d'elle. Les intensités nettes ont été extraites d'après la modélisation du spectre effectuée à l'aide du logiciel LazarayZ2 (**ANNEXE A**) développé par Philippe Plamondon du (CM)<sup>2</sup>. L'**Équation 2-8** permet la détermination du ratio k de la raie d'un élément « i » donné (Castaing, 1951) :

$$k_i = \frac{I_{inc}}{I_{Std}}$$

Équation 2-8 : Calcul du ratio k

La variable «  $k_i$  » est le rapport de l'intensité «  $I_{inc}$  » de la raie d'un élément de l'échantillon inconnu sur l'intensité «  $I_{Std}$  » de la même raie de l'élément du témoin.

#### 2.4.3.1 Corrections pour l'effet de matrice

Le ratio « k » doit être corrigé pour l'effet de matrice (ZAF) lors de la réalisation de quantification. Les corrections s'appliquent aux 3 paramètres suivants : le paramètre « Z » corrige l'effet de la différence de numéro atomique entre l'inconnu et le témoin sur la génération de rayons X, le paramètre « A » corrige l'absorption de photons par l'échantillon et finalement le paramètre « F » corrige l'effet de fluorescence secondaire possible suite à l'absorption. La correction apportée par le paramètre Z est souvent de faible amplitude, car le témoin a généralement un numéro atomique moyen semblable à celui de l'inconnu, mais également parce que 2 sous-paramètres agissent de manière opposée sur ce celui-ci, soit le pouvoir d'arrêt et le coefficient de rétrodiffusion (Goldstein et al., 2003). L'absorption se produit quand des photons d'un élément sont absorbés partiellement par un autre élément de l'échantillon. Pour qu'il y ait absorption, les photons d'un élément « A » doivent avoir une énergie légèrement supérieure à l'énergie critique d'ionisation de la raie d'un élément « B ». La fluorescence secondaire se produit suite à l'absorption, mais n'est pas toujours une conséquence inévitable de celle-ci. Le rendement de fluorescence détermine la probabilité de générer un photon pour un élément donné au lieu d'un électron Auger.

Une fois la détermination des valeurs des différents paramètres de ZAF effectuée avec un logiciel prévu à cet effet tel que le logiciel libre d'accès « CalcZAF », le ratio  $k$  de la raie d'un élément est ensuite multiplié par les valeurs de chaque paramètre de ZAF afin de le corriger. Plus la valeur d'un des paramètres de ZAF s'éloigne de 1, plus la correction est importante pour celui-ci. L'**Équation 2-9** suivante permet la détermination des concentrations des éléments de l'inconnu à partir du ratio «  $k$  » corrigé (Castaing, 1951) :

$$C_{\text{inc}} = [\text{ZAF}] * k_i * C_{\text{Std}}$$

Équation 2-9 : Calcul de la concentration corrigée d'un élément de l'inconnu

La relation permet de déterminer la concentration de l'inconnu ( $C_{\text{inc}}$ ) en utilisant le ratio «  $k$  » corrigé pour l'effet de matrice ZAF.  $[\text{ZAF}]$  est la combinaison des corrections pour les 3 paramètres ayant une valeur individuelle comprise entre 0 et 1. La variable  $C_{\text{std}}$  est la concentration de l'élément du témoin utilisé.

#### 2.4.3.2 Erreur relative sur l'intensité pour les analyses chimiques quantitatives

Le calcul de l'erreur sur l'intensité permet de déterminer le nombre de comptes requis pour une raie d'élément donnée afin d'atteindre la précision souhaitée selon un écart-type choisi. Avec l'augmentation du nombre de comptes, l'erreur statistique est ainsi réduite. Le calcul est généralement effectué à partir de la raie de l'élément le moins concentré de l'échantillon à quantifier puisque cet élément est le facteur limitant. La valeur du courant et le temps total pour un point d'analyse sont choisis en conséquence afin d'atteindre l'intensité nécessaire. L'**Équation 2-10** permet de calculer le % d'erreur associée à une intensité donnée pour environ 95 % des événements probabilistes, soit les rayons X dans ce cas-ci. Il est important que l'intensité ne soit pas filtrée par aucune méthode telle que le « top hat » afin de conserver sa distribution aléatoire, autrement le calcul de l'erreur sur l'intensité est ardu et ne peut être effectué avec la relation suivante (Goldstein et al., 2003) :

$$\epsilon_{2\sigma} (\%) = \frac{2\sqrt{I}}{I} * 100 = \frac{200}{\sqrt{I}}$$

Équation 2-10 : Estimation de l'erreur relative sur l'intensité

Erreur relative ( $\epsilon$ ) sur l'intensité d'une raie donnée avec un écart-type  $2\sigma$ , c.-à-d. qu'environ 95 % de la densité de comptes pour une raie spécifique se retrouvent à l'intérieur de la distribution aléatoire gaussienne. La variable «  $I$  » représente l'intensité nette une fois le retrait du bruit de fond correspondant effectué.

### 2.4.3.3 Précision sur les concentrations

La précision sur une concentration est déterminée à l'aide de l'**Équation 2-11** (Ziebold, 1967). Celle-ci permet de calculer un intervalle de confiance pour un écart-type  $2\sigma$ , donc pour 95 % des événements aléatoires probabilistes. Cette équation prend en compte les intensités nettes et brutes des raies de l'inconnu et du témoin pour calculer cet intervalle. Elle se distingue du calcul de l'erreur sur l'intensité qui ne prend en compte que le nombre de comptes de l'intensité nette de l'inconnu et ne peut être utilisée pour le calcul sur une concentration.

$$\sigma_c = 196 \sqrt{C_i^2 \left[ \frac{(P+B)_{inc}}{(P-B)_{inc}^2} + \frac{(P+B)_{Std}}{(P-B)_{Std}^2} \right] \left[ 1 - \frac{(a-1)C_i}{a} \right]^2}$$

Équation 2-11 : Calcul de la précision sur une concentration

La variable «  $\sigma_c$  » donne l'intervalle de confiance en pourcentage pour 95% de la distribution. L'entité  $(P+B)$  est l'intensité brute pour une raie d'élément donnée et  $(P-B)$  est l'intensité nette pour cette même raie. Les indices « inc » et « Std » font référence à l'inconnu et au témoin respectivement.

Le paramètre «  $a$  » peut être calculé d'après l'**Équation 2-12** (Ziebold et al., 1964).

$$a = \frac{C_i(1 - k_i)}{k_i(1 - C_i)}$$

Équation 2-12 : Détermination du paramètre «  $a$  »

Cette variable arbitraire peut être déterminée si la concentration ( $C_i$ ) de l'élément dans l'inconnu et son ratio  $k_i$  sont connus.

## 2.5 Cartes de compositions

Les cartes rayons X permettent de représenter la variation spatiale de la concentration d'un élément donné dans l'échantillon. Ces cartes sont couramment utilisées dans le domaine de la géologie, car elles permettent de rapidement visualiser la zonation à l'intérieur de différents minéraux ou simplement mettre en évidence des régions d'intérêt. Elles peuvent être réalisées de manière qualitative ou quantitative, si suffisamment de comptes par pixel sont obtenus et qu'elles sont corrigées pour l'effet de matrice ZAF. Chaque carte de composition nécessite des paramètres

opérationnels uniques devant être optimisés pour chaque raie d'élément imagé. Il est également important de spécifier que le contraste observé sur une carte d'un élément donné ne peut être comparé directement avec celui d'un autre élément, même si celle-ci a été réalisée avec les mêmes paramètres d'acquisition. Les teintes de gris sont normalisées différemment d'une carte à l'autre en fonction de l'amplitude des variations de concentrations.

### 2.5.1 Erreur relative sur l'intensité pour la réalisation des cartes rayons X

Afin de réaliser des cartes de compositions représentatives de la variation observée, il est important que chaque pixel soit lui-même représentatif de la composition à cet endroit. Cependant, dû au nombre important de pixels à l'intérieur des cartes rayons X, l'obtention d'une erreur relative adéquate par pixels est beaucoup plus ardue voir irréaliste si celle-ci est réalisée dans un but quantitatif. Par exemple, pour une intensité aussi faible que 40 comptes par pixel, l'erreur sur celle-ci est près de 32 % avec un écart-type  $2\sigma$  selon l'**Équation 2-10**. La distinction de concentrations d'un élément pour deux pixels adjacents nécessiterait que l'erreur cumulée sur l'intensité de ces pixels soit inférieure à la variation de concentration observée. Or, cette variation peut être de quelques centaines de parties par millions entre deux pixels. Le temps d'acquisition d'une telle intensité est irréaliste même avec les instruments récents. À l'EDS Si(Li), les taux maximaux pour l'ensemble des raies varient généralement de 2 à 10 kc/s, pour un WDS ce taux peut atteindre jusqu'à 50 kc/s par raie d'élément et finalement le détecteur au silicium à diffusion (Silicon Drift Detector, SDD) peut atteindre jusqu'à 500 kc/s (Strüder, 1999; Friel et al., 2006). Cependant, le temps de résidence, c'est-à-dire le temps où le faisceau demeure à un emplacement et ionise la matière à l'intérieur d'un pixel donné est généralement de quelques millisecondes à quelques secondes pour les cartes de compositions. L'intensité collectée par pixel est donc limitée. Enfin, les cartes rayons X ne sont généralement pas acquises dans un but quantitatif, mais plutôt qualitatif afin d'obtenir une idée de la variation de composition relative d'un élément à l'échelle du grain ou de simplement repérer des zones d'intérêts. L'erreur sur l'intensité est donc un peu moins importante que lors de la réalisation de quantifications. Il est cependant toujours préférable d'acquérir le plus grand nombre de comptes possibles afin de limiter l'erreur relative entre les pixels et d'optimiser le contraste d'intensité observé.

## 2.5.2 Densité de pixels des cartes

Afin de réaliser des cartes de bonne qualité, il est préférable de choisir une densité de pixels adéquate. Les dimensions offertes sont variables selon les instruments utilisés et la plupart des instruments récents permettent l'utilisation de tailles personnalisées. La flexibilité au niveau de la sélection de la densité de pixels des cartes a l'avantage de bien pouvoir ajuster celle-ci aux dimensions variables de grains. Pour certains instruments, tels que le JEOL JSM-840A, les dimensions de cartes sont prédéfinies et non flexibles, s'ajustant ainsi mal à certaines formes de grains. Par exemple, les densités de pixels rectangulaires s'adaptent mal aux formes sphériques ( $a=b=c$ ), symétriques selon au moins 2 axes ( $a = b \neq c$ ), ou encore en baguettes allongées ( $L \gg l$ ). La conséquence résultante est l'analyse d'une grande proportion de surface sans intérêt représentée en rouge dans la **Figure 2-8**. Pour les instruments le permettant, la densité de pixels doit être choisie en fonction de la forme et dimensions du grain afin de limiter l'acquisition d'un grand nombre de pixels inutiles. Enfin, le choix d'une plus grande densité de pixels n'est pas toujours judicieux puisqu'un plus grand temps d'acquisition est nécessaire dû au nombre de pixels plus important.

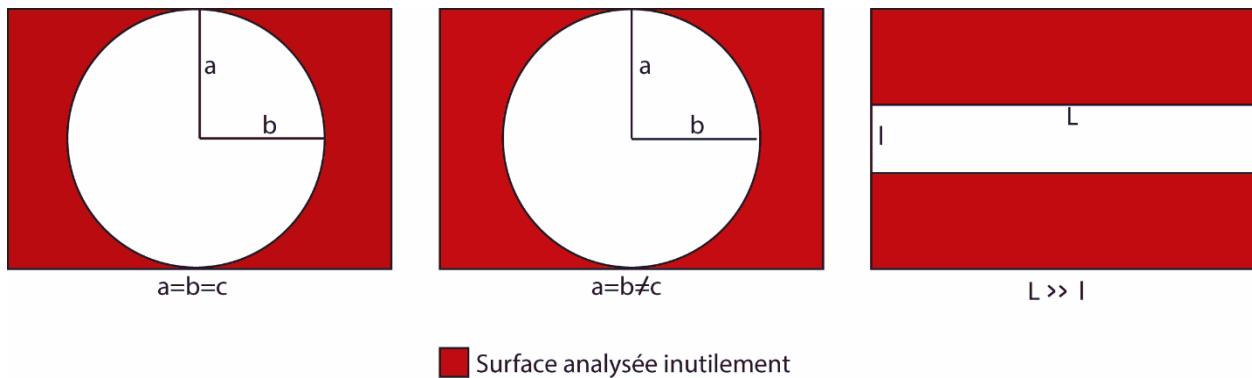


Figure 2-8 : Densité de pixels et formes de grains

La figure présente plusieurs scénarios où la densité de pixels est mal adaptée à la forme du grain dû à la non-flexibilité des dimensions de cartes sur certains instruments.

## 2.5.3 Critère de résolution spatiale pour les cartes rayons X

Afin que la valeur d'intensité attribuée au pixel soit représentative de la composition à cet endroit, la taille du volume de génération de rayons X déterminée approximativement avec la profondeur d'émission ( $R_{AH}$ ) doit être de mêmes dimensions que celle d'un pixel pour une raie d'élément donné. Le non-respect de ce critère aura comme conséquence le sur-échantillonnage ou sous-

échantillonnage de l'échantillon. C'est-à-dire qu'il existe une certaine proportion de la surface d'échantillon analysée plus d'une fois par l'ionisation de pixels adjacents ou simplement non analysée. La **Figure 2-9** suivante illustre les trois cas de figure possibles. Une résolution spatiale inadéquate au niveau des cartes de composition peut attribuer au pixel une valeur d'intensité erronée et donc créer un contraste d'intensité tout aussi erroné. Par exemple, si une inclusion minérale de composition différente à la matrice environnante se retrouve au centre du pixel analysé et que la surface est grandement sous-échantillonnée, la composition attribuée au pixel sera celle de l'inclusion, même si celle-ci ne représente que 5 % de la surface du pixel.

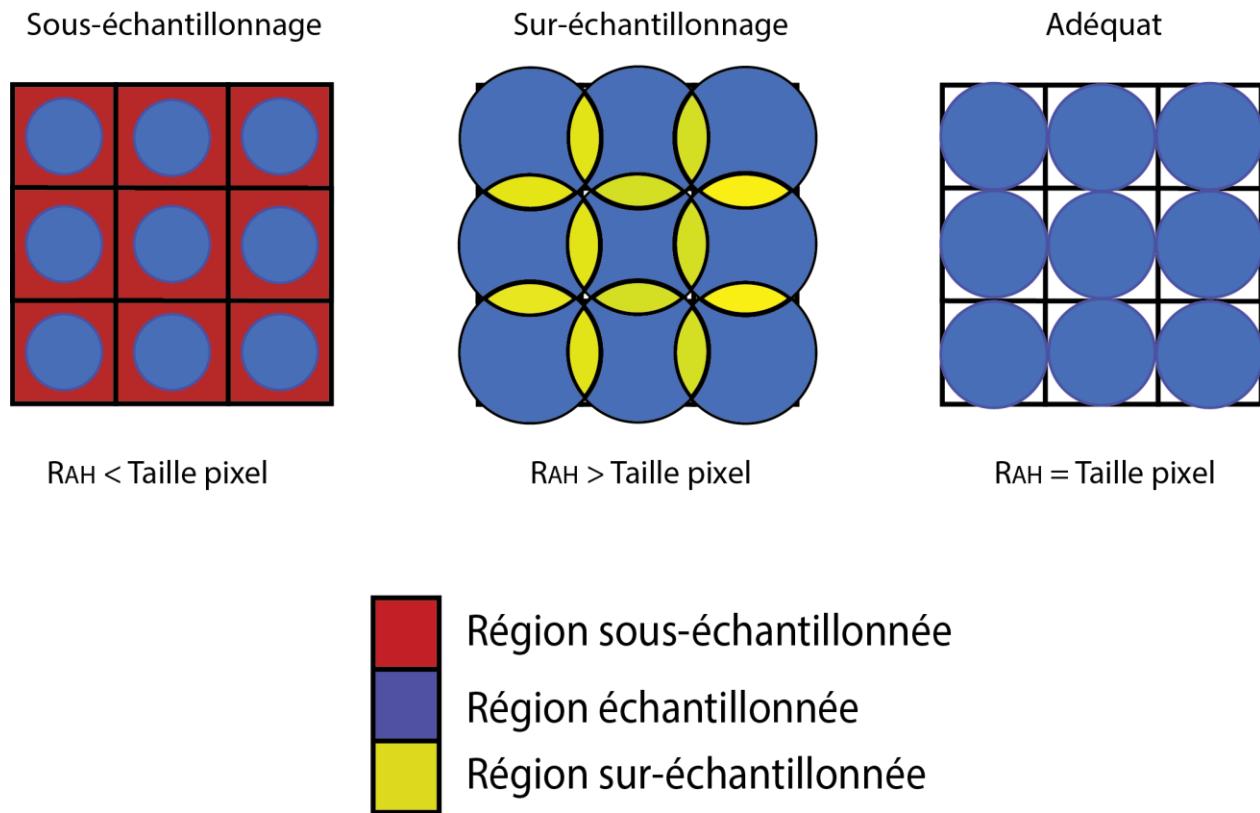


Figure 2-9 : Résolution spatiale pour les cartes rayons X

Les zones en rouge délimitent les surfaces non analysées, en bleu les volumes de génération de rayons X projetés sur un plan 2D, et en jaune les surfaces analysées plus d'une fois. Les délimitations des pixels sont représentées par un quadrillé noir.

## 2.5.4 Détermination du grossissement à utiliser avec une densité de pixels fixe

Afin d'éviter l'utilisation d'une résolution spatiale inadéquate, il est préférable de déterminer le grossissement requis pour faire respecter le critère de résolution spatiale. Les paramètres suivants doivent être connus pour calculer le grossissement adéquat : la densité de pixels à laquelle on souhaite imager, la largeur de l'image observée à un grossissement spécifique et la profondeur d'émission des rayons X ( $R_{AH}$ ) pour une raie d'élément donné. L'**Équation 2-13** permet la détermination du facteur multiplicatif (G) à appliquer à la valeur du grossissement observé sur l'instrument, afin d'ajuster la valeur au grossissement optimal (Friel et al., 2006). Par exemple, si le grossissement sur l'instrument est de 20X et que le calcul du facteur G pour une densité de pixels donnée est de 3, le grossissement optimal pour effectuer les cartes est donc de 60X. La largeur ou la longueur de l'image peuvent être utilisées dans l'équation pourvu qu'il y ait cohérence entre le numérateur et le dénominateur.

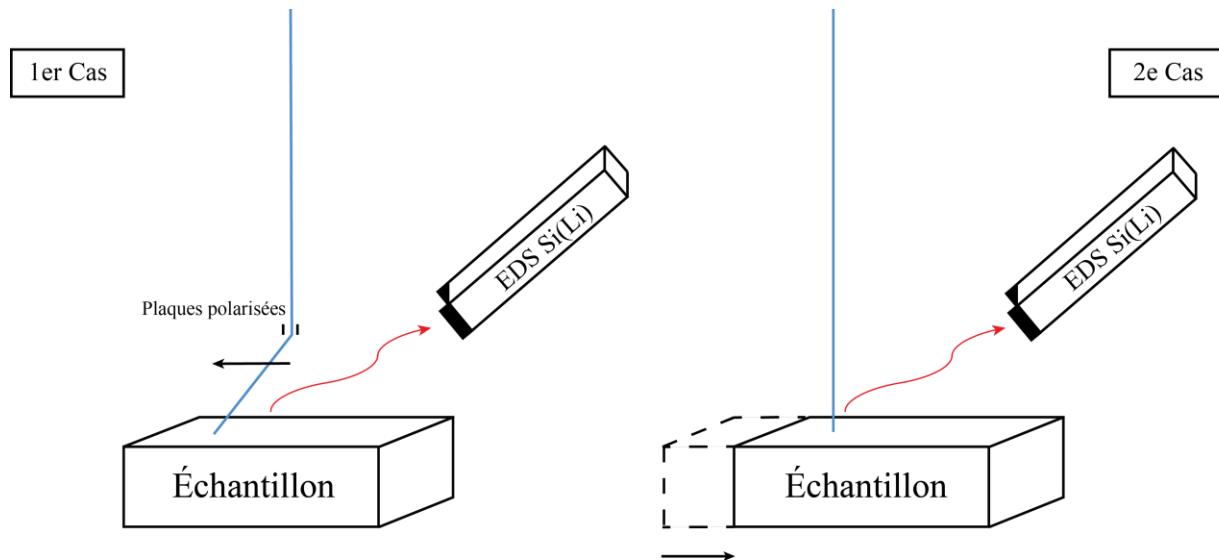
$$\text{Facteur multiplicatif } G = \frac{\text{Largeur image } (\mu\text{m})}{R_{AH}(\mu\text{m}) * \text{Densité de pixels en largeur (nombre)}}$$

Équation 2-13 : Calcul du facteur multiplicatif pour la détermination du grossissement

## 2.5.5 Modes d'acquisition des cartes de compositions

Il existe deux modes d'acquisitions lors de la réalisation de cartes rayons X ; le premier fait dévier le faisceau à l'aide de plaques polarisées afin de balayer la surface du grain en maintenant le porte-échantillon fixe, et le second maintient le faisceau en position fixe parallèle à l'axe optique et déplace le porte-échantillon sous celui-ci (**Figure 2-10**). Les deux modes sont réalisés en ionisant successivement des lignes de pixels jusqu'à l'achèvement de la carte. Le déplacement mécanique du porte-échantillon sous le faisceau est cependant plus lent que le balayage du faisceau, entraînant un temps additionnel non négligeable à l'acquisition (Reed, 2005). L'acquisition par balayage introduit cependant un biais, puisqu'une perte d'intensité est observée pour les régions où le faisceau est grandement incliné. Les régions de la surface analysées avec le faisceau parallèle à l'axe optique seront favorisées comparativement aux régions en bordure de cartes, où le faisceau est grandement incliné par rapport à cet axe. Le contraste d'intensité résultant sur les cartes est ainsi erroné puisqu'il est amené par le balayage du faisceau et non par une variation de composition.

Ce phénomène porte le nom d'effet d'ombrage et est dû à la distance variable parcourue dans l'échantillon par les rayons X pour atteindre le détecteur. La distance parcourue dans le vide n'a cependant aucun impact sur l'énergie du photon. Il est préférable de faire l'acquisition de cartes rayons X avec le second mode d'acquisition puisqu'il n'introduit pas l'effet d'ombrage et ne nécessite donc pas la correction de celui-ci. Ce mode d'acquisition offert de base sur les microsondes n'est pas disponible sur le JEOL JSM-840A du (CM)<sup>2</sup>. Les cartes nécessitent donc une correction de l'effet d'ombrage, postérieure à leur acquisition.



### Mode par balayage du faisceau

Le faisceau est dévié par les plaques polarisées afin d'analyser chaque pixel de la surface. La position du porte-échantillon demeure invariée tout au long de l'acquisition

### Mode par déplacement du porte-échantillon

Le porte-échantillon est déplacé pour amener chaque pixel analysé sous le faisceau. La position du faisceau demeure invariée et parallèle à l'axe optique tout au long de l'acquisition

Figure 2-10 : Modes d'acquisitions pour les cartes rayons X

#### 2.5.5.1 Acquisition par image unique ou multiple

En plus des deux modes d'acquisitions présentés précédemment, il est possible de varier le nombre d'images acquises par carte rayons X. L'acquisition de cartes rayons X peut se faire par image simple ou multiple, c'est-à-dire que chaque pixel peut être analysé qu'une seule fois ou analysé plus d'une fois en variant le temps de résidence du faisceau à l'intérieur d'un pixel. L'avantage d'une image unique est la limitation du temps additionnel requis pour le déplacement du faisceau

ou porte-échantillon. Le désavantage de l'acquisition par image simple est la susceptibilité du contraste d'intensité à la dérive du courant pour une acquisition s'étalant sur plusieurs heures (Friel et al., 2006). Il est donc possible que les premiers et derniers pixels de la carte n'aient pas été acquis au même courant, créant ainsi un contraste d'intensité artificiel sur la carte. L'effet de la dérive du courant est cependant plus important pour les cartes réalisées avec une source d'électrons à émission de champ à froid (Friel et al., 2006) puisque les électrons sont extraits d'une fine pointe de tungstène et que la position de celle-ci peut varier, créant ainsi une variation de courant (Reed, 2005). Cet effet est moins important pour les sources thermoïoniques telles qu'installées sur le JEOL JSM-840A. Les microsondes sont couramment équipées d'un régulateur dynamique du courant, permettant le maintien en temps réel de la valeur choisie, ce qui n'est pas le cas pour la plupart des MEB (Reed, 2005). Enfin, l'acquisition par images multiples rend le contraste d'intensité sur les cartes moins susceptibles à la dérive du courant puisque l'acquisition d'une image prend relativement peu de temps, soit de quelques secondes à quelques minutes en général. Le courant est donc relativement stable à l'intérieur d'une image et le même pour tous les pixels de la carte.

### CHAPITRE 3 COMPARAISON ENTRE LES INSTRUMENTS

Les instruments utilisés pour effectuer les analyses à l'intérieur de ce mémoire, soit les JEOL JSM-840A et JEOL JXA-8900, possèdent leurs avantages et limitations respectifs affectant l'obtention des résultats. Une comparaison de ceux-ci est donc de mise pour mettre en évidence les capacités matérielles de chacun. Le JEOL JSM-7600F est ajouté au tableau pour présenter les avantages qu'apporterait l'utilisation de cet instrument comparativement au JEOL JSM-840A. Le **Tableau 3-1** montre les propriétés des instruments au niveau de l'imagerie, des analyses par spectrométrie des rayons X et des cartes de composition.

Tableau 3-1 : Tableau comparatif des limitations des MEB et de la microsonde

	MEB (JEOL JSM-840A)	Microsonde électronique (JEOL JXA-8900)	MEB (JEOL JSM-7600F)
<b>Imagerie</b>			
Source d'électrons	Filament tungstène thermoïonique	Filament tungstène thermoïonique	Canon à effet de champ de type Shotky
Résolution en électrons secondaires	4 nm (35 keV)	6 nm (35 keV)	1 nm (15 keV)
Tension d'accélération	0,2 à 40 keV	0,2 à 40 keV	0,1 à 30 keV
Courant	$10^{-12}$ à $10^{-5}$ A	$10^{-12}$ à $10^{-5}$ A	$10^{-12}$ à $5 \times 10^{-7}$ A
Nombre et taille des diaphragmes	4 (50 µm, 70 µm, 110 µm et 170 µm)	4	4 (30 µm, 50 µm, 70 µm, 110 µm)
Distance de travail	3 à 53 mm	Fixe à 11 mm	1,5 à 40 mm
Grossissements	10 à 300,000X	40 à 300,000X	25 à 1,000,000X
<b>Analyses par spectrométrie des rayons X</b>			
Nombre de détecteurs	1	5	2
Type de détecteur	EDS Si(Li)	WDS	EDS-SDD et WDS
Nombre de raies d'éléments analysées simultanément	L'ensemble des raies	5 (1 par détecteur)	EDS : L'ensemble des raies WDS : 1
Taux d'acquisition maximal par détecteur	~2000-10,000 c/s	~50,000 c/s	EDS : ~250,000 c/s WDS : ~50,000 c/s
Résolution énergétique à mi-hauteur pour la raie Mn K $\alpha$	~128 eV	~10 eV (fonction du cristal de diffraction du détecteur)	EDS : ~123 eV WDS : ~10 eV (LSM80, PET, TAP et LiF 200)

Tableau 3-2 : Tableau comparatif des limitations des MEB et de la microsonde (suite)

Limite de détection (analyses quantitatives)	0,1 % poids ou 1000 ppm	0,01 % ou 100 ppm	0,1 % poids ou 1000 ppm
Éléments détectés	$^{4\text{Be}}$ à $^{92\text{U}}$	$^{4\text{Be}}$ à $^{92\text{U}}$	$^{4\text{Be}}$ à $^{94\text{U}}$
Gamme énergétique des raies analysées (longueurs d'onde)	0-20 keV	0.17 keV à 10.8 keV (0.087 à 9.3 nm)	EDS : 0-20 keV WDS : 0.17 keV à 10.8 keV (0.087 à 9.3 nm)
Taille des porte-échantillons	100 mm (diamètre)	100x100 mm x 10 mmH	100 mm (diamètre)
Nombre d'échantillons dans la chambre d'insertion	1	Multiples (dépend de la taille et des STD nécessaires)	1
Automatisation des analyses	Non offert	Offert	Non offert
Temps pour la préparation des analyses	Relativement Court	Relativement Long	EDS : Relativement court WDS : Relativement long
<b>Cartes de composition</b>			
Limite de détection (cartes de compositions)	2-5 % poids	0.5-1 % poids	1-5% Poids
Choix de la densité de pixels pour les cartes rayons X	4 tailles fixes (512 x 384, 256 x 192, 128 x 96, 64 x 48)	Tailles flexibles	Tailles flexibles (jusqu'à 4096 x 4096)
Mode d'analyse pour les cartes rayons X	Balayage du faisceau	Déplacement du porte-échantillon	Balayage du faisceau combiné au déplacement du porte-échantillon
Corrections du contraste d'intensité	Corrections manuelles importantes	Corrections automatiques mineures	Corrections automatiques mineures

### 3.1 Avancées technologiques en microscopie analytique

La section suivante présente les dernières avancées technologiques et limitations de la microscopie électronique analytique incluant le microscope électronique à balayage (MEB) et la microsonde (EMP).

### 3.1.1 Résolution en imagerie

La résolution en imagerie s'est améliorée depuis les débuts du MEB et permet maintenant l'atteinte de valeurs auparavant impossible. On caractérise généralement la résolution par la plus faible largeur que peut prendre le faisceau d'électrons, valeur atteignable seulement sous des conditions d'observations spécifiques et idéales. La taille du faisceau est généralement minimisée par l'utilisation d'une petite distance de travail combinée avec une grande valeur de tension d'accélération. La résolution maximale atteignable avec l'utilisation d'un filament de tungstène thermoïonique comme source d'électrons avoisine 3nm sous une tension de 30 keV (JEOL USA, 2015). Cette résolution peut être améliorée avec l'utilisation d'une source d'électrons à effet de champ combinée avec la technologie du faisceau doux (*Gentle Beam*) (JEOL USA, 2015). Le canon à effet de champ (FEG) extrait les électrons d'une pointe de tungstène (ou autres matériaux) et utilise un effet tunnel pour les diriger vers la surface de l'échantillon (Reed, 2005). Le faisceau doux est un mode d'imagerie qui réduit l'effet de charge en surface de l'échantillon en appliquant un potentiel négatif à celui-ci afin de décélérer les électrons projetés de la source d'électrons. En utilisant une tension d'accélération élevée, soit 30 keV, les valeurs de résolution sont de 0,7-1 nm pour le signal en électrons secondaires et environ 1,5 nm pour le signal en électrons rétrodiffusés (JEOL USA, 2015). La résolution maximale en imagerie a été améliorée pour la microsonde équipée d'un canon à effet de champ et se rapproche des valeurs atteignables avec un MEB, soit de 3 nm pour le signal en électrons secondaires. Enfin, la résolution atteinte à l'aide d'une microsonde équipée d'un canon à effet de champ est 5 à 10 fois supérieure à celle obtenue pour une microsonde équipée d'une source de tungstène thermoïonique (JEOL USA, 2015).

### 3.1.2 Densité de pixels en imagerie

La densité de pixels maximale disponible pour l'enregistrement digital des cartes sur ordinateur a également augmenté. Les images autrefois limitées à des dimensions de quelques centaines de pixels, peuvent maintenant atteindre des densités de plus de 5000 x 3800 pixels (JEOL USA, 2015). Cependant, l'utilisation de grandes dimensions d'images réduisant la taille d'un pixel à une dimension plus petite que la taille du faisceau est inutile dans certains cas puisque l'instrument ne peut fournir la résolution adéquate.

### 3.1.3 Grossissements

Le développement du canon à effet de champ a également permis l'atteinte de grossissements plus élevés qu'auparavant. La valeur maximale du grossissement pour un MEB à source thermoïonique est généralement limitée à  $3 \times 10^5$  X comparativement au MEB-FEG qui peut atteindre des valeurs jusqu'à  $1 \times 10^6$  X à l'aide de la technologie du faisceau doux (JEOL USA, 2015).

## 3.2 Analyses par spectrométrie des rayons X

### 3.2.1 Sensibilité des détecteurs

L'élément de plus faible numéro atomique détecté sur un spectre rayon X était autrefois le Béryllium ( $z=4$ ). Certains détecteurs EDS-SDD plus récents tels que le X-Max *Extreme* d'Oxford Instrument peuvent maintenant également détecter le lithium ( $z=3$ ), exploit réalisé en 2012 (Oxford Instruments, 2016). Pour le WDS, la limite supérieure des éléments détectés était auparavant à des raies d'énergies allant jusqu'à 10 keV, certains détecteurs WDS peuvent maintenant détecter des raies dont l'énergie atteint jusqu'à 15 keV (Oxford Instruments, 2016). L'élément de plus haut numéro atomique détecté était auparavant l'uranium ( $z = 92$ ), mais les récents détecteurs tels que le Wave 700 peuvent maintenant également détecter le plutonium ( $z = 94$ ) (Oxford Instruments, 2009). L'hydrogène ( $z=1$ ) et l'hélium ( $z=2$ ) ne seront jamais présents sur un spectre rayons X puisqu'il n'y a pas possibilité d'émission de photons pour ces deux éléments à cause de leur couche électronique unique.

### 3.2.2 Limite de détection pour les analyses ponctuelles

La limite de détection permet de déterminer la concentration minimale nécessaire pour une raie d'élément donné afin que celle-ci soit détectée, c'est-à-dire que l'intensité de la raie caractéristique est suffisamment importante pour se distinguer suffisamment du bruit de fond. Pour un détecteur WDS, cette limite est généralement située autour de 0,01 % poids ou 100 ppm, mais varie d'un cristal de diffraction à un autre (Goldstein et al., 2003). Les récents détecteurs peuvent maintenant détecter des concentrations inférieures à 100 ppm pour plusieurs raies d'éléments (Oxford Instruments, 2009). À l'EDS, la limite théorique est d'environ 0,1 % poids ou 1000 ppm. Le WDS est donc généralement utilisé pour quantifier les éléments en concentrations traces. L'analyse d'éléments traces à l'aide d'un MEB est plus ardue, car elle nécessite l'utilisation d'un seul

détecteur WDS avec cristaux de diffraction rotatifs, contrairement à la microsonde, qui possède plusieurs détecteurs WDS avec cristaux dédiés. L'acquisition est donc longue, puisque l'intensité de chaque raie d'élément doit être acquise de manière séquentielle. La rotation du cristal de diffraction du WDS introduit également un biais au niveau de la reproductibilité des résultats puisque la position exacte du cristal de diffraction peut varier (Reed, 2005). Le détecteur WDS installé sur un MEB est généralement un détecteur semi-focalisant avec une distance source rayons X – cristal de diffraction fixe et plus petite, limitant ainsi la gamme de longueurs d'onde diffractées et donc le nombre d'éléments détectés (Reed, 2005). Également, par souci d'espace, le détecteur WDS est parfois disposé en position verticale, augmentant ainsi le nombre de corrections nécessaires dû à un problème de défocalisation (Reed, 2005). Cependant, des détecteurs à pleine focalisation, tels que le « Inca Wave WDS », peuvent également être installés sur un MEB, permettant des analyses similaires à celles réalisées à la microsonde (JEOL USA, 2015).

### **3.2.3 Résolution spatiale lors des analyses chimiques quantitatives**

La résolution spatiale atteignable en combinant une source à effet de champ d'un MEB-FEG avec un détecteur à grande surface active de détection (EDS-SDD) est maintenant de taille similaire à la résolution en imagerie (Oxford Instruments, 2016). En utilisant conjointement une faible tension d'accélération, telle que 2 keV, ainsi qu'une petite distance de travail, la résolution spatiale pour des analyses rayons X peut atteindre des valeurs aussi faibles que 10 nm (Oxford Instruments, 2016). En comparaison, le volume d'interaction ( $R_{KO}$ ) à 3 keV sur un grenat almandin avec l'utilisation d'une source thermoïonique se situe autour de 120 nm, soit une résolution spatiale 12 fois moins bonne.

### **3.2.4 Résolution énergétique à mi-hauteur**

La résolution énergétique à mi-hauteur est la largeur en énergie que prend une raie à mi-hauteur, c'est-à-dire entre la base et le sommet d'un pic d'élément. De manière générale, cette comparaison est effectuée avec la raie Mn K $\alpha$  puisque celle-ci est située relativement au milieu du spectre énergétique. L'arrivée du détecteur EDS à grande surface de détection a permis l'obtention de taux élevés d'acquisition auparavant impossible, et a permis l'obtention d'une résolution énergétique à mi-hauteur légèrement supérieure à celle de l'EDS Si(Li) conventionnel, soit d'environ 123 eV au

lieu de 127 eV pour Mn K $\alpha$ . En comparaison, le WDS peut cependant atteindre des résolutions énergétiques à mi-hauteur aussi faibles que 2 eV pour certaines raies (Oxford Instruments, 2016).

### 3.3 Cartes de composition

La réalisation de cartes de composition par microscopie électronique analytique a débuté il y a environ 60 ans avec la première microsonde de Castaing et les cartes à points (Cosslett et al., 1956). Celles-ci associaient un point à chaque photon entrant et la densité de points révélait la variation de la concentration pour un élément donné (Cosslett et al., 1956). Les cartes ont évolué depuis et associent maintenant une intensité discrète à chaque pixel. La réalisation des premières cartes commerciales a d'abord été effectuée au WDS (Melford et al., 1958) et peu de temps après à l'EDS (Fitzgerald et al., 1968). L'arrivée de l'EDS a permis d'accélérer et faciliter l'acquisition de cartes de composition par une analyse en parallèle de tous les éléments comparativement au détecteur WDS qui acquiert séquentiellement les éléments par détecteur. La faiblesse de l'EDS Si(Li) est cependant au niveau des taux d'acquisition limités, fonction du temps mort du détecteur. Le WDS permet généralement l'atteinte de plus hauts taux d'acquisition allant jusqu'à 50000 c/s dû à la faible limitation sur le temps mort comparativement à l'EDS Si(Li).

L'arrivée des détecteurs à grande surface active de détection, comme l'EDS-SDD, a permis l'obtention de taux d'acquisition plus élevés allant jusqu'à 500000 c/s (Strüder et al., 1999). La résolution énergétique à mi-hauteur est équivalente à l'EDS-Si(Li) conventionnel, mais avec une constante de temps beaucoup moins importante (Newbury et al., 2013). Il est donc possible d'augmenter davantage le courant pour le SDD pour atteindre la limite du temps mort comparativement au Si(Li) et donc augmenter l'intensité. Un des avantages du SDD comparativement au Si(Li) est la possibilité de combiner plusieurs surfaces actives de détection pour augmenter le nombre de comptes totaux (Newbury et al., 2013). Également, il ne nécessite pas un refroidissement à l'azote liquide tel que le Si(Li). Ces taux élevés augmentent considérablement la qualité et le contraste des cartes comparativement à ceux retrouvés à l'EDS Si(Li) et dans certains cas au WDS, pourvu que la raie de l'élément soit au-dessus de la limite de détection. La limite de détection utile pour les cartes rayons X au WDS est généralement de 0,5-1 % poids tandis qu'à l'EDS Si(Li), elle est de 2-5 % poids (Goldstein et al., 1992). La limite de détection pour les cartes rayons X à l'EDS-SDD est meilleure qu'à l'EDS Si(Li) et se situe autour de 1% poids grâce à ses grands taux d'acquisition (Newbury et al., 2013).

### 3.3.1 Enregistrement des cartes

Un développement intéressant avec l'avènement de l'ordinateur moderne est la capacité de traiter un spectre complet à chaque pixel, d'y retirer le bruit de fond et de l'enregistrer dans la cellule correspondante d'une matrice. Il est également maintenant possible d'utiliser ces matrices pour reprendre ces spectres complets et faire une carte de composition d'un élément non choisi initialement (Reed, 2005). Cependant, les paramètres d'acquisition risquent de ne pas être optimisés pour cet élément. L'enregistrement du spectre complet permet également le traitement des intensités, postérieur à l'analyse pour effectuer une quantification. Les cartes numériques sont maintenant communes et retrouvées sur l'ensemble des instruments actuels équipés d'un détecteur pour la spectrométrie des rayons X (Friel et al., 2006).

## CHAPITRE 4 MÉTHODOLOGIE

L'optimisation des paramètres opérationnels effectuée sur le JEOL JSM-840A afin de développer un protocole d'analyse adapté aux diverses applications utiles au domaine géologique a nécessité une approche spécifique et différente pour chacune d'elles.

En imagerie, l'approche envisagée est une combinaison des principes physiques théoriques favorisant les coefficients de génération des électrons secondaires et rétrodiffusés avec une démarche systématique afin de déterminer l'étendue de l'impact de la variation de chacun des paramètres opérationnels sur le contraste d'intensité des images des échantillons à l'étude. Un grand nombre d'images ont donc été acquises et les résultats comptabilisés dans le but de restreindre les valeurs optimales de chacun de ces paramètres basés sur la pertinence de l'information affichée sur celles-ci. Pour le signal en électrons secondaires, les images ont été acquises sur des échantillons présentant des saletés et défauts de surface puisque l'utilité de ce signal est la mise en évidence de ces défauts. Les échantillons ont ensuite été préparés selon la démarche présentée dans le **sous-chapitre 4.1.1** et maintenus dans un état propre et adéquat pour le reste des analyses effectuées à l'intérieur de ce mémoire. Les images en électrons rétrodiffusés ont ensuite été acquises dans le but d'afficher un contraste de l'ensemble des phases présentes à l'intérieur de l'échantillon.

L'optimisation des analyses quantitatives effectuées sur des grains de grenat almandin a nécessité une approche différente de celle utilisée en imagerie. Une analyse qualitative a d'abord été effectuée sur l'échantillon afin d'identifier les éléments présents. Plusieurs points d'analyses ont donc été répartis sur l'ensemble des grains de grenat de l'échantillon. L'analyse qualitative permet de non seulement déterminer l'ensemble des éléments présents, mais également de déterminer leurs proportions relatives dans l'échantillon ainsi que de repérer les convolutions de raies possibles sur le spectre énergétique. À partir de ces informations, ainsi que des principes théoriques en spectrométrie des rayons X, les divers paramètres opérationnels ont donc été testés pour déterminer l'impact de ceux-ci sur la génération de rayons X pour les diverses raies présentes dans l'échantillon ainsi que pour l'obtention de l'intensité nécessaire par raie d'élément donné pour satisfaire l'erreur statistique souhaitée sur les analyses, soit de 1% avec un écart-type  $2\sigma$ .

Enfin, l'optimisation des cartes rayons X sur le JEOL JSM-840A a été effectuée en utilisant les cartes acquises à la microsonde comme point de référence. Les paramètres opérationnels ont été

variés de manière à favoriser l'obtention d'un contraste d'intensité qualitatif, mais représentatif de la variation de la composition pour chaque élément d'intérêt. Contrairement aux analyses quantitatives qui nécessitent l'optimisation de l'ensemble des raies d'éléments d'intérêt simultanément, les cartes de composition peuvent être acquises séparément pour chaque élément et donc utiliser des paramètres optimaux différents pour chacune d'elle. L'optimisation des paramètres opérationnels a été effectuée dans le but de maximiser le nombre de comptes rayons X par pixel tout en minimisant l'erreur sur le contraste d'intensité. La dernière étape de l'optimisation des cartes rayons a été la correction du contraste d'intensité afin de retirer la contribution du bruit de fond et de l'effet d'ombrage présents dans celles-ci.

## 4.1 Échantillons

Les travaux effectués à l'intérieur de ce mémoire ont nécessité l'utilisation de deux échantillons récupérés dans la Cordillère Canadienne. Le FG8-01 est un schiste pélitique de la zone à kyanite provenant de la région de Mica Creek-Blue River dans les montagnes Monashee. Le JC223 est un schiste migmatitique à kyanite-grenat-biotite, échantillonné sur le flanc ouest du dôme de Frenchman Cap. Une description plus approfondie de ces échantillons ainsi que de leur contexte géologique est effectuée à l'intérieur du **Chapitre 6.1**.

### 4.1.1 Préparation des échantillons

La réalisation des diverses applications en microscopie analytique utiles au domaine géologique requiert une surface d'échantillon plane afin que le volume ionisé de ce dernier soit uniforme pour tous les points d'analyses. Celle-ci doit donc être absente de toute saleté ou marque de polissage de taille supérieure à  $1 \mu\text{m}$  pouvant influencer l'uniformité du volume d'émission (Goldstein et al., 2003). La présence de défauts de surface influence le contraste observé avec les deux signaux principaux pour le domaine de l'imagerie. Également, les corrections pour l'effet de matrice (ZAF) supposent un volume de composition chimique uniforme et entièrement compris à l'intérieur de l'échantillon. Une surface irrégulière peut entraîner l'obtention de valeurs non représentatives de la composition réelle en ce point, rendant ainsi toute comparaison avec d'autres points d'analyse erronée.

Initialement, les lames minces d'échantillons ont été préparées par un laboratoire spécialisé dans leur fabrication, *Vancouver Petrographics LTÉE*. À la suite d'analyses effectuées sur ces

échantillons lors de travaux antérieurs à ce mémoire, la surface a été légèrement rayée et salie. Elle a donc nécessité un léger repolissage afin de la nettoyer ainsi que de réduire la taille des marques de polissages nouvellement créées. Un tapis de polissage à 1 µm ainsi qu'une poudre d'alumine de même taille granulométrique en suspension dans l'eau ont donc été utilisés. À partir de cette étape, le port de gants est nécessaire lors de la manipulation des échantillons jusqu'à la fin des analyses afin de conserver la propreté de l'échantillon. Le peaufinage de la lame a été réalisé avec une poudre d'alumine de 0,3µm en suspension dans l'eau. Le polissage a été effectué à l'aide de mouvements rotatifs manuels afin de polir de manière le plus uniforme la surface de l'échantillon. Lors du polissage, le rinçage fréquent de la surface à l'eau distillée est effectué afin d'éviter que des particules délogées de tailles plus grossières ne viennent rayer la surface. Une fois le polissage terminé, les lames minces ont été rincées en trois étapes successives dans un bain ultra-son à l'intérieur d'un bécher d'eau distillée. Il est plus efficace de rincer l'échantillon en plusieurs courtes étapes entre lesquelles l'eau distillée est changée que de le rincer une seule fois pour une durée prolongée. Après chaque étape, l'eau distillée comportant les poussières d'alumine ou saletés délogées est retirée. L'eau devient donc de plus en plus pure d'une étape à l'autre. Finalement, l'assèchement de la surface de l'échantillon est également nécessaire afin d'éviter un effet de dégazage sous le faisceau d'électrons. Des traces d'eau peuvent également être visibles à l'instrument et influencer les résultats. Des lingettes antiparticules de type Kim Tech peuvent donc être utilisées à cet effet. La vérification périodique des lames minces à l'aide d'un microscope optique est nécessaire à chaque étape de polissage afin de s'assurer de sa bonne progression.

La dernière étape de la préparation de la lame mince consiste à recouvrir uniformément la surface de l'échantillon d'un dépôt électriquement conducteur afin que les électrons puissent être évacués afin d'éviter qu'ils ne s'accumulent en surface et créent un effet de charge. La surface des échantillons a été recouverte d'un dépôt conducteur de 50 nm d'épaisseur, par vaporisation d'une tige de carbone d'environ 3-6mm de longueur sous vide, à une pression d'environ  $10^{-4}$  torr et à un courant de 100 A (Reed, 2005). Cette méthode ne fonctionne qu'avec des échantillons plats puisque la déposition du carbone doit se faire de manière uniforme sur l'entièvre surface, afin que l'épaisseur soit la même partout. Le choix de l'élément du revêtement conducteur a été effectué en fonction des raies des divers éléments à quantifier dans l'échantillon afin d'éviter de trop grandes corrections lors des quantifications, mais également à cause de l'absence de carbone dans l'échantillon.

## 4.2 Choix des témoins

L'ensemble des paramètres du détecteur étant inconnu pour réaliser directement les corrections nécessaires, l'alternative simple et largement répandue est l'utilisation de témoins (STD) aux fins de quantification. À défaut d'avoir des oxydes, des témoins purs sont utilisés pour quantifier les éléments suivants ; Fe, Mn, Si, Al et Mg. Les témoins utilisés ne sont pas idéaux pour tous les éléments puisque la différence de numéro atomique avec celui moyen de l'échantillon ( $\bar{z} \sim 14$ ) est non négligeable, tel que pour Mn et Fe ( $z=25$  et  $z=26$  respectivement). Au WDS, la nature de la liaison chimique crée des différences dans les longueurs du pic et affecte légèrement sa position comparativement à celle de l'inconnu (Reed, 2005). La concentration importante des témoins est cependant favorable pour limiter l'erreur statistique avec une grande intensité et un fort rapport pic/bruit de fond (P/B). Un témoin de grenat almandin préalablement caractérisé, le JC223, a été utilisé pour quantifier le Ca et l'O. Enfin, des listes de témoins de minéraux ou de composés synthétiques recommandés pour les analyses chimiques quantitatives existent et peuvent aider l'utilisateur à déterminer le témoin à utiliser (Reed, 2005).

## CHAPITRE 5 RÉSULTATS ET DISCUSSION

### **5.1 Imagerie**

Les contrastes observés à partir des deux signaux principaux en imagerie fournissent différentes informations relatives à l'échantillon. Bien que le signal en électrons secondaires possède une utilité limitée lors de l'observation d'échantillons géologiques polis, il est toutefois utile pour vérifier l'état de la surface de celui-ci afin de s'assurer qu'elle soit propice aux analyses quantitatives subséquentes. Le signal en électrons rétrodiffusés permet la mise en évidence du contraste chimique présent dans l'échantillon ou encore le repérage de phases de forts numéros atomiques comparativement à la composition moyenne de la matrice. Compte tenu de la nature différente de ces signaux, la réalisation d'images en électrons secondaires et rétrodiffusés nécessite l'utilisation de paramètres opérationnels adaptés à chacun.

#### **5.1.1 Unicité de l'instrument et de l'échantillon utilisés**

Les valeurs jugées optimales peuvent varier d'un instrument à l'autre en fonction de l'unicité du matériel installé sur l'instrument. Chaque instrument possède une géométrie différente entre la surface de l'échantillon, la source d'électrons et les différents détecteurs utilisés. Le type de la source d'électrons et de détecteur peut également influencer respectivement l'émission et la collecte d'électrons. La modulation dynamique du signal permet d'amplifier ou d'atténuer un signal trop ou pas assez important. Cette modulation augmente donc grandement la gamme de paramètres optimaux utilisables. Finalement, la préparation de l'échantillon varie d'un opérateur à l'autre et peut donc nécessiter des valeurs de paramètres opérationnels différentes en fonction de la nature de l'échantillon, du recouvrement conducteur utilisé et de l'épaisseur de ce dernier. Il est donc important que le lecteur ne considère pas simplement les valeurs absolues des paramètres opérationnels utilisés pour chacun des signaux, mais plutôt l'approche présentée.

#### **5.1.2 Paramètres optimaux pour les images en électrons secondaires**

##### **5.1.2.1 Tension d'accélération**

Tout d'abord, il est important de rappeler que les électrons secondaires sont des électrons de faible énergie dont 90% d'entre eux ont une énergie entre 2 et 5 eV. Afin de pouvoir atteindre le détecteur,

ceux-ci doivent être émis dans la profondeur d'échappement des électrons secondaires, soit à l'intérieur des dix premiers nanomètres sous la surface de l'échantillon, région qui ne représente qu'une partie infime du volume total ionisé ( $R_{KO}$ ) par le faisceau d'électrons primaires. Afin de maximiser la génération d'électrons secondaires à cette profondeur, l'utilisation d'une faible valeur de tension d'accélération est donc souhaitable pour diminuer la taille du volume d'interaction (Reimer et al., 1980). Puisque le coefficient des électrons secondaires augmente considérablement en passant d'une tension d'accélération de 10 à 5 keV, cette dernière est donc préférable pour ce type de signal (Goldstein et al., 2003). Le **Tableau 5-1** présente différentes valeurs du volume d'interaction ( $R_{KO}$ ) en fonction de la tension d'accélération pour le cas particulier du grenat almandin. Les calculs ont été réalisés selon l'**Équation 2-3** en utilisant une densité ( $\rho$ ) de 4.2 g/cm<sup>3</sup>, une masse molaire moléculaire ( $A$ ) de 32.6 g/mol et un numéro atomique moyen ( $\bar{z}$ ) de 14.6, typique du grenat almandin. La **Figure 5-1** est un exemple de simulation Monte-Carlo d'un volume d'interaction pour le grenat almandin réalisé avec le logiciel libre d'accès Casino pour une tension d'accélération de 3keV. Elle permet de vérifier que l'approximation de la portée des électrons d'après l'**Équation 2-3** est cohérente et représentative du volume d'interaction.

Tableau 5-1 : Calcul de la portée des électrons du volume d'interaction dans le grenat almandin en fonction de la tension d'accélération.

<b>E<sub>0</sub> (keV)</b>	1	3	5	10	15	20	25	30	40
<b>R<sub>KO</sub> (μm)</b>	0.02	0.12	0.29	0.92	1.82	2.94	4.27	5.79	9.35

Après de multiples itérations, les valeurs de tension d'accélération optimales ont été estimées à 5 keV et moins pour un volume d'interaction moyen maximal de ~300 nm pour le grenat almandin afin de favoriser la génération d'électrons secondaires dans la profondeur d'échappement de ceux-ci et également afin de voir adéquatement l'état de la surface de l'échantillon. Chacune des trois valeurs de tensions d'accélérations présente des avantages et inconvénients vis-à-vis de l'information mise en évidence. Les **Figures 5-2 à 5-4** montrent des images acquises à diverses valeurs de tensions d'accélération et la pertinence de l'information montrée dans celles-ci.

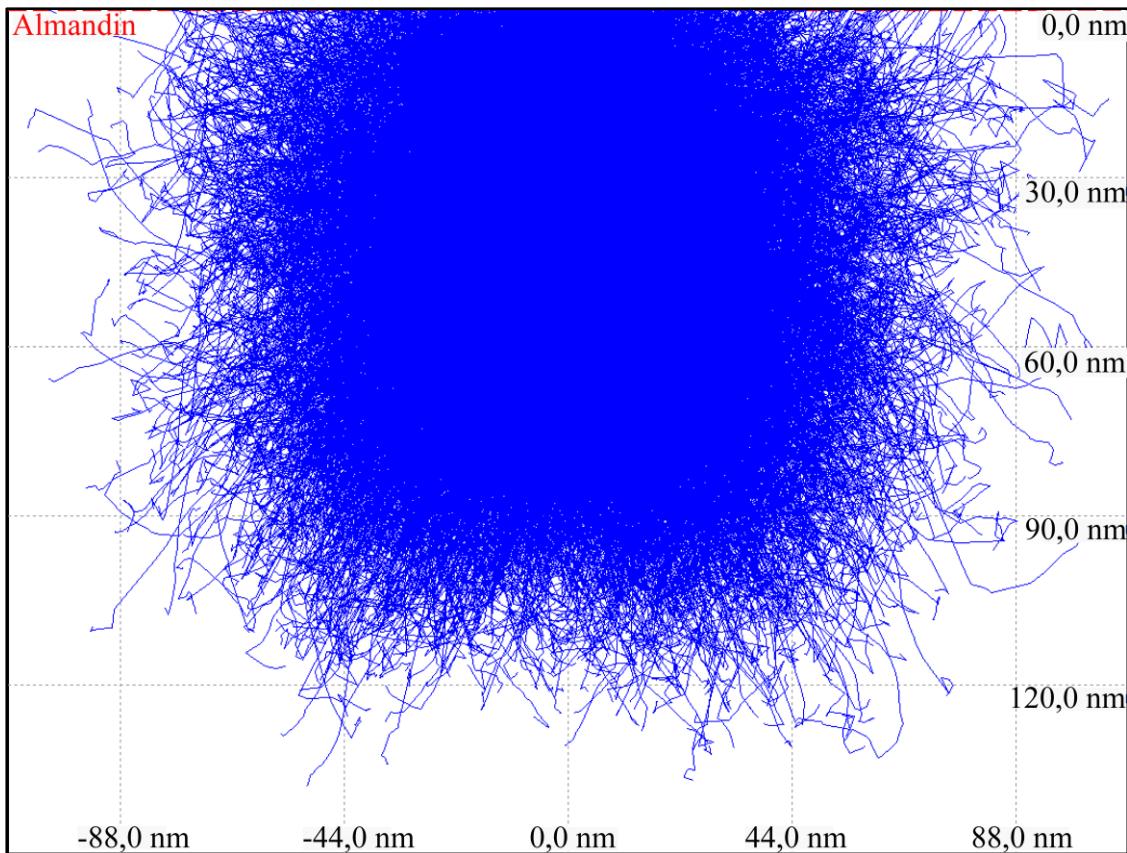


Figure 5-1 : Simulation du RKO à 3 keV à l'intérieur d'un grenat almandin

Simulation Monte-Carlo réalisée sur le logiciel libre d'accès Casino du parcours aléatoire de 2000 électrons incidents (en bleu) projetés vers la surface de l'échantillon.

### Tension d'accélération de 1 keV

À une valeur de 1 keV, le signal ne provient que de la partie superficielle de la surface de l'échantillon ( $\sim 20$  nm). Le grain de grenat n'est pas visible, mais les défauts de surface sont mis en évidence. La contribution des électrons rétrodiffusés est maintenue au minimum, et il n'y a donc aucun contraste chimique observé. La **Figure 5-2** réalisée à cette tension montre plusieurs régions présentant des défauts de surface. Une dégradation du dépôt conducteur de carbone caractérisée par des taches blanchâtres disparates est visible à certains endroits. Plusieurs marques de polissage caractérisées par des rainures linéaires parallèles sont également visibles. Des auréoles d'éjectas sont visibles autour des trous d'ablation laser réalisés par LA-ICP-MS lors d'une analyse antérieure

à ce mémoire. Finalement, une légère déformation de la surface du grain caractérisée par un gonflement est visible sous chaque trou laissé par le laser.

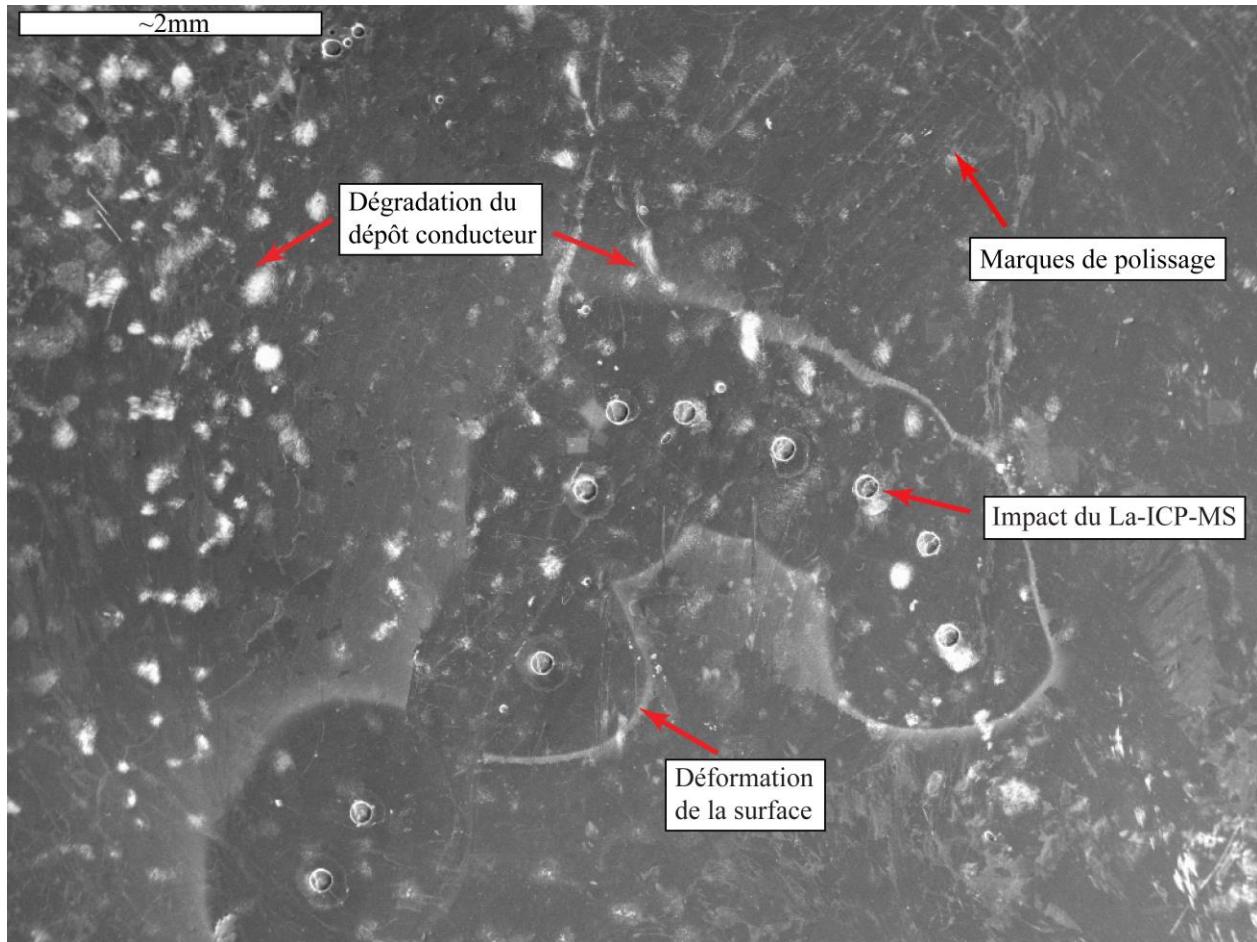


Figure 5-2 : Défauts de surface visibles pour une tension d'accélération de 1 keV

Paramètres d'acquisition : Courant de 0,1 nA, une distance de travail de 39 mm, un grossissement de 15X et un diaphragme de 50 µm.

### Tension d'accélération de 3 keV

À cette valeur de tension d'accélération, le signal provient d'un peu plus profond dans l'échantillon (~120 nm) et le grain de grenat est partiellement visible par l'apparition d'un faible contraste chimique dû à la contribution des électrons rétrodiffusés au signal collecté. Il s'agit d'un compromis pour voir à la fois le grain et les défauts de surface (**Figure 5-3**). L'augmentation de la

tension d'accélération met également en évidence la présence de particules de saleté en surface sujettes à l'effet de charge. Celles-ci sont facilement identifiables par un point blanchâtre lumineux au centre d'un halo noir.

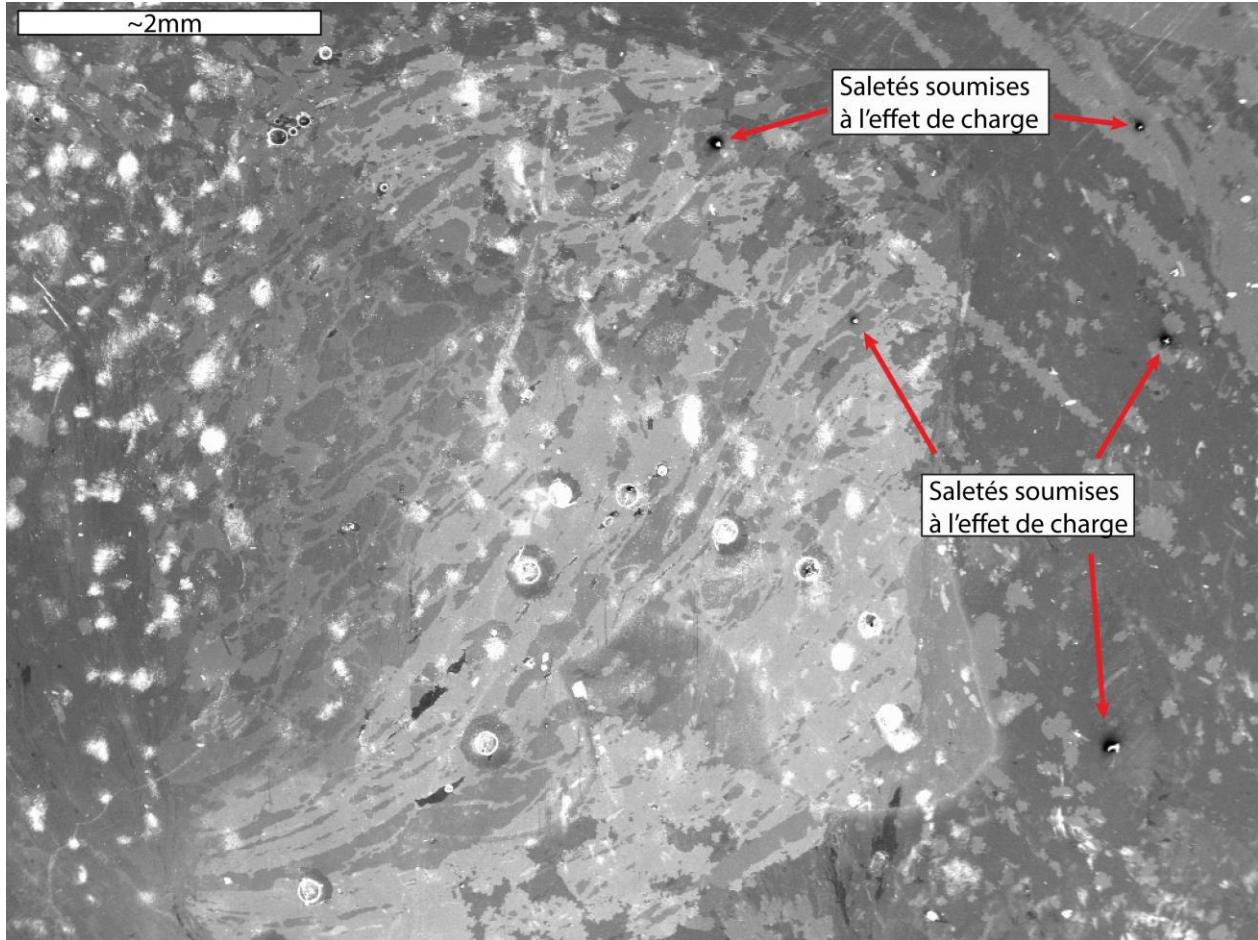


Figure 5-3 : Défauts de surface visibles pour une tension d'accélération de 3 keV

Paramètres d'acquisition : Courant de 0,35 nA, une distance de travail de 39 mm, un grossissement de 15X et un diaphragme de 50 µm.

### Tension d'accélération de 5 keV

Avec l'usage d'une tension de 5 keV, la taille du volume d'interaction devient plus importante et le signal provient d'environ plus profond (~290 nm) sous la surface de l'échantillon. L'information de surface devient moins visible, et le contraste chimique observé est plus important. Cependant, les particules de saleté sont plus visibles par un effet de charge plus important qu'à 3 keV. La valeur

de la tension d'accélération n'est pas optimale pour ne voir que les défauts présents en surface de l'échantillon, mais peut être encore une fois un compromis pour également voir le grain de grenat (**Figure 5-4**).

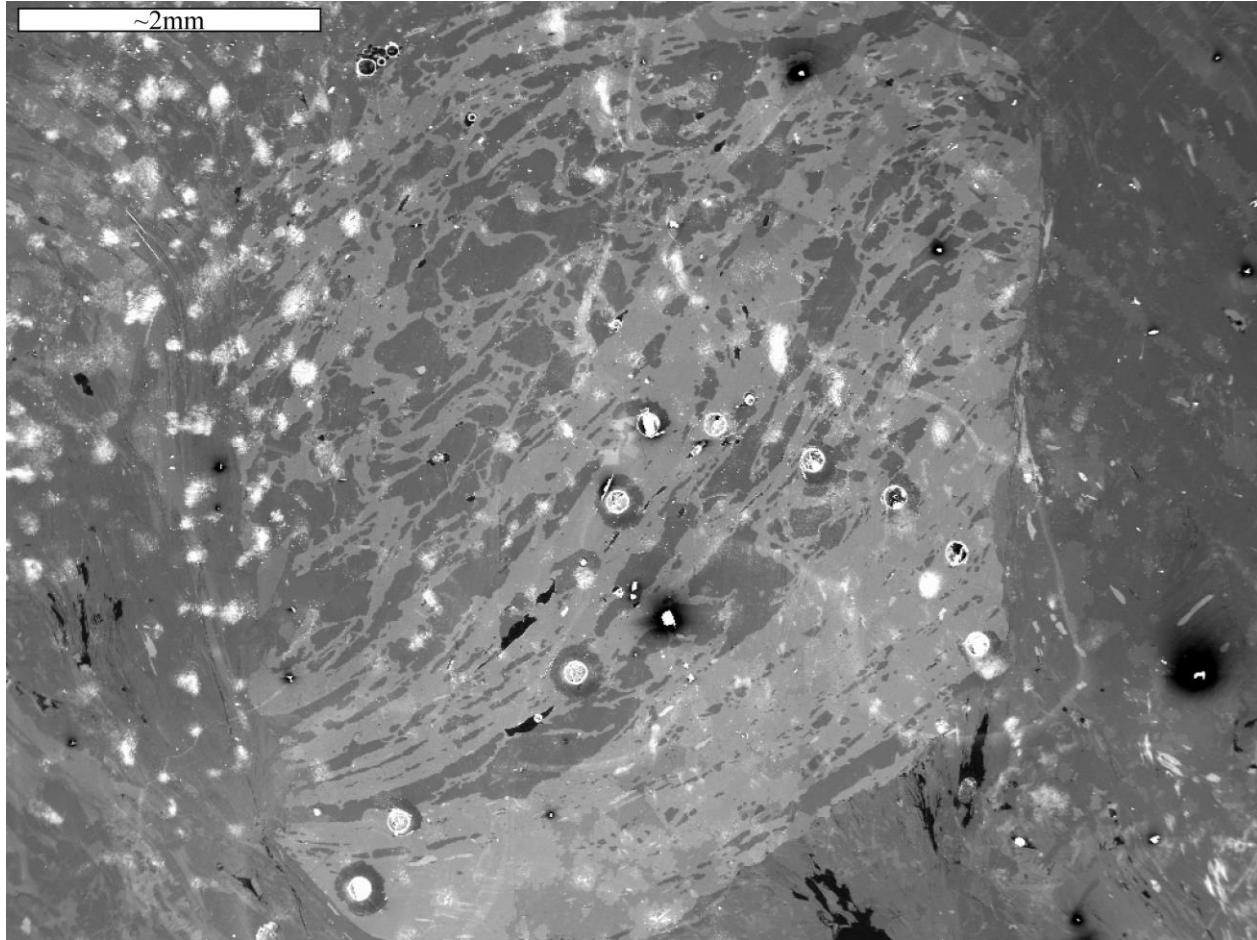


Figure 5-4 : Défauts de surface visibles pour une tension d'accélération de 5 keV.

Paramètres d'acquisition : courant de 3,4 nA, une distance de travail de 39 mm, un grossissement de 15X et un diaphragme de 50  $\mu\text{m}$ .

### 5.1.2.2 Courant de la sonde

Les courants optimaux offrant les meilleurs contrastes en électrons secondaires pour cet échantillon se situent généralement à des valeurs entre 0,1 nA et 3,5 nA. Comme présenté au **Chapitre 2**, le critère de résolution spatiale en imagerie est respecté tant que  $d_{\text{sonde}} < d_{\text{obj}}$ . Ces valeurs de courants étant relativement faibles, le critère de résolution spatiale est donc respecté pour de faibles valeurs de grossissement telles que 15X. L'usage de valeurs de courant sous 0,1 nA fournit un signal trop

faible et une image sombre (**Figure 5-5**). Par opposition, l'utilisation d'un courant plus élevé est donc recommandée, car le signal y est plus important. La **Figure 5-6** présente une image acquise pour une valeur de courant adéquat.

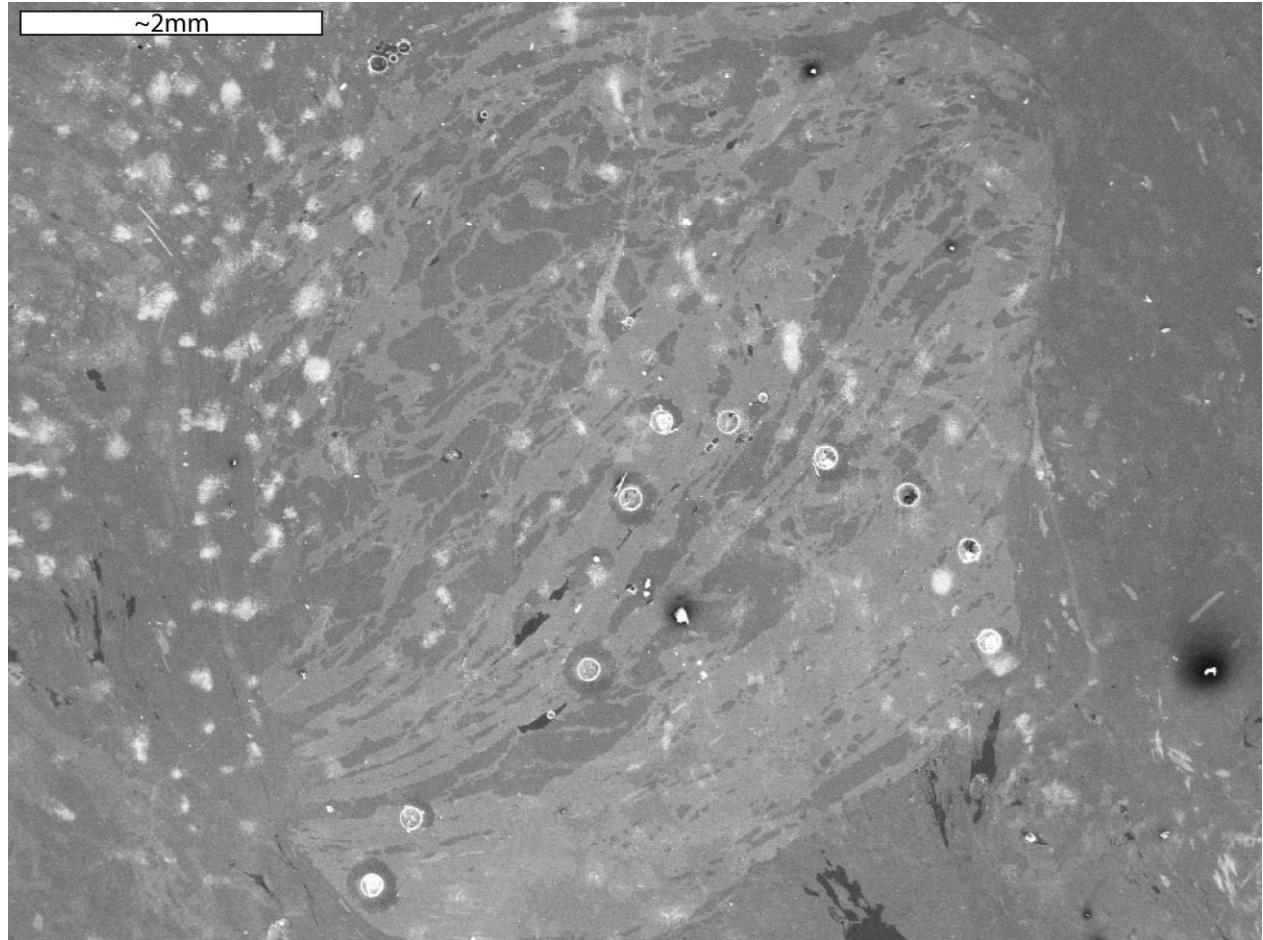


Figure 5-5 : Défauts de surface visibles pour un faible courant

Paramètres d'acquisition : Courant de 0,045 nA, une tension de 5 keV, une distance de travail de 37 mm, un grossissement de 15X et un diaphragme de 50  $\mu\text{m}$ . L'image a été acquise à une valeur de courant trop faible, et le contraste d'intensité est sombre et d'apparence granuleuse.

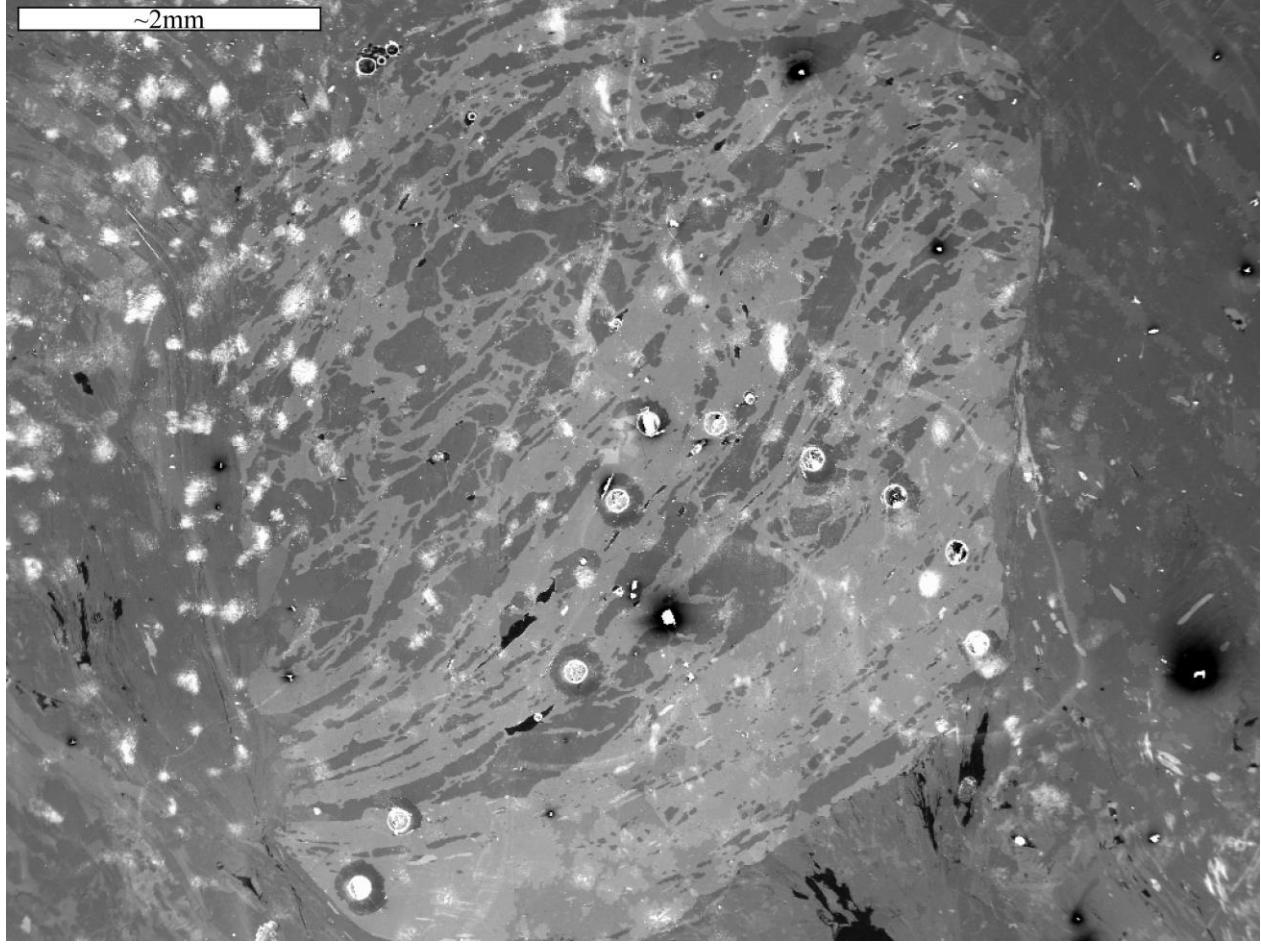


Figure 5-6 : Défauts de surface visibles pour un courant adéquat

Paramètres d'acquisition : Courant de 3,5 nA, une tension de 5 keV, une distance de travail de 39 mm, un grossissement de 15X et un diaphragme de 50 µm. Le contraste d'intensité est suffisant, et les défauts de surface, visibles.

### 5.1.2.3 Distance de travail et diaphragme

La distance de travail est généralement maintenue à des valeurs assez grandes, soit entre 20 et 39 mm. Une baisse importante du signal en électrons secondaires est remarquée avec l'usage de petites distances de travail, soit pour des valeurs inférieures à 20 mm. Également, l'utilisation d'une grande distance de travail permet d'augmenter la profondeur de champ par l'obtention d'un angle de convergence plus petit pour le faisceau d'électrons primaires. Elle est également nécessaire afin de voir le grain entier dans l'image. Comme mentionné au **Chapitre 2**, une plus grande profondeur de champ augmente la proportion de points respectant le critère de résolution spatiale en imagerie et apparaissant nettes sur l'image.

Le diaphragme inséré est le plus petit, soit de 50 µm, puisqu'il aide également à l'atteinte d'une plus grande profondeur de champ. La sélection d'un plus gros diaphragme entraîne une importante perte au niveau de la profondeur de champ, et les points d'observations en bordure de l'image ne respectant pas le critère de résolution spatiale apparaissent flous.

### 5.1.3 Paramètres optimaux pour les images en électrons rétrodiffusés

De la même manière que pour le signal en électrons secondaires, il n'existe pas une combinaison unique de paramètres optimaux pour réaliser des images en électrons rétrodiffusés. L'optimum est obtenu en mettant en évidence l'étendue de la variation de composition observée pour les différentes phases présentes dans l'échantillon sans sursaturer ou sous-saturer les teintes de gris. Un signal sursaturé ou sous-saturé ne permet la distinction entre deux phases de composition différente en dehors des teintes limites et celles-ci auront la même valeur de teinte, soit 0 ou 255.

#### 5.1.3.1 Tension d'accélération

Le coefficient de rétrodiffusion ( $\eta$ ) est grandement dépendant du numéro atomique contrairement au coefficient pour les électrons secondaires, mais ne varie que peu avec la tension d'accélération. Pour les échantillons utilisés, les valeurs de tension d'accélération optimales pour ce type de signal sont situées autour de 20 keV. L'utilisation d'une tension d'accélération inférieure à 15 keV, telle que 10 keV, produit un signal de faible intensité (**Figure 5-7**) et se traduit par une image sombre et peu contrastée, alors que l'utilisation d'une tension supérieure à 25 keV, telle que 30 keV, produit un signal trop intense sursaturant les teintes de gris (**Figure 5-8**). Également, d'après le **Tableau 5-1**, l'utilisation d'une tension d'accélération de 25 keV produit un volume d'interaction beaucoup plus grand (~4,3 µm), renvoyant ainsi au détecteur une composition moyenne de la zone, plutôt que du point d'observation. Une conséquence fâcheuse de cette grande valeur de tension d'accélération est donc la difficulté de représenter de petites phases de compositions différentes à l'intérieur de la zone analysée. Un bon compromis est donc l'utilisation d'une tension de 20 keV (**Figure 5-9**) afin de limiter la taille du volume d'interaction en plus d'éviter de sous-saturer ou sursaturer le signal.

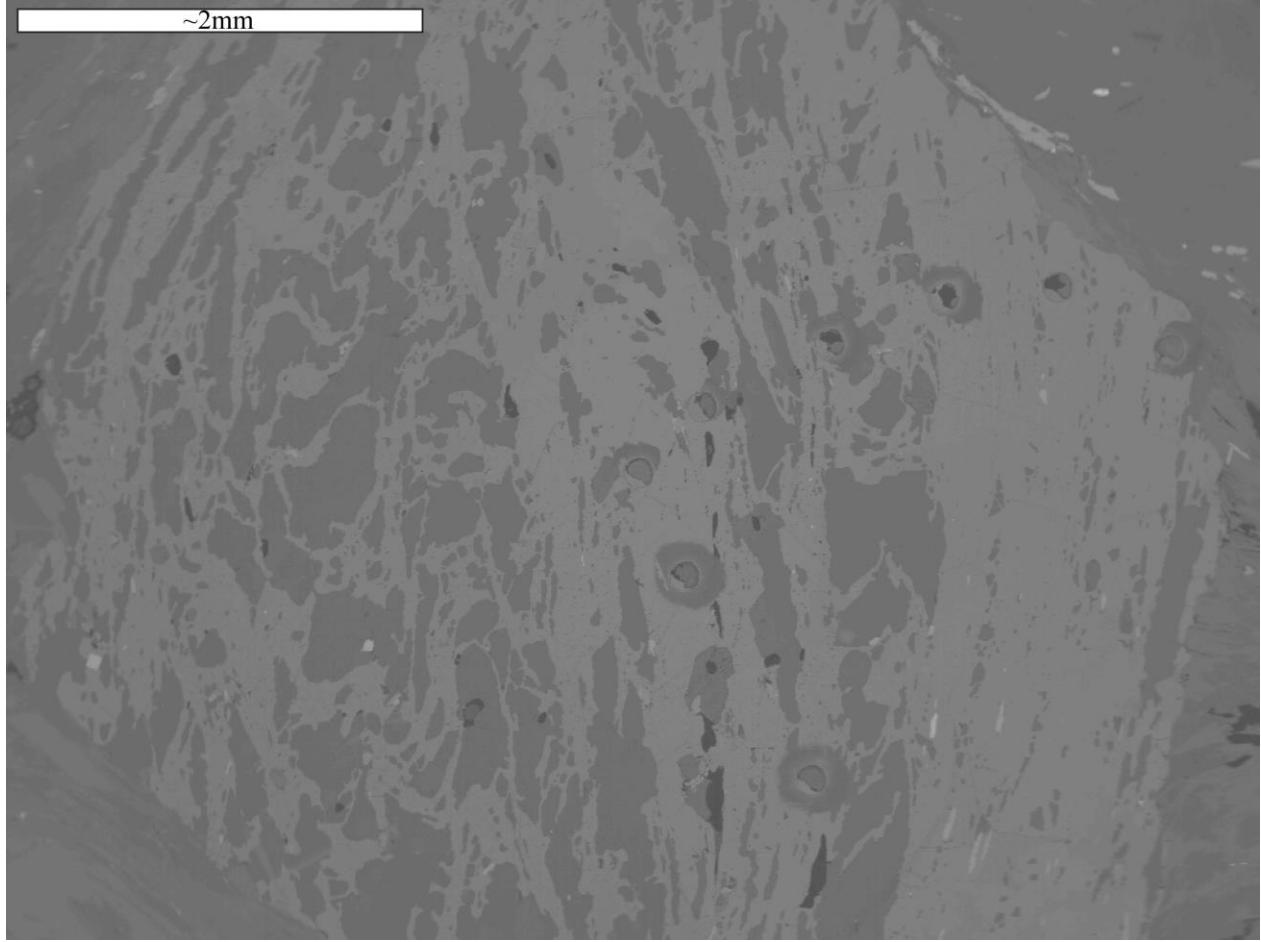


Figure 5-7 : Contraste en électrons rétrodiffusés pour une faible tension d'accélération

Paramètres d'acquisition : Tension d'accélération de 10 keV, courant de 4,5 nA, distance de travail de 12 mm, grossissement de 20X et diaphragme de 50  $\mu\text{m}$ . Le contraste d'intensité est trop faible pour permettre adéquatement la distinction des différentes phases présentes dans l'échantillon.

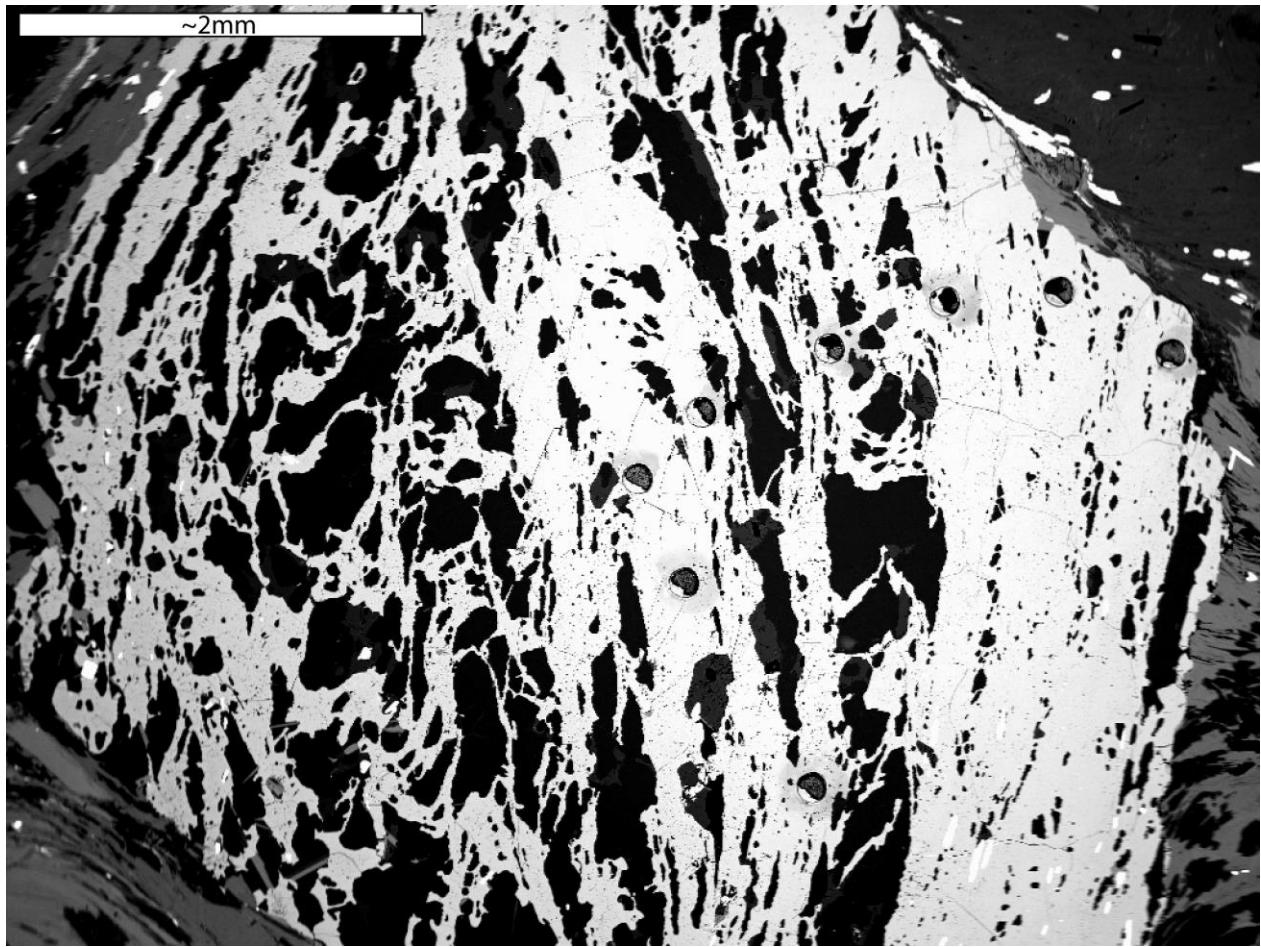


Figure 5-8 : Contraste en électrons rétrodiffusés pour une forte tension d'accélération

Paramètres d'acquisition : Tension d'accélération de 30 keV, courant de 13 nA, distance de travail de 12 mm, grossissement de 20X et diaphragme de 50  $\mu\text{m}$ . Le signal trop important et sursaturé ne permet pas la distinction adéquate des différentes phases de l'échantillon.

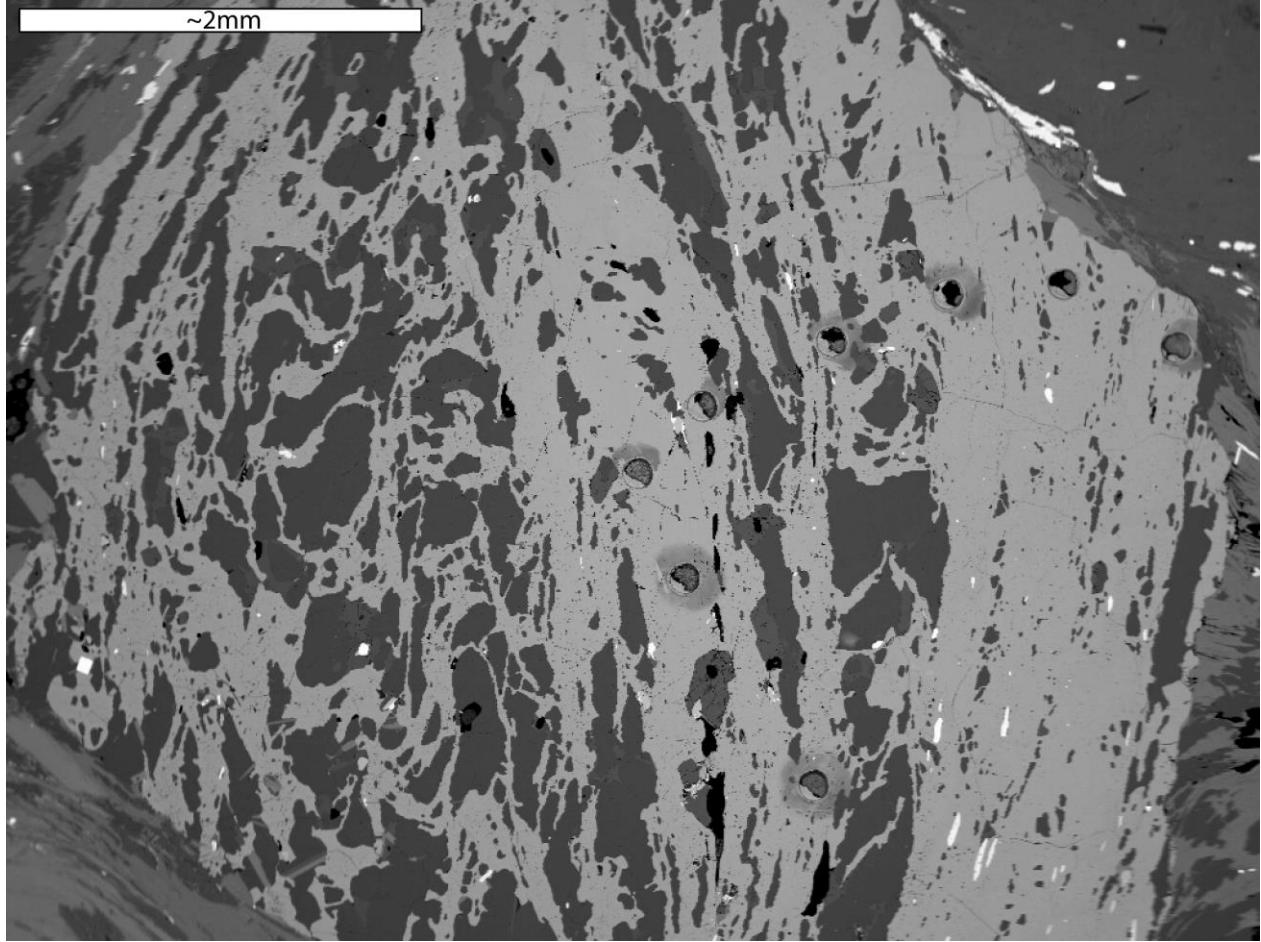


Figure 5-9 : Contraste en électrons rétrodiffusés pour une tension d'accélération adéquate

Paramètres d'acquisition : Tension d'accélération de 20 keV, courant de 8,5 nA, distance de travail de 12 mm, grossissement de 20X et diaphragme de 50  $\mu\text{m}$ . Le signal est suffisamment important pour permettre l'observation de l'ensemble des différentes phases présentes dans l'échantillon sans sursaturer les teintes de gris.

### 5.1.3.2 Courant de la sonde

Afin d'obtenir des images présentant un contraste d'intensité adéquat à l'intérieur des limites sur l'intensité du signal, un courant entre 8 et 21 nA doit être utilisé pour une distance de travail de 12 mm, une tension de 20 keV et un diaphragme inséré de 50  $\mu\text{m}$ . Les **Figures 5-10** et **5-11** montrent l'effet de la variation du courant à une valeur de tension d'accélération adéquate, soit 20 keV.

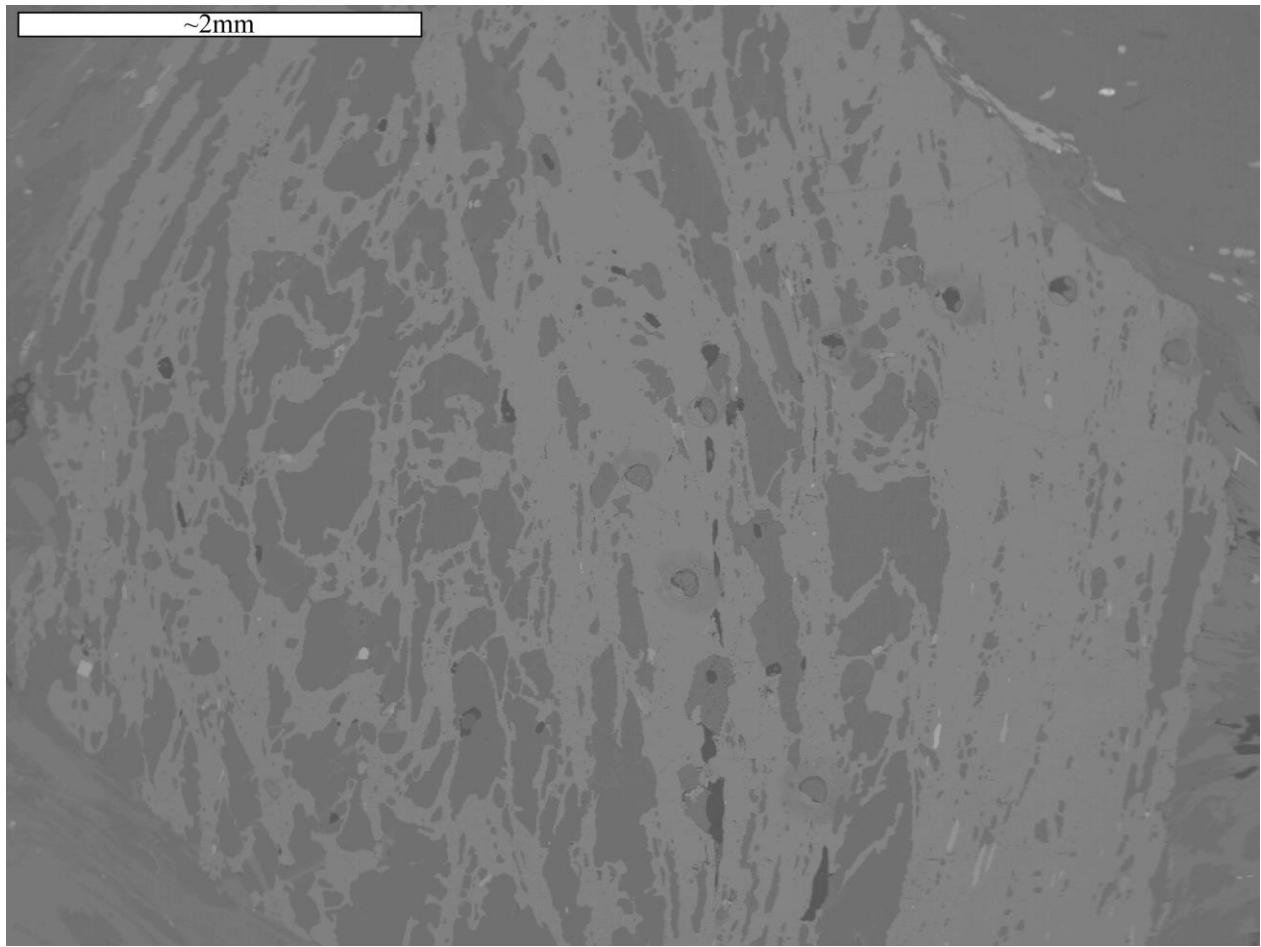


Figure 5-10 : Contraste chimique en électrons rétrodiffusés pour un faible courant

Paramètres d'acquisition : Courant de 1,7 nA, une tension de 20 keV, une distance de travail de 12 mm, un grossissement de 20X et un diaphragme de 50 µm. Le signal est insuffisant pour permettre la distinction adéquate des différentes phases de l'échantillon.

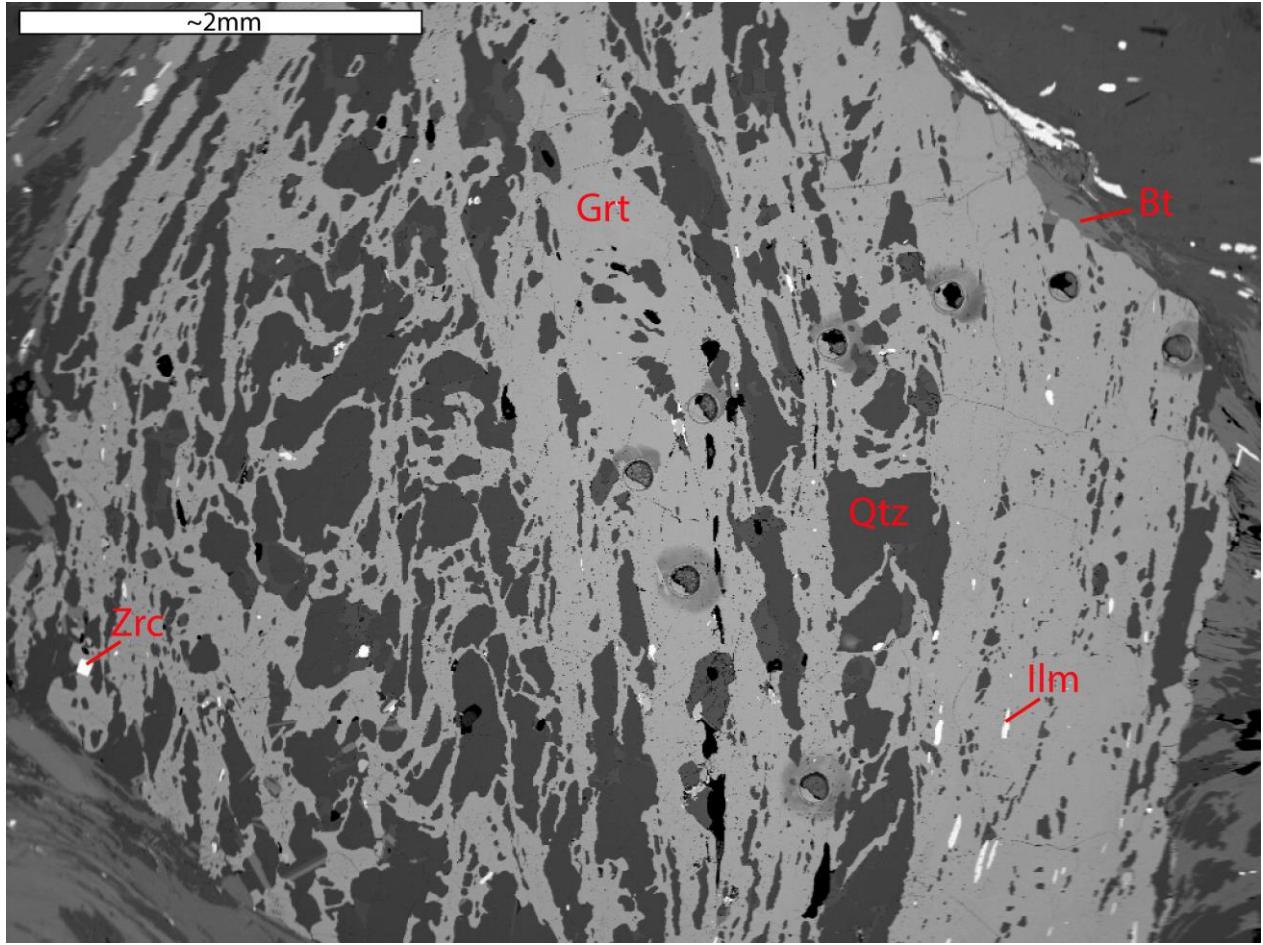


Figure 5-11 : Contraste chimique en électrons rétrodiffusés pour un courant adéquat

Paramètres d'acquisition : Courant de 8,5 nA, tension de 20 keV, distance de travail de 12 mm, grossissement de 20X et diaphragme de 50 µm. Le signal est suffisamment important pour permettre l'observation de l'ensemble des différentes phases présentes dans l'échantillon sans sursaturer les teintes de gris.

### 5.1.3.3 Distance de travail et diaphragme

La distance de travail idéale pour un signal en électrons rétrodiffusés est plus petite que celle utilisée en électrons secondaires. Elle se situe généralement entre 10 et 15 mm pour ces échantillons, où un maximum de signal peut atteindre le détecteur. Celui-ci étant situé directement au-dessus de l'échantillon, une courte distance de travail est donc préférable afin d'éviter que les électrons sortants se dispersent en dehors de l'angle de collection du détecteur.

Comme mentionné au **Chapitre 2**, une contrepartie à l'utilisation d'une petite distance de travail est la faible profondeur de champ résultante due à l'angle de convergence des électrons plus élevés. Il est donc plus difficile, voire impossible, d'avoir l'ensemble des points de l'image au foyer. Cet effet est surtout visible en bordure d'image par l'apparition d'un flou pour les points ne respectant pas le critère de résolution spatiale en imagerie (**Figure 5-12**). Cet effet de flou est moins important avec l'utilisation d'une plus grande distance de travail (**Figure 5-13**). Enfin, comme pour les images réalisées en électrons secondaires, celles en électrons rétrodiffusés utilisent de faibles grossissements et nécessitent donc l'usage du plus petit diaphragme (50 µm) afin de compenser la perte de profondeur de champ induite par la petite distance de travail. Les **Figures 5-12 et 5-13** ne montrent que l'effet de la variation de la distance de travail sur le contraste.

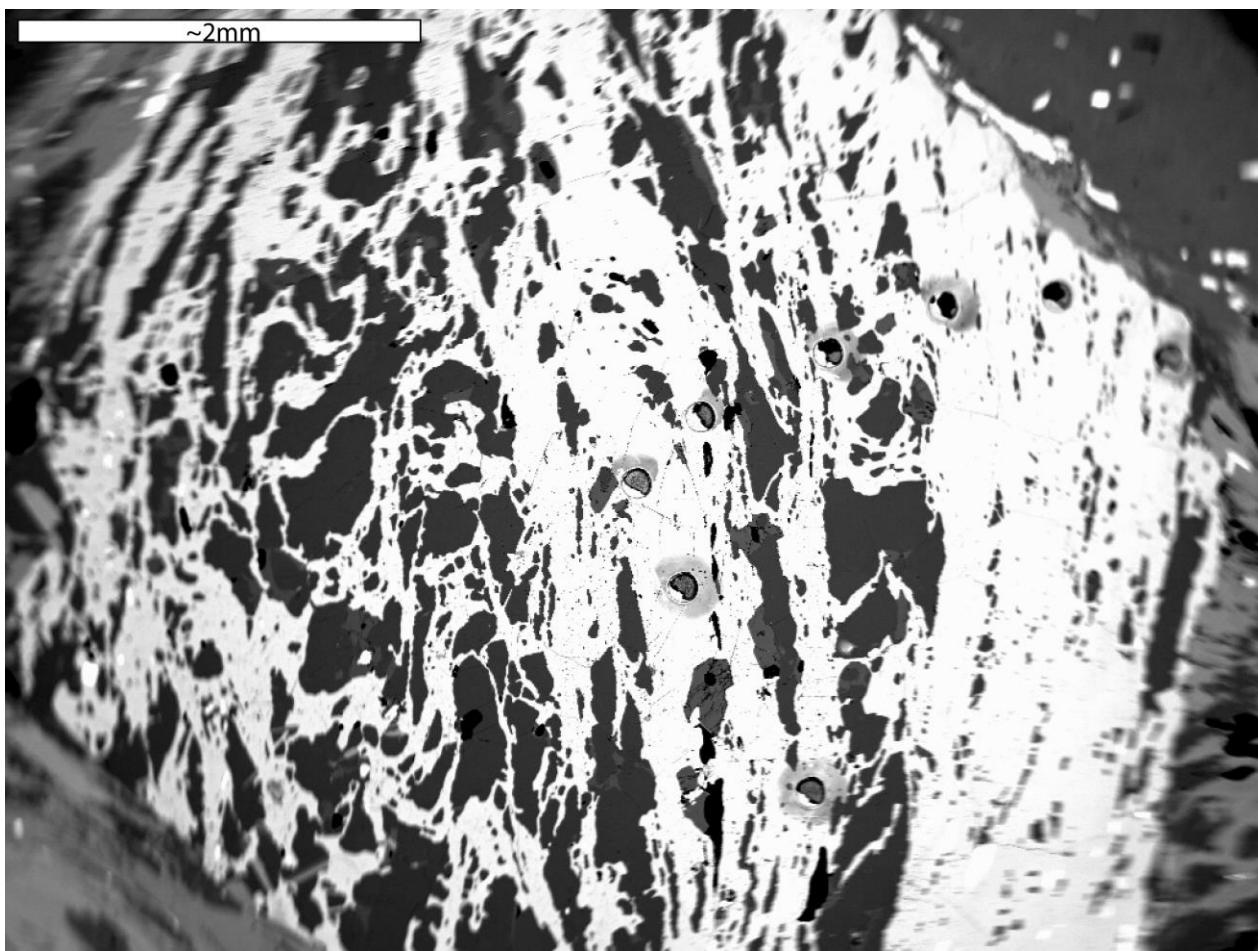


Figure 5-12 : Image à petite distance de travail

Paramètres d'acquisition : Distance de travail de 12 mm, tension de 20 keV, courant de 20 nA, grossissement de 20X et diaphragme de 170 µm. Importante perte de profondeur de champ observée en bordure de l'image.

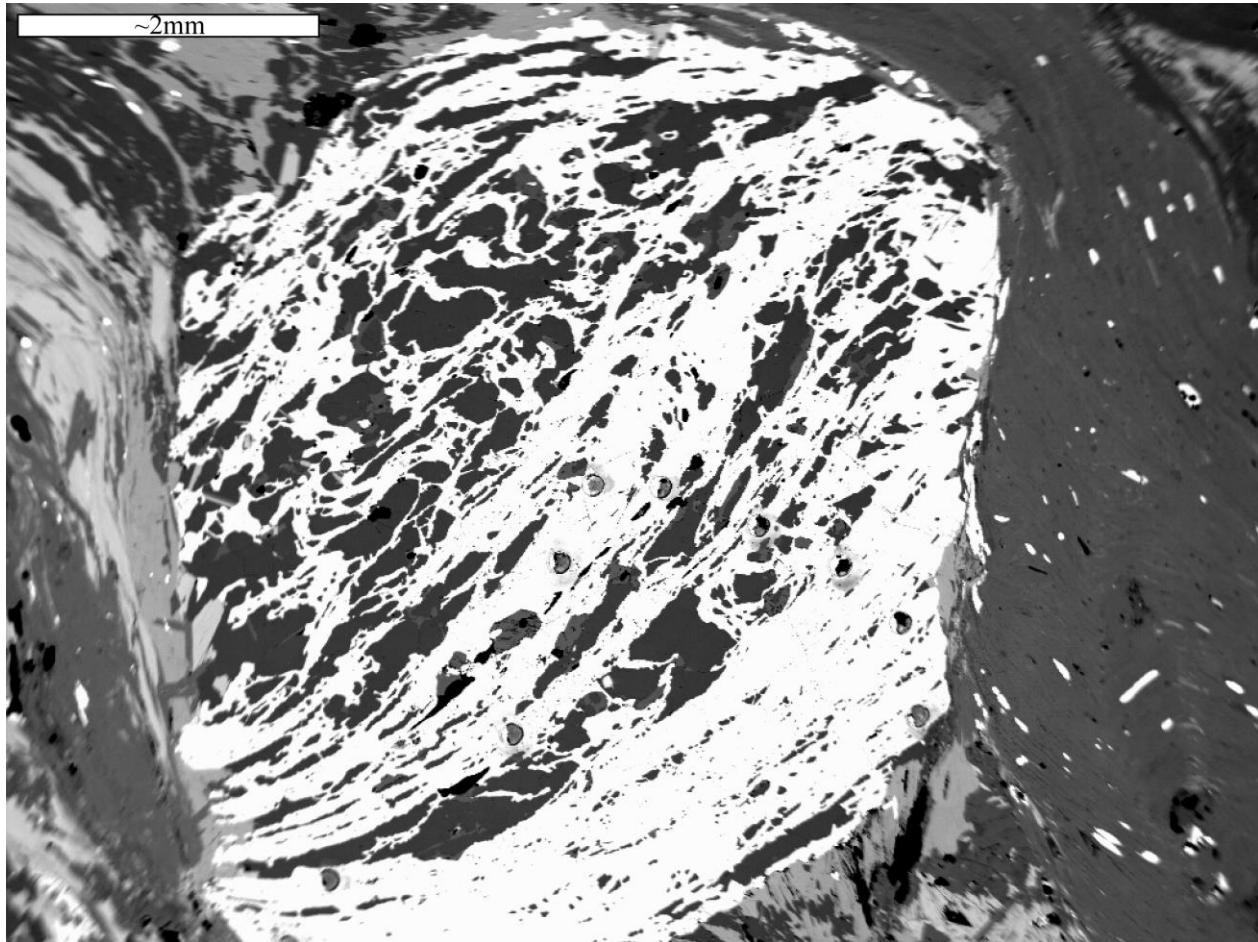


Figure 5-13 : Image à grande distance de travail

Paramètres d'acquisition : Distance de travail de 37 mm, tension de 20 keV, courant de 220 nA, grossissement de 15X et diaphragme de 170  $\mu\text{m}$ . L'image a subi une rotation de près de 90° par rapport à la **Figure 5-12**. L'augmentation de la distance de travail améliore la profondeur de champ, mais un flou persiste cependant sur l'image, car la taille du diaphragme utilisée est trop grande.

Une des applications du signal en électrons rétrodiffusés est la mise en évidence de certaines phases de l'échantillon. Les images suivantes (**Figures 5-14** et **5-15**) ont été acquises dans le but de mettre en évidence la présence de grains de monazite et de zircon disséminés. La création de cette image hautement contrastée permet de rapidement repérer les grains d'intérêt pouvant servir à de futures analyses chimiques quantitatives. La **Figure 5-14** a été acquise en modulant le signal de sorte à associer la teinte minimale, soit 0, à toutes phases de numéros atomiques moyens inférieurs à ceux de la monazite et du zircon. De cette façon, seulement les grains de ces minéraux apparaissent dans

l'image. Cette image seule très contrastée est cependant peu utile pour repérer ces grains à l'intérieur de l'échantillon. Un logiciel de traitement d'image tel que GIMP (ou Photoshop) a donc été utilisé afin de créer un calque couleur de ces grains disséminés afin de les superposer à une image présentant un contraste optimal (**Figure 5-15**) montrant l'ensemble des phases de l'échantillon. L'œil humain étant plus apte à distinguer des contrastes de couleurs comparativement à des teintes de gris, ces grains sont donc aisément repérables dans l'image.



Figure 5-14 : Image en électrons rétrodiffusés hautement contrastée de grains de zircon et monazite

Image mettant en évidence seulement les grains disséminés de zircon et monazite dans l'échantillon. La teinte de noir (0) est attribuée à toute phase n'étant pas du zircon ou de la monazite.

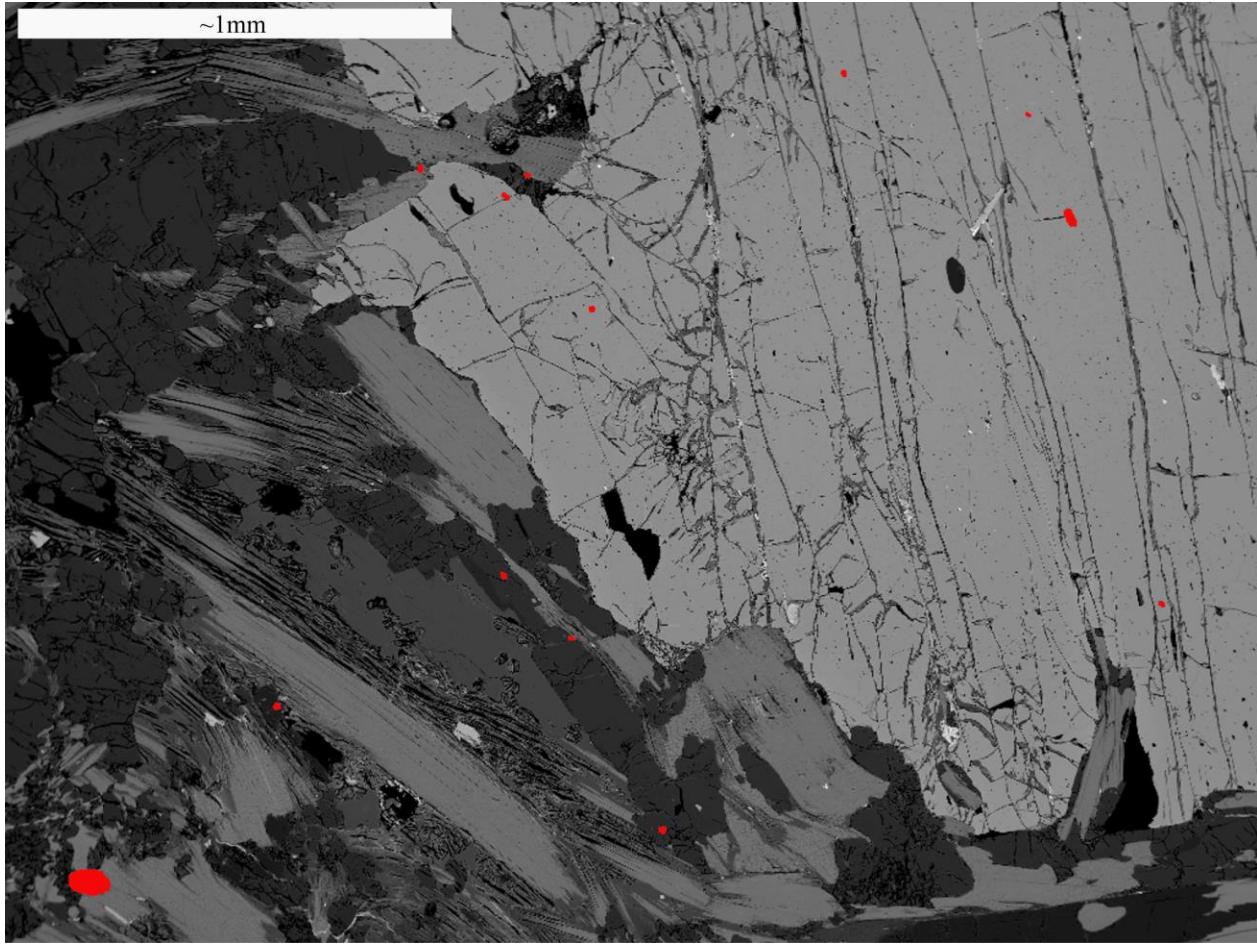


Figure 5-15 : Mise en évidence de grains de zircon et monazite disséminés dans l'échantillon

Calque colorisé en rouge présentant les grains de monazite et zircon disséminés, superposé à une image en électrons rétrodiffusés à contraste d'intensité adéquat.

### 5.1.4 Discussion

La réalisation d'images en électrons secondaires et rétrodiffusés requiert la connaissance des concepts physiques à l'origine des signaux et à la favorisation de ceux-ci (Goldstein et al., 2003; Reed, 2005). Comme mentionné à l'intérieur du chapitre, il n'existe pas de protocole précis quant à l'obtention d'images jugées optimales puisque celles-ci dépendent de l'information que l'opérateur souhaite mettre en évidence. Comme présenté à l'intérieur du **Chapitre 2**, il existe cependant des lignes directrices favorisant la génération des deux signaux principaux, tout en respectant le critère de résolution spatiale en imagerie. À l'aide de la connaissance des concepts

physiques favorisant chacun des signaux, une approche systématique a permis la détermination des paramètres optimaux favorisant un meilleur contraste. En électrons secondaires, les paramètres optimaux ont été sélectionnés afin d'imager la surface de l'échantillon et de mettre en évidence les défauts de surface pouvant nuire aux analyses chimiques quantitatives. L'utilisation d'une tension d'accélération sous 5 keV, combinée à un courant entre 0,1 nA et 3,6 nA, pour une distance de travail entre 20 et 39 mm, a permis l'obtention d'un contraste optimal pour montrer les défauts de surface en limitant la contribution des électrons rétrodiffusés, apportant un contraste chimique non souhaité. Pour le signal en électrons rétrodiffusés, les paramètres optimaux ont été sélectionnés afin de montrer le contraste chimique de l'ensemble des phases présentes dans l'échantillon sans sous-saturer ou sursaturer le signal. L'utilisation d'une tension d'accélération de 15-25 keV, combinée à un courant entre 8 et 21 nA, pour une distance de travail avoisinant 12 mm, favorise l'obtention d'un contraste optimal sur l'instrument utilisé. Vu le type d'échantillon et son recouvrement conducteur, le type de détecteur en imagerie, la source d'électrons ainsi que la géométrie unique entre ceux-ci, les paramètres optimaux sont donc variables d'un instrument à l'autre et ne peuvent être directement utilisés sur un autre instrument. Enfin, il n'existe pas une combinaison unique de paramètres opérationnels pouvant mener au contraste optimal recherché pour un ou l'autre des signaux.

La comparaison des images en électrons secondaires et rétrodiffusés obtenues au MEB avec la microsonde est non nécessaire puisqu'il est bien établi dans la littérature que la microsonde possède en général des capacités limitées en imagerie comparativement au MEB. La résolution en imagerie de la microsonde est soit inférieure ou égale à celle du MEB pour les instruments récents. Cependant, à de faibles valeurs de grossissement comme 16X, et sur des grains de taille centimétrique, la grande résolution en imagerie qui fait la force du MEB, la distinguant ainsi de la microsonde, n'est pas utilisée. Le contraste des images réalisées sur les échantillons à l'étude peut donc être tout aussi bien représenté au MEB qu'à la microsonde, pourvu que les paramètres soient optimisés pour favoriser le signal utilisé.

## 5.2 Analyses quantitatives par spectrométrie des rayons X

Les analyses chimiques quantitatives permettent la détermination précise de la composition du grenat almandin de l'échantillon à l'étude en plusieurs points d'analyses sous forme de traverses. La section suivante présente les valeurs optimales pour chacun des paramètres opérationnels. Les résultats obtenus au MEB sont ensuite comparés avec l'instrument de référence, la microsonde, afin de comparer la justesse et précision de ceux-ci.

### 5.2.1 Paramètres optimaux pour les quantifications

#### 5.2.1.1 Choix de la distribution des canaux sur le spectre en énergie

Le détecteur EDS du JEOL JSM-840A possède un nombre fixe de canaux, soit 1024, dans lesquels il peut acquérir les photons caractéristiques des raies des divers éléments. Il existe deux distributions possibles de canaux sur cet appareil, soit de 0-10 keV ou de 0-20 keV. Dans le premier cas, la résolution en énergie des raies est améliorée puisqu'il y a deux fois plus de canaux pour modéliser et extraire les intensités nettes des raies entre 0-10 keV. Cependant, les raies caractéristiques dont l'énergie se situe entre 10 et 20 keV ne seront pas visibles sur le spectre. Dans le second cas, la résolution en énergie des raies caractéristiques est diminuée, mais l'observation et la modélisation des raies comprises entre 10 et 20 keV sont possibles.

Une analyse qualitative effectuée sur l'échantillon a permis de déterminer l'ensemble des éléments présents entre 0 et 20 keV sur un spectre en dispersion des énergies (EDS) et d'ainsi planifier les quantifications à venir d'après leurs proportions relatives. Les raies les plus énergétiques présentes dans le grenat almandin de l'échantillon sont celles du fer avec ses raies K $\alpha$  et K $\beta$  situées respectivement à 6,4 keV et 7,1 keV.

D'après le **Tableau 5-2**, les tests effectués sur les raies d'éléments quantifiées montrent une différence d'intensité nette négligeable avec une distribution différente des canaux, soit inférieure à 1%. Seul le Mn K $\alpha$  présente une différence plus importante due à la faible intensité recueillie pour cet élément. L'erreur statistique sur l'intensité du Mn K $\alpha$  étant près de 7% avec un écart-type  $2\sigma$ , celui-ci ne peut donc être utilisé pour tirer une conclusion sur ces tests. Enfin, puisque la modélisation des intensités nettes est plus aisée avec la meilleure résolution énergétique sur le spectre et que l'ensemble des raies des éléments a une énergie inférieure à 10 keV, la distribution

des canaux du détecteur de 0-10 keV est donc utilisée. Le test a été effectué avec un temps d'acquisition de 120 secondes, un courant de 20 nA et une tension d'accélération de 15 keV.

Tableau 5-2 : Impact de la distribution des canaux du détecteur sur l'intensité nette

	Intensités nettes (comptes totaux après le retrait du bruit de fond)						
	O K $\alpha$	Mg K $\alpha$	Al K $\alpha$	Si K $\alpha$	Ca K $\alpha$	Mn K $\alpha$	Fe K $\alpha$
<b>0 - 10keV</b>	261227	26022	262122	419705	99182	<b>826</b>	234159
<b>0 - 20keV</b>	261244	26084	260481	416491	99739	<b>895</b>	234319
<b>% d'écart</b>	0.0	-0.2	0.6	0.8	-0.6	<b>-8.4</b>	-0.1

### 5.2.1.2 Choix du courant optimal et du temps mort

À l'EDS, le courant maximal pouvant être utilisé pour les quantifications est limité par le temps mort du détecteur, temps additionnel nécessaire pour traiter les photons déjà acquis et durant lequel aucun photon additionnel n'est considéré. Ce dernier est mesuré en pourcentage du temps d'acquisition et ne doit généralement pas dépasser 30 % de ce dernier, autrement une quantité non négligeable de comptes sont perdus à l'intérieur de divers artéfacts tels que des pics de sommation ou des pics d'échappement apparaissant sur le spectre (Newbury et al., 2013). Un pic de sommation est obtenu par l'arrivée simultanée de deux photons au détecteur dont l'énergie est la somme des énergies individuelles de ces deux photons. Un pic d'échappement est obtenu lorsqu'un même photon est redétecté après avoir ionisé la couche de silicium du détecteur ; et l'énergie d'un tel pic est celle du photon à laquelle est soustraite la valeur en énergie de la raie du silicium (1,74 keV). La **Figure 5-16** montre l'impact de l'utilisation d'un temps mort trop important (50 %) par opposition à l'utilisation d'un temps mort à la limite de l'acceptable (30 %) sur l'intensité des différents pics d'artéfacts. L'intensité de ceux-ci est négligeable et presque confondue avec le bruit de fond pour un temps mort de 30 % alors qu'ils apparaissent bien distincts de celui-ci à 50 %. Enfin, un courant de 5 nA a été sélectionné pour les analyses chimiques quantitatives afin d'obtenir le temps mort de 30% souhaité.

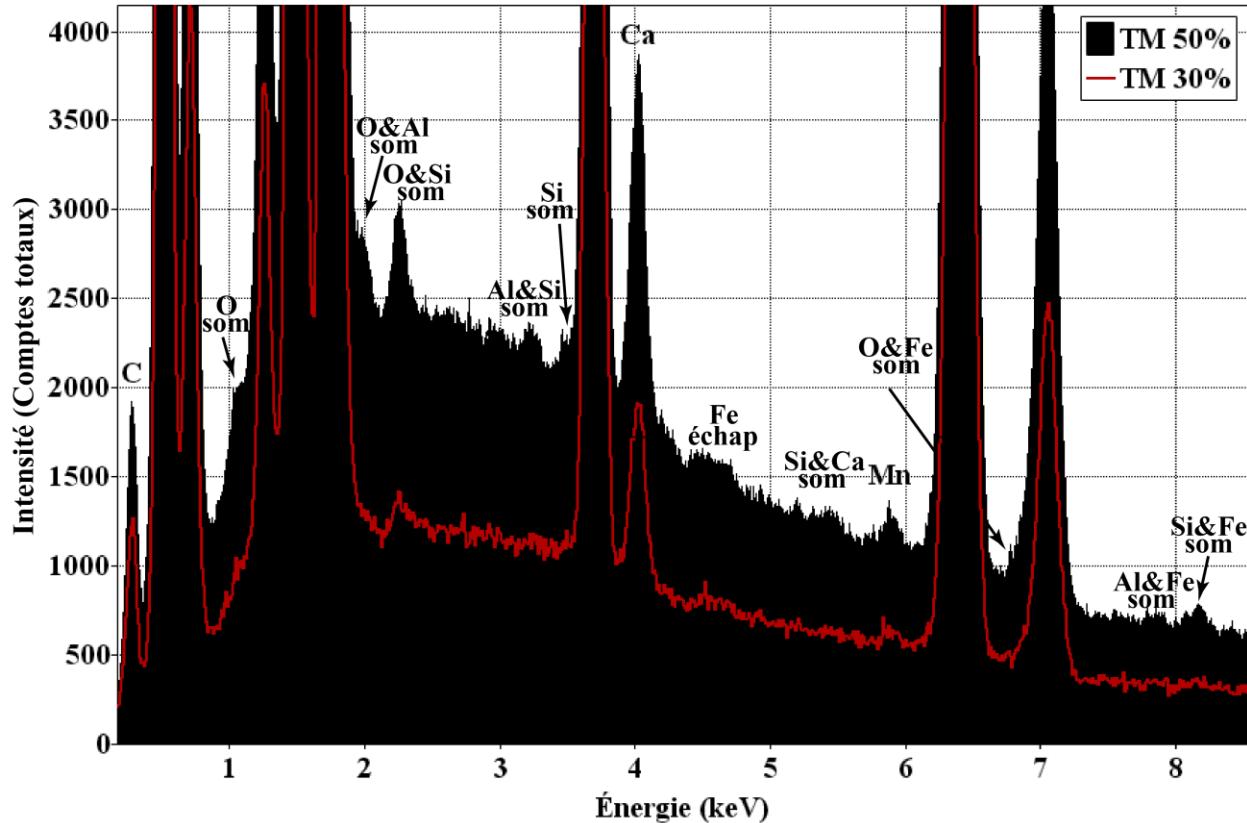


Figure 5-16 : Impact du temps mort sur les divers artefacts d'un spectre EDS

Pics de sommations (som) et d'échappements (échap) présents sur un spectre EDS d'un grenat du FG8-01 pour des temps morts de 30 et 50 % du temps d'acquisition.

### 5.2.1.3 Tension d'accélération

La valeur de la tension d'accélération optimale est ajustée en fonction de l'élément le moins concentré de l'échantillon afin de favoriser la génération de rayons X pour ce dernier et donc de limiter le temps d'analyse. Dans le cas du grenat almandin du FG8-01, le manganèse près de 0,4% et le magnésium près de 0,8% sont les éléments présents en moindres concentrations. La tension d'accélération a donc été choisie de manière à favoriser l'intensité de la raie Mn K $\alpha$  sans trop sacrifier celle de la raie Mg K $\alpha$ . Le choix de la valeur de la tension d'accélération optimale est déterminé en sélectionnant une surtension (U) de 2 à 3 (sans unités) (Goldstein et al., 2003; Reed, 2005) c'est-à-dire que la tension d'accélération doit être de deux à trois fois plus élevée que l'énergie critique de la raie de l'élément à favoriser. La **Figure 5-17** présente les résultats de tests

de l'impact de la tension d'accélération sur l'intensité nette des raies d'éléments. Le courant a été ajusté en conséquence pour maintenir le temps mort du détecteur à une valeur de 30%. On observe qu'une tension de 30 keV aurait permis de générer davantage de photons pour la raie Mn K $\alpha$  à cause du plus grand volume d'interaction. Cependant, cela aurait entraîné un effet de charge important sur les témoins purs non recouverts d'un dépôt conducteur et diminué considérablement l'intensité du magnésium déjà faible par l'usage d'une valeur de surtension de 23. L'énergie critique d'ionisation de la raie Mn K $\alpha$  étant située à 6.539 keV, une tension d'accélération entre 13 keV et 20 keV est donc souhaitable. Enfin, afin de faire un compromis et favoriser à la fois l'intensité de Mn K $\alpha$  et celle de Mg K $\alpha$ , une tension d'accélération de 20 keV a été utilisée.

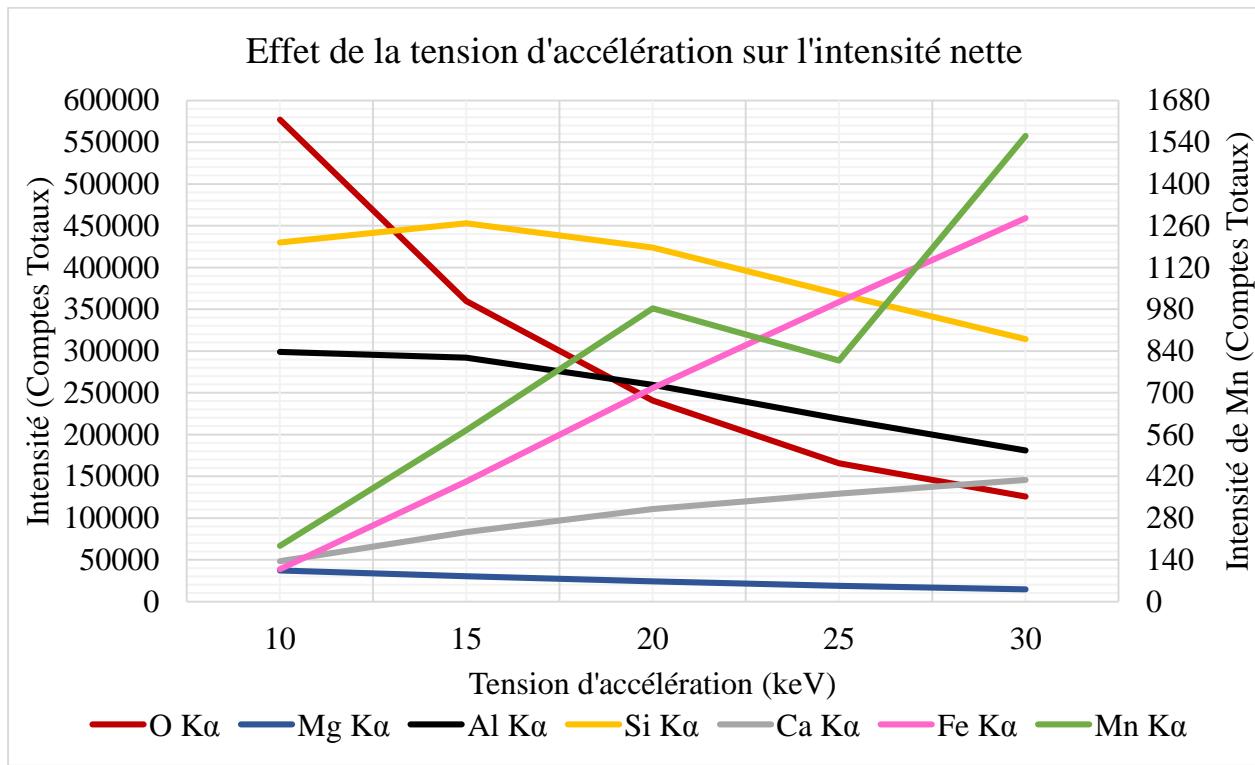


Figure 5-17 : Effet de la tension d'accélération sur l'intensité nette des éléments quantifiés

Le test a été effectué près de la bordure de grain où le Mn est faiblement concentré. La diminution en Mn contraire à la tendance générale pour les tensions 20 keV à 25 keV, peut être expliquée par l'erreur sur l'estimation dû à la faible intensité de celui-ci. La variation attendue serait plutôt linéaire telle qu'observée pour le Fe K $\alpha$ .

#### 5.2.1.4 Distance de travail

La distance de travail est la distance entre la dernière lentille de l'instrument et la surface de l'échantillon. La valeur optimale pour les rayons X est propre à chaque instrument et dépend en

grande partie de la géométrie existante entre la source d'électrons, la surface de l'échantillon et le détecteur EDS. Pour le JEOL JSM-840A, une distance de travail de 39 mm est recommandée puisqu'à cette distance, le point d'impact du faisceau coïncide avec l'axe de projection du détecteur. Cependant, la distance de travail optimale est également dépendante de l'énergie des raies des divers éléments considérés. Celles-ci sont généralement favorisées pour des distances de travail comprises entre 21 et 39 mm. Également, une perte d'intensité importante est observée pour toutes les raies d'éléments analysées avec l'utilisation d'une distance de travail sous 21 mm.

La **Figure 5-18** présente les résultats de tests réalisés sur l'intensité nette des diverses raies d'éléments pour une tension d'accélération de 20 keV. Les tests ont été effectués en variant conjointement la distance de travail et le courant pour maintenir le temps mort à 30 % au détecteur, soit dans des conditions optimisées. On remarque que les raies d'éléments de faible énergie telles que O K $\alpha$ , Mg K $\alpha$ , Al K $\alpha$  et Si K $\alpha$  sont favorisées par une distance de travail de 39 mm puisque la distance à parcourir dans l'échantillon pour atteindre le détecteur est plus courte qu'à 21 mm. À petite distance de travail, ces photons de faible énergie sont grandement capturés par l'échantillon et en émergent donc en moindres proportions. Par opposition, les raies de plus haute énergie telles que Ca K $\alpha$ , Mn K $\alpha$  et Fe K $\alpha$  sont faiblement influencées par la distance à parcourir dans l'échantillon et sont plutôt favorisées par une distance de travail de 21 mm en raison du plus grand angle solide de collection du détecteur. Enfin, les deux éléments présents en faible quantité dans le grenat du FG8-01, soit le Mg et le Mn, ont été utilisés pour sélectionner la valeur de la distance de travail à utiliser. La perte d'intensité de la raie Mg K $\alpha$  est près de 25,0 %, alors que le gain d'intensité pour Mn K $\alpha$  n'est que d'environ 14,5% en utilisant une distance de travail de 21 mm au lieu de 39 mm. Une distance de travail de 39 mm a donc été utilisée pour les quantifications puisque la perte d'intensité est beaucoup plus importante pour la raie Mg K $\alpha$  que le gain réalisé pour la raie Mn K $\alpha$ .

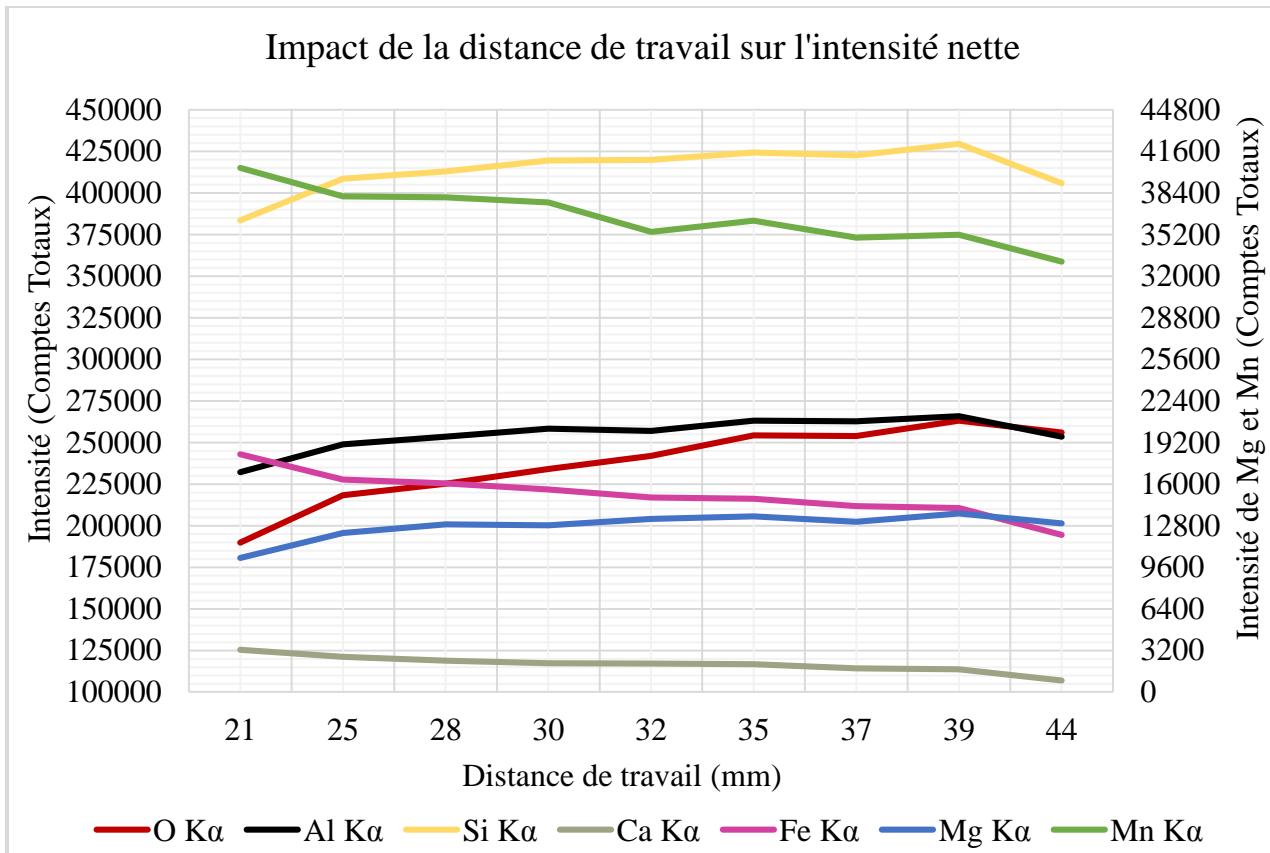


Figure 5-18 : Impact de la distance de travail sur l'intensité nette des éléments quantifiés

La différence importante d'intensité nette pour Mn par rapport à la **Figure 5-17** est explicable par la position du point d'analyse ayant servi au test. Celui-ci étant situé près du cœur du grain où la concentration en Mn est importante.

### 5.2.1.5 Temps de traitement

Le temps de traitement est le temps alloué au détecteur pour traiter l'impulsion résultante de chaque photon entrant (Goldstein et al., 2003; Newbury et al., 2013). Le temps de traitement optimal est choisi en fonction de la favorisation d'une grande intensité ou d'une résolution énergétique sur le spectre (Newbury et al., 2013). Dans un but quantitatif à l'EDS, il est souhaitable de sélectionner un temps de traitement moyen afin de faire un compromis pour maximiser l'intensité des pics tout en conservant une largeur suffisamment petite pour permettre la modélisation adéquate de ceux-ci. Plusieurs temps de traitements prédéfinis existent sur l'instrument, numérotés de 1 à 6; le n°1 étant le plus court et le n°6 le plus long. La **Figure 5-19** illustre l'effet de la variation du temps de traitement pour un même point d'analyse. Les tests ont été effectués en ajustant le courant afin de maintenir un temps mort de 30%. Un long temps de traitement, tel que le n°6, améliore grandement

la résolution énergétique, mais entraîne une perte d'intensité nette de près de 96% de la valeur avec un temps de traitement minimal (n°1). Les raies sont plus facilement modélisables pour en extraire l'intensité nette, mais l'intensité est insuffisante pour atteindre la précision souhaitée à l'intérieur d'un temps d'acquisition réaliste. Par opposition, un court temps de traitement, tel que le n°1, augmente grandement l'intensité, mais la plupart des pics paraissent convolus et ne peuvent être adéquatement modélisés ; tel est le cas pour Al K $\alpha$  avec Mg K $\alpha$  ou Si K $\alpha$ , O K $\alpha$  avec C K $\alpha$  ou Fe L $\alpha$  1&2. Les risques d'erreur sur la valeur de l'intensité nette sont donc plus importants. Enfin, l'usage d'un temps de traitement moyen, tel que le n°3, est un bon compromis afin de conserver une résolution énergétique permettant de séparer les raies caractéristiques d'intérêt sans trop sacrifier l'intensité de celles-ci. L'intensité nette de chacune des raies est cependant réduite d'environ 45% par rapport à son homologue à un temps de traitement minimal. Le temps de traitement n°3 a donc été sélectionné au JEOL JSM-840A pour les analyses chimiques quantitatives.

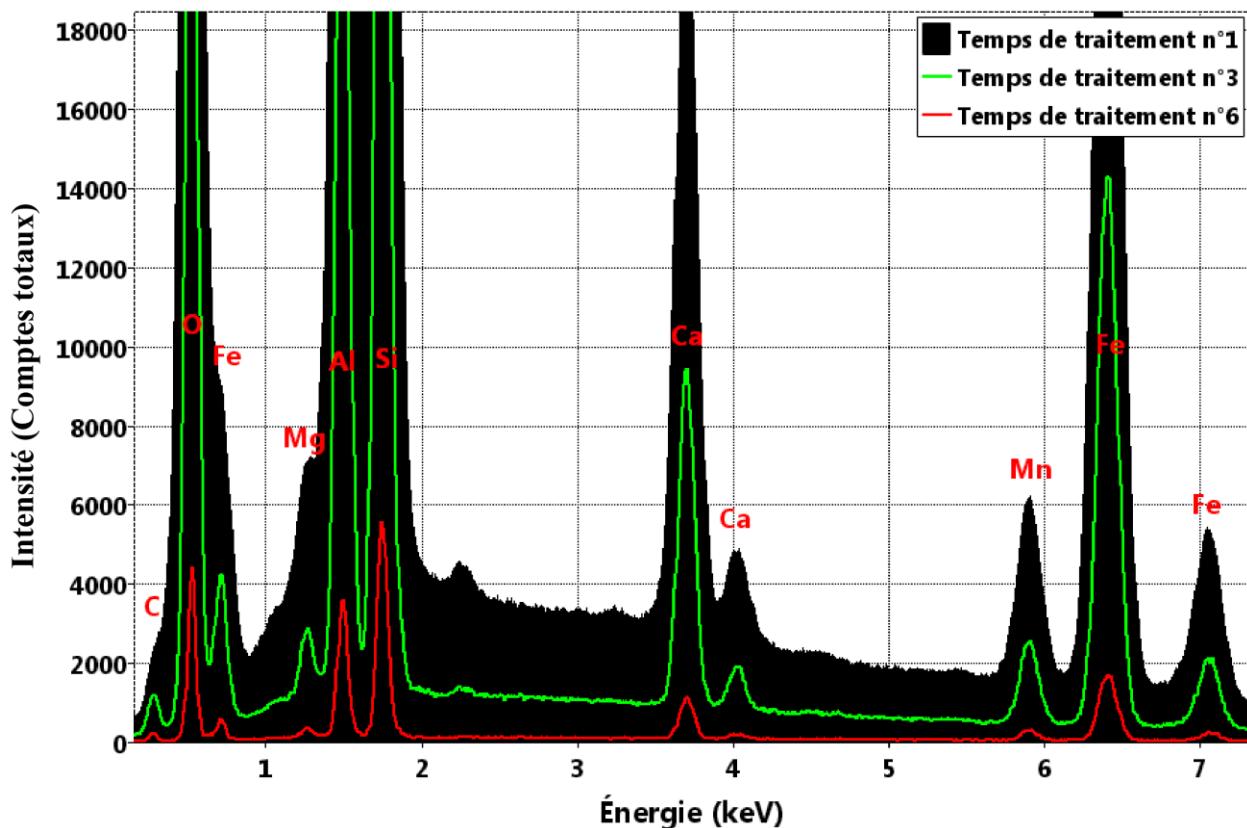


Figure 5-19 : Effet de la variation du temps de traitement sur un spectre EDS d'un grenat

### 5.2.1.6 Temps d'analyse et précision sur intensité

Le temps d'analyse est le temps total nécessaire pour l'acquisition de photons caractéristiques à un emplacement donné. Il s'agit du dernier paramètre à optimiser puisqu'il dépend de l'ensemble des valeurs attribuées aux autres paramètres opérationnels. Le temps d'analyse inclut le temps réel d'acquisition ainsi que le 30% de temps mort additionnel. Le temps d'analyse est déterminé en fonction de l'intensité requise pour l'élément le moins concentré afin d'obtenir une erreur de 1% avec un écart-type  $2\sigma$  selon la probabilité statistique de Poisson (Goldstein et al., 2003). Il est généralement inutile de chercher à obtenir une précision supérieure à 1% puisque des sources d'erreurs additionnelles difficiles à estimer influencent la précision finale obtenue (Reed, 2005). La probabilité statistique de Poisson s'applique seulement si les événements sont probabilistes et que la probabilité de chaque événement n'est fonction que de la durée de l'intervalle de temps alloué. Pour obtenir la précision souhaitée de 1% sur l'intensité, 40000 comptes par raie d'élément donnée sont requis. Le temps nécessaire est de 500s par point d'analyse afin de récupérer l'intensité souhaitée pour la raie Mn K $\alpha$  dans les régions plus concentrées, c.-à-d. le cœur du grenat. Les bordures de grains sont peu concentrées en manganèse et nécessiteraient un temps d'acquisition près de quatre fois plus long, soit de 2000s (~33 minutes) pour obtenir l'intensité souhaitée. En incluant le temps mort additionnel nécessaire, le temps total irréaliste pour un point d'analyse serait estimé à ~ 43 minutes. Une limite à 40000 comptes de Mn K $\alpha$  pour la région centrale du grain a donc été fixée, et l'on doit prendre en compte que l'erreur sur l'intensité du manganèse sera plus élevée que 1% en bordure du grain où la concentration y est trop faible.

## 5.2.2 Emplacements des points d'analyse

Les quantifications ont été réalisées sur deux grains de grenat almandin de l'échantillon FG8-01, soit les G1 et G2 et sur un grain du JC223. Les résultats quantitatifs du G2 et ceux du JC223 sont présentés dans les **Annexes B à F**. La **Figure 5-20** montre l'emplacement des deux traverses réalisées sur le G1. Compte tenu de la forme spirale du grenat, la première traverse a été positionnée le long d'une bande sigmoïde continue, alors que la seconde a été positionnée perpendiculairement à celle-ci. Les deux traverses ont été réalisées de la bordure du grain jusqu'au cœur de celui-ci afin de mettre en évidence l'étendue des valeurs de la variation de concentration de la zonation du grenat. La première traverse comporte 18 points d'analyse, alors que la seconde n'en contient que

dix. Une plus grande densité de points près de la bordure a été utilisée pour la première traverse afin d'augmenter la résolution du tracé de zonation où la variation de composition est plus fréquente et difficilement perceptible. À cause du nombre important d'inclusions de quartz, il n'a pas été possible d'augmenter la densité de points en bordure sur la seconde traverse.

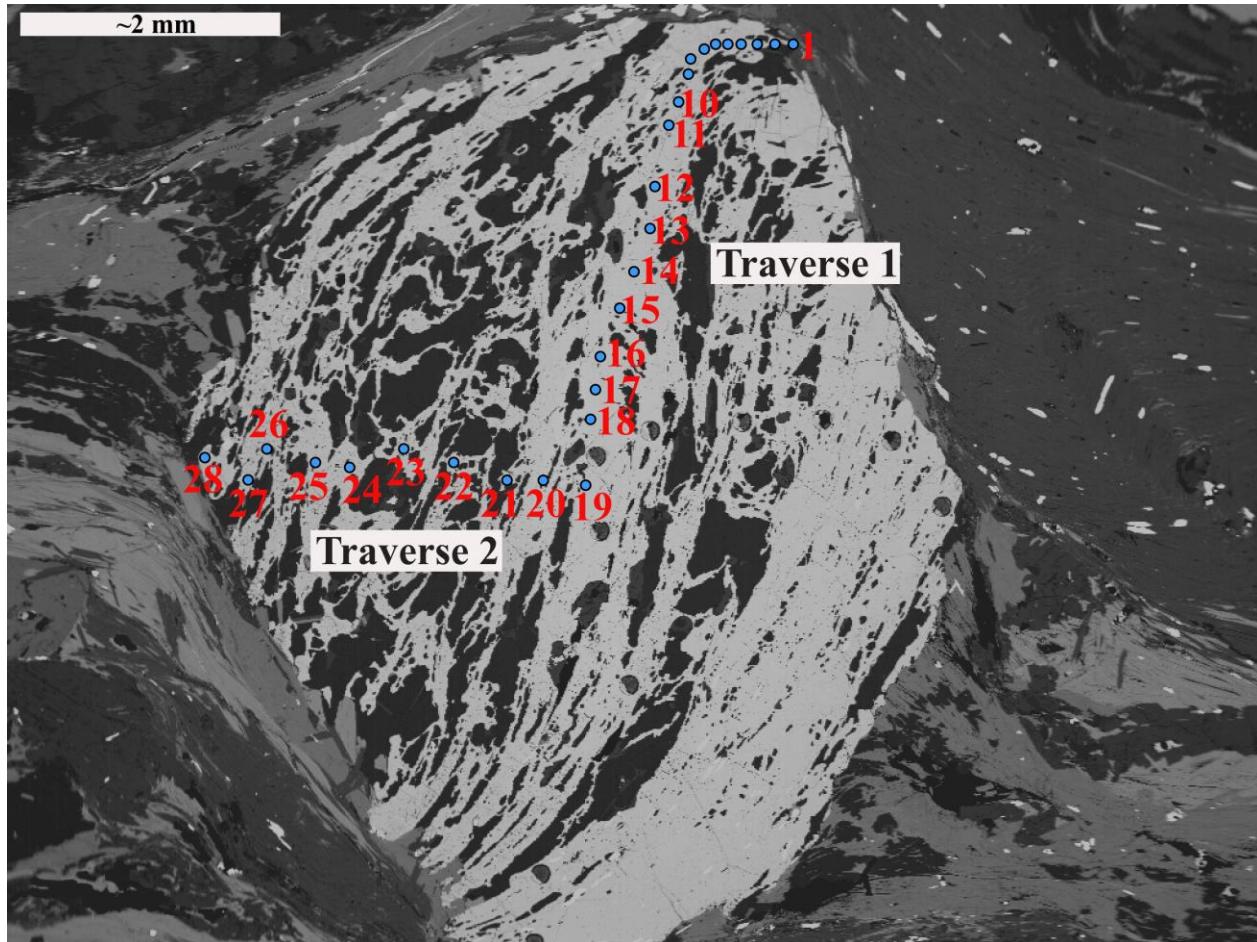


Figure 5-20 : Positionnement des points d'analyse des 2 traverses sur le G1 du FG8-01

Une fois la direction de la traverse déterminée, une rotation physique de l'échantillon a été effectuée afin de positionner l'axe de projection du détecteur perpendiculairement à la direction de la traverse afin d'éliminer la possibilité de la favorisation d'un point d'analyse comparativement à un autre par une différente distance parcourue dans l'échantillon par les rayons X pour atteindre le détecteur. Chaque point d'analyse a été positionné à l'intérieur d'un volume de composition

relativement homogène et dépourvu d'inclusions minérales. Afin d'évaluer l'espace nécessaire pour ces points, on considère la taille du volume d'émission des rayons X de la raie de plus faible énergie parmi les éléments quantifiés, puisque celle-ci est la plus importante. Dans le cas des grains de grenat du FG8-01, il s'agit de celle associée à la raie de l'O K $\alpha$ . L'estimation de la taille de ce volume peut être effectuée d'après le R<sub>AH</sub> de l'**Équation 2-7** en supposant un volume sphérique de 2,3  $\mu\text{m}$  de diamètre à une tension d'accélération de 20 keV. Bien que la forme du volume d'émission ne soit pas sphérique, mais plutôt en forme de poire, cette estimation est suffisante pour des fins de positionnement des points d'analyse sur l'échantillon, avec amplement d'espace pour ne pas toucher aux autres points ou phases non désirées.

### 5.2.3 Résultats des analyses chimiques quantitatives

Les résultats des analyses chimiques quantitatives effectuées au MEB et à la microsonde sur le grain G1 du FG8-01 sont présentés à l'intérieur des **Figures 5-21 et 5-22** sous forme de traverses. Pour des fins de comparaison entre les deux instruments, des points équidistants ont été utilisés à l'intérieur de ces figures. Les tracés de zonation normalisés pour les quatre cations bivalents ainsi que leur interprétation géologique sont présentés au **Chapitre 6**.

Afin d'obtenir les concentrations présentées dans les figures, chaque intensité brute d'un élément donné a été modélisée avec le logiciel LazarayZ2 du (CM)<sup>2</sup> (ANNEXE A) afin d'en estimer l'intensité nette. Le rapport « k » d'un élément est ensuite calculé avec les intensités nettes du témoin et de l'inconnu et corrigé pour l'effet de matrice ZAF avec le logiciel libre d'accès, CalcZAF. Les corrections apportées au ratio « k » varient d'un élément à l'autre et sont plus importantes pour certains d'entre eux. De grandes corrections ZAF ont dû être apportées à certains ratios k lorsque celui-ci s'éloigne de 1, engendrant ainsi un plus grand risque d'erreur sur les concentrations calculées. Les coefficients ZAF sont en moyenne de 1,06 pour Ca, de 1,13 pour Fe, de 1,14 pour Mn, de 1,60 pour Si, de 1,75 pour Al et de 2,18 pour Mg. La presque totalité des corrections sur les coefficients ZAF est attribuée au phénomène d'absorption discuté précédemment au **sous-chapitre 2.4.3.1**. Malgré la plus grande importance des corrections ZAF pour certains éléments, elles ne constituent pas une estimation de la précision sur les concentrations. Par exemple, la correction ZAF pour le « ratio k » de Mg est la seconde plus importante ; or cet élément présente la plus grande précision moyenne sur les concentrations.

La précision sur les concentrations au MEB comme à la microsonde a été calculée selon l'**Équation 2-11** (Ziebold et al., 1964; Ziebold, 1967). Au MEB, celle-ci est généralement inférieure à 0,10 % pour la majorité des éléments en utilisant le protocole d'analyse présenté à l'intérieur de ce chapitre. La précision est en moyenne de 0,07 % pour Fe, de 0,02 % pour Mg, de 0,03 % pour Mn, de 0,04% pour Si et de 0,03 % pour Al. Seul le Ca présente des précisions moyennes supérieures à 0,10 %, soit de 0,13 %. À la microsonde, la précision est en moyenne de 0,25 % pour Ca, de 0,36 % pour Fe, de 0,02 % pour Mg, de 0,01 % pour Mn, de 1,46 % pour Si et de 0,99 % pour Al. Les valeurs d'erreur élevées sur la précision pour certains points d'analyses des deux instruments s'expliquent par la limitation de l'**Équation 2-11** lorsque les intensités des standards et inconnus sont trop similaires.

L'écart moyen maximal entre les données de la microsonde et du MEB, en considérant les précisions respectives combinées des deux instruments, est de 0,94 % pour Fe, 0,12 % pour Mg, 0,17 % pour Mn, 0,51 % pour Ca, 1,72 % pour Si et de 1,38 % pour Al. Le plus grand écart observé entre les instruments est celui pour le Fe et pourrait s'expliquer par l'homogénéité imparfaite du témoin utilisé. Également, l'écart de concentrations observé pour la majorité des éléments entre les deux instruments pour les deux premiers points d'analyses pourrait s'expliquer par la brève instabilité du MEB en début d'opération. Enfin, il convient de mentionner que le calcul de la précision sur les concentrations effectuées à partir des intensités des témoins et inconnus n'est qu'une part de l'erreur totale et que des sources additionnelles, telle que celle apportée par l'exactitude des valeurs (*accuracy*), peuvent également influencer les résultats obtenus. Les résultats de l'analyse effectuée à l'EDS Si(Li) devraient cependant se situer à l'intérieur de +/- 2,5% d'erreur pour un écart-type  $2\sigma$  représentant 95% de la distribution (Pouchou et al., 1991; Newbury et al., 2013). L'**Équation 2-11** peut cependant fournir un intervalle de confiance autour des concentrations déterminées pour chaque élément (Goldstein et al., 2003; Newbury et al., 2013). L'ensemble des concentrations et précisions pour chaque point d'analyse réalisée sur le G1 et G2 du FG8-01 et du JC223 sont présentés respectivement dans les **Annexes B, C et D** sous forme de tableau.

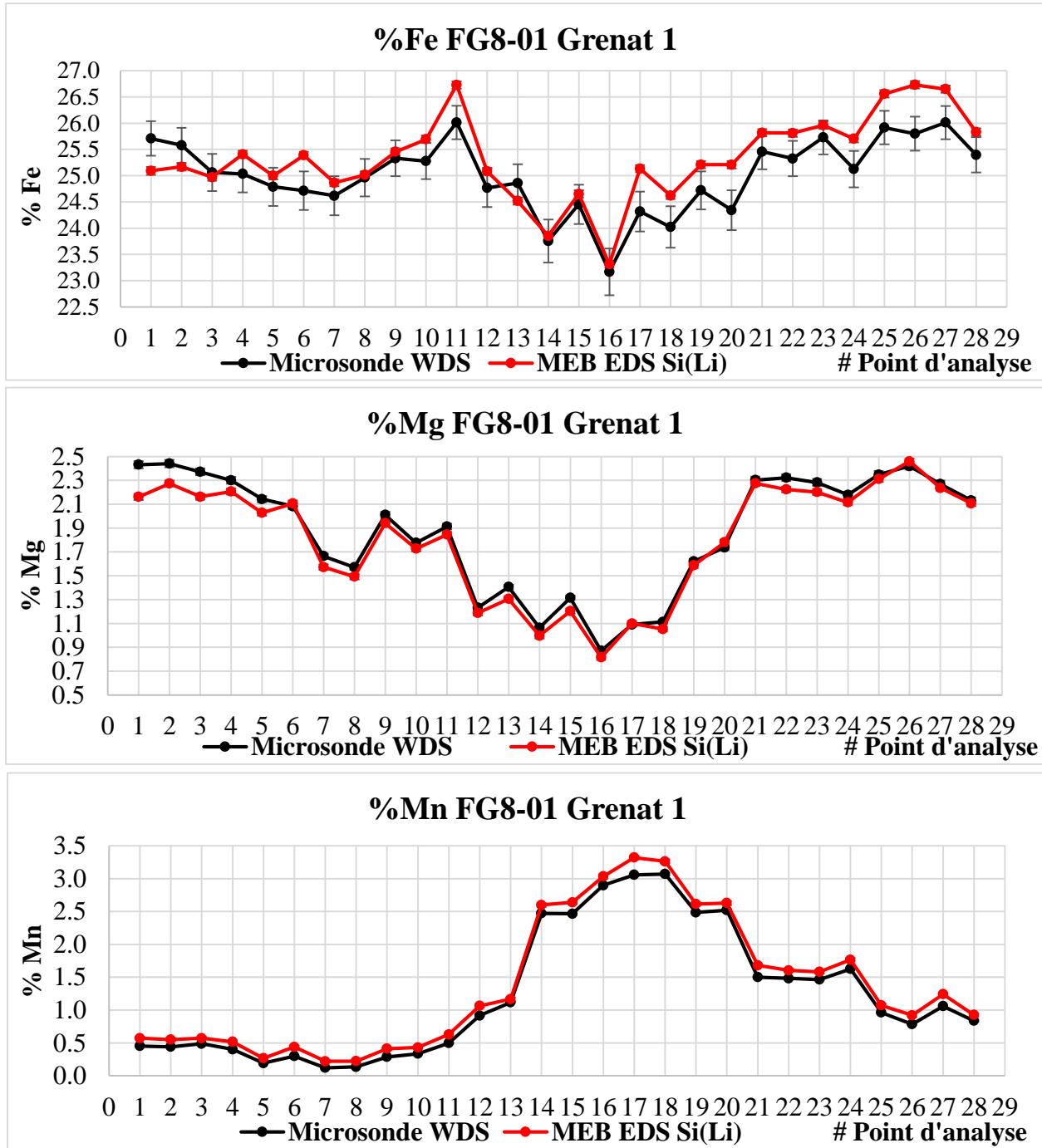


Figure 5-21 : Résultats quantitatifs des traverses du G1 pour Fe, Mg et Mn

Les barres d'erreur sur la précision sont présentes sur l'ensemble des résultats, autant au MEB qu'à la microsonde. L'erreur est cependant minime et presque indiscernable sur le graphique dû à la grande précision.

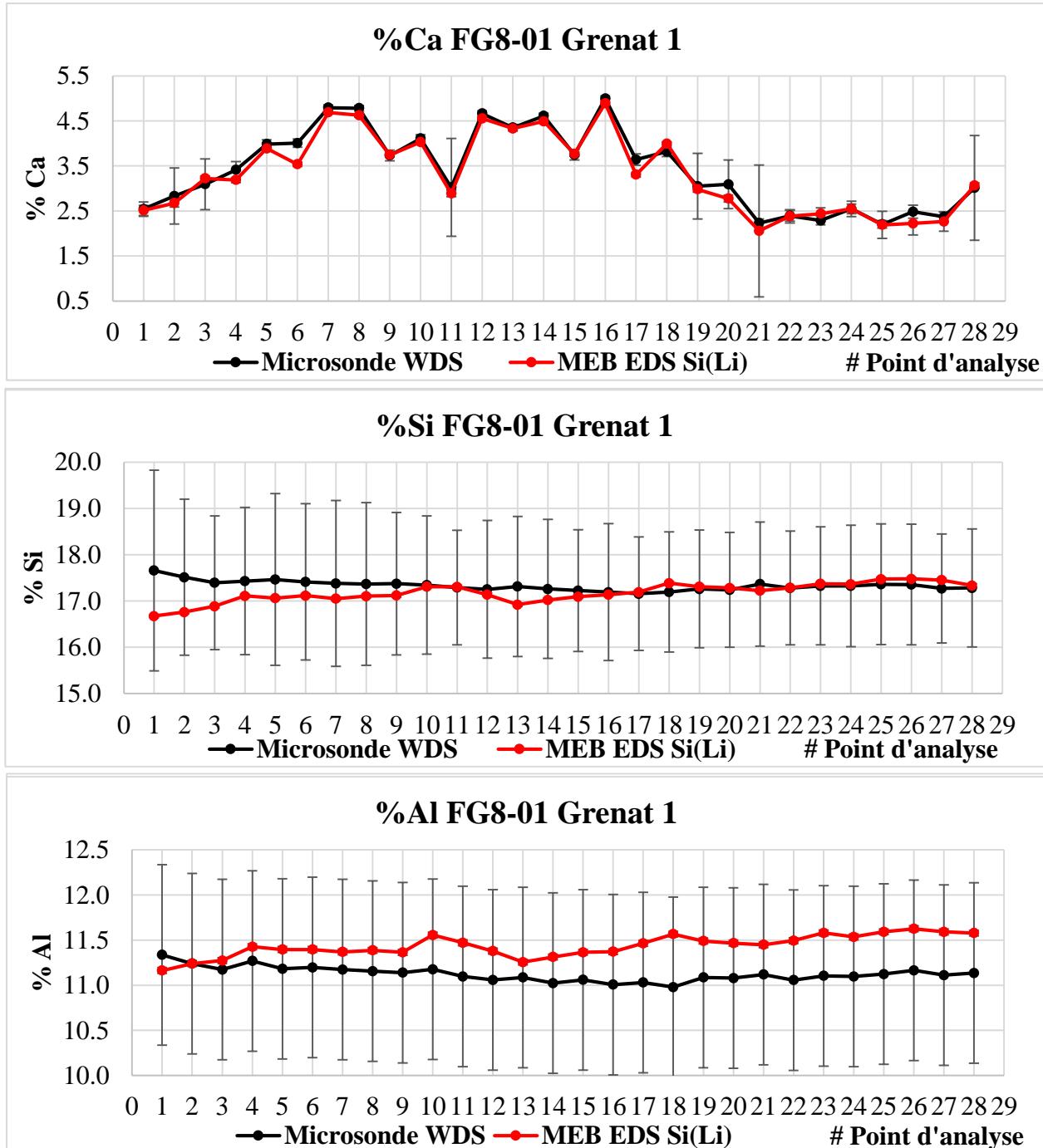


Figure 5-22 : Résultats quantitatifs des traverses du G1 pour Ca, Si et Al

Les barres d'erreur sur la précision sont présentes sur l'ensemble des résultats, autant au MEB qu'à la microsonde. L'erreur est cependant minime pour certains éléments et presque indiscernable sur le graphique dû à la grande précision.

### 5.2.4 Discussion

À priori, l'observation des résultats semble présenter une précision supérieure pour les données acquises au MEB comparativement à la microsonde, par une erreur plus faible sur les concentrations des divers éléments. Il convient cependant de mentionner que la différence notable au niveau de la précision n'est pas attribuable aux capacités respectives des instruments, mais plutôt aux conditions d'opération et notamment au long temps d'acquisition utilisé au MEB, soit de 500s pour l'ensemble des éléments. À la microsonde, le temps d'acquisition par oxyde a été sélectionné par l'opérateur du laboratoire d'analyse de l'université McGill et reflète les conditions d'acquisition couramment utilisées pour ce genre d'analyse. Pour l'acquisition des intensités du FeO, SiO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, le temps a été fixé à 20s puisque ceux-ci sont présents en concentrations majeures, alors que les temps d'acquisition pour CaO et MnO ont été fixés à 50s et finalement à 60s pour MgO. Ces trois derniers éléments étant présents en plus faibles concentrations, un temps additionnel a été nécessaire afin d'obtenir une plus grande intensité pour ceux-ci. Les intensités récupérées pour Mg et Mn à la microsonde présentent des valeurs inférieures à 40000 comptes pour l'ensemble des points d'analyses, soit en moyenne 17000. Selon l'erreur fixée à l'intérieur de ce mémoire, ces intensités sont insuffisantes pour limiter l'erreur statistique à 1% et moins avec un écart-type  $\pm 2\sigma$ . Cependant, elles sont suffisantes pour obtenir une erreur <1% avec un écart-type  $\pm 1\sigma$ , jugé suffisant par plusieurs laboratoires d'analyse.

La réalisation d'analyses chimiques quantitatives au MEB-EDS est généralement perçue comme inférieure et inadéquate comparativement aux analyses réalisées à l'EMP-WDS, lorsqu'une grande précision sur les valeurs de concentration est nécessaire (Newbury et al., 2013). La plus faible limite de détection, la moins bonne résolution énergétique sur un spectre, ainsi que la difficulté à modéliser adéquatement les raies comparativement au WDS contribuent à favoriser ce dernier face à l'EDS lors de la réalisation d'analyses quantitatives (Reed, 2005; Newbury et al., 2013). On considère qu'une concentration supérieure à 1 % est nécessaire afin que les résultats quantitatifs obtenus à l'EDS fournissent une justesse de valeur similaire à celle obtenue lors d'analyses réalisées au WDS (Reed, 2005; Ritchie et al., 2012). Or, la présente analyse chimique quantitative met en évidence que le MEB EDS-Si(Li) jumelé à un protocole d'analyse rigoureux peut fournir des résultats quantitatifs avec une justesse similaire à ceux obtenus avec l'instrument plus couramment utilisé pour ce genre d'analyses, la microsonde, et ce même pour des concentrations inférieures à 1%. Ce protocole d'analyse prend en compte la préparation adéquate des témoins et

inconnus, l'utilisation de conditions d'opération identiques et reproductibles pour l'acquisition d'intensités, l'obtention d'un nombre de comptes suffisant, la limitation de la présence d'artéfacts sur le spectre en utilisant un temps mort adéquat, et le calcul de l'erreur sur les concentrations (Newbury et al., 2013). Enfin, le MEB peut être considéré comme une alternative adéquate à la microsonde pour effectuer des analyses quantitatives d'éléments en concentrations majeures, mineures et même en traces dans certains cas, pourvu que la concentration de l'élément soit supérieure à la limite de détection à l'EDS, généralement de 1000 ppm (ou 0,1%) (Reed, 2005), et qu'il n'y ait pas présence de convolution de raies importantes.

## 5.3 Cartes de composition

### 5.3.1 Paramètres optimaux pour l'acquisition de cartes rayons X

La réalisation de cartes rayons X qualitatives permet la représentation bidimensionnelle de la variation de composition à l'intérieur de grains de grenat almandin. Cette application est très informative puisque les régions d'intérêt peuvent être rapidement localisées. La section suivante présente les valeurs optimales pour chacun des paramètres opérationnels utilisés. Enfin, les contrastes d'intensités des cartes obtenues au MEB sont ensuite comparés à ceux obtenus avec l'instrument de référence, la microsonde.

#### 5.3.1.1 Sélection de la densité de pixels, du grossissement et de la distance de travail

La faible liberté au niveau de la sélection de la densité de pixels sur le logiciel de l'instrument force à sous-échantillonner pour un grain de taille supérieure à 3,0 mm de longueur, tel qu'il est le cas pour un des grains d'intérêt possédant des dimensions d'environ 8,0 x 6,0 mm. La taille d'un pixel de l'image est au minimum de 15,0  $\mu\text{m}$  de large pour une densité de pixels maximale de 512 x 384, en utilisant le grossissement maximal de 16X à une distance de travail de 39,0 mm afin de voir le grain dans son entièreté.

La surface échantillonnée est une aire circulaire si on considère le volume d'émission des rayons X comme une sphère projetée sur un plan bidimensionnel. La taille du volume d'émission peut être estimée à l'aide de l'**Équation 2-7**, en considérant le  $R_{AH}$  des raies comme le diamètre d'une sphère. Par exemple, pour une tension d'accélération de 30 keV, le  $R_{AH}$  des raies Fe K $\alpha$  et Mn K $\alpha$  est approximativement de 4,3  $\mu\text{m}$ . Le rayon de la sphère est donc de ~2,1  $\mu\text{m}$ , et l'aire du cercle

(sphère projetée sur un plan 2D) est de :  $\pi*(2,1)^2 = 13.9 \mu\text{m}^2$  pour ces éléments. En considérant la surface de pixel de  $225,0 \mu\text{m}^2$  ( $15,0 \mu\text{m} \times 15,0 \mu\text{m}$ ) qu'elle aurait dû couvrir, la surface analysée à l'intérieur d'un pixel est donc environ 16 fois plus petite que souhaité, et l'intensité attribuée au pixel est basée sur le 1/16 de la surface analysée. Idéalement, la densité de pixels aurait dû être d'environ  $1800 \times 1350$  afin que le critère de résolution spatiale soit respecté pour les cartes de Fe K $\alpha$  et Mn K $\alpha$ , et que le R<sub>AH</sub> de ceux-ci soit de même taille que celle d'un pixel. Les **Figures 5-23 et 5-24** illustrent deux cas de figure où, dans le premier cas, le critère de résolution spatiale est respecté, mais l'information présentée est peu utile, et dans le second, le critère n'est pas respecté, mais l'information est plus pertinente. Malgré le sous-échantillonnage important, le second cas de figure est plus désirable puisqu'il révèle la variation de composition à l'échelle du grain. Les paramètres suivants ont donc été utilisés pour l'acquisition des cartes : une distance de travail de 39 mm, un grossissement de 16x et une densité de pixels de  $512 \times 384$ .

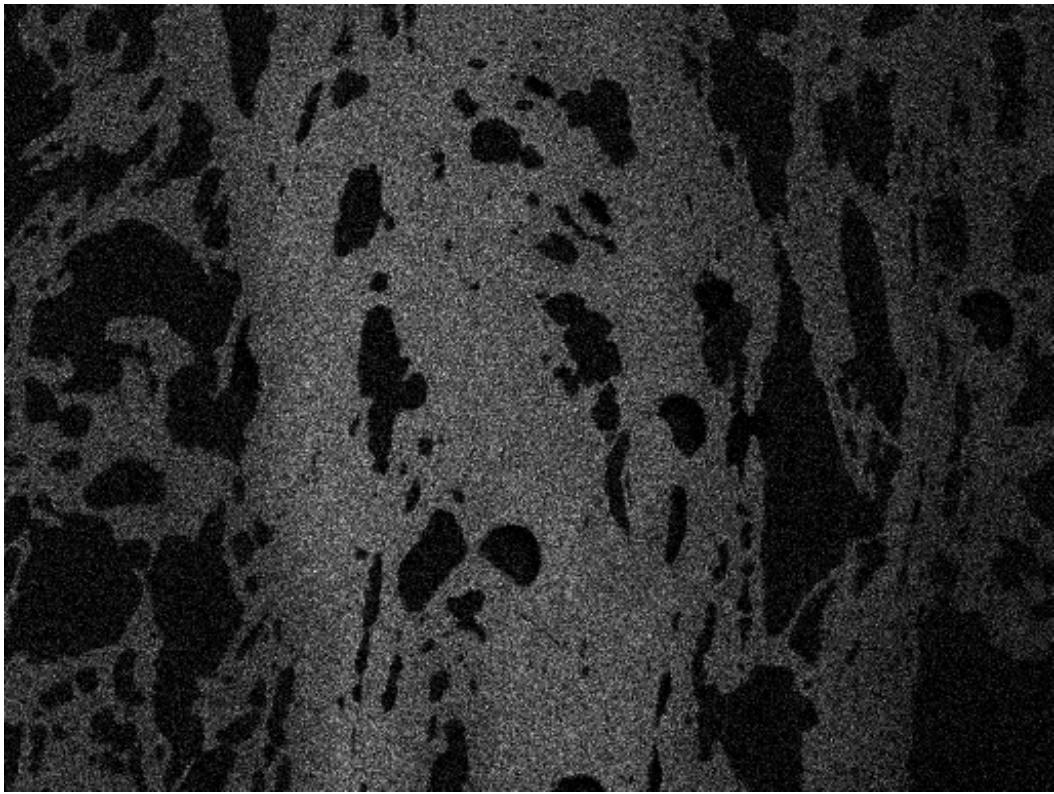


Figure 5-23 : Carte de composition de Mn K $\alpha$  avec une résolution spatiale adéquate

La carte a été acquise avec un grossissement adéquat (55X), de telle sorte que la taille d'un pixel était la même que le volume de génération de rayons X estimé. Le critère de résolution spatiale est respecté, mais l'information présentée est cependant moins pertinente, puisque seul le cœur du grain est visible.

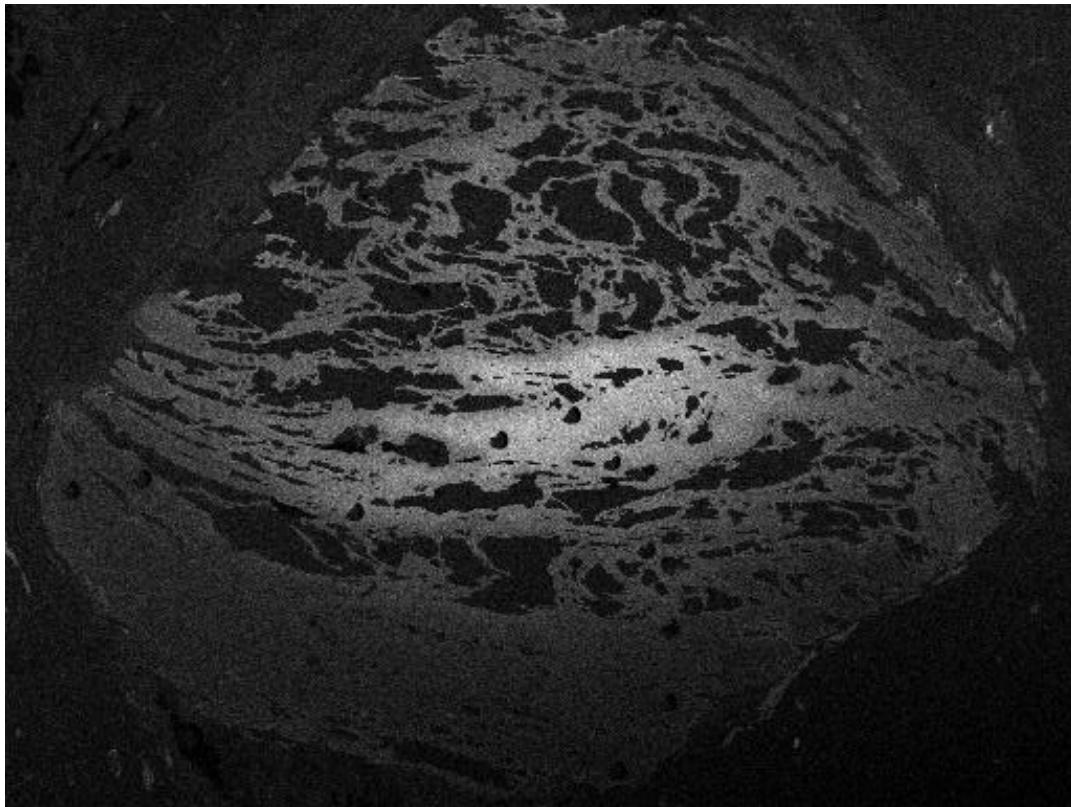


Figure 5-24 : Carte de composition de Mn K $\alpha$  avec une résolution spatiale inadéquate

La carte a été réalisée avec une taille de pixel largement plus grande que le volume d'émission, dû à la grande taille de grain et la résolution maximale possible sur cet instrument (512x384). La surface du grain est donc sous-échantillonnée par rapport à la carte précédente. Elle est cependant nettement plus utile pour montrer le cœur concentré (région claire) en manganèse relativement au reste du grain.

### 5.3.1.2 Temps de résidence et temps d'analyse

Le temps de résidence est le temps consacré pour ioniser chaque pixel, ou encore le temps pendant lequel le faisceau d'électrons demeure au même endroit. Sur la plupart des appareils, ce temps est flexible et peut être varié. Au JEOL JSM-840A, ce temps est fixe, et l'on parle plutôt d'un nombre d'images à cause du seul mode d'acquisition offert sur l'instrument, tel que discuté au **Chapitre 2**. Au lieu d'analyser une seule fois chaque pixel avec un long temps de résidence, le faisceau balaie à plusieurs reprises chacun d'eux avec un temps de résidence plus court et additionne les intensités de chaque image réalisée.

Au JEOL JSM-840A, une image pour une densité de pixels de 512 x 384 et un temps mort de 30 % prend environ 65 secondes à compléter pour un total de 196608 pixels. Le temps de résidence est donc d'environ 0,33 ms par pixel d'une image. Pour une durée totale de 3,0h d'acquisition (165 images), le temps de résidence est d'environ 54,5 ms totales par pixel alors qu'il est de 91,5 ms pour une durée totale de 5,0h (277 images). Le temps total d'analyse a été fixé à 3,0h pour les raies Mg K $\alpha$ , Ca K $\alpha$  et Fe K $\alpha$ , puisque le contraste chimique observé après corrections sur les cartes est similaire à celui observé sur les cartes réalisées à la microsonde. Le temps d'analyse pour la raie Mn K $\alpha$  a été augmenté à 5,0h puisque le contraste était insuffisant pour un temps plus court à cause de l'intensité limitée en bordure de grain. La distinction entre le bruit de fond et le grain était plus ardue, et des minéraux additionnels pouvaient également être mieux distingués du bruit de fond avec un temps additionnel. À la microsonde, une seule image par élément est acquise avec une durée de 3,0h par le déplacement du porte-échantillon. Le temps de résidence est de 8,0 ms vu la grande densité de pixels (1024 x 1024) utilisée comparativement au MEB. Il est important de mentionner que le temps consacré au déplacement du porte-échantillon est non négligeable, et d'une durée totale de 45 minutes. Le vrai temps d'acquisition à la microsonde est donc de ~2,3h.

### 5.3.1.3 Temps de traitement

Le temps de traitement est le temps alloué au détecteur pour traiter l'impulsion associée aux photons caractéristiques entrants. L'ajustement de ce temps permet de favoriser soit l'augmentation de l'intensité des diverses raies ou la résolution en énergie du spectre rayons X. Pour la réalisation de cartes de composition, le temps de traitement a été ajusté de manière à favoriser la plus grande intensité pour les diverses raies d'éléments d'intérêt. La résolution énergétique du spectre a peu d'importance tant que les pics d'intensité des raies d'intérêt ne sont pas convolus. De cette manière, des fenêtres d'énergies peuvent être définies pour chaque élément à imager de telle sorte que tout photon entrant ayant une énergie à l'intérieur de la fenêtre d'un élément donné sera considéré comme un photon de cet élément. Dans le cas du grenat almandin, les raies Fe K $\alpha$ , Mn K $\alpha$  et Ca K $\alpha$  ne sont pas convolées avec aucune autre raie pour un temps de traitement minimal, soit le n°1. La raie du Mn K $\beta$  est à l'intérieur de la fenêtre d'énergie du Fe K $\alpha$  à l'EDS, mais puisque l'intensité de Mn K $\beta$  est négligeable par rapport à l'intensité du Fe K $\alpha$ , soit environ 0,3% de celle-ci, l'intensité du fer n'en est donc pas affectée. Pour le Mg K $\alpha$ , le temps de traitement minimal ne peut être utilisé, car un épaulement d'Al K $\alpha$  est visible à l'intérieur de la fenêtre

d'énergie de Mg K $\alpha$  (**Figure 5-25**). Celui-ci a donc dû être acquis séparément des autres éléments. Le temps de traitement n°2, a été sélectionné pour maximiser l'intensité du Mg K $\alpha$  tout en maintenant le pic d'Al K $\alpha$  à l'extérieur de la fenêtre d'énergie établie pour le Mg (**Figure 5-26**). L'utilisation d'un temps de traitement plus long diminue l'intensité de Mg K $\alpha$ , mais est cependant nécessaire afin de pouvoir faire des cartes représentatives de la variation du contraste d'intensité du Mg.

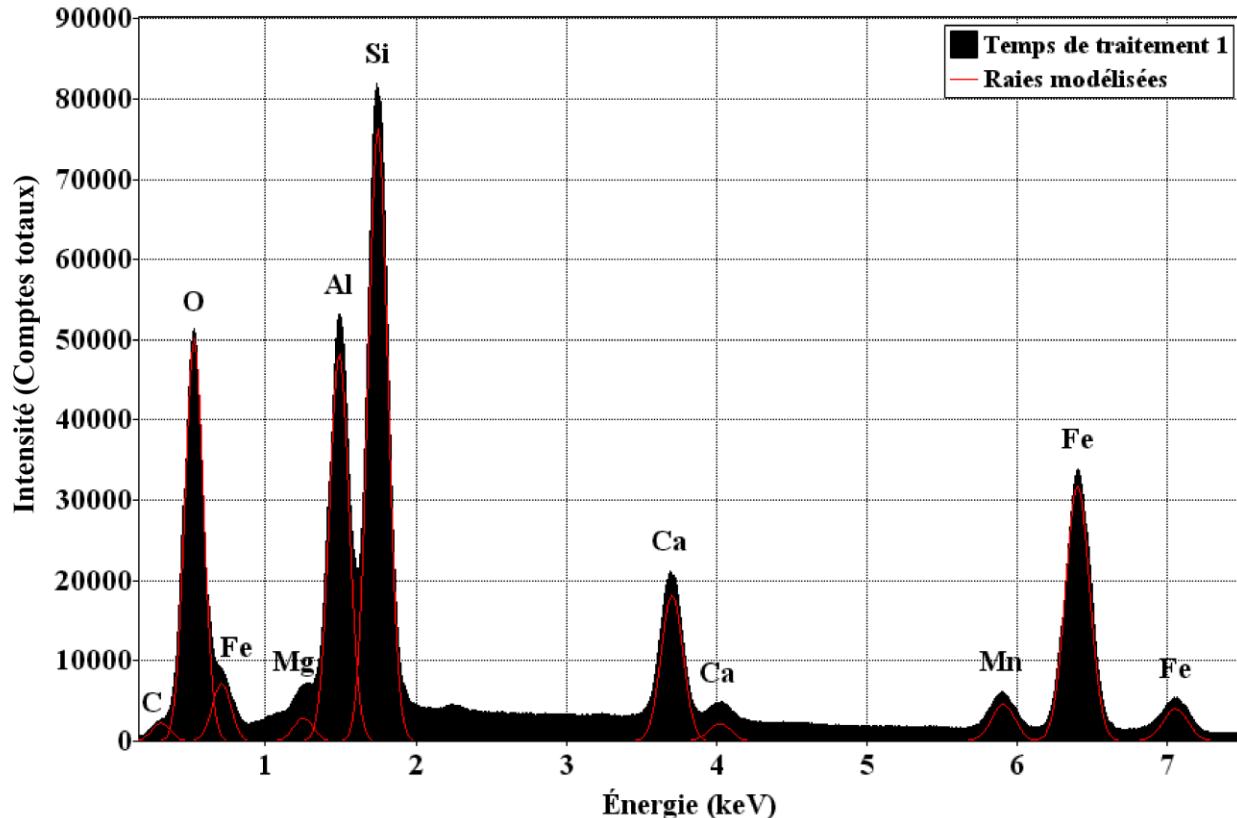


Figure 5-25 : Spectre rayons X du FG8-01 au temps de traitement 1

Le spectre a été acquis avec le plus faible temps de traitement. On remarque que la raie du magnésium chevauche celle de l'aluminium, et donc que cette dernière est comprise dans la fenêtre d'énergie du magnésium.

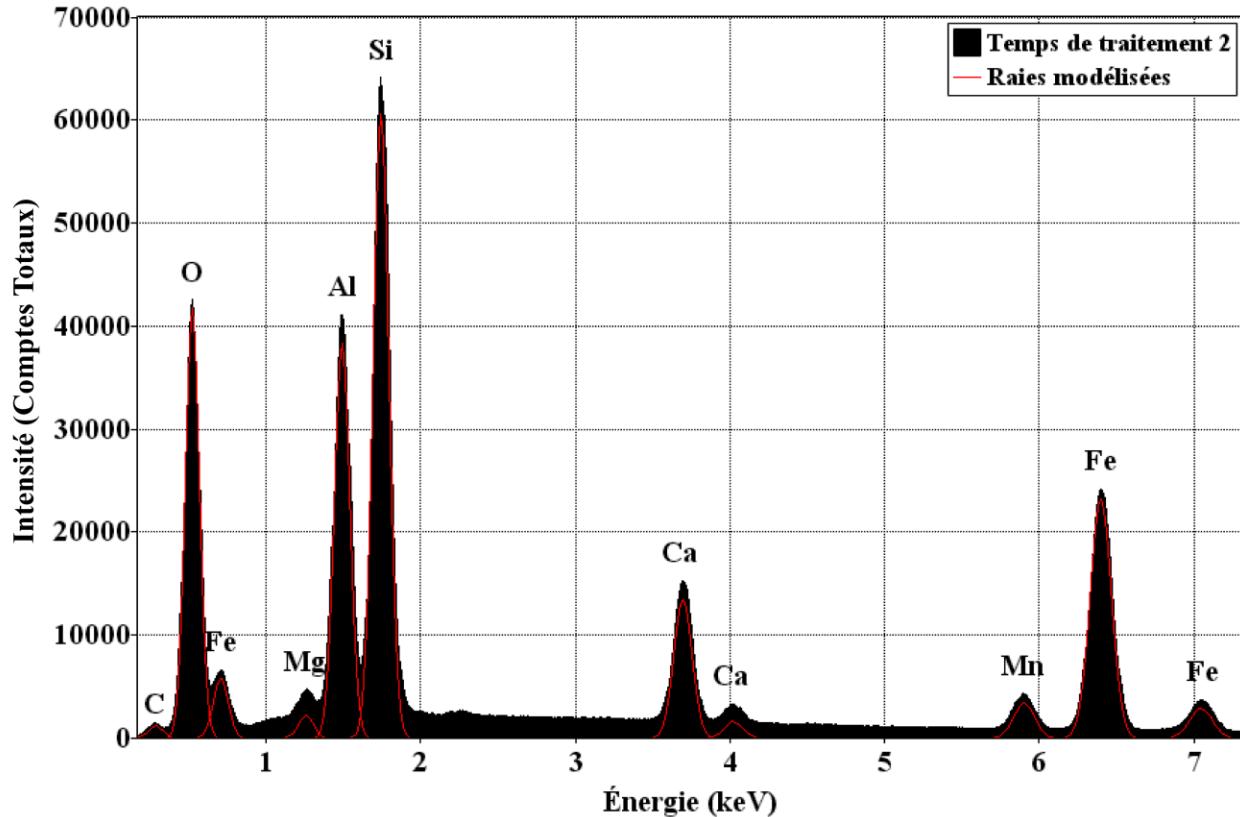


Figure 5-26 : Spectre rayons X du FG8-01 au temps de traitement 2

Le spectre a été acquis avec un temps de traitement un peu plus long (n° 2). On remarque que la raie du magnésium n'est plus superposée de manière importante avec celle de l'aluminium et donc que cette dernière n'est plus comprise dans la fenêtre d'énergie du magnésium.

#### 5.3.1.4 Tension d'accélération

Le choix de la tension d'accélération optimale pour une raie d'élément donné repose à la fois sur la valeur d'intensité nette collectée, mais également sur la contribution du bruit de fond au signal. Le détecteur ne faisant pas la différence entre le bruit de fond et un photon caractéristique, il ne compte que le nombre de photons ayant une énergie à l'intérieur de la fenêtre d'énergie définie pour un élément. On cherche donc idéalement à maximiser l'intensité nette de la raie à imager et à limiter la proportion du bruit de fond au signal. Les données du **Tableau 5-3** servent à déterminer la tension d'accélération optimale pour réaliser les cartes pour chaque cation d'intérêt du grenat almandin. La contribution du bruit de fond d'une tension à une autre a été estimée en modélisant

les raies à l'aide du logiciel LazarayZ2 (ANNEXE A) afin d'en extraire l'intensité nette à différentes tensions d'accélération et de les comparer avec la proportion de l'intensité brute comprise dans la fenêtre d'énergie de chaque raie. Le courant a été ajusté afin de maintenir le temps mort à 30 % du temps d'acquisition.

Dans le cas des raies Fe K $\alpha$  et Mn K $\alpha$ , même si la valeur de la surtension n'est pas idéale, l'intensité nette est maximisée pour une tension d'accélération de 30 keV, puisque le volume ionisé est plus grand à cette valeur et que la contribution du bruit de fond y est également minimale. La faible intensité collectée pour la raie Mn K $\alpha$  introduit une grande erreur sur celle-ci, et la détermination exacte de l'intensité nette ainsi que la contribution du bruit de fond deviennent incertaines. La proximité de la raie Mn K $\alpha$  par rapport à Fe K $\alpha$  sur un spectre rayons X permet cependant d'utiliser les conditions optimales pour Fe afin de les appliquer à Mn puisque le bruit de fond et l'énergie de leurs raies sont semblables. La tension de 30 keV permet également d'augmenter le volume d'émission des rayons X et de diminuer l'écart avec la taille du pixel et donc de limiter le sous-échantillonnage.

La tension d'accélération a également été fixée à 30 keV pour la raie Ca K $\alpha$ . Une tension d'accélération de 25 keV pourrait également être envisagée, mais puisque la perte d'intensité nette près de 10 % est plus importante que la réduction de la contribution du bruit de fond d'environ 3 %, une tension d'accélération de 30 keV a donc été utilisée.

La tension d'accélération optimale pour la réalisation de cartes de composition du Mg K $\alpha$  est évaluée à 10 keV. L'intensité nette est maximisée à cette valeur de tension, même en considérant le bruit de fond assez important. En sélectionnant une tension de 15 keV, la contribution du bruit de fond diminuerait de seulement 4 % comparativement à une perte d'intensité nette de 15 %.

Tableau 5-3 : Intensités nettes et contribution du bruit de fond à l'EDS Si (Li)

<b>Intensités nettes (IN) et proportion signal considéré comme bruit de fond (% BF)</b>								
	<b>Mg K<math>\alpha</math></b>		<b>Ca K<math>\alpha</math></b>		<b>Mn K<math>\alpha</math></b>		<b>Fe K<math>\alpha</math></b>	
<b>Tension</b>	<b>IN</b>	<b>% BF</b>						
<b>5</b>	16595	70	2740	68	-	-	-	-
<b>10</b>	21184	60	20955	42	161	96	17434	26
<b>15</b>	17995	56	36268	30	1022	89	65508	15
<b>20</b>	16139	52	47153	26	1943	85	120130	11
<b>25</b>	12830	49	55753	23	2458	82	169161	9
<b>30</b>	11188	46	61491	26	2888	80	220586	8

### 5.3.1.5 Courants et temps morts

La valeur optimale du courant à utiliser pour la réalisation de cartes rayons X a été déterminée en fonction du temps mort du détecteur. Sa valeur a été fixée à 30 % du temps d'acquisition afin de limiter la perte d'intensité dans les divers artefacts sur les spectres rayons X comme les pics de sommation ou pics d'échappement. Avec l'utilisation d'une valeur de temps mort supérieure, l'intensité perdue dans ces artefacts pourrait avoir un impact non négligeable sur le contraste d'intensité observé. La valeur de courant utilisée pour Mg est différente de celle utilisée pour les trois autres cations d'intérêt, puisque celui-ci utilise un plus long temps de traitement et une plus faible tension d'accélération. Les valeurs de courant utilisées pour la réalisation de cartes de compositions ont été respectivement ajustées à 40 nA pour Mg et 21 nA pour Ca, Mn et Fe.

## 5.3.2 Artéfacts sur les cartes rayons X

### 5.3.2.1 Effet d'ombrage

L'importante surface à imager affecte grandement le contraste d'intensité observé sur les cartes puisque la distance à parcourir par les photons à l'intérieur de l'échantillon varie considérablement d'un pixel à un autre. Les photons parcourant une distance plus importante dans l'échantillon perdent une plus grande proportion de leur énergie comparativement à ceux parcourant une faible distance. Également, à faible grossissement ( $<50X$ ), la vue de l'échantillon par le détecteur peut être partiellement bloquée par le collimateur (Friel et al., 2006). Un contraste d'intensité artificiel est donc visible sur l'ensemble des cartes, non lié avec la variation de la concentration des éléments d'intérêt. La perte d'intensité plus prononcée dans le coin inférieur droit des diverses cartes pourrait s'expliquer par l'angle important des photons émis avec l'axe de projection du détecteur. Ceux-ci percutent donc le collimateur du détecteur au lieu d'ioniser la couche de Si du détecteur. La **Figure 5-27** présente une carte pseudo-couleur de Fe K $\alpha$  réalisée sur un témoin d'un alliage de Ni-Fe-Cr quasi homogène. L'ajout de pseudo-couleurs permet la distinction plus aisée de la variation du contraste d'intensité. La carte a été réalisée en utilisant les mêmes paramètres d'acquisition afin d'enregistrer la variation d'intensité non liée à la variation de concentration du témoin pour chaque pixel de la carte. L'alliage présente cependant quelques impuretés dues à la difficulté de trouver une aussi grande surface de composition parfaitement homogène.

Les **Figures 5-28 à 5-32** montrent l'impact de l'effet d'ombrage sur les cartes pseudo-couleur de l'oxygène ainsi que celles des quatre cations d'intérêt. Les cartes en 16 pseudo-couleurs couvrant les 255 teintes de gris ont été réalisées sous ImageJ. La carte de l'O est très utile pour confirmer la présence de l'effet d'ombrage puisque la concentration de l'oxygène devrait être relativement constante dans le grenat. Le contraste d'intensité varie de manière similaire à la carte réalisée sur le témoin de composition quasi homogène. Également, la grande variation de composition observée entre les diverses inclusions de quartz aide également à confirmer le faux contraste d'intensité observé à l'intérieur du grain, c'est-à-dire non lié à la variation de la concentration. Cet effet d'ombrage est également tout aussi important sur les cartes du Mg, Ca, Mn et Fe, même si moins perceptible visuellement que sur celle de l'oxygène.

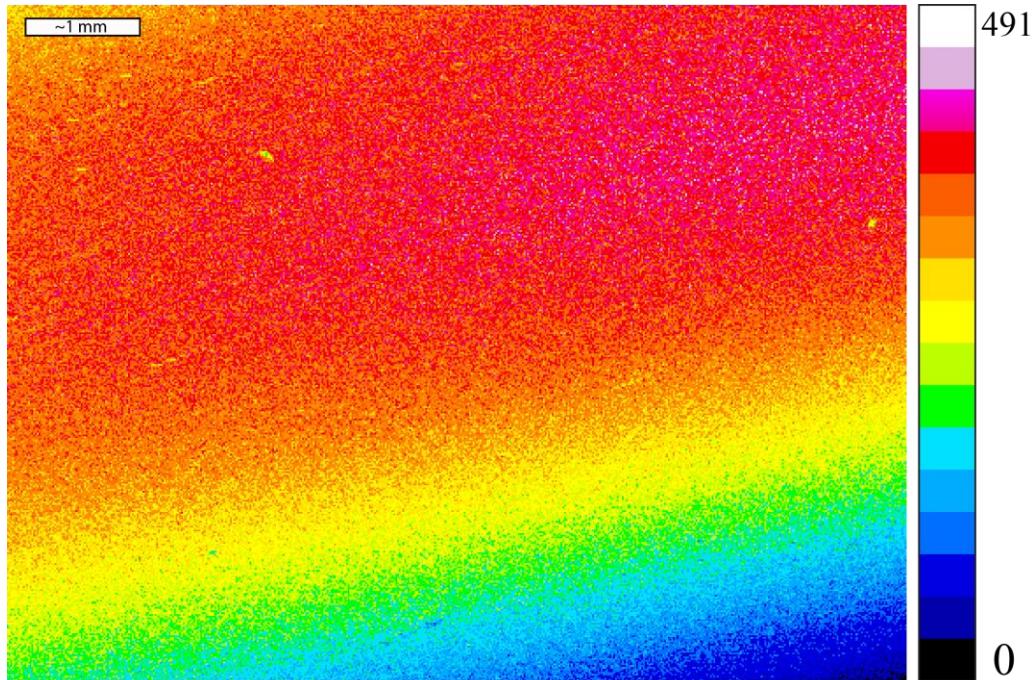


Figure 5-27 : Carte pseudo-couleur de Fe K $\alpha$  réalisée sur un témoin d'un alliage Ni-Cr-Fe.

La carte en 16 pseudo-couleurs a été réalisée en utilisant les mêmes paramètres d'acquisition afin d'enregistrer la variation d'intensité non liée à la variation de concentration du témoin pour chaque pixel de la carte.

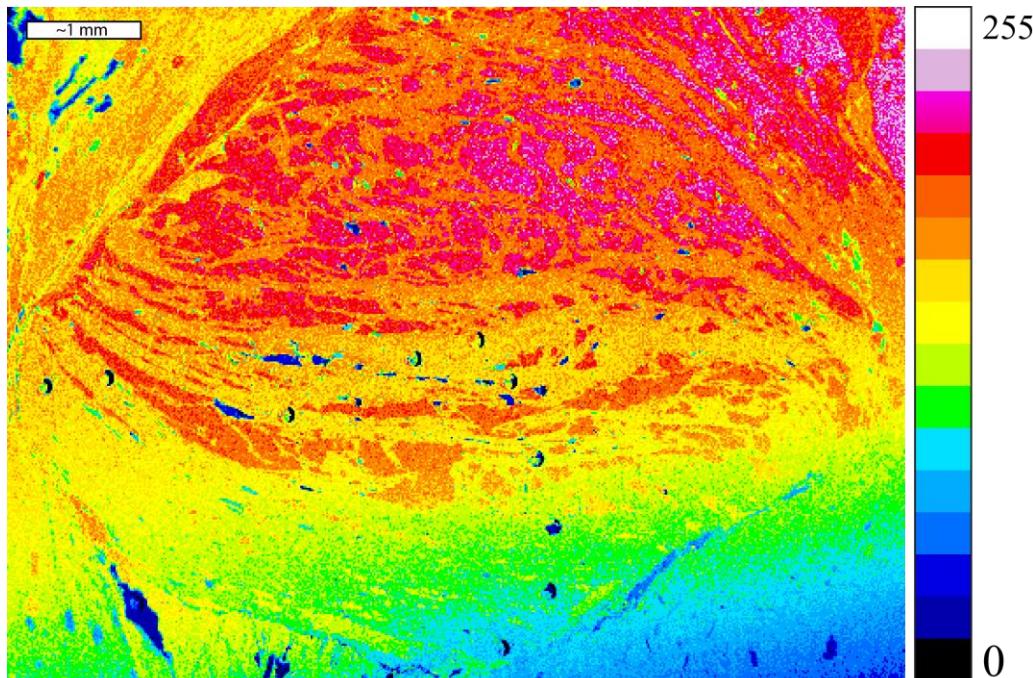


Figure 5-28 : Carte pseudo-couleur de l'O K $\alpha$  présentant un effet d'ombrage.

La carte de composition pseudo-couleur de l'oxygène en 16 teintes réalisée sous ImageJ présente un faux contraste d'intensité dans plusieurs régions de la carte, notamment plus important dans la partie inférieure droite de la carte.

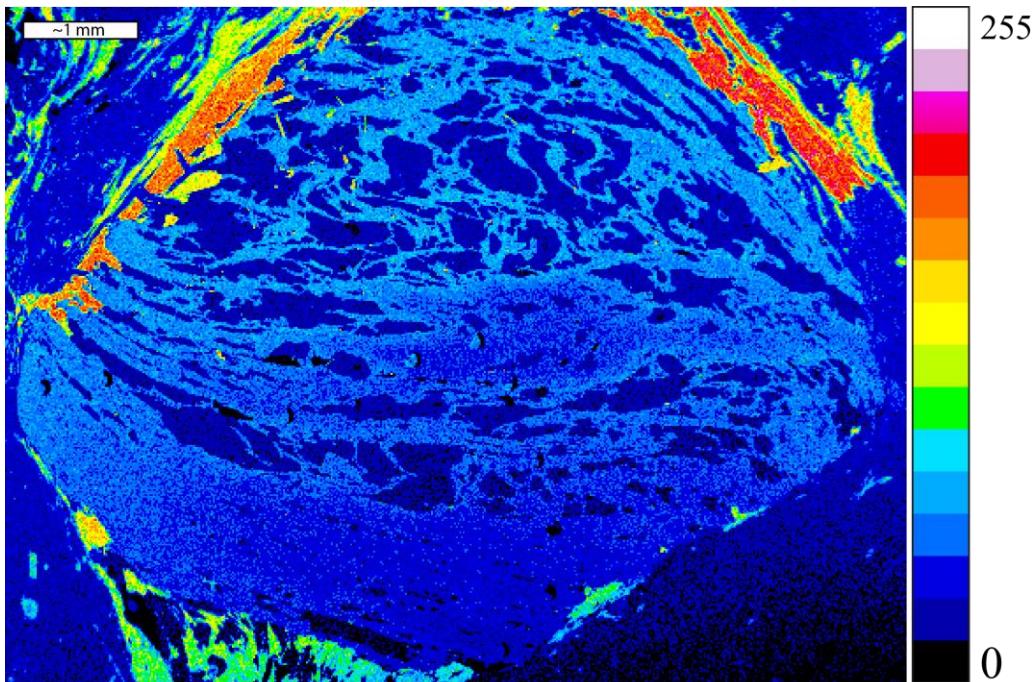


Figure 5-29 : Contraste d'intensité artificiel dû à l'effet d'ombrage pour la raie Mg K $\alpha$

L'effet d'ombrage est surtout visible à l'intérieur des micas entourant le grain. Les pseudo-couleurs passent ainsi du bleu faiblement concentré dans le bas de la carte au rouge dans la partie supérieure droite de celle-ci.

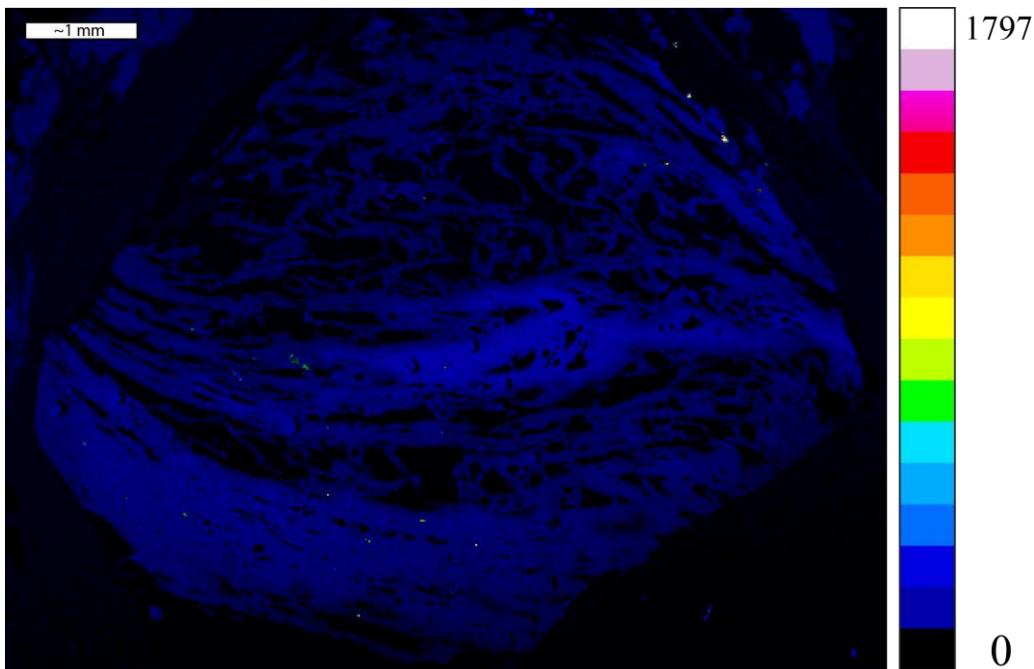


Figure 5-30 : Contraste d'intensité artificiel dû à l'effet d'ombrage pour la raie Ca K $\alpha$

La faible intensité recueillie par pixel ne permet pas de visualiser adéquatement l'effet d'ombrage présent dans la carte. Les inclusions de plagioclase de concentrations variables en Ca utilisent près de l'ensemble des différentes pseudo-couleurs disponibles, laissant donc les teintes sombres pour le reste du grain à faiblement concentré en Ca.

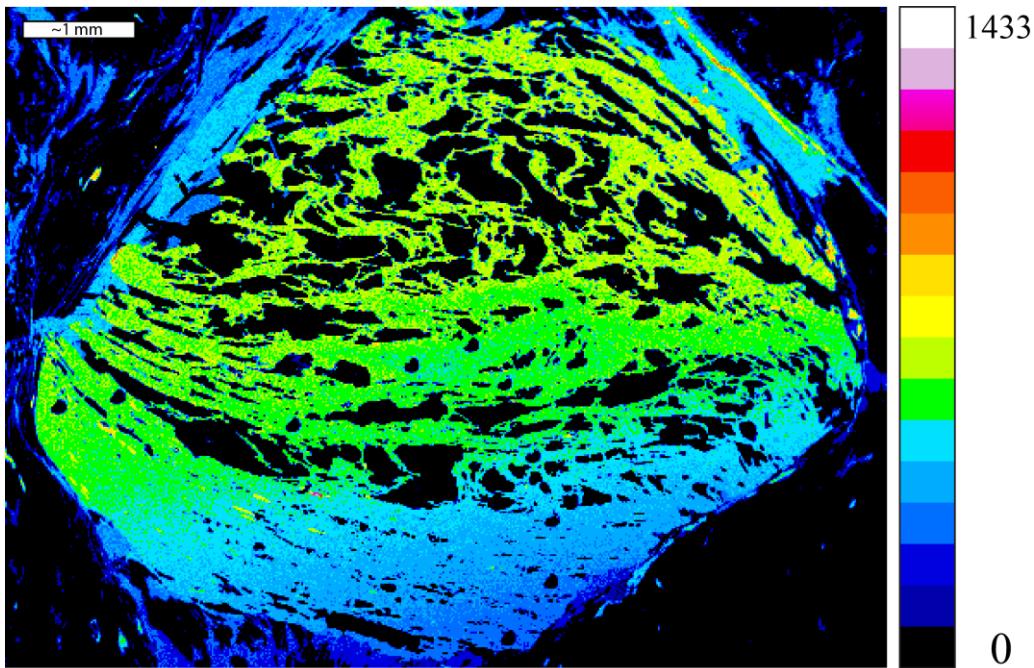


Figure 5-31 : Contraste d'intensité artificiel dû à l'effet d'ombrage pour la raie Fe K $\alpha$

L'effet d'ombrage est surtout visible dans la partie inférieure du grain où les pseudo couleurs passent au bleuté alors que la variation de concentration devrait être assez concentrée et donc avoir une couleur verdâtre telle qu'observée au centre de la carte.

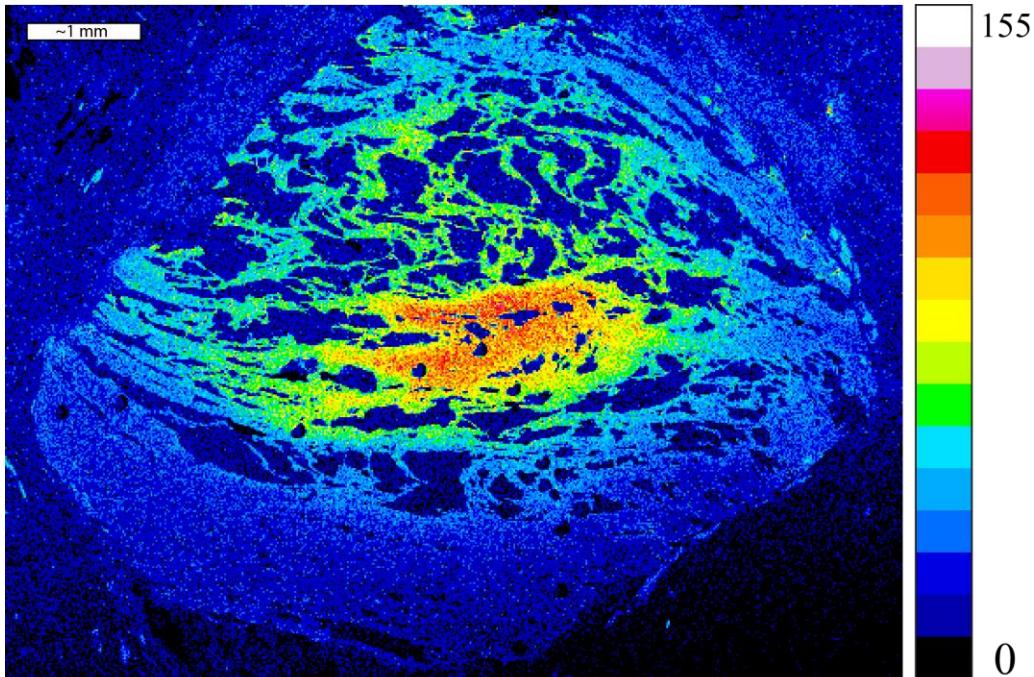


Figure 5-32 : Contraste d'intensité artificiel dû à l'effet d'ombrage pour la raie Mn K $\alpha$

L'effet d'ombrage est plus difficilement perceptible dans la carte du Mn peu concentrée à l'intérieur du grenat. Il est cependant possible de remarquer son effet dans le coin inférieur droit dans les teintes plus sombres.

## Correction pour l'effet d'ombrage

L'effet d'ombrage peut être évité par l'utilisation de forts grossissements ou par l'utilisation d'un mode d'acquisition différent, soit le déplacement du porte-échantillon au lieu du balayage du faisceau d'électrons. Pour le grenat à l'étude, il est impossible de réaliser des cartes à forts grossissements, puisque les grains sont de tailles millimétriques et nécessitent de faibles valeurs de grossissement afin de les voir entiers. Le mode d'acquisition suggéré est également non offert sur le MEB utilisé. L'effet d'ombrage étant inévitable, la seule alternative est donc la correction de celui-ci en modifiant la valeur d'intensité attribuée à chaque pixel afin de les ramener aux mêmes conditions d'analyses.

La correction pour l'effet d'ombrage nécessite l'acquisition d'une carte rayons X sur un témoin de composition homogène selon les mêmes conditions d'analyses utilisées pour l'acquisition des cartes sur l'échantillon d'intérêt. L'alliage de Fer-Chrome-Nickel a donc été utilisé à cet effet (**Figure 5-27**). La matrice d'intensités recueillie sur le témoin a ensuite servi à calculer un facteur de correction à appliquer à chaque pixel des cartes. La moyenne des valeurs d'intensité des pixels au centre de la carte représente la valeur de référence pour calculer les facteurs de correction. Ensuite, en multipliant chaque facteur de correction de la matrice témoin avec l'intensité des pixels correspondant sur une carte de l'échantillon d'intérêt, on obtient une matrice d'intensité dépourvue de l'effet d'ombrage. Cette correction n'est cependant pas dépourvue d'erreurs puisque la précision sur l'intensité de chaque pixel est fonction du nombre de comptes, et celui-ci est peu élevé pour des cartes rayons X réalisées sur un MEB équipé d'un EDS Si(Li). L'**ANNEXE G** présente le détail des commandes réalisées sur Matlab ayant permis la correction de l'effet d'ombrage des diverses cartes. Les corrections sur l'intensité sont assez importantes pour les régions grandement affectées et peuvent aller jusqu'à une augmentation de 500 % de la valeur d'intensité pour les régions défavorisées et une diminution de 21 % pour les régions favorisées.

### 5.3.2.2 Contribution du bruit de fond

À l'EDS, le bruit de fond est assez important et non négligeable lors de la réalisation de cartes rayons X. Le contraste d'intensité observé sur les cartes est ainsi atténué par la contribution du bruit fond apportant une intensité similaire à tous pixels de la carte. Puisque ce bruit de fond est présent en tout temps, même lorsque la concentration d'un élément est négligeable à un endroit de la carte, le pixel affiche tout de même une intensité non nulle. L'intensité réelle d'un pixel est donc

mal représentée par la contribution du bruit de fond. Cependant, ce dernier étant relativement similaire d'un pixel à l'autre, l'observation du contraste d'intensité du grain est tout de même possible jusqu'à un certain degré. Les logiciels de MEB plus primitifs, tel qu'installés sur le JEOL JSM-840A, ne possèdent pas la capacité d'estimer et de retirer directement le bruit de fond du signal récupéré. De ce fait, le contraste d'intensité doit être corrigé ultérieurement à l'aide d'une méthode appropriée en retirant le bruit de fond du signal.

### **Correction pour la contribution du bruit de fond**

Afin de procéder au retrait du bruit de fond de l'intensité brute d'une raie d'élément imagée, on peut estimer celui-ci en utilisant l'intensité des raies d'éléments adjacents non présents dans l'échantillon (Reed, 2005; Myklebust et al., 1989). Pour chaque raie d'élément imaginé, on doit donc faire l'acquisition simultanée de deux cartes additionnelles d'éléments non présents dans l'échantillon pour évaluer l'intensité du bruit de fond de part et d'autre de celle-ci. Puisque la variation du bruit de fond est assez linéaire pour les raies dont l'énergie est supérieure à 3 keV, son estimation est possible à l'aide d'une simple régression linéaire. À l'aide d'un logiciel tel que Matlab, il est possible de déterminer l'équation représentant la variation d'intensité du bruit de fond. Une fois cette équation déterminée, on peut intégrer l'intensité en spécifiant la borne supérieure et inférieure de la fenêtre d'énergie de la raie dont on cherche à estimer le bruit de fond. Afin d'estimer la contribution du bruit de fond pour la carte de Ca K $\alpha$ , les intensités des cartes d'Ar K $\alpha$  et Cr K $\alpha$  furent utilisées. Pour l'estimation du bruit de fond des cartes du Mn K $\alpha$  et Fe K $\alpha$ , les cartes des raies du Cr K $\alpha$  et Ni K $\alpha$  furent utilisées. Par exemple, la contribution moyenne du bruit de fond à l'intensité totale est de 86 % pour la carte du Mn, de 50 % pour celle du Ca et de 32 % pour celle du Fe. La carte du Mg K $\alpha$  n'a pas été corrigée pour la contribution du bruit de fond puisque l'approche ne permet pas l'évaluation de l'intensité sous la courbe à cause de la forme complexe du bruit de fond dans cette région. Également, aucune fenêtre d'énergie n'est libre de part et d'autre de Mg K $\alpha$  à cause du grand nombre de pics de raies d'éléments dans la région d'intérêt. La démarche complète sous Matlab est présentée dans l'**ANNEXE H**.

#### **5.3.3 Résultats des cartes de composition**

La section suivante compare les contrastes d'intensité qualitatifs des cartes rayons X des différents éléments obtenus au MEB et à la microsonde. Les cartes suivantes (**Figures 5-33 à 5-44**) ont été

acquises sur le G1 du FG8-01 selon les paramètres optimisés discutés précédemment. Les artefacts faussant le contraste d'intensité au MEB, soit par la contribution du bruit de fond au signal ou par l'effet d'ombrage, ont été corrigés selon l'approche présentée au chapitre précédent, sauf pour la carte du Mg K $\alpha$  à cause de l'impossibilité d'évaluer le bruit de fond avec l'approche envisagée.

Les cartes réalisées à la microsonde de McGill ont été acquises en utilisant des paramètres différents de ceux utilisés au MEB. Tout d'abord, les cartes ont été acquises à une densité de pixel de 1024 x 1024, et donc un nombre total de pixels de 1048576, soit environ 5,3 fois plus de pixels qu'au MEB. Avec l'augmentation du nombre de pixels, la taille de ceux-ci diminue et se rapproche du volume d'émission des rayons X. De cette façon, le grain est peu sous-échantillonné comparativement au MEB. La tension d'accélération utilisée est de 20 keV afin de favoriser la génération de rayons X de Mn K $\alpha$ , et le courant utilisé est de 160 nA. Le plus grand nombre de pixels de la carte nécessiterait un plus long temps d'acquisition comparativement au MEB, mais le fort courant utilisé augmente le nombre de photons récupérés, et le temps de résidence peut donc être limité à 8 ms. Le mode d'acquisition est également différent à la microsonde, puisque l'acquisition par déplacement du porte-échantillon est possible. On évite ainsi l'effet d'ombrage puisque chaque pixel est acquis sous les mêmes conditions et parcourt la même distance dans l'échantillon pour atteindre le détecteur. Enfin, le bruit de fond est également peu important à la microsonde comparativement à l'EDS.

### 5.3.3.1 Cartes du manganèse

La carte de composition corrigée du Mn (**Figure 5-33**) a nécessité une acquisition prolongée de 5h à cause de la faible quantité de photons récoltés par pixel. L'ensemble des intensités corrigées s'étale entre 0 et 131 avec une moyenne de 13 photons par pixel. Malgré cette faible intensité, le contraste est tout de même similaire à celui observé sur la carte rayons X réalisée à la microsonde. L'ensemble des intensités sur cette dernière s'étale de 0 à 437 avec une moyenne de sept photons par pixel. La carte réalisée au MEB possède donc en moyenne près de deux fois l'intensité retrouvée pour la carte acquise à la microsonde. Malgré le nombre plus important de photons récupérés au MEB, la carte rayons X semble de meilleure qualité à la microsonde. Cette disparité pourrait s'expliquer à la fois par les corrections importantes appliquées aux cartes réalisées au MEB amenant son lot d'erreurs, mais également par la plus faible densité de pixels utilisée pour les cartes. Les **Figures 5-34** et **5-35** présentent les cartes acquises sur les deux instruments en utilisant 16 pseudo-couleurs normalisées des 256 teintes de gris d'après les cartes originales corrigées afin de mettre davantage en évidence le contraste d'intensité présent sur celles-ci.

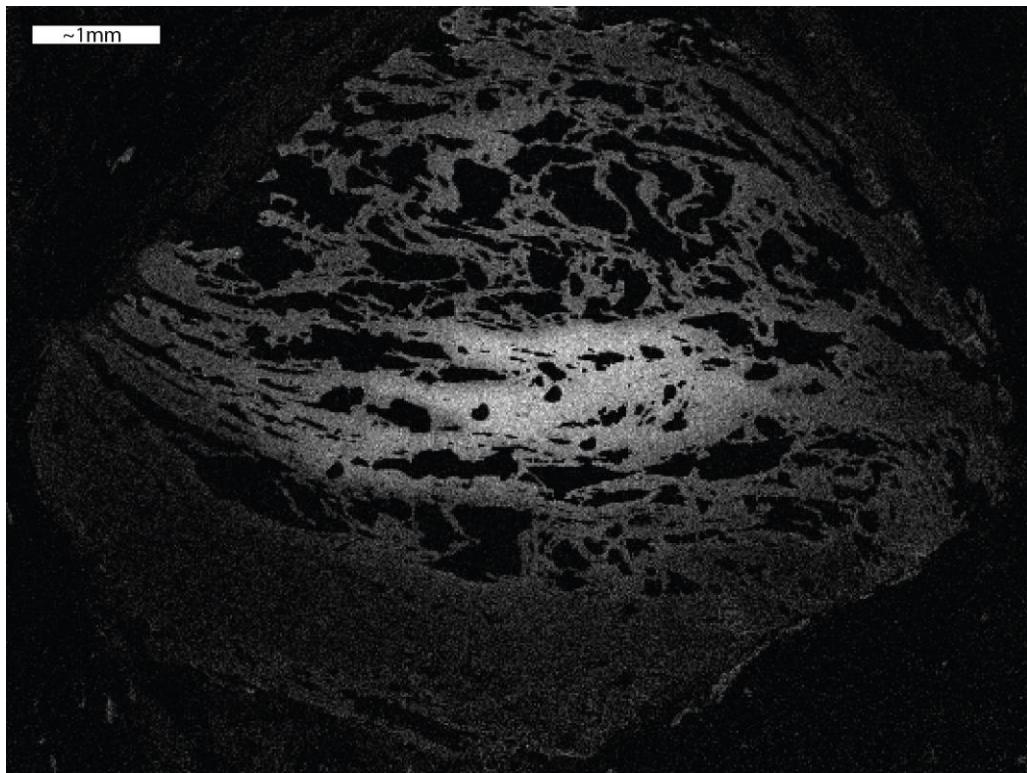


Figure 5-33 : Carte d'intensité corrigée du Mn K $\alpha$  en 256 teintes de gris (MEB)

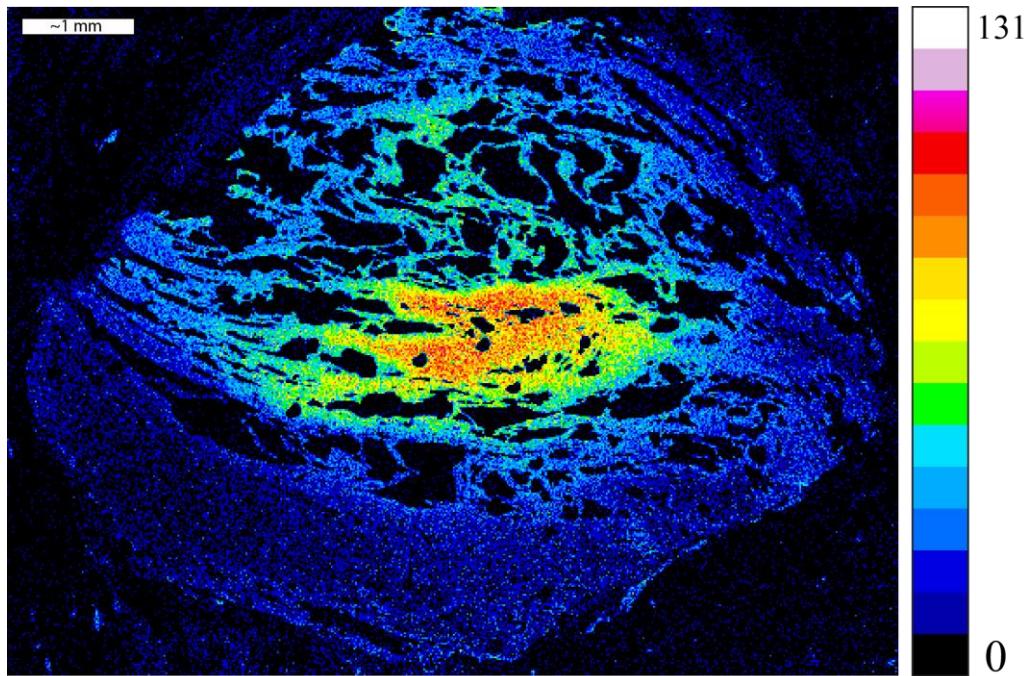


Figure 5-34 : Carte d'intensité du Mn K $\alpha$  en 16 pseudo-couleurs (MEB)

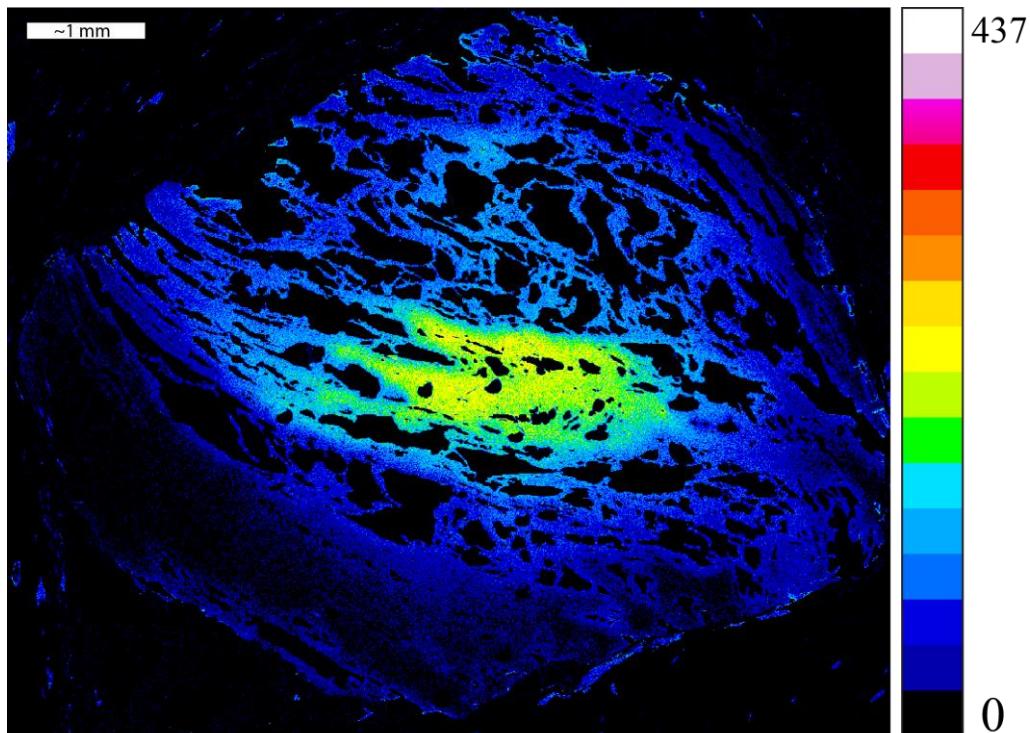


Figure 5-35 : Carte d'intensité du Mn K $\alpha$  en 16 pseudo-couleurs (EMP)

### 5.3.3.2 Cartes du fer

La carte de composition corrigée du Fe (**Figure 5-36**) présente un bon contraste d'intensité dû à la concentration plus importante de fer dans le grenat almandin et donc à la collecte d'un plus grand nombre de photons. L'ensemble des intensités corrigées s'étale entre 0 et 1092 avec une moyenne de 205 photons par pixel. L'ensemble des intensités de la microsonde s'étale de 0 à 424 avec une moyenne de 68 photons par pixel. La plus grande quantité de photons récoltée limite l'erreur sur l'intensité et explique également la très grande similitude du contraste d'intensité observé entre les cartes des deux instruments. Encore une fois, la carte réalisée au MEB possède en moyenne une plus grande intensité par pixel, soit trois fois plus importante qu'à la microsonde. Les **Figures 5-37** et **5-38** présentent les cartes acquises sur les deux instruments en utilisant 16 pseudo-couleurs normalisées aux 256 teintes de gris d'après les cartes originales corrigées afin de mettre davantage en évidence le contraste d'intensité présent sur celles-ci.

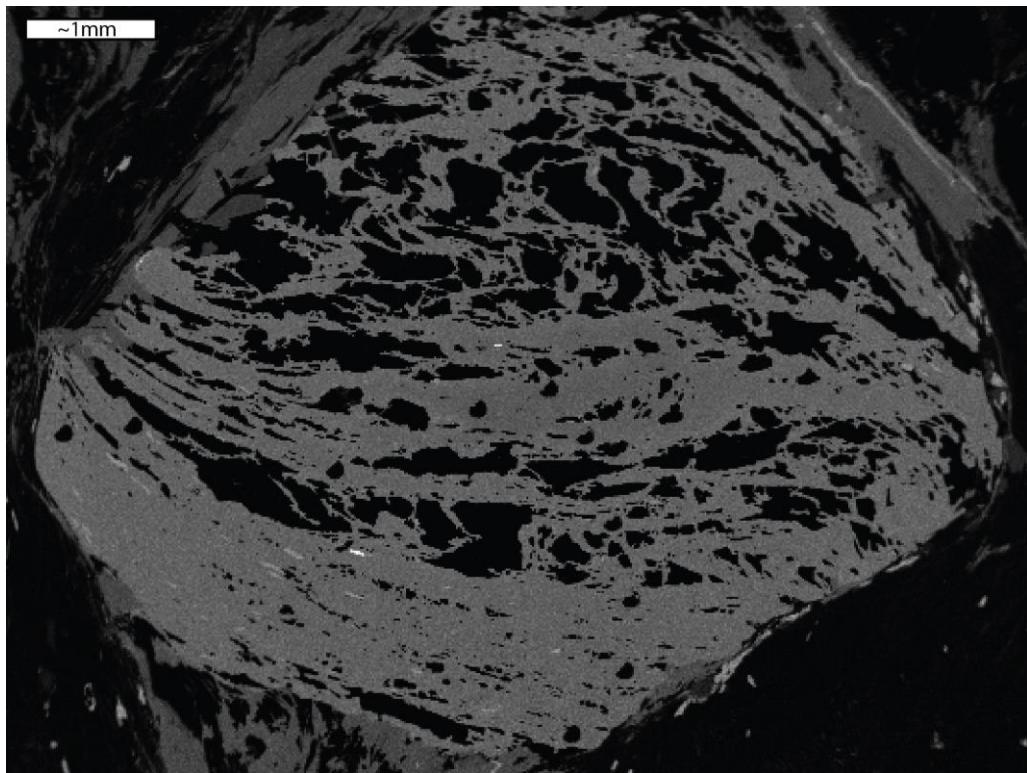


Figure 5-36 : Carte d'intensité corrigée du Fe K $\alpha$  en 256 teintes de gris (MEB)

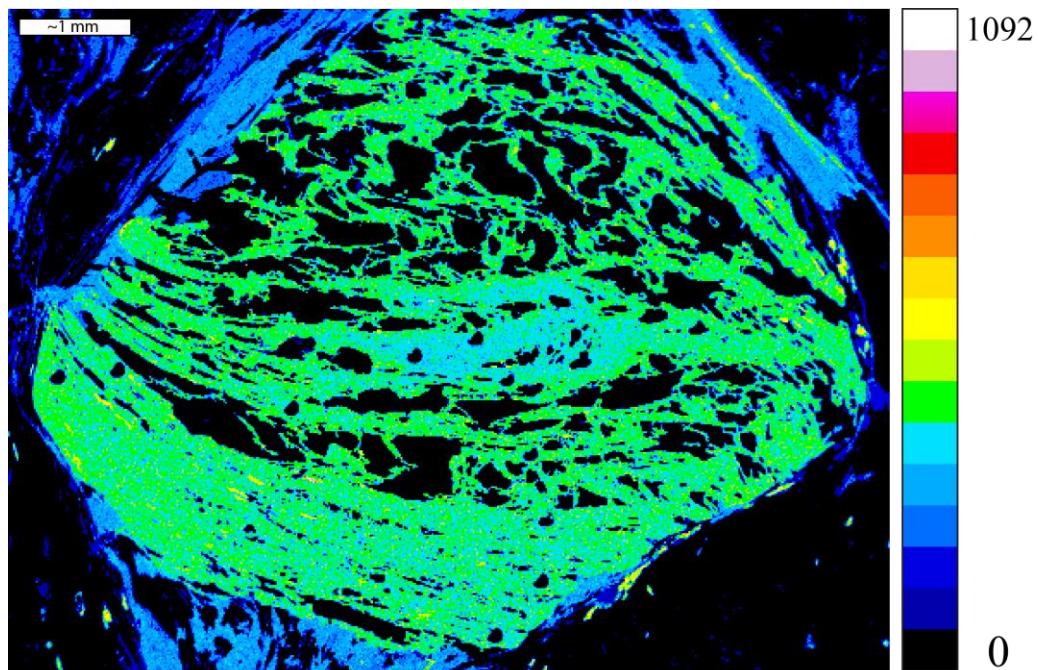


Figure 5-37 : Carte d'intensité du Fe K $\alpha$  en 16 pseudo-couleurs (MEB)

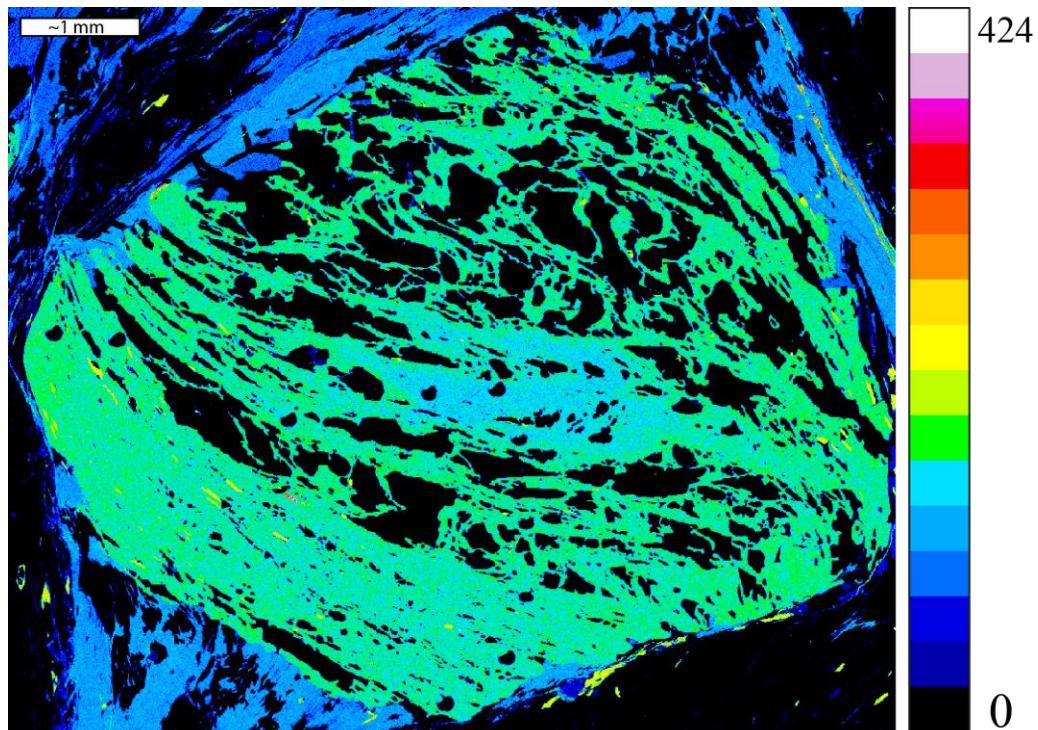


Figure 5-38 : Carte d'intensité du Fe K $\alpha$  en 16 pseudo-couleurs (EMP)

### 5.3.3.3 Cartes du calcium

La carte de composition corrigée du Ca (**Figure 5-39**) présente un contraste d'intensité plutôt faible dû à la grande variation de concentration de petits grains de plagioclase disséminés à l'intérieur du grain et de la matrice de la roche. Ceux-ci utilisent une grande proportion des différentes teintes de gris par une composition variée, laissant ainsi à la composition du grenat une gamme restreinte de teintes sombres de gris et noir. L'ensemble des intensités corrigées s'étale entre 0 et 1237 avec une moyenne de 47 photons par pixel. À la microsonde, celles-ci s'étalement de 0 à 670 avec une moyenne de 27 photons par pixel. Le contraste d'intensité est très similaire encore une fois pour les deux cartes, et le même phénomène de teintes sombres est observé pour la carte réalisée à la microsonde. Les **Figures 5-40** et **5-41** présentent les cartes acquises sur les deux instruments en utilisant 16 pseudo-couleurs. Les cartes pseudo-couleur ont cependant été retouchées afin de restreindre l'ensemble des teintes à considérer pour le contraste d'intensité. En contraignant celui-ci aux teintes de gris entre 0 et 112, on peut faire abstraction de la différence de composition observée à l'intérieur des grains de plagioclase afin de faire ressortir le contraste d'intensité présent à l'intérieur du grenat. Tout pixel ayant une teinte supérieure à 112 apparaît donc blanc.

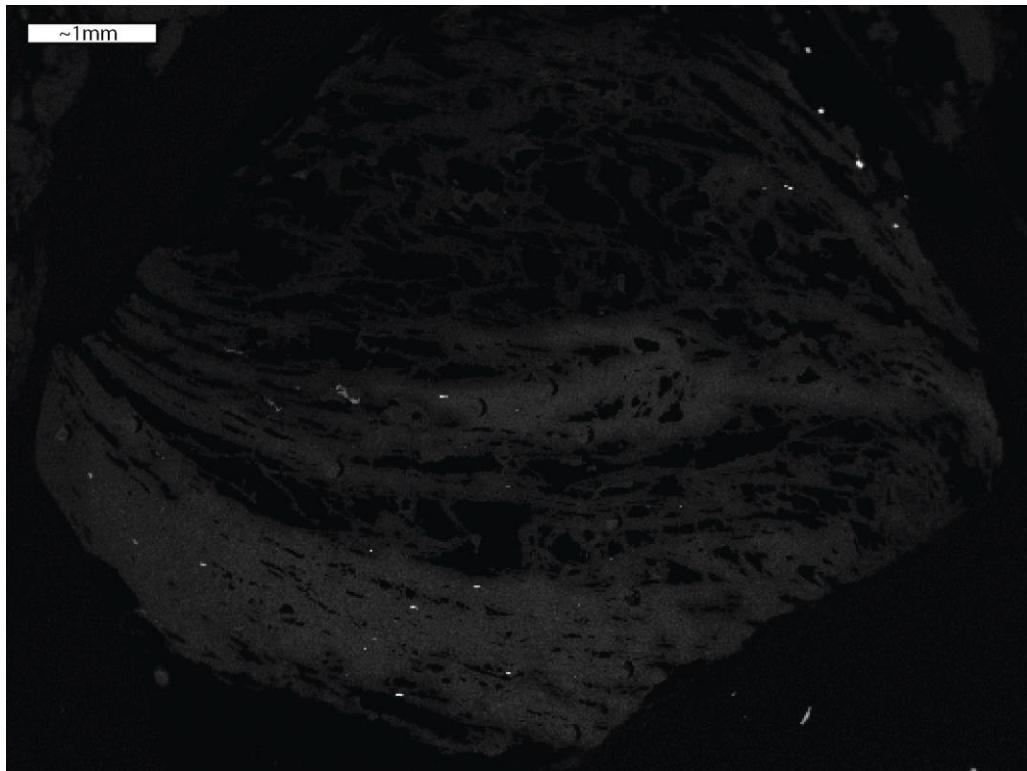


Figure 5-39 : Carte d'intensité corrigée du Ca K $\alpha$  en 256 teintes de gris (MEB)

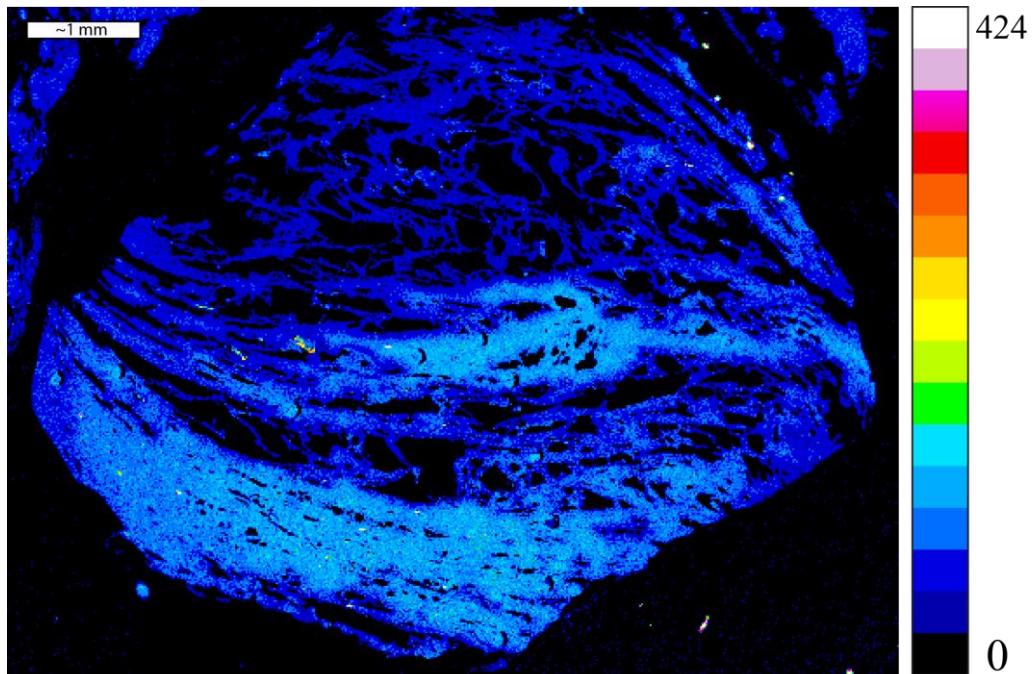


Figure 5-40 : Carte d'intensité du Ca K $\alpha$  en 16 pseudo-couleurs (MEB)

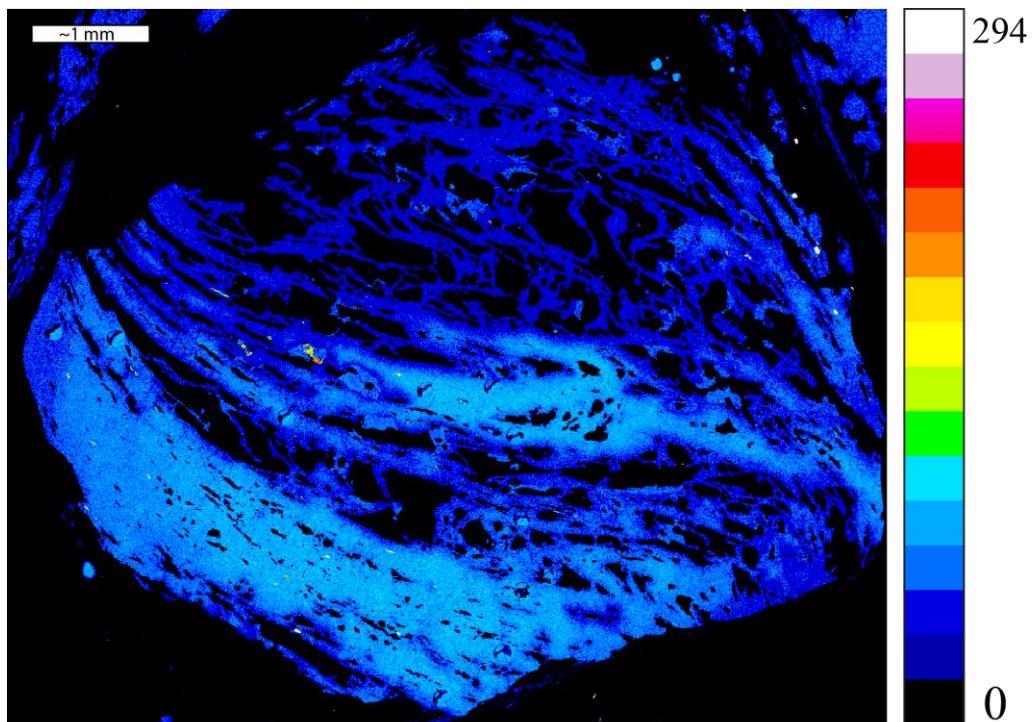


Figure 5-41 : Carte d'intensité du Ca K $\alpha$  en 16 pseudo-couleurs (EMP)

#### 5.3.3.4 Cartes du magnésium

La carte de composition du Mg corrigée (**Figure 5-42**) pour l'effet d'ombrage présente un contraste d'intensité atténué dû à la présence du bruit de fond au signal, réduisant ainsi toute variation d'intensité entre les pixels. L'ensemble des intensités mesurées au MEB et corrigées s'étale entre 0 et 260 avec une moyenne de 55 photons par pixel. L'ensemble des intensités de la microsonde s'étale de 0 à 198 avec une moyenne de 25 photons par pixel. La plus grande quantité de photons récoltée limite l'erreur sur l'intensité et explique également la très grande similitude du contraste d'intensité observé entre les cartes des deux instruments. Malgré la présence du bruit de fond atténuant le contraste d'intensité, celui-ci est toutefois visible et relativement semblable à celui observé à la microsonde. Les **Figures 5-43** et **5-44** présentent les cartes acquises sur les deux instruments en utilisant 16 pseudo-couleurs normalisées aux 256 teintes de gris d'après les cartes originales corrigées afin de mettre davantage en évidence le contraste d'intensité présent sur celles-ci.

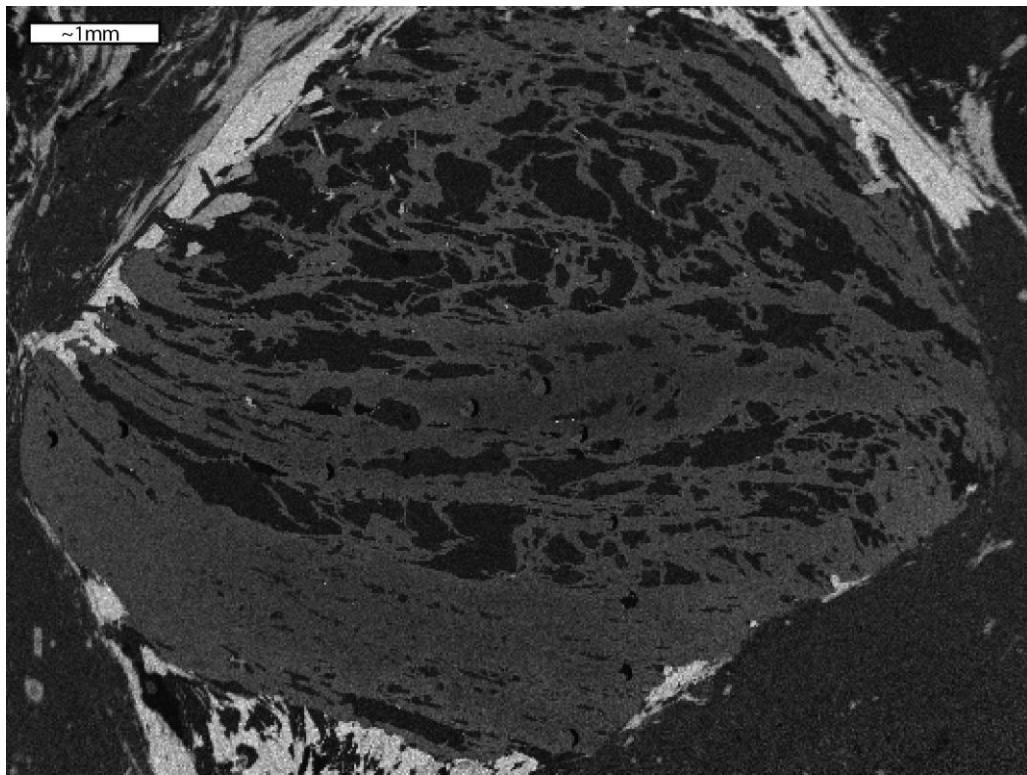


Figure 5-42 : Carte d'intensité du Mg K $\alpha$  corrigée pour l'effet d'ombrage (MEB)

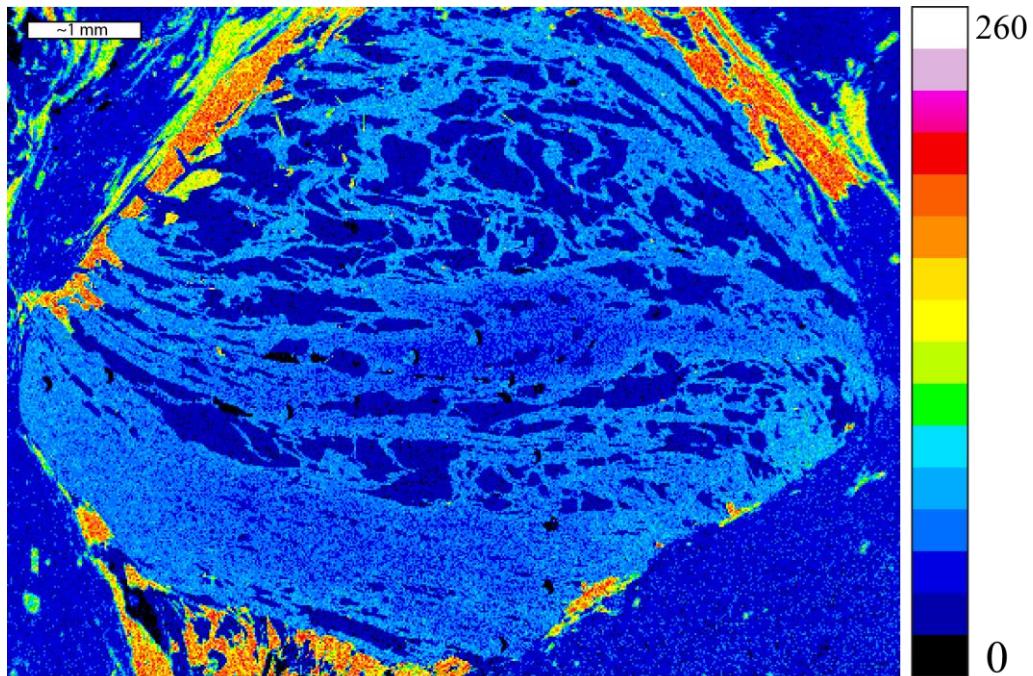


Figure 5-43 : Carte d'intensité du Mg K $\alpha$  en 16 pseudo-couleurs (MEB)

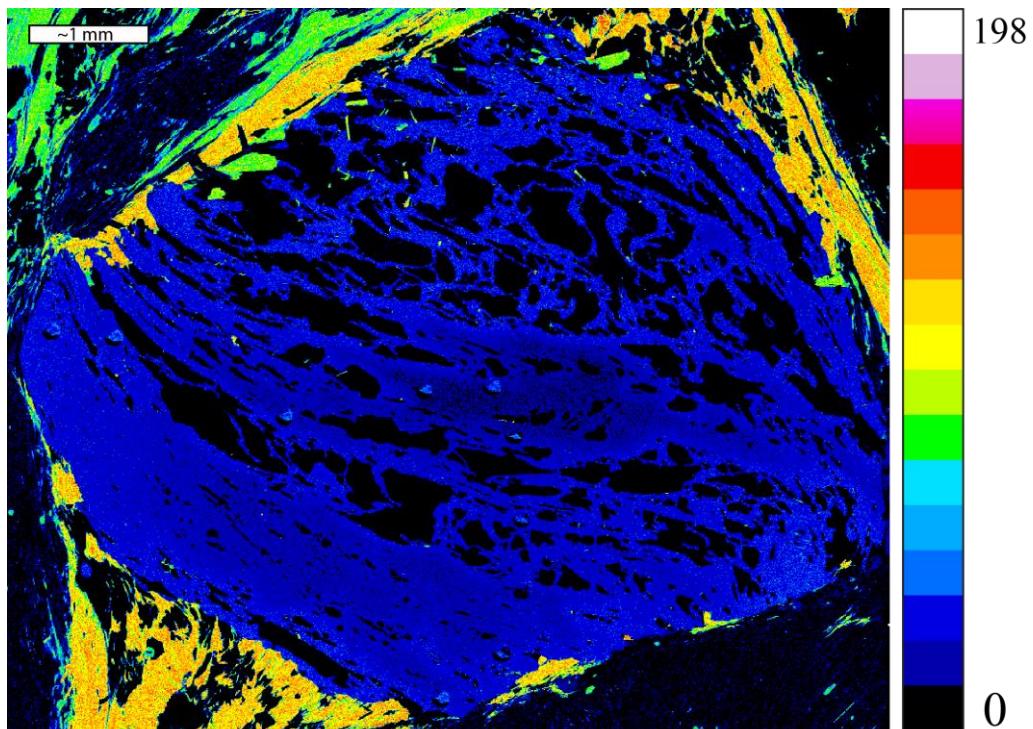


Figure 5-44 : Carte d'intensité du Mg K $\alpha$  en 16 pseudo-couleurs (EMP)

### 5.3.4 Discussion

La microsonde est largement utilisée pour l'acquisition de cartes de composition chimique comparativement à un MEB EDS Si(Li) dû à la meilleure limite de détection par un grand rapport pic/bruit de fond, à la meilleure résolution énergétique sur un spectre, aux plus grands taux d'acquisition, à la régulation dynamique du courant, et enfin au mode d'acquisition par déplacement du porte-échantillon, non standard sur l'ensemble des MEB (Goldstein et al., 2003; Reed, 2005). Le JEOL JSM-840A du (CM)<sup>2</sup> est également limité à des valeurs fixes de densité de pixels et à l'unique mode d'acquisition par balayage du faisceau. Les seuls avantages du MEB EDS Si(Li) comparativement à la microsonde sont ; la possibilité d'utiliser les raies ayant une énergie située entre 10 et 20 keV, ainsi que la collection simultanée de cartes pour l'ensemble des éléments présents dans l'échantillon avec un seul détecteur. La limite de détection pour la réalisation de cartes de composition est de 2 à 5 % à l'EDS et de 0,5% à 1 % au WDS (Goldstein et al., 1992). Or, la concentration de certains éléments à l'intérieur du grenat d'intérêt se situe sous la limite de détection de l'EDS, tel que le Mn entre 0,5 et 3,2% ainsi que le Mg entre 0,7 et 2,5 %. Malgré les limitations du MEB et les corrections nécessaires pour l'effet d'ombrage et le retrait du bruit de fond, les contrastes d'intensité observés sur les cartes de composition sont similaires à ceux observés sur les cartes réalisées à la microsonde, et ce même avec des concentrations sous la limite de détection à l'EDS. Seule la carte de Mg K $\alpha$  présente une différence significative due à la présence du bruit de fond. Le retrait du bruit de fond sur Mg K $\alpha$  ne peut être effectué de manière simple comme pour les cartes de composition des autres éléments à cause de la forme courbe de celui-ci dans la région d'intérêt, mais également à cause du nombre important de raies adjacentes présentes. Également, l'intensité collectée à l'intérieur des pixels est généralement de deux à trois fois plus importante qu'à la microsonde. La précision sur l'intensité est donc plus grande pour les cartes réalisées au MEB qu'à la microsonde. Le nombre important de pixels à analyser à la microsonde, soit environ cinq fois le nombre de pixels des cartes au MEB, limite l'intensité collectée par pixel et donc la précision sur l'intensité. La plus grande précision obtenue à l'EDS n'est pas fonction de la supériorité matérielle de l'instrument comparativement à la microsonde, mais plutôt de la limitation à de faibles densités de pixel au MEB. Une plus grande précision ainsi qu'un meilleur contraste d'intensité pourraient être obtenus sur les deux instruments en utilisant un plus long temps d'acquisition afin de collecter un plus grand nombre de comptes par pixel.

Enfin, le protocole rigoureux développé pour la détermination des paramètres optimaux ainsi que la correction des divers artefacts permet la réalisation de cartes de composition présentant un contraste d'intensité similaire à celui observé sur les cartes acquises avec l'instrument de référence, la microsonde. Le MEB équipé d'un détecteur EDS Si(Li) est donc un instrument adéquat pour la réalisation de cartes de composition qualitatives présentant un contraste d'intensité représentatif de la variation chimique à l'intérieur du grain pour des concentrations d'éléments majeurs, mineurs et mêmes traces dans certains cas. Et ce même pour des concentrations sous la limite de détection usuelle à l'EDS Si(Li) pour les cartes de composition.

## CHAPITRE 6 EXEMPLES D'APPLICATIONS

### 6.1 Localisation et contexte géologique des échantillons

La Cordillère Canadienne s'est formée à la suite de la subduction des plaques Farallon et Kula sous le continent nord-américain, ce qui a engendré l'accrétion de terranes sur la marge du Craton Nord-Américain (Evenchick et al., 2007). La partie sud de la Cordillère canadienne peut être divisée en cinq ceintures morphologéologiques distinctes issues d'une tectonique prolongée s'étendant du Jurassique précoce jusqu'à l'Éocène (Evenchick et al., 2007; Monger et al., 1982). Les Ceintures Insulaires, Intermontane et d'Avant-pays sont composées de roches de faible grade métamorphique, tandis que les ceintures Côtière et Omineca sont composées de roches plutoniques et métamorphiques déformées à différents grades (Monger et al., 1982). Cinq événements tectoniques principaux sont reconnus pour avoir formé la partie sud de la Ceinture Omineca (Evenchick et al., 2007): Jurassique supérieur - Crétacé inférieur (145-135 Ma), Mi-Crétacé (115-90 Ma), Crétacé supérieur - Paléocène (74-59 Ma) et Paléocène - Éocène précoce (59-48 Ma).

À l'intérieur de la partie sud de la Ceinture Omineca se trouve le Complexe de Monashee, d'où provient un des échantillons à l'étude, le JC223 (Crowley et al., 1999) (**Figures 6-1 et 6-2**). Le complexe est composé du socle d'âge Paléoprotérozoïque et est recouvert de manière discordante par la séquence de couverture de Monashee, comportant une succession de roches sédimentaires et ignées, métamorphisées au faciès amphibolite supérieur (Crowley et al., 1999). Le JC223 est un schiste migmatitique à kyanite-grenat-biotite, échantillonné sur le flanc ouest du dôme de Frenchman Cap. Les conditions du paroxysme du métamorphisme d'un niveau structural similaire situé au nord du dôme ont été estimées à 728 °C et 10,2 kbar (Foster et al., 2004). Également à l'intérieur de la partie sud de la ceinture Omineca, à environ 85 km de distance du JC223 vers le N-NE, se trouve la région de Mica Creek-Blue River d'où provient le second échantillon à l'étude, le FG8-01 (**Figure 6-1 et 6-3**). Le principal assemblage stratigraphique de cette région est le groupe Horsechief Creek, composé de sédiments déposés et de filons couches mafiques mis en place lors du rift tardif-Protérozoïque (750-550 Ma) de la marge du craton Nord-Américain (Gervais et al., 2013). Cinq isogrades distincts ont été reconnus dans la région, formant une séquence de faciès de type Barrovien classique (Ghent et al., 2005) augmentant de grade métamorphique du NE vers le SO, soit de l'isograde de la disparition de la staurotide à celui de la disparition de la muscovite (Gervais et al., 2013 et références intrinsèques). L'échantillon FG8-01 est un schiste à kyanite-

grenat-staurolite-biotite-muscovite qui provient de la zone à kyanite/sillimanite légèrement au NE de la limite de l'isograde de la staurolite (Gervais et al., 2013). La macro- et microstructure montre des évidences de plis, de fabriques C-S et de bandes de cisaillements. Le grenat d'intérêt présente une forme sigmoïde compatible avec l'hypothèse d'un cisaillement inverse (Gervais et al., 2013).

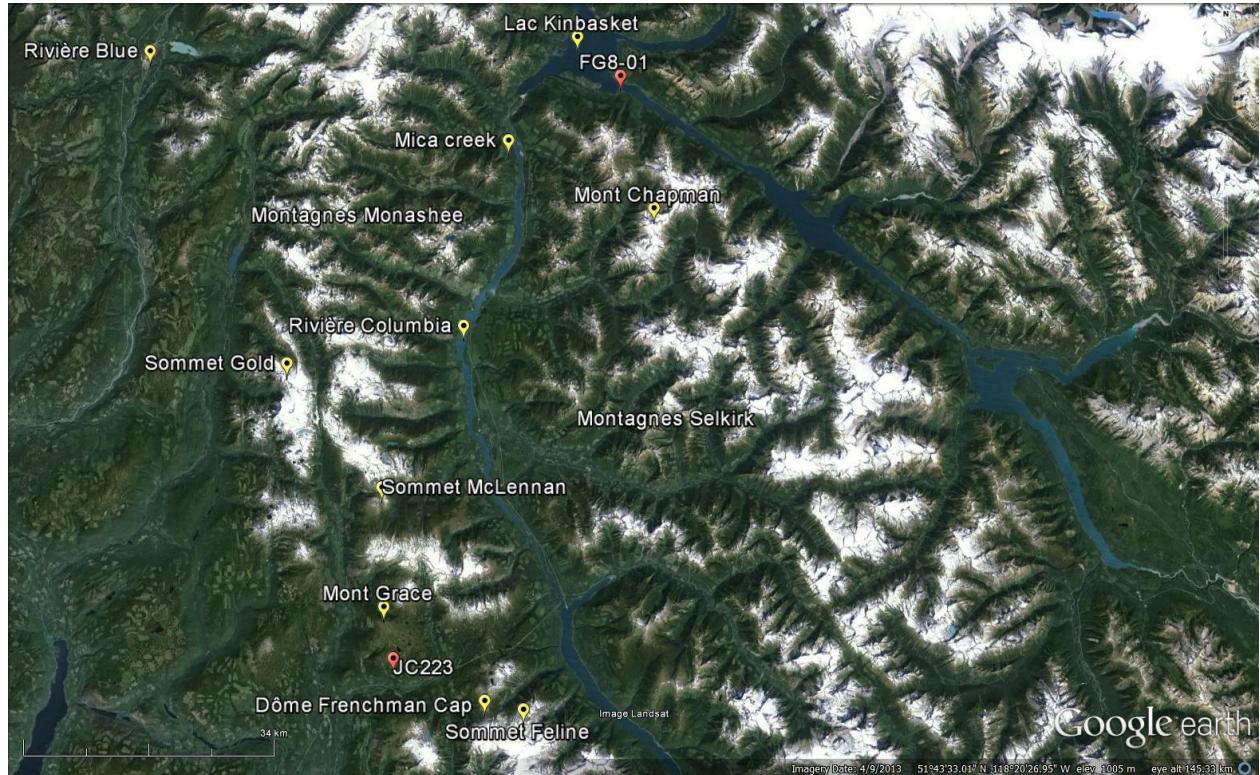


Figure 6-1 : Carte de la position géographique des échantillons

Carte réalisée sous Google earth. La position des échantillons est identifiée à l'aide de marqueurs rouges alors que les principaux points d'intérêt de la région sont identifiés à l'aide de marqueurs jaunes.

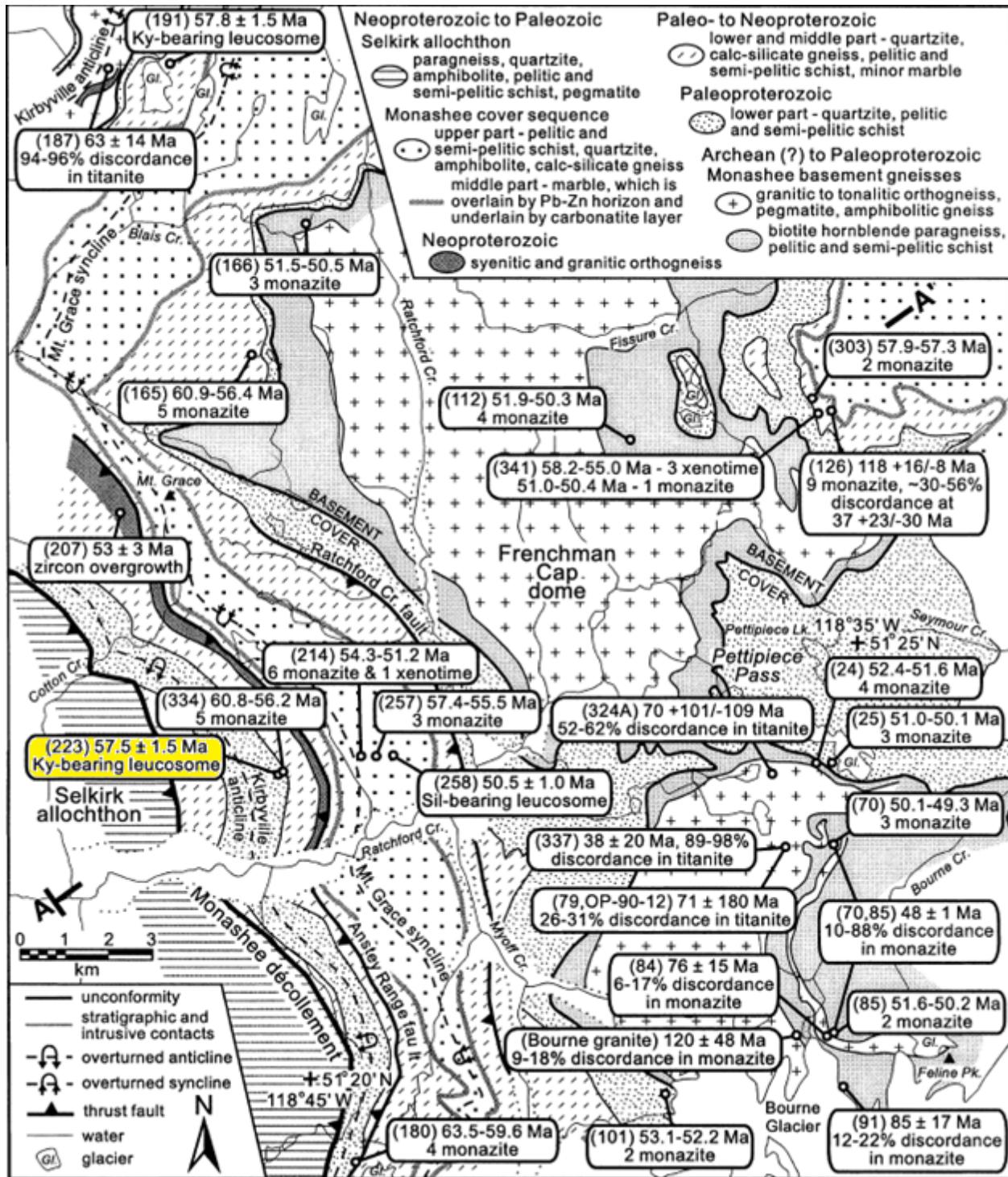


Figure 6-2 : Carte géologique du dôme de Frenchman Cap du Complexe de Monashee

La carte montre l'emplacement de l'échantillon JC223 ainsi que les âges déterminés d'après les analyses U-Pb effectuées par Crowley et al., (1999). © Crowley et al., 1999 et références intrinsèques. Reproduit avec permission.

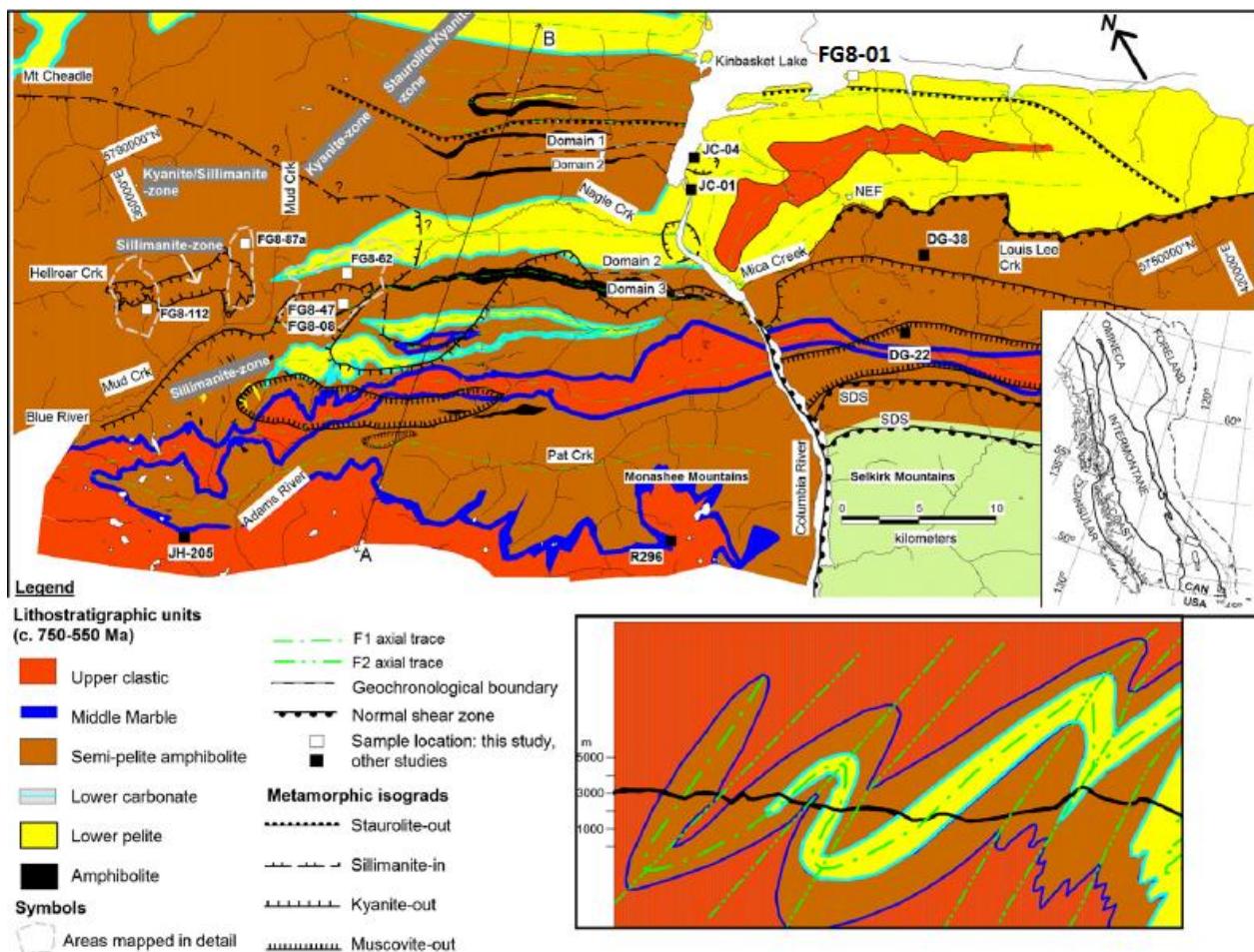


Figure 6-3 : Carte géologique de la région nord des montagnes Monashee et Selkirk

La carte géologique montre l'emplacement de l'échantillon FG8-01 ainsi que les unités lithostratigraphiques rencontrées. © Gervais et al., 2013 et références intrinsèques. Reproduit avec permission.

La grille pétrogénétique de la **Figure 6-4** (Spear et al., 1989) permet la détermination des conditions P-T des métapélites pour différents assemblages minéralogiques tels que l'assemblage à staurotide de l'échantillon d'intérêt. D'après la grille KFMASH, l'assemblage du FG8-01 peut être restreint à des températures allant de 620 à 720 °C et des pressions allant de 6,5 à 10 kbar. Celui-ci est délimité par la droite de la kyanite-sillimanite, par l'équation de la disparition de la chlorite :  $St+Chl=Bt+As$  et finalement par celle de la disparition de la staurotide d'après la droite d'équation :  $St=Grt+Bt+As+H_2O$  qui le restreint davantage.

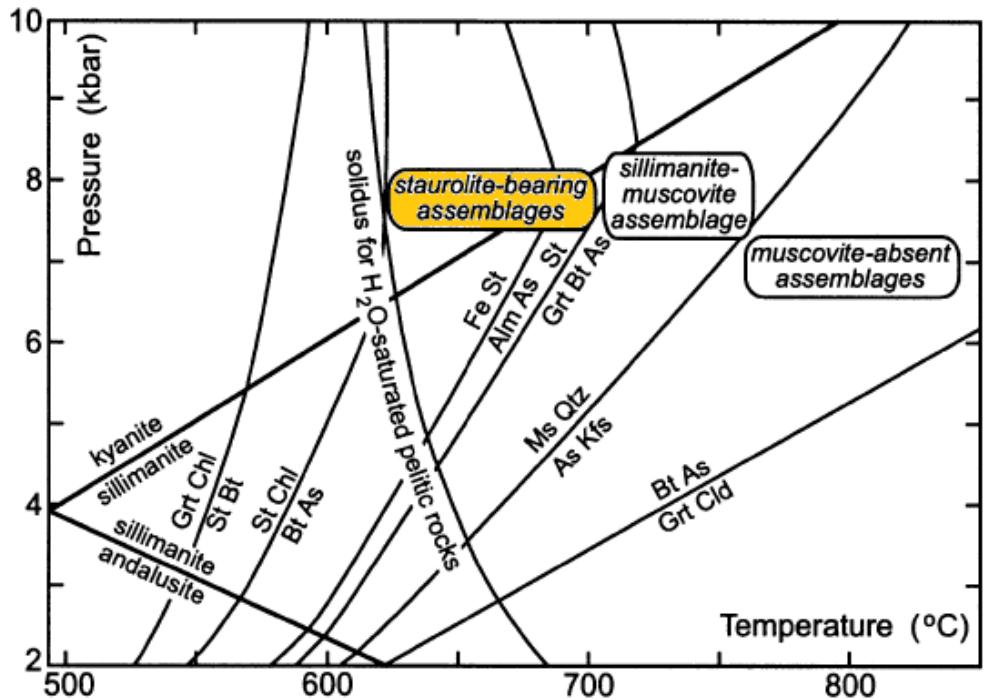


Figure 6-4 : Grille pétrogénétique KFMASH des métapélites

Les indices suivants sont utilisés pour représenter les phases minérales : Alm (Almandin), As (Aluminosilicates- $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ), Grt (Grenat), St (Staurotide), Bt (Biotite), Chl (Chlorite), Ms (Muscovite), Qtz (Quartz), Kfs (Feldspath potassique) et Cld (Chloritoïde). © Crowley et al., 1999 et références intrinsèques. Reproduit avec permission.

## 6.2 Zonation à l'intérieur du grenat

L'étude de la zonation chimique dans le grenat est de grand intérêt puisque ce minéral enregistre dans sa composition les variations des conditions externes auxquelles ont été soumises leurs roches hôtes lors d'une orogenèse. Également, la connaissance des différents taux de diffusion est la clé pour comprendre les différents processus géologiques tels que la chauffe régionale, le refroidissement et les taux d'exhumation afin de déterminer et interpréter les trajets T-t. Deux mécanismes principaux sont reconnus pour être à l'origine de la zonation chimique dans le grenat, soit par croissance ou par flux de diffusion (Spear, 1994). Le premier est le résultat de l'addition successive de couches de différente composition, et le second est issu de la modification de la composition préexistante par un gradient chimique établi entre le cœur et la bordure du grain (Spear, 1994). Les deux mécanismes s'effectuent en réponse aux variations des conditions externes telles que la pression, la température, la présence d'eau, ou la composition globale de la roche

(Spear, 1994). Cependant, contrairement à la zonation de croissance qui ne permet pas la modification de la composition après la croissance du grenat, la diffusion peut opérer pendant et après le métamorphisme (Spear, 1994). La zonation de croissance est le mécanisme principal opérant à faible et moyen grade métamorphique et donc pour des températures limitées, alors que la diffusion opère à haut grade métamorphique où la température est plus élevée (Spear, 1994). Il n'est cependant pas rare d'observer la composition affectée conjointement par les deux mécanismes de zonation à l'intérieur du même grain (Spear, 1994).

### **6.2.1 Zonation lors d'un cycle de métamorphisme prograde et rétrograde**

La zonation à l'intérieur d'un grain de grenat est généralement observée par une différence de composition notable du cœur à la bordure du grain. Lors du métamorphisme prograde, une zonation de croissance s'établit par l'addition successive de couches de compositions différentes en réponse à la variation des conditions externes. Les températures étant trop faibles pour que la diffusion opère efficacement, le grain conserve alors la composition enregistrée lors de sa formation. Cette zonation à faible - moyen grade métamorphique est généralement observée aux faciès schiste vert et amphibolite. La fraction massique XSps associée au Mn montre une forme de cloche typique d'un métamorphisme prograde (Spear, 1994), avec un cœur concentré en Mn et une bordure faiblement concentrée. L'inverse est observé pour XPrp et XAlm, associées respectivement au Mg et Fe, avec un cœur de grain moins concentré que la bordure (Spear, 1994). Le XGrs associé au Ca est contrôlé par la réaction de transfert net : An=Grs+Ky+Qtz (GASP) en présence d'inclusions de plagioclase (Crawford, 1977; Tracy et al., 1976). Avec l'augmentation de la pression, l'anorthite se désagrège et s'intègre au grenat pour créer une augmentation du XGrs (Tuccillo et al., 1990). Enfin, le rapport Fe/(Fe+Mg) montre généralement une diminution de la concentration du cœur à la bordure du grain (Spear, 1994). À faible grade métamorphique, une diminution du Fe/(Fe+Mg) est un bon indicateur d'une augmentation de la température, indépendant de la complexité du système vu qu'il s'agit d'un rapport (Spear, 1994). À haut grade métamorphique, la température atteint des valeurs assez élevées pour que le mécanisme de diffusion opère efficacement. La composition du grenat va avoir tendance à s'homogénéiser jusqu'à éliminer complètement la zonation initiale si la durée est suffisamment longue. À la suite de l'atteinte du pic de métamorphisme, que la composition ait été uniformisée complètement ou non, la température va

diminuer et modifier à nouveau la composition du grenat par un métamorphisme rétrograde. La réaction de transfert net  $\text{Grt} + \text{Kfs} + \text{liq}/\text{H}_2\text{O} = \text{Sil} + \text{Bt} + \text{Qtz}$  consomme le grenat, ce qui résulte en accumulation de Mn près de la bordure du grain. Puisque cet élément n'entre pas dans la composition des phases produites (Spear, 1994; Tracy et al., 1976), le Mn réintègre la bordure du grenat par diffusion et crée un pic en XSps à cet endroit. Les XAlm et XPrp du grenat sont affectés localement lorsqu'un cristal de biotite est situé à proximité par la réaction d'échange Fe-Mg suivante entre ces deux minéraux :  $\text{Alm}-\text{Prp}=\text{An}-\text{Phl}$  (Spear, 1994; Tracy et al., 1976), et qui produit une augmentation du rapport  $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mg})$  en bordure du grenat. Enfin, le XGrs est affecté par la réaction de transfert net (GASP) (Crawford, 1977; Tracy et al., 1976), et montre une diminution à proximité de cristaux de plagioclase lorsque la pression diminue lors du trajet rétrograde. Avec une diminution plus importante de la température, celle-ci devient insuffisante pour permettre au flux diffusif d'opérer efficacement et le grain devient à un certain point fermé à la diffusion (Caddick et al., 2010), ne permettant plus d'échange de matériel.

### 6.3 Interprétation de la zonation des grenat

Les fractions normalisées en éléments majeurs (XAlm, XPrp, XSps, XGrs) ainsi que le rapport  $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mg})$  ont été tracés pour les traverses réalisées sur les deux grains de grenat du FG8-01 (**Figure 6-5 et 6-6**) et le grain du JC223 (**Figure 6-7**).

Pour le G1 du FG8-01, les concentrations des XAlm et XPrp montrent une zonation similaire et moins concentrée dans le cœur du grain qu'en bordure de celui-ci, soit de ~0,73 à 0,83 et de ~0,03 à 0,08 respectivement alors que les XGrs et XSps affichent une zonation inverse avec un cœur concentré et une bordure de grain faiblement concentrée, soit de ~0,15 à 0,08 et de ~0,10 à 0,01 respectivement. La variation de concentration du XSps est cependant beaucoup plus importante entre le cœur et la bordure que celle du XGrs. Les nombreuses variations sporadiques sur les tracés peuvent s'expliquer par la présence d'inclusions minérales telles que le plagioclase et la biotite, avec lesquels le grenat peut échanger localement du matériel par diffusion. Le rapport  $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mg})$  montre une diminution du cœur à la bordure, de ~0,97 à 0,92, confirmant l'augmentation de la température avec la progression du métamorphisme. Tel que mentionné précédemment, la zonation en forme de cloche observé pour le XSps est typique d'un métamorphisme prograde (Spear, 1994) à de faible à moyenne température d'un faciès schiste vert ou amphibolite (Spear, 1994). La forme non atténuee du XSps semble être majoritairement issue d'une zonation de croissance, car elle ne

présente que peu d'évidence d'homogénéisation et semble être assez concentrée (Spear, 1994). Les fractions massiques des autres éléments semblent également concorder avec l'hypothèse d'un métamorphisme prograde tel que décrit dans le **sous-chapitre 6.2**. La zonation présente cependant des évidences de diffusion en bordure et en proximité d'inclusions. La portée de la diffusion effective est observable dans la partie gauche du tracé de la **Figure 6-5** et montre une augmentation sur 250  $\mu\text{m}$  du XSps et du XAlm de ~ 0,01 à 0,02 et ~0,79 à 0,83, respectivement. La portée effective de la diffusion est définie comme étant la distance jusqu'au point où une certaine quantité de la composition initiale a été perdue par diffusion (Spear, 1994). Il est important de noter la présence de l'inclusion de plagioclase près des points 7 et 8. La zonation observée sur le G2 du FG8-01 (**Figure 6-6**) appuie l'hypothèse d'une zonation de croissance issue majoritairement d'un métamorphisme prograde à moyen grade métamorphique avec peu d'évidence de diffusion. La forme en spirale grandement déformée du G2 rend l'interprétation ardue puisque la traverse n'a pas été positionnée parfaitement perpendiculaire à la variation de concentration concentrique du grain.

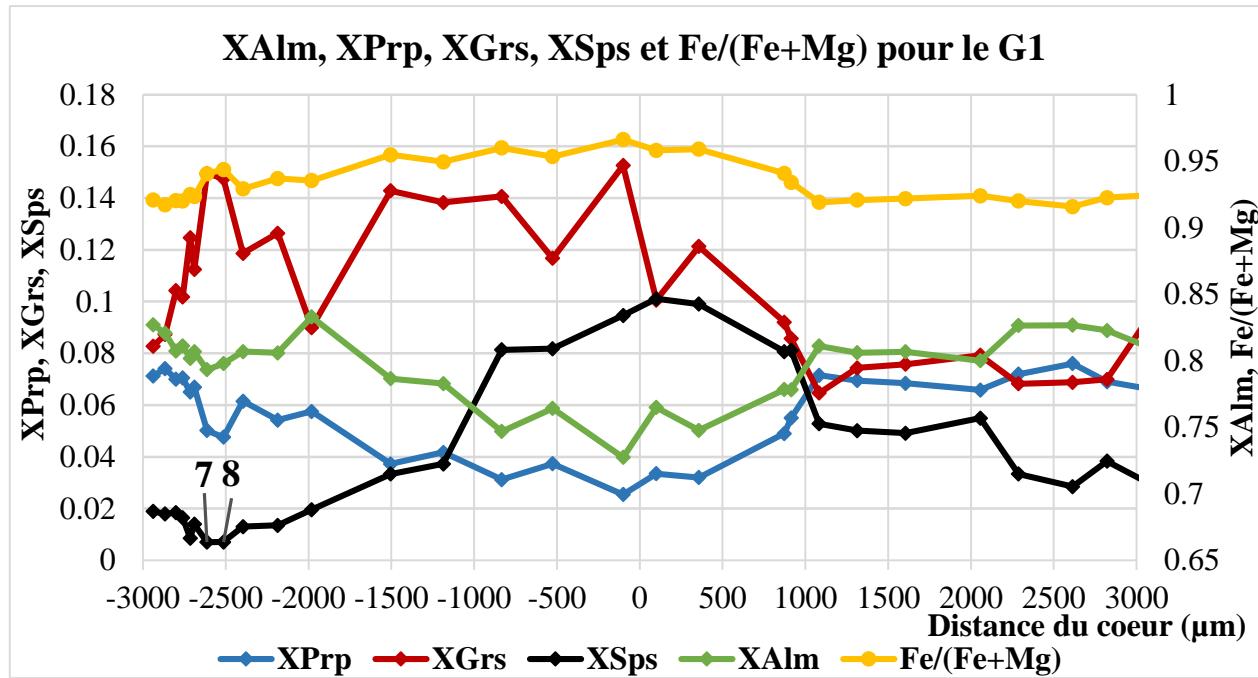


Figure 6-5 : Fractions molaires des composants majeurs normalisées pour le G1 du FG8-01

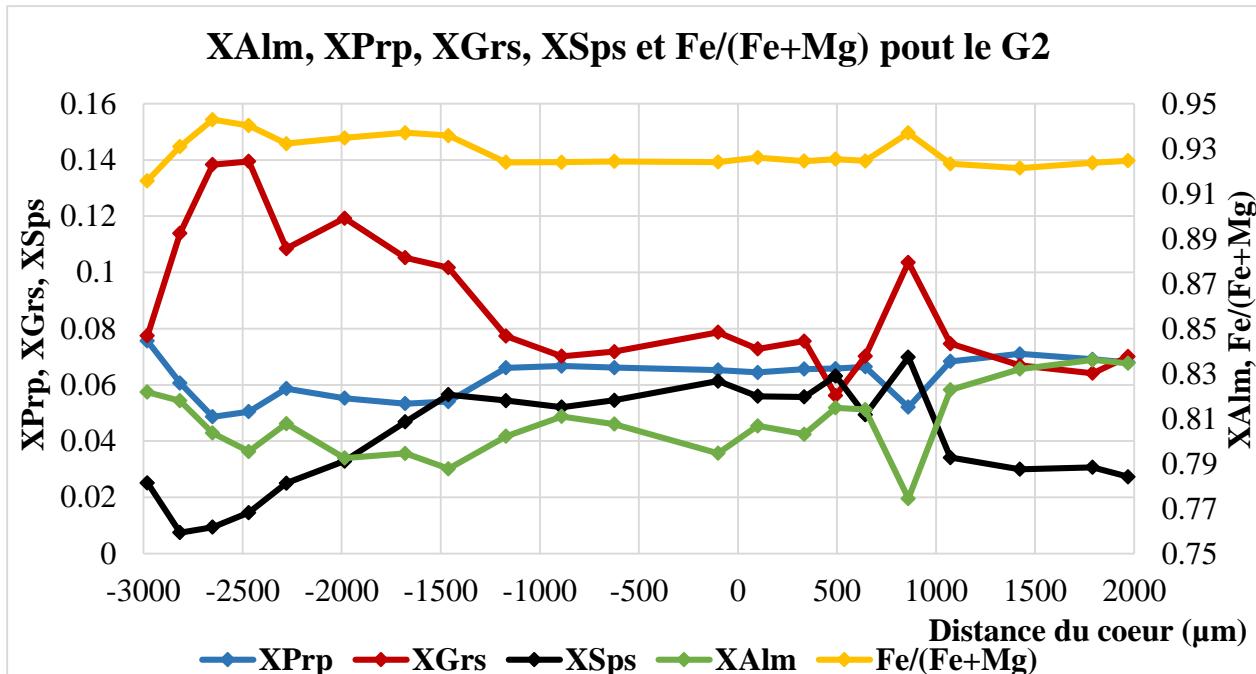


Figure 6-6 : Fractions molaires des composants majeurs normalisés pour le G2 du FG8-01

La zonation du grenat du JC223 (**Figure 6-7**) présente une variation similaire à celle observée sur ceux du FG8-01. Les valeurs de XSps et XGrs montrent un cœur concentré comparativement à la bordure, soit de ~0,10 à 0,03 et de ~0,07 à 0,04 respectivement, alors que les XPrp et XAlm montrent une augmentation du cœur à la bordure de ~0,05 à 0,09 et de ~0,78 à 0,84, respectivement. La texture de résorption observée près du point d'analyse 32 sur la **Figure F-2** de l'**ANNEXE F**, la troncature du tracé de zonation chimique observée dans la partie droite de la **Figure 6-7**, ainsi que le pic en XSps observé dans la partie gauche du tracé sont des caractéristiques de la consommation du grenat lors du métamorphisme rétrograde par la réaction :  $\text{Grt}+\text{Kfs}+\text{Liq}=\text{Sil}+\text{Bt}+\text{Qtz}$  (Spear, 1994; Tracy et al., 1976). Des évidences de diffusion sont visibles en bordure du grain par une portée effective d'environ 250 μm. Le XSps montre une augmentation de ~0,03 à 0,06, alors que le XPrp montre une diminution de ~0,09 à 0,07. Les XAlm et XGrs ne montrent pas de variation notable pour la même région. Cependant, l'augmentation du rapport Fe/(Fe+Mg) confirme la diminution de la température à cet endroit et appuie l'hypothèse d'un métamorphisme rétrograde opérant. Enfin, d'après la zonation observée sur le JC223, on peut

affirmer encore une fois une zonation majoritairement de croissance lors du métamorphisme prograde, avec peu de diffusion visible en bordure du grain lors du métamorphisme rétrograde.

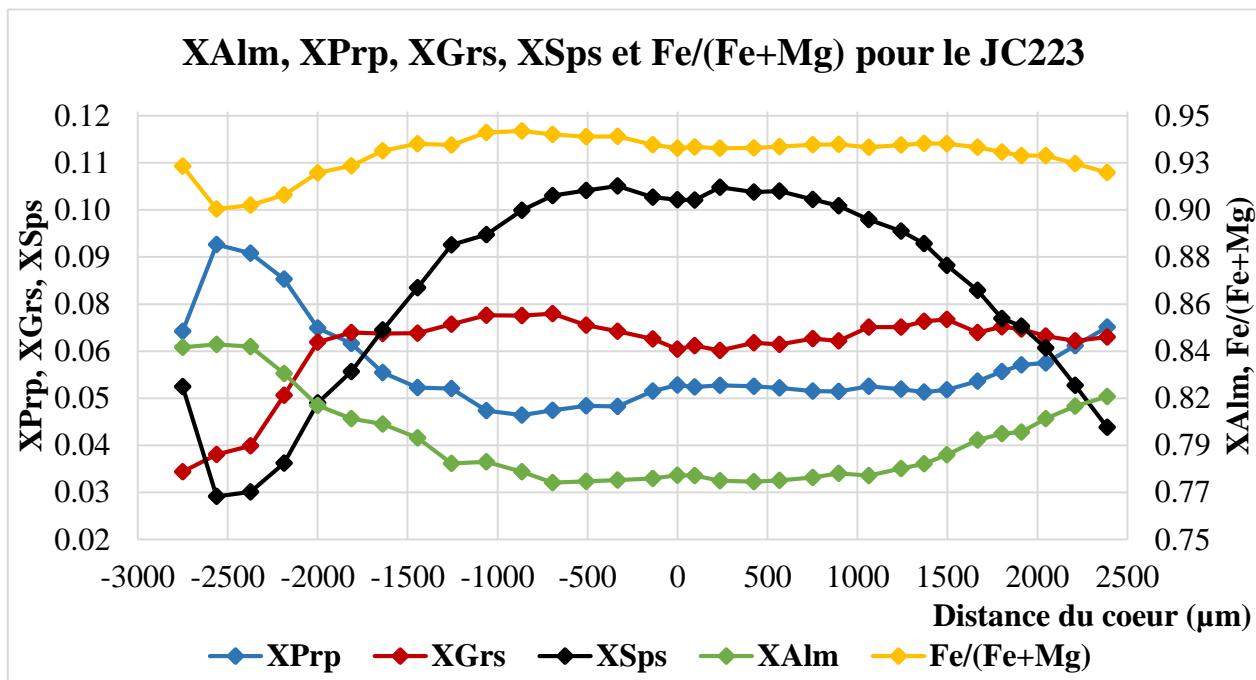


Figure 6-7 : Fractions molaires des composants majeurs normalisés pour le JC223

### 6.3.1 Détermination de la durée du métamorphisme

À partir des tracés de zonation normalisés pour les quatre cations bivalents du grenat almandin, il est possible de déterminer la durée d'événements orogéniques. Caddick et al. (2010) présentent des méthodes analytiques permettant la détermination de cette durée par l'étude de la portée effective de la diffusion pour différentes températures ( $> 650^{\circ}\text{C}$ ), à l'intérieur de grains de tailles diverses. La méthode suppose cependant des bordures de grain invariantes et un métamorphisme effectué selon un seul événement isotherme (Caddick et al., 2010). La **Figure 6-8** présente des diagrammes de contours permettant de circonscrire les conditions T-t selon la portée effective ( $l=\sqrt{Dt}$ ) de la diffusion observée à l'intérieur du grain. D'après les températures délimitées par la grille pétrogénétique KFMASH (Spear et al., 1989) pour l'assemblage minéralogique du FG8-01, soit 620 à 720 °C, la durée de la détente du gradient chimique peut s'étendre de 2 à plus de 50 millions d'années pour une portée effective de  $\sim 250 \mu\text{m}$ . Dans le cas du JC223, avec une température d'environ 730°C telle que spécifiée au **sous-chapitre 6.1**, et une portée effective de la

diffusion de ~200-250 µm, la durée du métamorphisme du JC223 lors du chemin rétrograde est estimée à ~1-4 millions d'années.

La détermination de la durée du métamorphisme est une des applications possibles des tracés de zonation. D'autres applications incluent la détermination de la vitesse de diffusion permettant la détermination des taux de chauffe régionaux, de refroidissement ou de soulèvement. Des logiciels peuvent également permettre la modélisation de la zonation du grenat et la construction de diagrammes de phases d'un système minéral pour des applications thermodynamiques (Gulbin, 2014) ou des simulations permettant la détermination de la température maximale atteinte lors du pic du métamorphisme en considérant les coefficients des couples d'interdiffusions de certains éléments (Ganguly et al., 1998). Enfin, la concordance des résultats obtenus entre les deux instruments, telle que présentée au **sous-chapitre 5.2**, permet de juger de l'utilité d'un MEB dans l'obtention de données quantitatives précises et utiles aux diverses applications géologiques, sans quoi l'exemple d'application présenté dans ce chapitre n'aurait pas été possible.

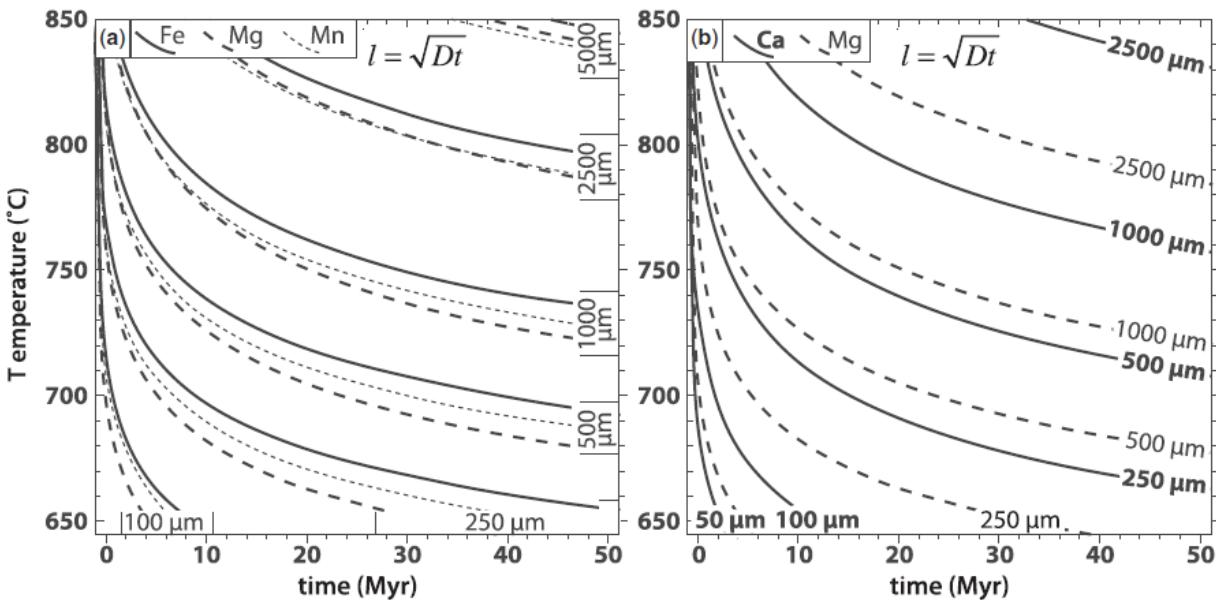


Figure 6-8: Portée effective de la diffusion pour les quatre cations d'intérêt

La figure permet la détermination de la durée du métamorphisme du grenat en fonction de la température (°C) et de la portée effective (µm) de la diffusion pour les quatre cations bivalents. © Caddick et al., 2010. Reproduit avec permission.

## CHAPITRE 7 ANALYSES AU JEOL JSM-7600F

La section suivante présente les divers avantages qu'offrirait le MEB-FEG JSM-7600F du (CM)<sup>2</sup> pour les analyses effectuées sur les échantillons à l'étude comparativement au JEOL JSM-840A utilisé à l'intérieur de ce mémoire.

### 7.1 Imagerie

Le JSM-7600F est un instrument hautement performant pour l'acquisition d'images à grande résolution. Le canon à effet de champ Schottky est une source d'électrons permettant l'obtention d'un courant stable ainsi que l'atteinte d'une résolution avoisinant 1,5 nm, et ce même en utilisant des valeurs de tensions d'accélérations aussi faibles que 1 kV. Typiquement, le canon à effet de champ possède une résolution 10 fois supérieure à la source thermoïonique conventionnelle utilisant un filament de tungstène telle qu'installée sur le JSM-840A (**Figure 2-4**). Cette faible largeur de faisceau, combinée à la technologie du faisceau doux de JEOL (**Chapitre 3**), permet l'observation d'objets à l'échelle du nanomètre pour des grossissements allant jusqu'à 1,000,000 X. Cependant, pour les applications courantes sur des échantillons géologiques, la haute résolution du MEB en imagerie est généralement peu utile puisque les observations se font à faibles grossissements. Également, l'instrument ne permet pas l'observation à des grossissements inférieurs à 25X, ce qui peut engendrer des problèmes pour l'acquisition d'images sur certains grains de taille millimétrique. L'instrument confère toutefois des avantages indéniables comparativement au JSM-840A pour l'acquisition des signaux en électrons secondaires et rétrodiffusés. Tout d'abord, un détecteur (SEI) est installé pour la collection du signal en électrons secondaires, et permet l'application d'un filtre énergétique des électrons pour l'obtention d'un signal plus pure du contraste topographique de l'échantillon. Pour le signal en électrons rétrodiffusés, deux types de détecteurs sont installés sur l'instrument et présentent différents types d'information. Le détecteur à faible angle d'élévation (LABE) permet l'obtention d'un contraste principalement topographique de l'échantillon à haute résolution spatiale, mais confère peu d'information sur le contraste chimique. Un second détecteur rétractable en électrons rétrodiffusés (RBEI) à grand angle d'élévation permet l'obtention d'un contraste chimique de l'échantillon. Enfin, la capacité d'enregistrer des images digitales allant jusqu'à des tailles de 5,120 x 3,840 pixels est un avantage important du JSM-7600F pour la réalisation d'images de qualité.

## 7.2 Analyses chimiques quantitatives

Le JSM-7600F est équipé de deux détecteurs en spectrométrie des rayons X, soit un EDS-SDD X-Max<sup>N</sup> 80 et un WDS. Le X-Max<sup>N</sup> 80 est un détecteur permettant l'atteinte de taux d'acquisitions beaucoup plus importants qu'à l'EDS Si(Li) conventionnel dû au plus court temps de traitement nécessaire au détecteur (ex. 0,4µs vs 35 µs) (Newbury et al., 2013) pour traiter les impulsions associées aux photons incidents et à sa grande surface active de détection (80 mm<sup>2</sup>) (Oxford Instruments, 2013). Ces taux d'acquisitions peuvent atteindre des valeurs élevées telles que 250,000 c/s pour de faibles valeurs de courants ( $\leq 5\text{nA}$ ) (Oxford Instruments, 2013) et sont généralement de 25 à 70 fois ceux de l'EDS Si(Li) pour une même résolution énergétique (Newbury et al., 2013). Les taux plus importants confèrent des avantages indéniables lors d'analyses quantitatives. Le temps requis par point d'analyse est grandement réduit par rapport à celui nécessaire avec l'utilisation d'un EDS Si(Li). Également, le plus grand nombre de photons acquis par raie d'élément permet l'atteinte d'une plus grande précision lors des analyses quantitatives et augmente légèrement la limite de détection de l'EDS dans certains cas, typiquement fixée à 0,1 % poids. Enfin, la combinaison de la source d'électron à effet de champ Schottky du JSM-7600F avec le X-Max<sup>N</sup> 80 permet l'obtention d'une meilleure résolution spatiale pour les analyses chimiques qu'au JSM-840A. Le second détecteur rayons X installé sur l'instrument est un détecteur en spectrométrie de la dispersion des longueurs d'onde (WDS). Ce détecteur possède un cristal rotatif sur lequel sont installés 4 cristaux de diffraction, soit le LSM80, le PET, le TAP et le LiF 200. Ces cristaux couvrent une gamme énergétique allant de 0,17 keV jusqu'à 10,8 keV, soit la même qu'à la microsonde. La limite de détection du détecteur WDS installé sur le JSM-7600F est similaire à celle de la microsonde également équipée de détecteurs WDS, soit de 0,01 % poids. À l'aide de ce détecteur, l'instrument peut donc réaliser des analyses quantitatives sur des minéraux comportant des éléments traces pour l'obtention de résultats à une précision similaire à la microsonde. Bien que les taux d'acquisitions du WDS ne soient pas compétitifs comparées à l'EDS-SDD, ils sont tout de même supérieurs à ceux obtenus à l'EDS-Si(Li) tel qu'installé sur le JSM-840A. La résolution énergétique des raies sur le spectre est également 10X supérieure à ce dernier. Ce détecteur est également indispensable pour quantifier des échantillons géologiques présentant des convolutions de raies sévères ne pouvant être résolue à l'EDS ou pour la quantification d'éléments traces lorsque leurs concentrations sont entre 0,01 et 0,1 % poids.

### 7.3 Cartes de compositions

Le détecteur EDS-SDD installé sur le JSM-7600F confère à l'instrument une capacité d'acquisition nettement supérieure à celle de l'EDS Si(Li) du JSM-840A pour la réalisation de cartes rayons X. Les grands taux d'acquisitions de ce détecteur permettent une amélioration importante du contraste d'intensité observé sur les cartes d'éléments faiblement concentrés comparativement au JSM-840A. Les taux limités de ce dernier obligent l'opérateur à augmenter le courant ou le temps d'analyse pour l'obtention d'un contraste d'intensité suffisant. Le temps pour la réalisation de cartes de compositions est donc grandement réduit avec l'usage d'un détecteur EDS-SDD. La limite de détection pour la réalisation de cartes à l'EDS est généralement fixée entre 2 à 5 % poids (Friel et al., 2006). Cependant, avec l'usage du X-Max<sup>N</sup> 80, cette limite peut être légèrement repoussée pour permettre la réalisation de cartes pour des concentrations aussi faibles que 1 % poids (Friel et al., 2006). D'autre part, le détecteur WDS rend possible la réalisation de cartes de compositions sur des éléments traces présentant des concentrations aussi faibles que 0,5 % poids (Friel et al., 2006). Au JSM-7600F, il est également possible de sélectionner des densités de pixels allant jusqu'à 4096 x 4096 ainsi que des formes variables pour la réalisation des cartes. Au JSM-840A, la taille maximale est de 384 X 512 pixels et la forme rectangulaire ne peut être modifiée. L'obtention d'information quantitative est également possible si suffisamment de comptes sont collectés et que les concentrations sont corrigées pour l'effet de matrice ZAF. Une carte d'un élément non analysé initialement peut également être effectuée puisque le spectre complet est enregistré à chaque pixel. Les cartes de compositions réalisées à l'EDS-SDD nécessitent toujours des corrections pour le retrait de l'effet d'ombrage et du bruit de fond. Au JSM-7600F, le bruit de fond est retiré automatiquement de l'intensité de l'élément. Pour des cartes réalisées à faibles grossissements, l'effet d'ombrage demeure toujours un problème important. Le mode d'acquisition par le déplacement du porte-échantillon n'étant pas disponible au 7600F, l'effet d'ombrage ne peut être directement évité. Les cartes sont donc acquises par balayage du faisceau tel qu'effectué au JSM-840A. Cependant, le logiciel du 7600F permet la réalisation d'une mosaïque constituée de multiples cartes rayons X acquises à plus forts grossissements. La mosaïque permet donc, jusqu'à un certain point, d'éviter l'effet d'ombrage puisque chaque carte de la mosaïque est acquise avec une inclinaison similaire du faisceau. Le grossissement minimal et le nombre de cartes de la mosaïque nécessaires afin d'éviter l'effet d'ombrage sur l'instrument doivent être déterminés. Autrement, des corrections postérieures telles qu'effectuées au JSM-840A seront nécessaires.

## CHAPITRE 8 CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

Dans le présent ouvrage, les résultats de l'optimisation des paramètres opérationnels ont été présentés pour trois domaines d'applications principaux ; l'imagerie, les analyses chimiques quantitatives et les cartes rayons X de composition. L'obtention de résultats d'analyse précis et représentatifs de l'échantillon au MEB est primordiale afin de limiter l'erreur sur les applications géologiques subséquentes telles que la géothermobarométrie ou la thermochronologie présentée au **Chapitre 6** précédent. Pour ce faire, les résultats d'analyse ont été comparés avec ceux obtenus avec l'instrument de référence dans le domaine, la microsonde de Castaing. L'utilisation d'un microscope électronique à balayage équipé d'un détecteur EDS Si(Li) a permis l'obtention de résultats quantitatifs et qualitatifs avec une précision similaire à celle de la microsonde pour les trois domaines d'application considérés, seulement si jumelé à un protocole d'analyse rigoureux et adapté à l'application. Cependant, il convient de mentionner que les analyses chimiques quantitatives peuvent fournir des résultats avec une justesse similaire à la microsonde seulement si les concentrations sont au-dessus de la limite de détection de l'EDS, soit de 0,1% et s'il n'existe pas de convolution de raies majeures affectant la modélisation adéquate des raies. Les cartes rayons X qualitatives ont fourni un contraste similaire à celui observé à la microsonde, et ce même pour des concentrations inférieures à la limite de détection typique à l'EDS pour les cartes, soit de 2 à 5%. Enfin, la récente acquisition de détecteurs rayons X (WDS et EDS-SDD) par le (CM)<sup>2</sup> pour un MEB-FEG JEOL JSM-7600F ouvre la voie vers de nouvelles possibilités d'application. L'instrument combine la haute résolution en imagerie du MEB équipé d'une source à effet champ avec la possibilité de faire des analyses chimiques quantitatives avec des limites de détection et une résolution améliorée grâce au détecteur WDS ainsi que la possibilité de réaliser des cartes rayons X et des analyses quantitatives à l'aide du détecteur à grande surface active de détection, l'EDS SDD.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Anderson, C.A., Hasler M.F., 1966. Proceeding of 4th international conference on X-ray optics and microanalysis. Hermann, 310 pp.
- Auger P., 1923. Sur les rayons  $\beta$  secondaires produits dans un gaz par des rayons X. Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences 177, 169-171.
- Caddick, M.J., Konopasek J., Thompson A.B., 2010. Preservation of garnet growth zoning and the duration of prograde metamorphism. Journal of Petrology 51, 2327-2347.
- Carlson W.D., 2006. Rates of Fe, Mg, Mn, and Ca diffusion in Garnet. American Mineralogist 91, 1-11.
- Castaing R., 1951. Applications of electron beams to a method of local chemical and crystallographic analysis. Université de Paris, Thèse, 166 pp.
- Chakraborty, S., Ganguly J., 1992. Cation diffusion in aluminosilicate garnet: experimental determination in spessartine-almandine diffusion couples, evaluation of effective binary diffusion coefficients, and applications. Contributions to Mineralogy & Petrology 111, 74-86.
- Cosslett, V.E., Duncumb, P., 1956. Micro-analysis by a flying-spot X-ray method. Nature 177, 1172-1173.
- Crawford, M.L., 1977. Calcium zoning in almandine garnet, Wissahickon Formation, Philadelphia, Pennsylvania: Canadian Mineralogist 15, 243-249.
- Crowley, J.L., Parish, R.R., 1999. U-Pb isotopic constraints on diachronous metamorphism in the northern Monashee Complex, southern Canadian Cordillera. Journal of Metamorphic Geology 17, 483-502.
- Crowley, J.L., Ghent, E.D., Carr, S.D., Simony, P.S., Hamilton, M.A., 2003. Multiple thermotectonic events in a continuous metamorphic sequence, Mica Creek area, southeastern Canadian Cordillera. American Mineralogist 88, 930 pp.
- Evenchick, C.A., McMechan, M.E., McNicoll, V.J. Carr, S.D., 2007. A synthesis of the Jurassic-Cretaceous tectonic evolution of the central and southeastern Canadian Cordillera: Exploring links across the orogen. GSA Special Papers 433, 117-145.

- Fitzgerald, R., Keil, K., Heinrich, K.F.J., 1968. Solid-state energy-dispersion spectrometer for electron-microprobe X-ray analysis. *Science* 159, 528-530.
- Foster, G., Parrish, R.R., Horstwood, M.S.A., Chenery, S., Pyle, J., Gibson, H.D., 2004. The generation of prograde P-T-t points and paths; a textural, compositional, and chronological study of metamorphic monazite. *Earth and Planetary Science Letters* 228, 125-142.
- Friel, J.J., Lyman, C.E., 2006. X-ray mapping in electron-beam instruments. *Microscopy & Microanalysis* 12, 2-25.
- Ganguly, J., Cheng, W., Chakraborty, S., 1998. Cation diffusion in aluminosilicate garnet: Experimental determination in pyrope-almandine diffusion couples. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 131, 171-180.
- Ganguly, J., Tirone, M., 1999. Diffusion closure temperature and age of a mineral with arbitrary extent of diffusion: theoretical formulation and applications. *Earth and Planetary Science Letters* 170, 131-140.
- Gervais, F., "Titre", Non publié.
- Gervais, F., Hynes, A., 2013. Linking metamorphic textures to U-Pb monazite in-situ geochronology to determine the age and nature of aluminosilicate-forming reactions in the northern Monashee Mountains. *British Columbia, Lithos* 160-161, 250-267.
- Ghent, E.D., Simony, P.S., 2005. Geometry of isogratic, isothermal, and isobaric surfaces: Interpretation and application. *The Canadian Mineralogist* 43, 295-310.
- Goldstein, J., Newbury, D.E., Echlin, P., Joy, D.C., Lyman, C.E., Lifshin, E., Sawyer, L., Michael, J.R., 1992. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, 2e ed., US: Springer, 840 pp.
- Goldstein, J., Newbury, D.E., Echlin, P., Joy, D.C., Lyman, C.E., Lifshin, E., 2003. Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis, 3e ed., US: Springer, 689 pp.
- Gulbin, Y.L., 2014. Modeling of zoning patterns in garnet: thermodynamic and kinetic aspects. *Geology of Ore Deposits* 55, 625-636.
- Heinrich, K.F.J., Castaing, R., Deschamps, P., Philibert, J., 1966. Proceedings of the 4th international conference on X-ray optics and microanalysis. Hermann, 159 pp.

JEOL USA., 2015. High/Low Vacuum Tungsten or LaB6 SEMs. Tiré de: <http://www.jeolusa.com/PRODUCTS/Scanning-Electron-Microscopes-SEM/HV-LV-Tungsten-LaB6-SEMs>

JEOL USA., 2015. JEOL FEG SEMS. Tiré de: <http://www.jeolusa.com/PRODUCTS/ Scanning-Electron-Microscopes-SEM/FE-SEM>

JEOL USA., 2015. JXA-8530F HyperProbe Electron Probe Microanalyzer (EPMA). Tiré de: <http://www.jeolusa.com/PRODUCTS/Microprobe-EPMA-and-Auger/JXA-8530F>

Kanaya, K., Okayama, S., 1972. Penetration and energy-loss theory of electrons in solid targets. Journal of Physics D: Applied Physics 5, 43 pp.

Lloyd, G.E., 1987. Atomic number and crystallographic contrast images with the SEM: a review of backscattered electron techniques, Mineralogical Magazine 51, 3-19.

Melford, D.A., Duncumb, P., 1958. The metallurgical applications of X-ray scanning microanalysis. Metallurgica 57, 159 pp.

Monger, J.W.H., Price, R.A., Tempelman-Kluit, D.J., 1982. Tectonic accretion and the origin of the two major metamorphic and plutonic welts in the Canadian Cordillera. Geology 10, 70 pp.

Müller, R.H., 1957. Interaction of beta particles with matter. Analytical Chemistry 29, 969-975.

Myklebust, R.L., Newbury, D.E., Marinenko, R.B., 1989. Strategies for background subtraction in electron probe microanalysis/x-ray compositional mapping. Analytical Chemistry 61, 1612-1618.

Newbury, D.E., Ritchie, N.W., 2013. Is scanning electron microscopy/energy dispersive X-ray spectrometry (SEM/EDS) quantitative?. Scanning 35, 141-68.

Newbury, D.E., Ritchie, N.W., 2013. Elemental mapping of microstructures by scanning electron microscopy-energy dispersive X-ray spectrometry (SEM-EDS): extraordinary advances with the silicon drift detector (SDD). Journal of Analytical Atomic Spectrometry 28, 973 pp.

Oxford Instruments., 2009. INCAWave and Energy+. Tiré de:

[http://www.oxford-instruments.com/OxfordInstruments/media/nanoanalysis/brochures  
and thumbs/WDS\\_brochure.pdf](http://www.oxford-instruments.com/OxfordInstruments/media/nanoanalysis/brochures_and_thumbs/WDS_brochure.pdf)

Oxford Instruments., 2013. X-Max<sup>N</sup> Silicon drift detector range. Tiré de: [http://www.oxford-instruments.com/OxfordInstruments/media/nanoanalysis/brochures\\_and\\_thumbs/X-MaxN-Brochure-reduced.pdf](http://www.oxford-instruments.com/OxfordInstruments/media/nanoanalysis/brochures_and_thumbs/X-MaxN-Brochure-reduced.pdf)

Oxford Instruments., 2016. X-Max® Extreme Silicon Drift Detector. Tiré de: [http://www.oxford-instruments.com/OxfordInstruments/media/nanoanalysis/EDS/X-Max\\_Extreme/X-Max-Extreme.pdf?width=0&height=0&ext=.pdf](http://www.oxford-instruments.com/OxfordInstruments/media/nanoanalysis/EDS/X-Max_Extreme/X-Max-Extreme.pdf?width=0&height=0&ext=.pdf)

Oxford Instruments., 2016. WDS Detector - Wave. Tiré de: <http://www.oxford-instruments.com/products/microanalysis/wavelength-dispersive-systems-wds/wds-detector-wave>

Reed, S.J.B., 2005. Electron microprobe analysis and scanning electron microscopy in geology, 2e ed. Cambridge. U.K: Cambridge University Press, 212 pp.

Reimer, L., Tolkamp, C., 1980. Measuring the backscattering coefficient and secondary electron yield inside a scanning electron microscope. Scanning 3-1, 35-39.

Repoux, M., Brisset, F., Ruste, J., Grillon, F., Robaut, F., 2008. Microscopie électronique à balayage et microanalyses. EDP Sciences, 892 pp.

Reuter, W., Shinoda, G., Kohra, K., Ichinokawa, T., 1972. X-ray optics and microanalysis. University of Tokyo Press, 121 pp.

Ritchie, N.W., Newbury, D.E., Davis, J.M., 2012. EDS measurements of X-ray intensity at WDS precision and accuracy using a silicon drift detector. Microscopy & Microanalysis 18, 892-904.

Spear, F.S., Cheney, J.T., 1989. A petrogenetic grid for pelitic schists in the system SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeO-MgO-K<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O. Contributions to Mineralogy & Petrology 101, 149-164.

Spear, F.S., 1994. Metamorphic phase equilibria and pressure-temperature-time paths: Mineralogical Society of America, 799 pp.

- Strüder, L., Meidinger, N., Stotter, D., Kemmer, J., Lechner, P., Leutenegger, P., Soltau, H., Eggert, F., Rohde, M., Schulein, T., 1999. High-resolution X-ray spectroscopy close to room temperature. *Microscopy & Microanalysis* 4, 622-631.
- Tracy, R.J., Robinson, P., Thompson, A.B., 1976. Garnet composition and zoning in the determination of temperature and pressure of metamorphism, central Massachusetts: *American Mineralogist* 61, 762-775.
- Tuccillo, M.E., Essene, E.J., Van der Pluijm, B.A., 1990. Growth and retrograde zoning in garnet from high-grade metapelites: implications for pressure-temperature paths. Ann Arbor, Michigan: *Geology* 18, 839-842.
- Watson, E.B., Mueller, T., Harrison, T.M., 2010. Applications of diffusion data to high-temperature earth systems. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry* 72, 997-1038.
- Watson, E.B., Cherniak, D.J., 2013. Simple equations for diffusion in response to heating. *Chemical Geology* 335, 93-104.
- Ziebold, T.O., 1967. Precision and sensitivity in electron microprobe analysis. *Analytical Chemistry* 39, 858-861.
- Ziebold, T.O., Ogilvie, R.E., 1964. An empirical method for electron microanalysis. *Analytical Chemistry* 36, 322-327.

## ANNEXE A - MODÉLISATION DES RAIRES SUR LE LOGICIEL LAZARAYZ2

La modélisation du spectre rayons X pour l'extraction des intensités nettes et brutes des diverses raies d'éléments est une étape importante lors de la réalisation de quantifications, et plus particulièrement à l'EDS où le bruit de fond est non négligeable et les convolutions de raies fréquentes. Le logiciel LazarayZ2 développé au (CM)<sup>2</sup> par M. Philippe Plamondon permet d'effectuer cette modélisation à l'aide du fichier texte (extension « .txt ») généré par le JEOL JSM-840A. Une fois le fichier ouvert sur LazarayZ2, l'utilisateur doit d'abord sélectionner le temps de traitement utilisé lors de la quantification. L'onglet « Identification » (**Figure A-1**) est ensuite sélectionné afin d'identifier les diverses raies d'éléments présentes sur le spectre en commençant par la raie la plus énergétique jusqu'à la moins énergétique. À partir de l'onglet « Modélisation », le bouton « Proposer bruit de fond » est utilisé afin d'effectuer une première modélisation du bruit de fond (tracé bleu sur la **Figure A-1**). L'opérateur peut ensuite passer en « Mode ajout de point » (**Figure A-1**) pour ajouter des points additionnels ou seuils d'absorptions afin d'obtenir une meilleure évaluation du bruit de fond. Une fois l'ajout de points terminé, le bouton « modéliser les raies » est ensuite utilisé pour estimer l'intensité nette des raies des éléments. Il est fréquent que la modélisation ne soit pas parfaite dès le premier essai, l'opérateur est donc invité à déplacer de nouveau les points du bruit de fond afin que la courbe du spectre total (tracé rouge sur la **Figure A-1**) épouse adéquatement la forme des différents pics de raies d'éléments (noir). Le bouton « modéliser les raies » peut être ensuite utilisé pour modélisé de nouveau les raies. Il est recommandé d'appuyer sur le bouton de deux à trois reprises afin de réaliser une modélisation plus exacte du spectre. Les intensités brutes des diverses raies d'éléments peuvent être déterminées en fournissant les bornes inférieures et supérieures des fenêtres d'énergies. L'intensité brute (comptes) est alors déterminée en appuyant sur le bouton « Intégrer l'intensité » et le résultat affiché. Les intensités nettes (comptes) des diverses raies d'éléments (tracé vert sur la **Figure A-1**) peuvent être récupérées sous l'onglet « Résultats modélisation ». Enfin, la modélisation peut également être enregistrée (extension « .LAZ ») au besoin.

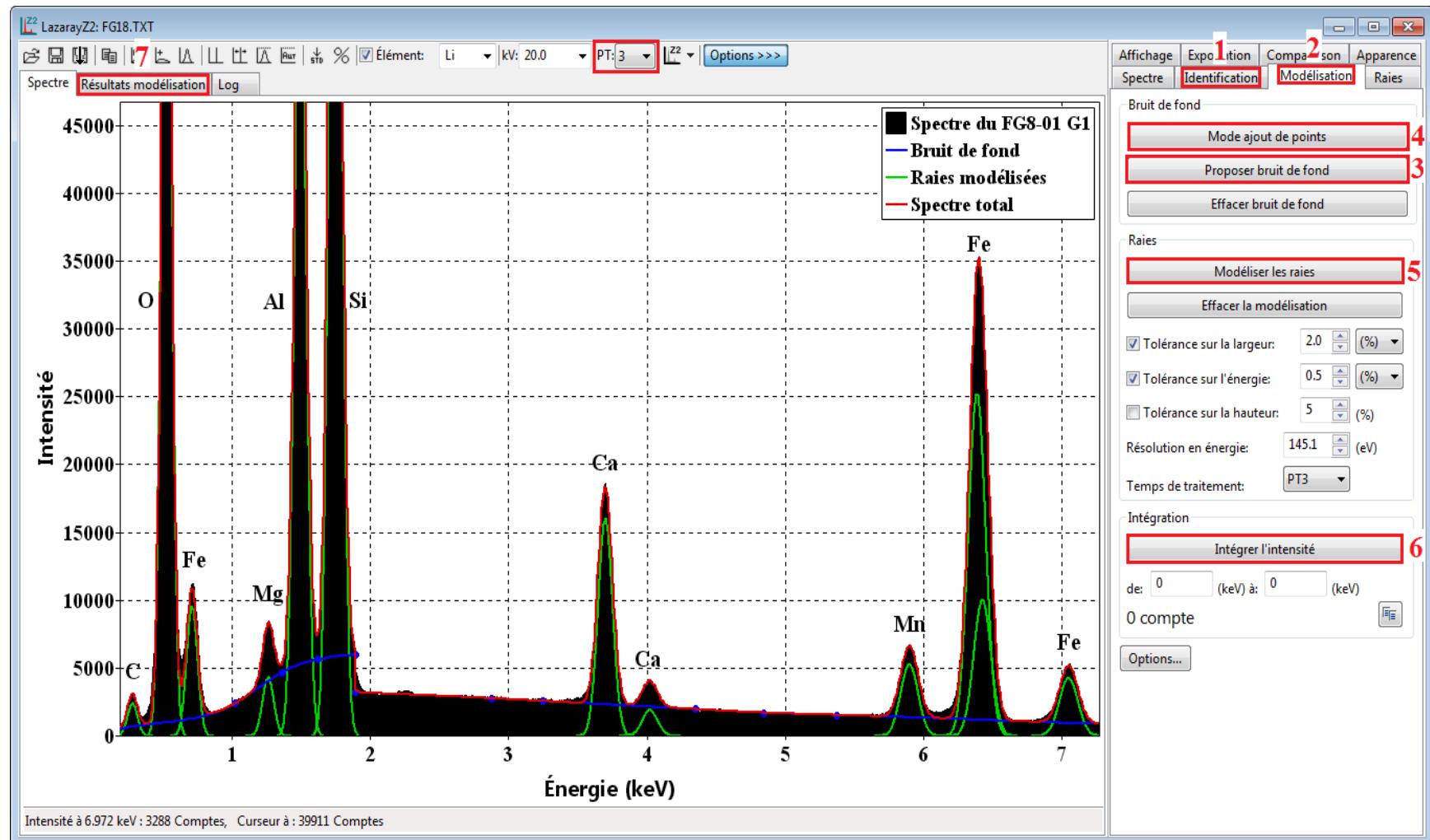


Figure A-1: Modélisation d'un spectre rayons X sur le logiciel LazarayZ2 du (CM)<sup>2</sup>

La figure présente l'interface du logiciel LazarayZ2. En rouge sont encadrés les principaux boutons utiles à la modélisation du spectre pour l'extraction des intensités nettes et brutes nécessaires aux quantifications.

## ANNEXE B - CONCENTRATIONS ET PRÉCISIONS DES TRAVERSES DU FG8-01-G1

	Fe K $\alpha$		Mg K $\alpha$		Ca K $\alpha$		Mn K $\alpha$		Si K $\alpha$		Al K $\alpha$		O K $\alpha$	
Point	C%	2 $\sigma_c$	C%	2 $\sigma_c$										
1	24.84	0.07	2.14	0.03	2.49	0.11	0.57	0.02	16.51	0.03	11.05	0.03	39.82	14.31
2	24.92	0.07	2.25	0.02	2.65	0.09	0.55	0.02	16.59	0.04	11.13	0.03	39.74	5.10
3	24.97	0.07	2.16	0.02	3.22	0.05	0.57	0.02	16.89	0.04	11.27	0.03	40.30	2.45
4	25.66	0.07	2.23	0.02	3.22	0.06	0.52	0.02	17.28	0.04	11.54	0.03	41.04	3.48
5	25.00	0.07	2.03	0.02	3.89	0.04	0.27	0.02	17.06	0.04	11.40	0.03	40.67	1.67
6	25.39	0.07	2.11	0.02	3.54	0.05	0.44	0.02	17.12	0.04	11.40	0.03	40.52	2.05
7	24.87	0.07	1.57	0.02	4.69	0.03	0.22	0.02	17.05	0.04	11.37	0.03	40.08	0.88
8	25.27	0.07	1.51	0.02	4.67	0.03	0.22	0.02	17.28	0.04	11.50	0.03	40.58	0.93
9	25.96	0.07	1.98	0.02	3.82	0.04	0.42	0.02	17.46	0.04	11.59	0.03	40.96	1.42
10	25.69	0.07	1.73	0.02	4.03	0.04	0.43	0.02	17.31	0.04	11.56	0.03	40.61	1.47
11	26.73	0.07	1.85	0.02	2.89	0.07	0.63	0.02	17.31	0.04	11.47	0.03	40.49	5.30
12	25.08	0.07	1.19	0.02	4.55	0.03	1.06	0.02	17.14	0.04	11.38	0.03	40.00	0.93
13	24.52	0.07	1.31	0.02	4.33	0.04	1.17	0.02	16.92	0.04	11.26	0.03	39.58	0.89
14	23.85	0.07	1.00	0.02	4.49	0.03	2.60	0.03	17.02	0.04	11.31	0.03	39.75	0.91

**ANNEXE B - CONCENTRATIONS ET PRÉCISIONS DES TRAVERSES DU FG8-01-G1 (SUITE)**

<b>15</b>	24.65	0.07	1.20	0.02	3.77	0.04	2.64	0.03	17.10	0.04	11.37	0.03	40.17	1.58
<b>16</b>	23.31	0.07	0.82	0.02	4.89	0.03	3.03	0.03	17.14	0.04	11.37	0.03	40.05	0.87
<b>17</b>	25.13	0.07	1.10	0.02	3.31	0.05	3.32	0.03	17.19	0.04	11.46	0.03	40.31	2.82
<b>18</b>	24.62	0.07	1.05	0.02	3.99	0.04	3.26	0.03	17.39	0.04	11.57	0.03	40.61	1.72
<b>19</b>	25.21	0.07	1.59	0.02	2.98	0.06	2.61	0.03	17.31	0.04	11.49	0.03	40.38	4.34
<b>20</b>	25.21	0.07	1.78	0.02	2.77	0.08	2.63	0.03	17.28	0.04	11.47	0.03	40.35	6.99
<b>21</b>	25.82	0.07	2.28	0.02	2.06	1.46	1.68	0.03	17.22	0.04	11.45	0.03	40.09	12.24
<b>22</b>	25.81	0.07	2.22	0.02	2.38	0.15	1.60	0.03	17.29	0.04	11.49	0.03	40.36	67.23
<b>23</b>	25.96	0.07	2.20	0.02	2.44	0.13	1.58	0.03	17.37	0.04	11.58	0.03	40.30	19.54
<b>24</b>	25.70	0.07	2.12	0.02	2.55	0.11	1.76	0.03	17.36	0.04	11.54	0.03	40.33	11.78
<b>25</b>	26.56	0.07	2.31	0.02	2.19	0.30	1.07	0.02	17.47	0.04	11.59	0.03	40.75	4.37
<b>26</b>	27.00	0.07	2.48	0.02	2.25	0.26	0.93	0.02	17.65	0.04	11.74	0.03	41.06	6.13
<b>27</b>	26.92	0.07	2.26	0.02	2.29	0.21	1.25	0.03	17.63	0.04	11.71	0.03	41.11	5.44
<b>28</b>	25.83	0.07	2.11	0.02	3.07	0.06	0.93	0.02	17.34	0.04	11.58	0.03	40.08	2.26

## ANNEXE C - CONCENTRATIONS ET PRÉCISIONS DES TRAVERSES DU FG8-01-G2

	Fe		Mg		Ca		Mn		Si		Al		O	
Point	C%	2σc	C%	2σc	C%	2σc	C%	2σc	C%	2σc	C%	2σc	C%	2σc
<b>1</b>	24.89	0.07	2.29	0.02	2.35	0.16	0.76	0.02	16.66	0.03	11.08	0.03	40.27	23.80
<b>2</b>	25.08	0.07	1.86	0.02	3.49	0.05	0.23	0.02	16.86	0.03	11.11	0.03	40.91	3.41
<b>3</b>	24.85	0.07	1.50	0.02	4.28	0.04	0.29	0.02	16.99	0.03	11.20	0.03	40.75	1.40
<b>4</b>	24.70	0.07	1.57	0.02	4.33	0.04	0.45	0.02	17.01	0.03	11.17	0.03	40.54	1.24
<b>5</b>	25.54	0.07	1.86	0.02	3.43	0.05	0.79	0.02	17.24	0.04	11.32	0.03	41.04	3.41
<b>6</b>	24.87	0.07	1.73	0.02	3.74	0.04	1.03	0.02	17.19	0.03	11.30	0.03	40.79	2.15
<b>7</b>	25.06	0.07	1.68	0.02	3.32	0.05	1.48	0.03	17.14	0.03	11.22	0.03	40.64	3.37
<b>8</b>	25.12	0.07	1.72	0.02	3.24	0.05	1.80	0.03	17.43	0.03	11.45	0.03	41.04	7.07
<b>9</b>	25.52	0.07	2.10	0.02	2.46	0.12	1.73	0.03	17.35	0.03	11.40	0.03	41.36	2.77
<b>10</b>	25.76	0.07	2.12	0.02	2.23	0.25	1.66	0.03	17.39	0.03	11.38	0.03	40.76	4.13
<b>11</b>	25.54	0.07	2.09	0.02	2.27	0.21	1.72	0.03	17.36	0.03	11.34	0.03	40.66	5.26
<b>12</b>	25.33	0.07	2.08	0.02	2.51	0.11	1.96	0.03	17.31	0.03	11.29	0.03	40.62	15.11
<b>13</b>	25.60	0.07	2.04	0.02	2.31	0.18	1.78	0.03	17.24	0.03	11.23	0.03	40.03	20.63
<b>14</b>	25.56	0.07	2.09	0.02	2.40	0.14	1.77	0.03	17.26	0.03	11.30	0.03	40.44	19.33
<b>15</b>	25.78	0.07	2.08	0.02	1.78	0.19	2.00	0.03	16.61	0.03	10.83	0.03	38.45	3.37
<b>16</b>	26.02	0.07	2.12	0.02	2.24	0.23	1.58	0.03	17.26	0.03	11.29	0.03	39.81	9.19
<b>17</b>	24.93	0.07	1.68	0.02	3.33	0.05	2.25	0.03	17.40	0.03	11.38	0.03	40.59	2.56
<b>18</b>	26.03	0.07	2.16	0.02	2.36	0.16	1.08	0.02	17.28	0.03	11.31	0.03	40.29	468.94
<b>19</b>	26.41	0.07	2.25	0.02	2.12	0.50	0.95	0.02	17.43	0.03	11.39	0.03	40.69	3.99
<b>20</b>	26.77	0.07	2.21	0.02	2.05	1.67	0.98	0.02	17.40	0.03	11.39	0.03	40.55	4.10
<b>21</b>	26.43	0.07	2.15	0.02	2.22	0.26	0.87	0.02	17.35	0.03	11.33	0.03	39.94	13.16

## ANNEXE D - CONCENTRATIONS ET PRÉCISIONS DES TRAVERSES DU JC223

	Fe		Mg		Ca		Mn		Si		Al		O	
Point	C%	2σc	C%	2σc	C%	2σc	C%	2σc	C%	2σc	C%	2σc	C%	2σc
<b>1</b>	26.90	0.06	2.20	0.01	1.15	2.01	1.79	0.02	17.87	0.02	11.57	0.01	41.09	4.05
<b>2</b>	26.45	0.06	2.80	0.01	1.25	2.37	0.95	0.02	17.90	0.02	11.62	0.01	41.01	4.80
<b>3</b>	26.10	0.06	2.70	0.01	1.30	2.57	0.97	0.02	17.59	0.02	11.41	0.01	40.24	7.55
<b>4</b>	26.00	0.06	2.54	0.01	1.69	6.31	1.19	0.02	17.67	0.02	11.45	0.01	40.25	12.83
<b>5</b>	25.69	0.06	2.19	0.01	2.09	36.28	1.64	0.02	17.68	0.02	11.46	0.01	40.65	14.50
<b>6</b>	25.60	0.06	2.09	0.01	2.17	16.87	1.88	0.02	17.75	0.02	11.46	0.01	40.93	11.31
<b>7</b>	25.39	0.06	1.86	0.01	2.15	18.88	2.18	0.02	17.47	0.02	11.29	0.01	39.82	66.86
<b>8</b>	25.30	0.06	1.76	0.01	2.16	17.47	2.50	0.02	17.54	0.02	11.33	0.01	40.29	28.21
<b>9</b>	25.20	0.06	1.77	0.01	2.26	10.89	2.85	0.02	17.74	0.02	11.47	0.01	40.69	16.50
<b>10</b>	25.67	0.06	1.64	0.01	2.36	7.70	2.98	0.02	17.86	0.02	11.50	0.01	40.72	19.92
<b>11</b>	25.47	0.06	1.60	0.01	2.36	7.81	3.16	0.02	17.79	0.02	11.48	0.01	40.51	32.24
<b>12</b>	25.16	0.06	1.63	0.01	2.36	7.77	3.25	0.03	17.87	0.02	11.51	0.01	40.96	13.07
<b>13</b>	24.92	0.06	1.64	0.01	2.25	11.22	3.26	0.03	17.63	0.02	11.39	0.01	40.19	66.35
<b>14</b>	25.01	0.06	1.64	0.01	2.21	13.32	3.30	0.03	17.67	0.02	11.34	0.01	40.23	39.29
<b>15</b>	25.20	0.06	1.77	0.01	2.16	17.21	3.24	0.03	17.87	0.02	11.53	0.01	40.80	11.95
<b>16</b>	24.85	0.06	1.79	0.01	2.05	72.99	3.17	0.02	17.70	0.02	11.46	0.01	40.75	10.17
<b>17</b>	24.72	0.06	1.76	0.01	2.07	48.80	3.15	0.02	17.69	0.02	11.39	0.01	40.05	51.10
<b>18</b>	24.87	0.06	1.79	0.01	2.05	76.02	3.27	0.03	17.71	0.02	11.43	0.01	40.71	10.52
<b>19</b>	24.90	0.06	1.79	0.01	2.11	26.25	3.24	0.03	17.86	0.02	11.56	0.01	40.99	9.15
<b>20</b>	24.91	0.06	1.78	0.01	2.10	30.69	3.25	0.02	17.78	0.02	11.46	0.01	40.93	9.11
<b>21</b>	25.04	0.06	1.76	0.01	2.15	18.84	3.20	0.02	17.84	0.02	11.51	0.01	41.04	8.91
<b>22</b>	24.86	0.06	1.74	0.01	2.12	26.01	3.12	0.02	17.70	0.02	11.45	0.01	40.57	14.36

## ANNEXE D - CONCENTRATIONS ET PRÉCISIONS DES TRAVERSES DU JC223 (SUITE)

<b>23</b>	24.51	0.06	1.75	0.01	2.19	14.96	2.98	0.02	17.58	0.02	11.42	0.01	40.56	16.82
<b>24</b>	25.15	0.06	1.77	0.01	2.24	11.76	2.96	0.02	17.82	0.02	11.51	0.01	41.15	9.01
<b>25</b>	25.40	0.06	1.76	0.01	2.30	9.43	2.88	0.02	17.93	0.02	11.57	0.01	41.32	8.52
<b>26</b>	25.04	0.06	1.74	0.01	2.27	10.44	2.67	0.02	17.65	0.02	11.34	0.01	40.55	21.68
<b>27</b>	25.39	0.06	1.82	0.01	2.18	15.95	2.49	0.02	17.74	0.02	11.45	0.01	40.75	13.25
<b>28</b>	25.24	0.06	1.87	0.01	2.20	14.16	2.26	0.02	17.68	0.02	11.41	0.01	40.94	10.87
<b>29</b>	25.51	0.06	1.94	0.01	2.21	13.75	2.23	0.02	17.89	0.02	11.55	0.01	41.41	7.46
<b>30</b>	25.83	0.06	1.96	0.01	2.16	17.81	2.07	0.02	17.97	0.02	11.60	0.01	41.33	7.82
<b>31</b>	25.80	0.06	2.07	0.01	2.11	28.73	1.78	0.02	17.83	0.02	11.53	0.01	41.03	9.50
<b>32</b>	25.94	0.06	2.21	0.01	2.14	22.01	1.47	0.02	17.93	0.02	11.60	0.01	41.45	7.20

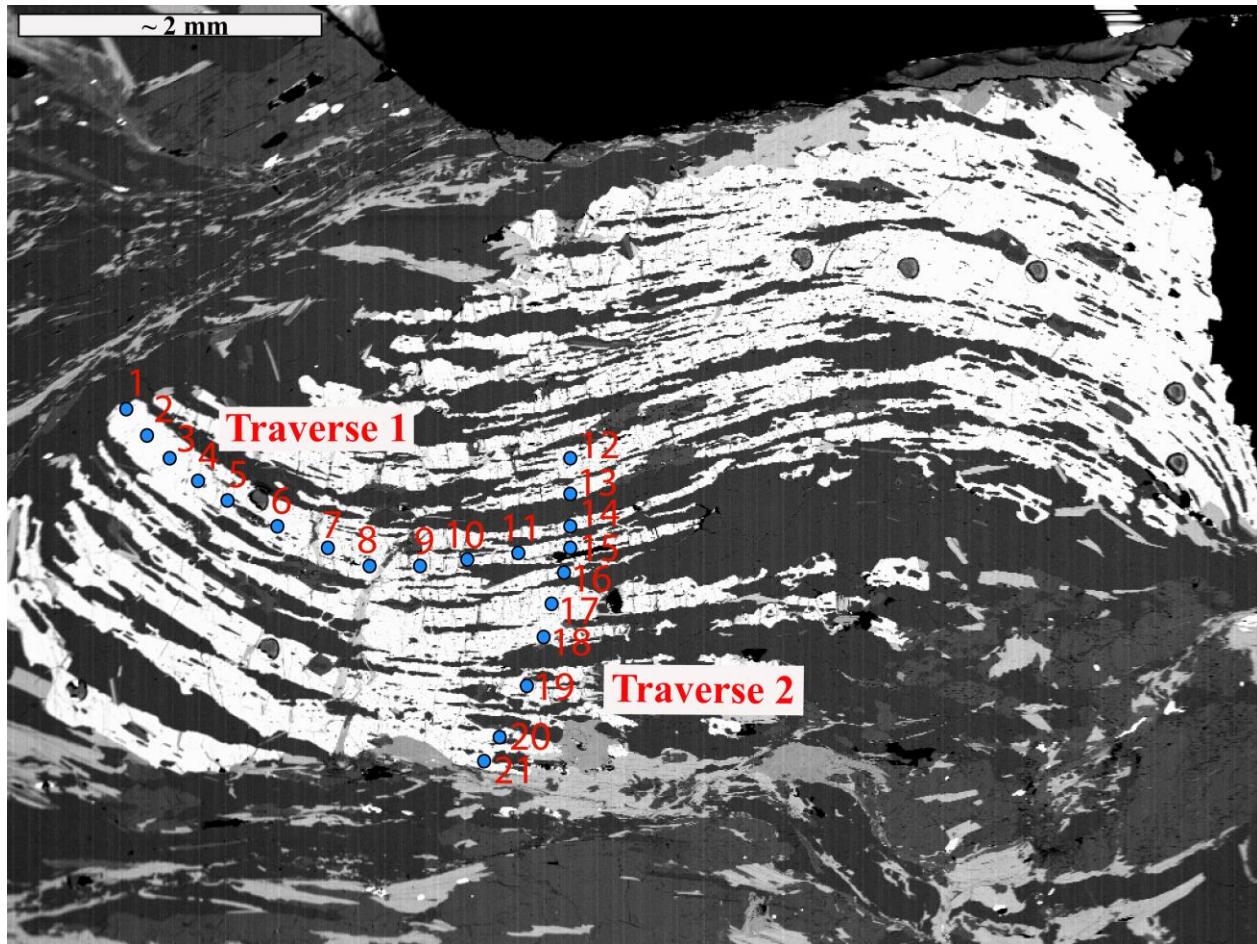
**ANNEXE E - RÉSULTATS QUANTITATIFS DU FG8-01-G2**

Figure E-1: Position des points d'analyses des deux traverses du grain G2 du FG8-01

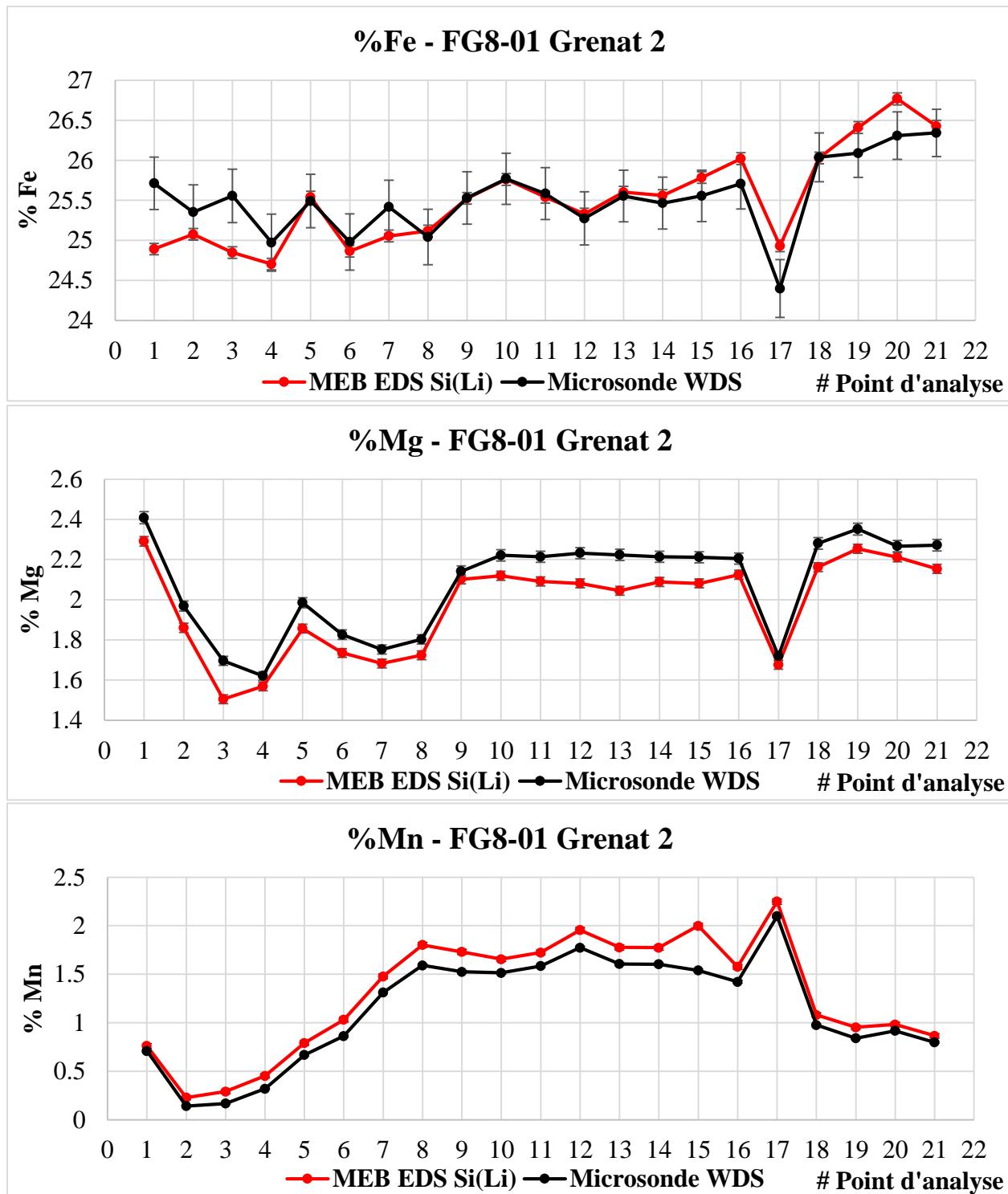


Figure E-2 : Résultats quantitatifs du Fe, Mg et Mn obtenus pour le grain G2 du FG8-01

Les barres d'erreur sur la précision sont présentes sur l'ensemble des résultats, autant au MEB qu'à la microsonde. L'erreur est cependant minime et presque indiscernable sur le graphique dû à la grande précision.

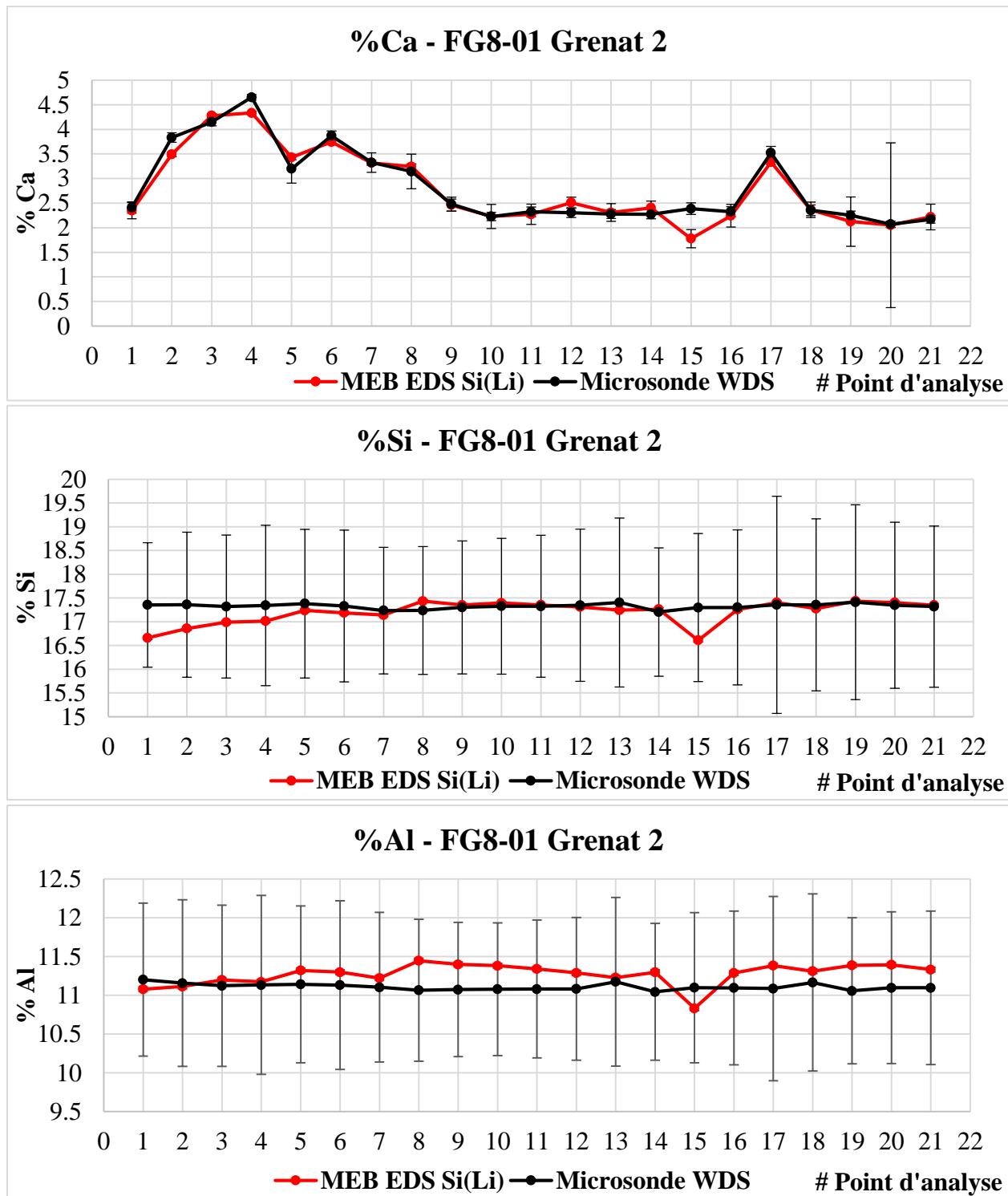


Figure E-3 : Résultats quantitatifs du Fe, Mg et Mn obtenus pour le grain G2 du FG8-01

Les barres d'erreur sur la précision sont présentes sur l'ensemble des résultats, autant au MEB qu'à la microsonde. L'erreur est cependant minime et presque indiscernable sur le graphique dû à la grande précision.

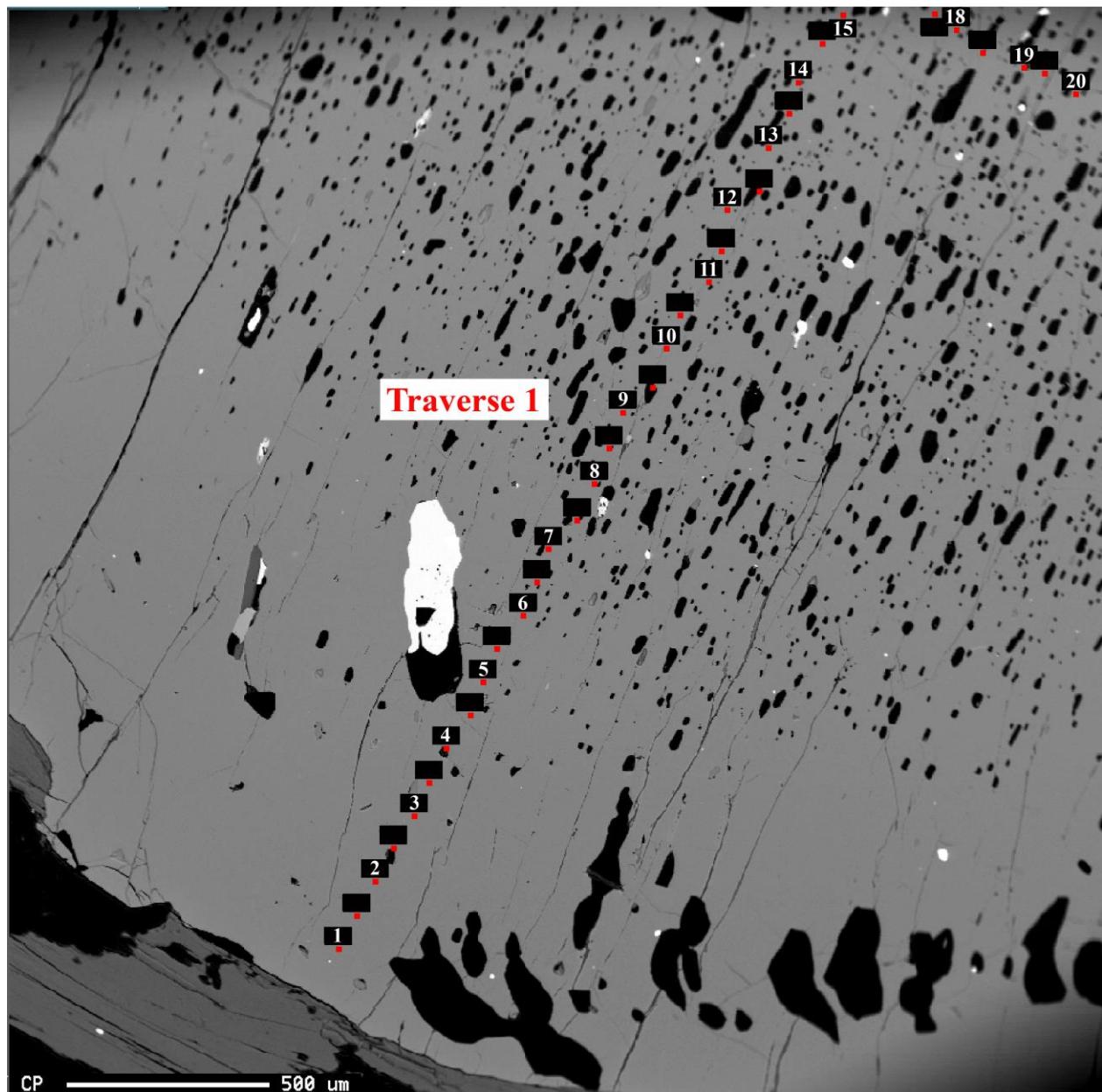
**ANNEXE F - RÉSULTATS QUANTITATIFS DU JC223**

Figure F-1 : Position des points d'analyses de la traverse 1 du grain JC223

L'image en électrons rétrodiffusés a été acquise à la microsonde. Les points d'analyses non numérotés n'ont pas été utilisés pour comparer les résultats d'analyses avec le MEB.

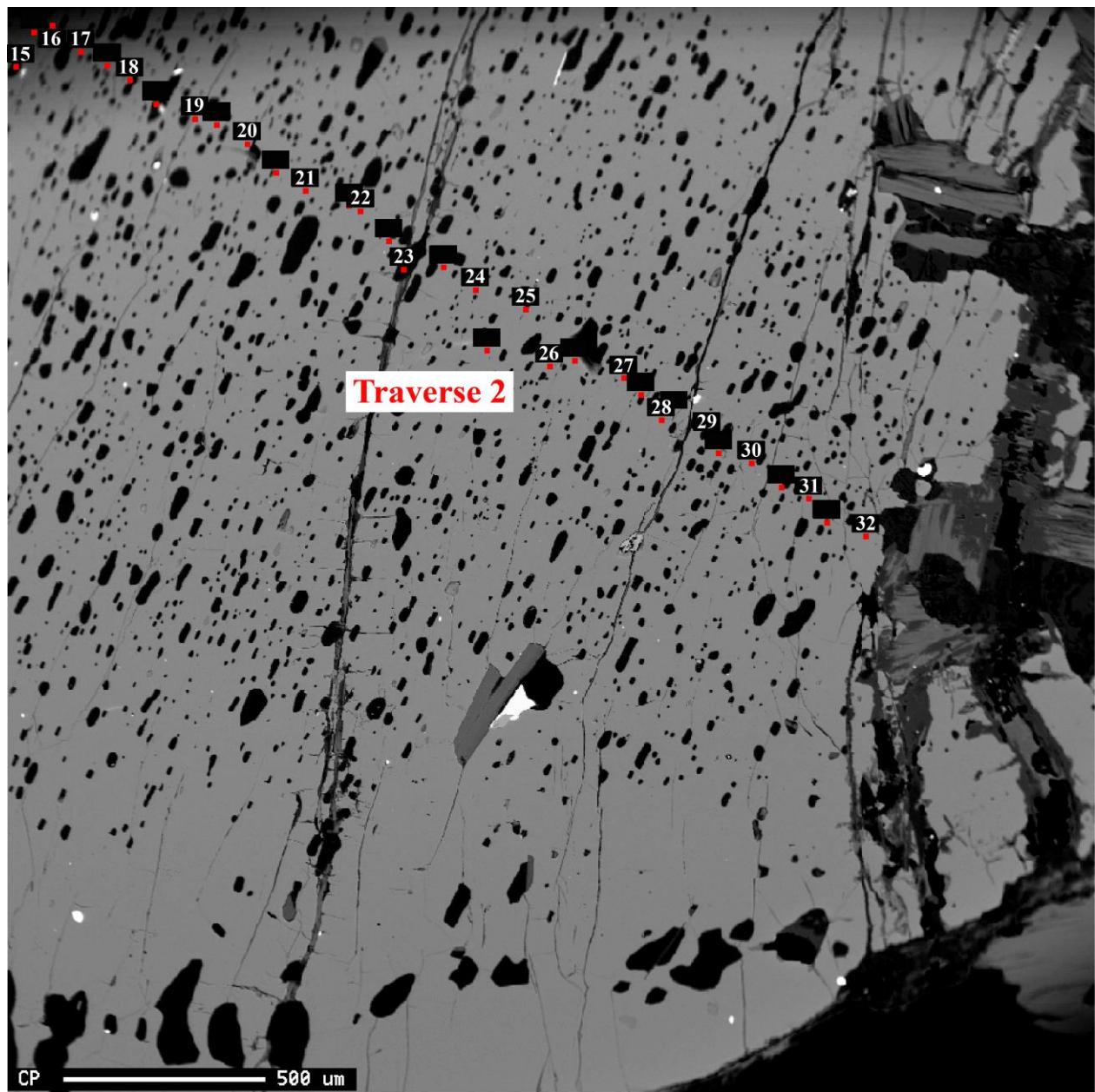


Figure F-2 : Position des points d'analyses de la traverse 2 du grain JC223

L'image en électrons rétrodiffusés a été acquise à la microsonde. Les points d'analyses non numérotés n'ont pas été utilisés pour comparer les résultats d'analyses avec le MEB.

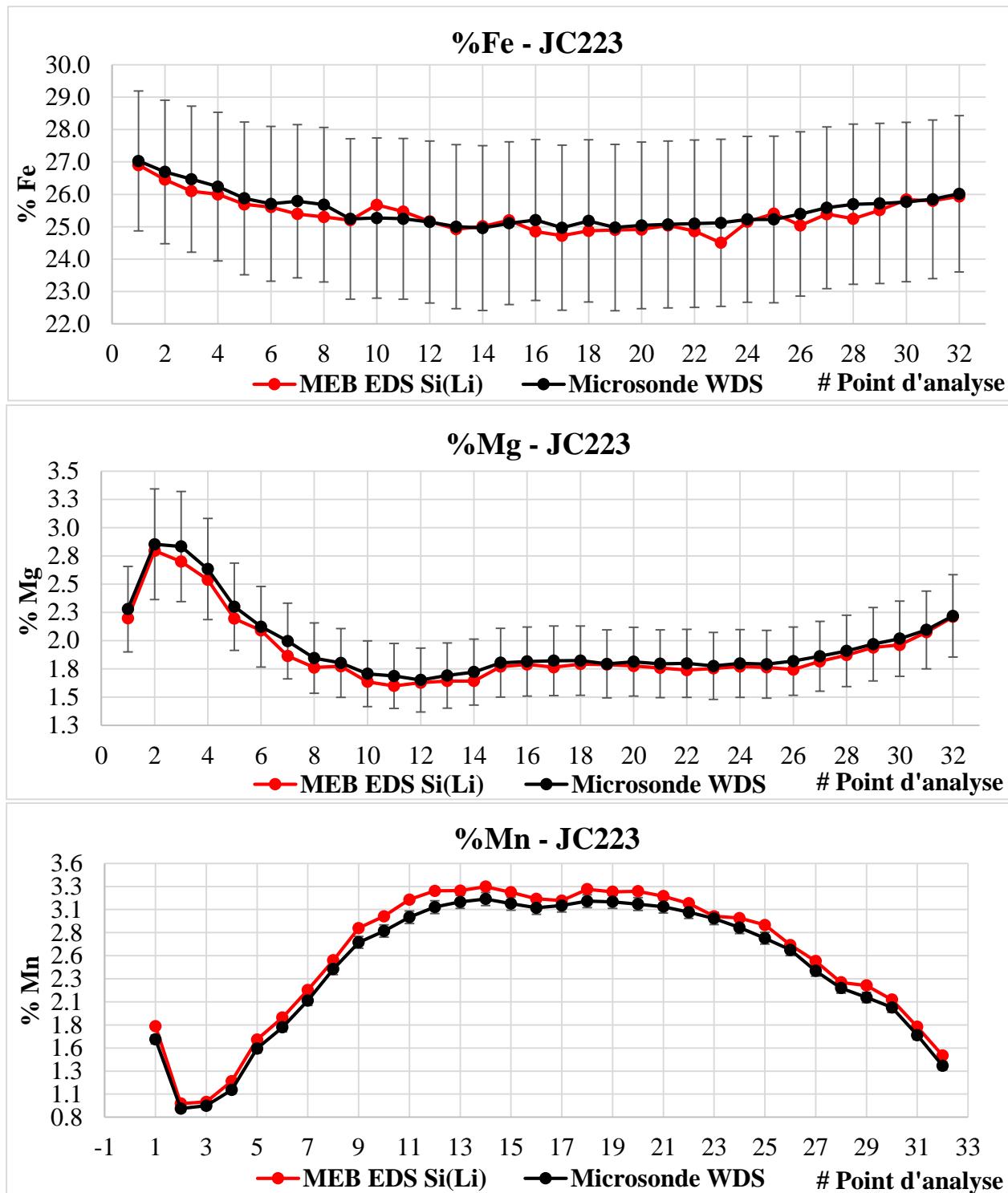


Figure F-3 : Résultats quantitatifs du Fe, Mg et Mn obtenus sur les traverses du grain JC223

Les barres d'erreur sur la précision sont présentes sur l'ensemble des résultats, autant au MEB qu'à la microsonde. L'erreur est cependant minime et presque indiscernable sur le graphique dû à la grande précision.

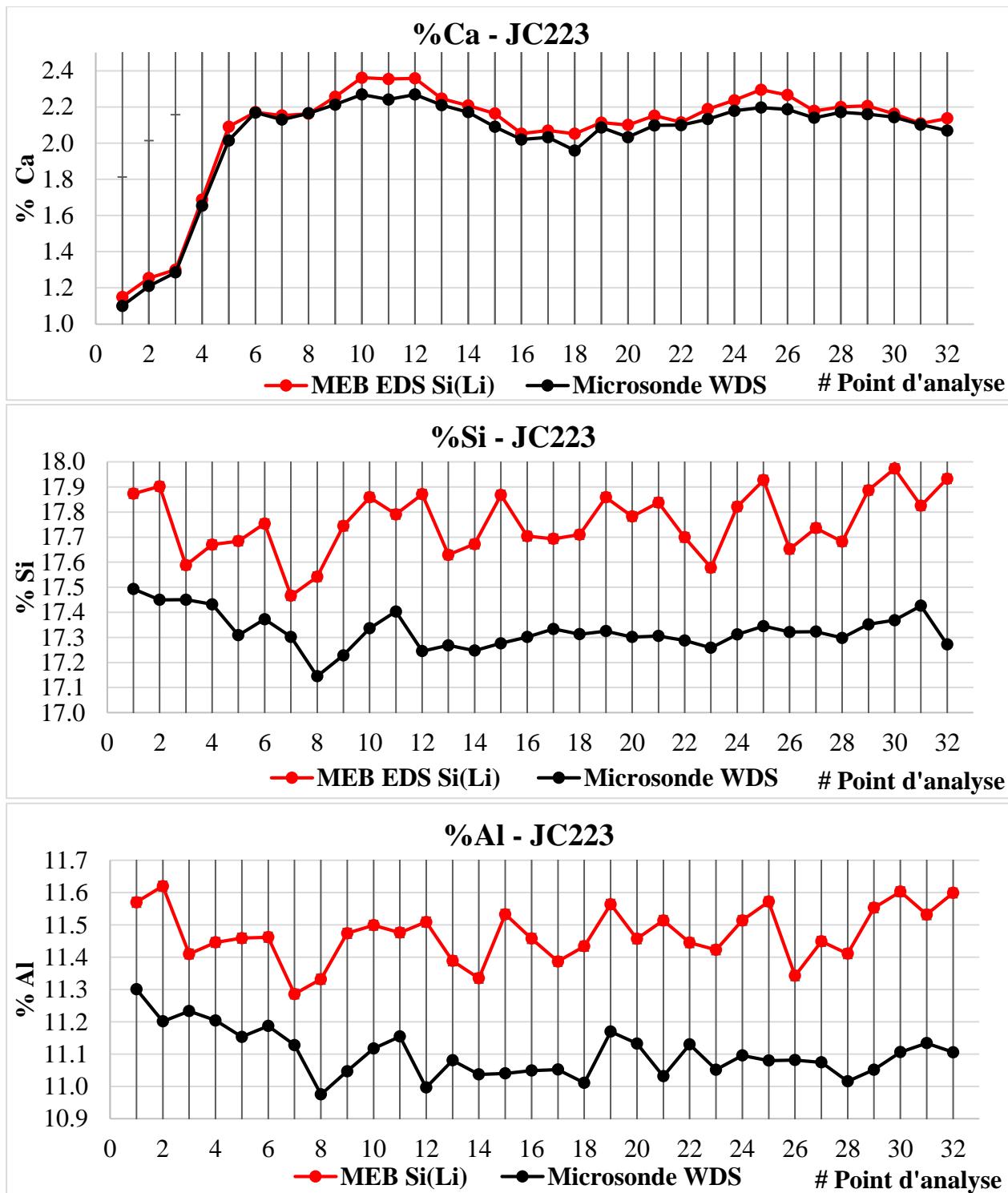


Figure F-4 : Résultats quantitatifs du Ca, Si et Al obtenus sur les traverses du grain JC223

Les barres d'erreur sur la précision sont présentes sur l'ensemble des résultats, autant au MEB qu'à la microsonde. L'erreur est cependant minime et presque indiscernable sur le graphique dû à la grande précision.

## ANNEXE G - OPÉRATIONS MATLAB POUR CORRIGER L'EFFET D'OMBRAJE SUR LES CARTES DE COMPOSITION

La première étape est la détermination de la valeur d'intensité moyenne au centre de la carte rayons X du témoin afin d'avoir une valeur de référence avec laquelle on puisse calculer le rapport de correction pour chaque pixel. Pour une densité de pixels de 384 x 512, cette valeur centrale est située à la position 192, 256. La valeur d'intensité à cette position ainsi que celles des huit autres cellules environnantes ont été utilisées pour fournir un meilleur estimé de la valeur centrale.

La valeur moyenne d'intensité de référence pour la raie d'élément ayant servie à la correction est la suivante : IFe K $\alpha$  = 381

La simple commande suivante sur Matlab permet la création d'une matrice de correction (MatCor) notant la perte/gain d'intensité à chaque pixel par rapport à la valeur centrale. La matrice FeOMB contient l'intensité de la raie Fe K $\alpha$  du témoin à chaque pixel. Le « . » permet de spécifier à Matlab que 381 doit être divisé par la valeur de chaque élément de la matrice FeOMB et enregistré dans la cellule correspondante de la matrice MatCor. Autrement, l'opération échoue par faute de dimensions non équivalentes.

```
>>MatCor=381./FeOMB;
```

Les commandes suivantes permettent de multiplier les matrices non corrigées des quatre éléments d'intérêt par la matrice de correction. Les matrices CaBg, FeBg et MnBg contiennent l'intensité des matrices originales avec l'effet d'ombrage et la présence du bruit de fond.

```
>>CaCor=CaBg.*MatCor;
>>FeCor=FeBg.*MatCor;
>>MnCor=MnBg.*MatCor;
>>MgCor=MgBg.*MatCor;
```

Les matrices CaCor, FeCor, MgCor et MnCor contiennent l'intensité de chaque pixel des divers éléments corrigés pour l'effet d'ombrage.

## **ANNEXE H - OPÉRATIONS MATLAB POUR CORRIGER LA CONTRIBUTION DU BRUIT DE FOND SUR LES CARTES DE COMPOSITION**

La première étape consiste à effectuer une normalisation des valeurs d'intensités pour chaque raie servant à la modélisation puisque celles-ci ne possèdent pas la même largeur de fenêtre d'énergie. Les raies d'Ar K $\alpha$ , Cr K $\alpha$  et Ni K $\alpha$  ont été sélectionnées puisque ces éléments ne sont pas présents dans l'échantillon et sont situés de part et d'autre des raies d'éléments sous lesquels on souhaite estimer le bruit de fond : Ca K $\alpha$ , Mn K $\alpha$  et Fe K $\alpha$ . Les trois matrices « Norm » suivantes ont donc été créées en divisant l'intensité de l'élément corrigé pour l'effet d'ombrage par la largeur de sa fenêtre d'énergie. La fenêtre d'Ar K $\alpha$  s'étale de 2.85 à 3.06 keV, celle du Cr K $\alpha$ , de 5.28 à 5.55 keV et finalement celle du Ni K $\alpha$ , de 7.32 à 7.63 keV. Ces trois matrices vont constituer l'ordonnée « y » pour la régression linéaire ultérieure.

```
>> ArNorm=ArCor/0.21;
>> CrNorm=CrCor/0.27;
>> NiNorm=NiCor/0.31;
```

La commande suivante permet de créer trois matrices nulles composées entièrement de 0 de mêmes dimensions que les cartes d'éléments, soient 384 x 512. À chacune d'elles sera additionnée la valeur en énergie de la raie correspondante afin que chaque cellule de la matrice contienne la valeur énergétique de la raie. Pour Ar K $\alpha$ , on attribue la valeur 2,955 keV, pour le Cr K $\alpha$ , on attribue la valeur 5.415 keV, et pour le Ni K $\alpha$ , on lui attribue la valeur 7.475 keV. Ces trois matrices vont constituer l'abscisse « x » pour la régression linéaire ultérieure.

```
>> ArEng= zeros(384,512)+2.955;
>> CrEng= zeros(384,512)+5.415;
>> NiEng= zeros(384,512)+7.475;
```

Le script Matlab suivant permet de calculer la valeur d'intensité du bruit de fond pour chaque cellule des trois matrices à calculer. Par exemple, pour le calcul du bruit de fond sous la raie de Ca, une matrice nulle « CaBG » est d'abord créée afin d'entreposer les valeurs d'intensité. Ensuite, à l'aide de deux boucles imbriquées « for » il est possible d'estimer la valeur d'intensité pour chaque cellule (i,j) de la matrice. Pour chaque itération, les trois mêmes valeurs en énergie des raies d'Ar

$\text{K}\alpha$ ,  $\text{Cr K}\alpha$  et  $\text{Ni K}\alpha$ , sont attribués aux variables « x1, x2, x3 ». Également, les trois valeurs d'intensité associées à ces énergies sont enregistrées dans les variables « y1, y2, y3 ». La fonction « polyfit » permet de déterminer la pente « m » et l'ordonnée à l'origine « b » de l'équation du premier degré [ $y=(m)x+(b)$ ] s'ajustant à la courbe du bruit de fond dans la région d'intérêt et d'entreposer ceux-ci à l'intérieur de la variable « f ». Les trois variables x et y ainsi que le degré de l'équation sont utilisés comme variables. Finalement, la valeur de l'intensité du bruit de fond peut être estimée à l'aide de la fonction « polyval » pour une valeur d'énergie précise. Dans l'exemple présenté, l'énergie de la raie  $\text{Ca K}\alpha$  située à 3.685 keV est utilisée comme variable indépendante, et l'intensité du bruit de fond estimée est entreposée dans la cellule correspondante de la matrice « CaBG ». Il est important de ne pas oublier de dénormaliser la valeur estimée en multipliant celle-ci par la fenêtre d'énergie du Ca, soit 0.23.

### Détail du script Matlab utilisé pour effectuer les boucles imbriquées

```

CaBG=zeros(384,512);
for i=1:384;
    for j=1:512;
        x1=ArEng(i,j);
        x2=CrEng(i,j);
        x3=NiEng(i,j);
        x=[x1,x2,x3];
        y1=ArNorm(i,j);
        y2=CrNorm(i,j);
        y3=NiNorm(i,j);
        y=[y1,y2,y3];
        f=polyfit(x,y,1);
        CaBG(i,j)=0.23*polyval(f,3.685);
    end
end
FeBG=zeros(384,512);
for i=1:384;
    for j=1:512;
        x1=ArEng(i,j);

```

```

x2=CrEng(i,j);
x3=NiEng(i,j);
x=[x1,x2,x3];
y1=ArNorm(i,j);
y2=CrNorm(i,j);
y3=NiNorm(i,j);
y=[y1,y2,y3];
f=polyfit(x,y,1);
FeBG(i,j)=0.28*polyval(f,6.4);

end
end

MnBG=zeros(384,512);
for i=1:384;
    for j=1:512;
        x1=ArEng(i,j);
        x2=CrEng(i,j);
        x3=NiEng(i,j);
        x=[x1,x2,x3];
        y1=ArNorm(i,j);
        y2=CrNorm(i,j);
        y3=NiNorm(i,j);
        y=[y1,y2,y3];
        f=polyfit(x,y,1);
        MnBG(i,j)=0.27*polyval(f,5.895);
    end
end

```

L'étape suivante permet d'obtenir la valeur d'intensité nette pour chaque raie d'élément d'intérêt en y retirant l'intensité calculée pour le bruit de fond associé à l'aide d'une soustraction de matrices.

```

>> CaNet=CaCor-CaBG;
>> FeNet=FeCor-FeBG;
>> MnNet=MnCor-MnBG;

```

La dernière étape de correction suivante permet d'ajuster les valeurs erronées à l'intérieur de la matrice d'intensité en retirant les valeurs négatives, puisqu'une intensité ne peut être négative à la suite du retrait du bruit de fond. La commande permet donc de trouver les valeurs négatives à l'intérieur de la matrice et de les remplacer par des zéros.

```
>> CaNet(find(CaNet<0))=0;
>> FeNet(find(FeNet<0))=0;
>> MnNet(find(MnNet<0))=0;
```

La commande « mat2gray » permet de transformer la matrice d'intensité en une matrice d'intensité de teintes de gris en utilisant le minimum et maximum d'intensités pour fixer la teinte de noir et de blanc.

```
>> ICa=mat2gray(CaNet);
>> IFe=mat2gray(FeNet);
>> IMn=mat2gray(MnNet);
```

L'affichage de ces matrices corrigées pour le bruit de fond peut ensuite être effectué à l'aide de la commande « imshow ».

```
>> imshow(IFe);
>> imshow(IMn);
>> imshow(ICa);
```