

ESSAIS DE MICROANALYSE DE PHYLLOSILICATES PAR MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE ET DISPERSION D'ÉNERGIE DES RAYONS X

MICHEL DESJARDINS ET ANDRÉ CHAGNON

Institut national de la Recherche scientifique, INRS-Géoressources, Case Postale 7500, Sainte-Foy, Québec G1V 4C7

SOMMAIRE

L'étude de la composition de particules isolées de phyllosilicates, au microscope électronique à balayage et en microanalyse par dispersion d'énergie des rayons X, montre que plusieurs artefacts qui se produisent au cours de l'acquisition des spectres, entachent d'erreurs les résultats de l'analyse quantitative. Le choix du substrat pour supporter les particules (dans notre cas béryllium sur graphite), la dispersion des particules sur le substrat ainsi que leurs dimensions sont autant de facteurs qui modifient les résultats. Dans le cas de l'analyse d'une phlogopite en particules de plusieurs micromètres de diamètre, on peut obtenir des résultats quantitatifs comparables à ceux que donne l'absorption atomique. Les résultats sur le même échantillon broyé plus finement sont fonction de la grandeur des particules, alors que le nombre de cations déterminés correspond bien à celui qu'on trouve dans la littérature.

Mots-clés: microscopie électronique à balayage, microanalyse, sources d'erreur, dispersion des rayons X, phyllosilicates.

ABSTRACT

A study of the composition of isolated particles of phyllosilicates, by means of the scanning electron microscope and by microanalysis by dispersion of X-ray energy, shows that several artifacts cropping up while the spectra are being obtained lead to erroneous analytical results. The choice of the substrate to support the particles (in our case, beryllium on graphite) and the dispersion of the particles on the substrate as well as their dimensions are as many factors that will alter the results. In the analysis of a phlogopite that occurs in particles several micrometres across, it is possible to obtain quantitative results, directly comparable with those yielded by atomic absorption. Results obtained from the same sample, only more finely ground, however, are functions of the particle size, whereas the number of cations determined still agrees with that in the literature.

Keywords: scanning electron microscope, microanalysis, sources of error, dispersion of X-ray energy, phyllosilicates.

INTRODUCTION

L'utilisation du microscope électronique à balayage (MEB), couplé à un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS, energy-dispersion spectrometer), devient de plus en plus courante en géologie.

Dans certaines conditions bien spécifiques, on peut obtenir une analyse quantitative des minéraux observés avec une précision adéquate. Il faut, pour cela, analyser les minéraux sous la forme de surfaces polies ou de lames minces et posséder des étalons bien connus des éléments à déterminer.

L'utilisation du MEB pour l'analyse des composants argileux isolés d'une roche présente toutefois des problèmes reliés à leur grande finesse. En particulier l'analyse d'une particule d'argile de quelques micromètres de diamètre ne doit pas être traitée de la même façon que celle d'un minéral poli car le volume analysé, dans le cas d'une particule fine, est très différent de celui d'un solide.

Plusieurs auteurs, la majorité ne travaillant pas sur des phyllosilicates, ont proposé des méthodes pour l'analyse des particules fines et isolées. Small (1979) propose d'utiliser le rapport d'intensité d'un pic au bruit de fond P/B pour calculer les concentrations de billes de verre synthétique. Travaillant en mode transmission sur un MEB, Statham et Pawley (1978) avaient déjà montré que lorsque B est faible, on peut relier le rapport P/B à la concentration. Armstrong (1978) a montré que pour des particules irrégulières, le fait de balayer le faisceau d'électrons sur toute la particule élimine en partie les variations d'intensités dues aux irrégularités de surface. Finalement, Berkheiser et Monsees (1982), travaillant sur des phyllosilicates, ont réussi à disperser de fines particules sur des plaquettes de graphite, alors que White *et al.* (1982) montrent qu'il est possible de faire la corrélation des intensités des éléments par rapport au Si avec les concentrations molaires.

Les buts de ce travail sont, d'une part, de démontrer qu'il est possible d'utiliser le MEB pour obtenir des informations quantitatives sur des particules de phyllosilicates et d'autre part, d'informer l'utilisateur éventuel des précautions à prendre lors des prises de données, de leur traitement et de l'interprétation des résultats.

APPAREILLAGE

Les travaux ont été effectués sur un microscope électronique à balayage (Autoscan) couplé à un détecteur à sélection d'énergie (Kevex 7000). Le traitement des données a été effectué sur un ordinateur PDP 1103. Pour toutes les analyses, nous avons uti-

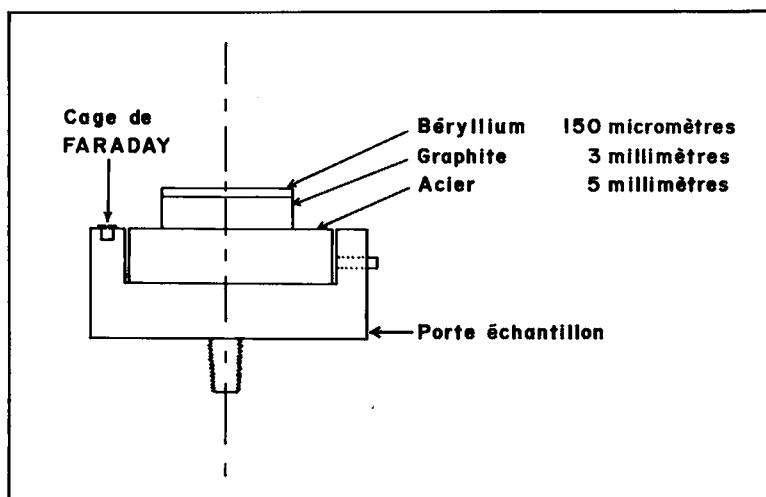


FIG. 1. Montage du porte-échantillon.

lisé les conditions suivantes: tension d'accélération 20 kV, courant d'émission 200 picoampères, angle faisceau-échantillon 45°, angle échantillon-détecteur 45°, distance de travail 16 mm, distance échantillon-détecteur 16 mm, et temps d'acquisition 150 secondes.

PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

Plusieurs essais ont été effectués avant d'aboutir à une technique adéquate de préparation d'échantillons. Le MEB étant doté d'un détecteur à transmission, nous avons essayé la technique de Statham et Pawley (1978). Elle consiste en l'utilisation d'un support à transmission et du dépôt, sur une grille de Be recouverte d'un film de Butvar, des particules à analyser. Ceci permet de réduire au minimum la contribution du fond continu au spectre de rayons X produit par la particule. Toutefois, la grille de Be reposant sur un support en Al, la raie caractéristique de cet élément apparaît au-dessus du fond continu produit par le film. De plus, lors de la prise des spectres, ce film était fréquemment détruit, ce qui rendait impossible l'obtention des données.

Nous avons modifié quelque peu la technique de Berkheiser et Monsees (1982) en déposant sur un substrat de Be une partie aliquote d'une suspension de particules à 0.05% (P/V) dans une solution à 1% de surfactant (zonyl FSN) et d'eau distillée. Le dépôt est ensuite séché dans un dessiccateur en atmosphère contrôlée. La Figure 1 schématise le montage utilisé pour l'analyse des particules au MEB. Il consiste en un porte-échantillon dans lequel repose une rondelle d'acier. Sur cette dernière, nous fixons le graphite collé à la plaquette de Be de 150 micromètres d'épaisseur. La cage de Faraday est utilisée pour mesurer

le courant du faisceau d'électrons. En utilisant ce montage et cette technique, on obtient des particules bien séparées les unes des autres et reposant à plat sur le substrat. Pour obtenir un tel résultat, on doit s'assurer que la suspension d'argile dans l'eau distillée et le surfactant soit dispersée aux ultrasons pendant au moins quinze minutes avant d'effectuer le dépôt sur le substrat à l'aide d'une micropipette. L'échantillon est ensuite recouvert d'une couche de graphite d'environ 200 Å d'épaisseur avant d'être introduit dans le MEB.

INFLUENCE DU SUBSTRAT, FOND CONTINU, DILUTION

Lors de nos études pour déterminer la contribution du fond continu au spectre de rayons X de particules de phengite, nous avons réalisé que le support du substrat en Be contribuait au spectre obtenu. Lors de premiers essais, la plaquette de Be, telle qu'illustrée sur la Figure 1, reposait directement sur un support en acier. On voit alors apparaître les raies caractéristiques du Fe et du Cr de l'acier. Nous avons vérifié ce fait en utilisant du cuivre comme support et, effectivement, cet élément est détecté sur les spectres. Ces essais ont été effectués sur les particules de 100 micromètres de diamètre d'une phengite de composition homogène. Donc, pour de tels échantillons, il faut s'assurer d'avoir un support de substrat adéquat car, même si des électrons ne peuvent pénétrer 150 micromètres de Be, les rayons X produits le font et influencent les spectres obtenus. Ce n'est pas le cas du graphite de notre support.

En ce qui concerne la dilution, il faut bien s'assurer que les particules sont assez éloignées les unes des autres pour qu'il n'y ait point d'influence de l'une

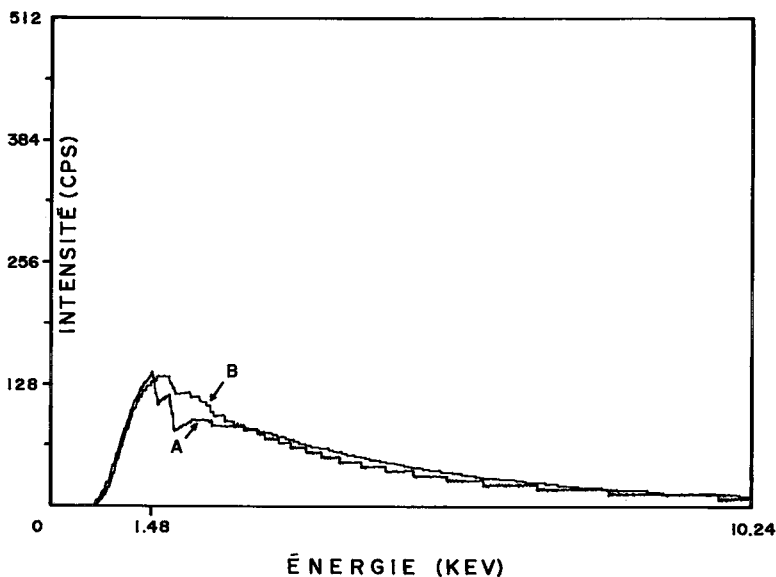


FIG. 2. Fonds continu comparés du Be avec (A) et sans particule (B). Intensité en coups/seconde (cps), énergie en électron-volts $\times 1000$ (keV).

à l'autre. Armstrong (1978) et Small (1979) suggèrent une dilution telle que chaque particule soit éloignée d'une distance égale à au moins cinq fois son diamètre. On obtient ce résultat si on utilise, lors de la présentation des échantillons, une dilution de l'ordre de 100 mg d'argile pour 200 cm³ d'eau distillé, comme le recommandent Berkheiser et Monsees (1982).

Pour ce qui est du fond continu d'un solide, à une intensité constante du faisceau d'électrons, il dépend, en plus de la tension d'accélération des électrons et de l'efficacité du détecteur, de la masse atomique moyenne de l'échantillon (Myklebust *et al.* 1979). Le système KeveX, série 7000, permet, à partir d'un spectre quelconque, de construire mathématiquement le fond continu en tenant compte des trois facteurs ci-haut mentionnés. Une fois le fond continu construit, il est soustrait du spectre global pour obtenir un spectre corrigé. C'est sur ce dernier que l'on calcule les concentrations des éléments présents, à partir des intensités nettes des pics détectés.

Lors de l'acquisition des spectres sur les particules, nous avons réalisé, dans le cas d'échantillons de chlorite, que le fond continu était pratiquement le même pour toutes les particules de la même espèce minérale et que ce fond était constant d'une particule à l'autre. De plus, en prenant un spectre du substrat de béryllium seulement, nous avons constaté, comme le montre la Figure 2, que le fond en question était, à toute fin pratique, identique à celui calculé par l'ordinateur pour une particule, si ce n'est aux endroits où dans les calculs on tient compte des

sauts d'énergie pour l'aluminium et le silicium. Ces différences dans les valeurs pour les énergies en question n'apportent que des changements mineurs dans les intensités nettes des raies caractéristiques. On peut donc en conclure que sur des particules de quelques micromètres de diamètre (dans notre cas des particules de chlorite de l'ordre de 3 micromètres), la particule contribue très peu au fond continu observé, et ce dernier provient surtout du substrat de Be et de son support en graphite.

ANALYSES PONCTUELLES VERSUS ZONE RÉDUITE

Lors de la prise d'un spectre, on peut utiliser deux modes de fonctionnement du MEB, soit en gardant le faisceau d'électrons fixe au milieu de la particule (mode ponctuel), soit en balayant le faisceau en zone réduite sur une partie de la particule (mode balayage). Dans le cas d'une particule, Small (1979) a démontré qu'il était préférable de travailler en zone réduite plutôt qu'en mode ponctuel. En effet, dans ce dernier cas, les intensités des raies caractéristiques dépendent de l'endroit où le faisceau atteint la particule alors qu'en balayage en zone réduite, les effets de localisation du faisceau sont minimisés. Afin de déterminer quelle fraction optimale de la particule il fallait analyser, nous avons effectué des prises de mesures sur une particule de phengite de 9800 μm^2 à différents grossissements. Les courbes de la Figure 3 montrent la variation de l'intensité des pics de Si, Al et K d'une phengite en fonction de la fraction de la surface analysée. Il est clair, d'après ces courbes,

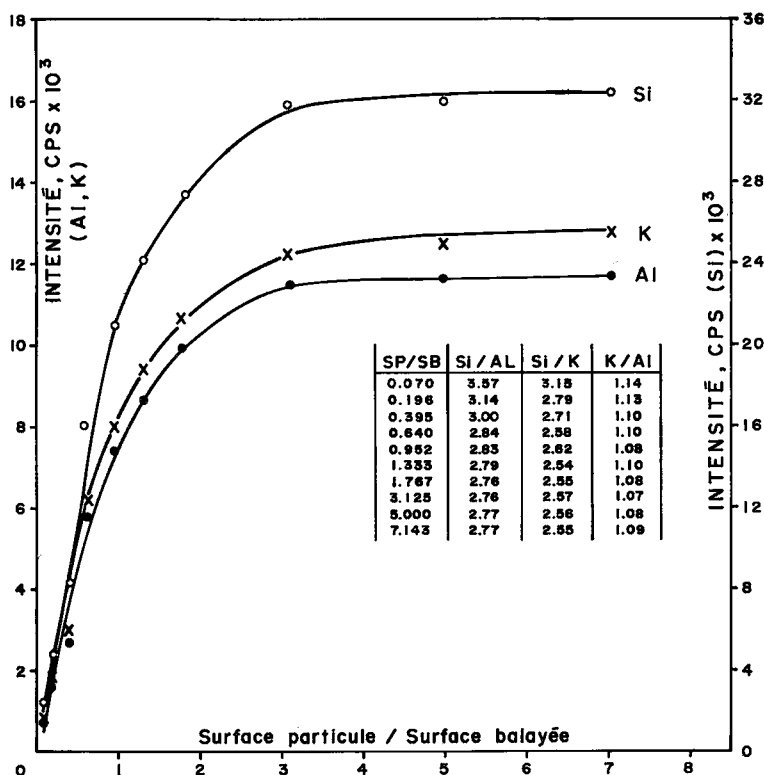


FIG. 3. Variations des intensités des raies caractéristiques en fonction de la surface analysée.

qu'il est nécessaire que la surface balayée soit plus petite que la surface de la particule, sinon on observe une diminution de l'intensité nette des raies caractéristiques. En effet, à faible grossissement, la particule est noyée dans le volume analysé par le faisceau d'électrons. On peut aussi observer d'après les courbes en question que, dans le cas de la phengite, les rapports d'intensité Si/Al et Si/K varient en fonction de la fraction de la surface analysée alors que celui de K/Al varie moins. Le tableau de cette figure montre les variations calculées à partir de la valeur moyenne des intensités obtenues sur cinq spectres consécutifs pour chacun des grossissements. On pourrait penser que ces variations sont dues à l'évaporation sélective des éléments lors de l'acquisition des cinq spectres consécutifs à différents grossissements. Nous avons vérifié que ce n'était pas le cas en effectuant l'essai à l'inverse, c'est-à-dire allant de faibles à forts grossissements au lieu du contraire. Les variations demeurent du même ordre de grandeur. Une partie de ces variations vient du fait que lorsque les intensités des raies caractéristiques diminuent alors que le fond continu demeure à peu près constant, la détermination de l'intensité nette des raies de faible masse atomique est moins précise. Ceci

explique le fait que les variations sur le K sont moins importantes. Nous retiendrons donc, d'après les observations ci-haut, que pour l'essai d'analyse quantitative sur des particules de phyllosilicates, on utilisera un support d'échantillon en graphite sur lequel repose une plaquette de Be, une dilution de 0.05% (P/V) de particules dans de l'eau distillée avec 1% de surfactant et un rapport de SP/SB supérieur à 3 lors de la prise des spectres (SP surface de la particule, SB surface balayée).

ANALYSE QUANTITATIVE

Le système 7000 de Kevex utilise, pour le calcul des concentrations des éléments, le programme de corrections ZAF, tel que décrit par Colby (1968) et dont un exemple est donné au Tableau 1. Le rapport K pour une raie caractéristique est:

$$K = \frac{\text{Intensité nette de l'échantillon}}{\text{Intensité nette de l'étalon}}$$

les spectres de l'échantillon et de l'étalon ayant été pris dans les mêmes conditions. Des oxydes purs

TABLEAU 1. RESULTATS D'ANALYSE D'UNE PHLOGOPITE (#1812) AU MEB

Élément et raie	Rapport K	% poids	Formule oxyde	% oxyde	Nombre de cations
Mg K α	0.0968	16.01	MgO	26.55	5.8557
Al K α	0.1056	7.69	Al ₂ O ₃	14.53	2.5346
Si K α	0.2788	16.98	SiO ₂	36.33	5.3756
K K α	0.5397	7.58	K ₂ O	9.13	1.7231
Ti K α	0.0112	0.71	TiO ₂	1.19	0.1325
Fe K α	0.0258	1.95	Fe ₂ O ₃	2.78	0.3098
O *		39.78			

TOTAL 90.51 15.9312

Nombre de cations calculé sur la base de 22 atomes d'oxygène.

* Déterminé par stoechiométrie. Facteur de normalisation: aucun

Élément et raie	Rapport K	% poids	Formule oxyde	% oxyde	Nombre de cations
Mg K α	0.0968	17.69	MgO	29.34	5.8557
Al K α	0.1056	8.49	Al ₂ O ₃	16.05	2.5346
Si K α	0.2788	18.76	SiO ₂	40.14	5.3756
K K α	0.5397	8.38	K ₂ O	10.09	1.7231
Ti K α	0.0112	0.79	TiO ₂	1.31	0.1325
Fe K α	0.0258	2.15	Fe ₂ O ₃	3.07	0.3098
O *		43.95			

TOTAL 100.0 15.9312

Nombre de cations calculé sur la base de 22 atomes d'oxygène.

* Déterminé par stoechiométrie. Facteur de normalisation: 1.105.

Echantillon 1812-1.

Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, Fe₂O₃ ou encore des composés comme l'albite et l'orthose préalablement analysés sont utilisés comme étalons. Le programme permet aussi de calculer le nombre de cations dans la formule chimique, d'après la méthode de Deer *et al.* (1978).

Lorsque l'échantillon analysé est un oxyde, le programme détermine la quantité d'oxygène par stoechiométrie et, si on connaît le nombre d'atomes d'oxygène dans la formule, on peut alors comparer

les résultats de l'analyse avec ceux publiés dans la littérature pour des composés de la même famille. Finalement, avec la mesure de la quantité d'eau que contient l'échantillon, on peut normaliser les résultats pour obtenir le pourcentage réel. Le programme donne alors le facteur de normalisation, qui devrait être égal à 1 dans le cas d'un solide.

La Figure 4 montre le spectre d'une particule de phlogopite de l'ordre de 100 micromètres de diamètre, alors que le Tableau 1 donne les résultats de l'analyse (échantillon 1812) normalisés à 100% et sans normalisation. Le diagramme de diffraction des rayons X de cet échantillon (Fig. 5) montre que l'échantillon est pur et ne contient que des traces de chlorite.

Pour étudier la reproductibilité des résultats sur plusieurs particules de cette phlogopite, nous avons volontairement fixé la concentration totale à 95.68, puisque cet échantillon contient 4.32% H₂O tel que déterminé par la perte au feu. Cette dernière ne devrait normalement pas varier d'une particule à l'autre si on tient compte que toutes les particules analysées ont été préparées de la même façon. Le Tableau 2 montre les résultats des analyses individuelles de dix particules différentes de l'échantillon 1812, en utilisant les étalons suivants: Mg, Al₂O₃, SiO₂, KAlSi₃O₈, TiO₂ et Fe₂O₃.

Il est normal de constater que le pourcentage de variation des résultats est plus élevé dans le cas d'éléments à faibles concentrations. Cela est simplement dû au rapport intensité sur bruit fond plus aléatoire dans ce dernier cas. Nous avons aussi reproduit, pour fin de comparaison, les valeurs des facteurs de nor-

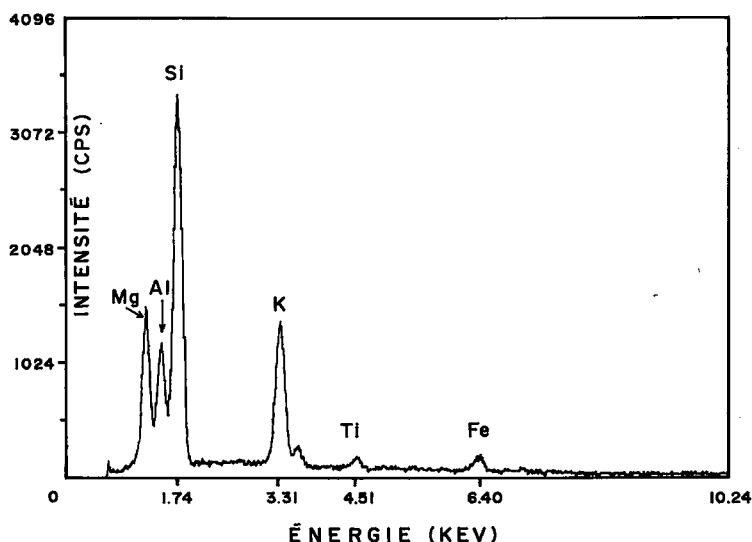


FIG. 4. Spectre d'une particule de phlogopite (échantillon 1812). Intensité en coups/seconde (cps), énergie en électron-volts $\times 1000$ (keV).

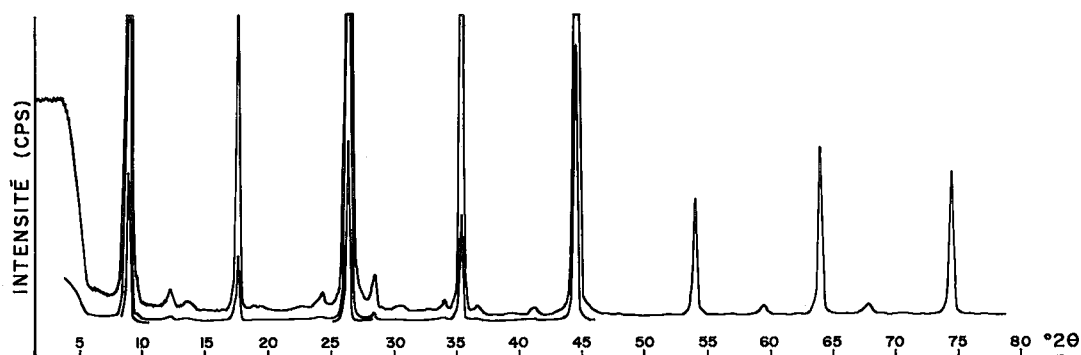


FIG. 5. Diffractogramme des rayons X de l'échantillon 1812, $\text{CuK}\alpha$, 50 kV, 20 mA. Intensité coups/seconde versus degrés 2θ .

TABLEAU 2. RESULTATS D'ANALYSE DE DIX PARTICULES DIFFERENTES DE L'ECHANTILLON 1812

	MgO	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	TiO_2	Fe_2O_3	FN	Cat
1812-1	28.07	15.36	38.41	9.65	1.26	2.95	1.057	15.93
-2	27.90	15.93	38.84	9.33	1.08	2.60	1.069	15.86
-3	27.92	15.75	38.35	9.53	1.22	2.89	1.075	15.91
-4	27.66	15.52	38.59	9.70	1.40	2.80	1.069	15.89
-5	27.80	16.27	38.37	8.93	1.37	2.95	1.081	15.82
-6	27.36	16.65	38.49	8.71	1.15	3.32	1.008	15.76
-7	28.40	14.91	39.45	8.54	1.20	3.14	1.051	15.77
-8	27.80	15.54	39.28	9.05	1.12	2.88	1.069	15.80
-9	27.77	15.36	38.60	9.55	1.54	2.85	1.057	15.88
-10	28.24	15.93	39.08	8.57	1.18	2.69	1.033	15.77
$\bar{X}$	27.89	15.72	38.75	9.16	1.25	2.91	1.057	15.84
% C.V.	1.02	3.17	1.03	4.92	11.55	7.17	2.08	0.40

Proportion des oxydes (base pondérale) normalisés à 95.68%. FN facteur de normalisation. $\bar{X} = \sum x/n$. Cat: nombre de cations.

$$\% \text{ C.V.} = 100 \sqrt{\frac{n \sum x^2 - (\sum x)^2}{n(n-1)}}$$

TABLEAU 3. COMPARAISON DES RESULTATS AU MEB ET A L'ABSORPTION ATOMIQUE

	MgO	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	TiO_2	Fe_2O_3	total
MEB	27.89%	15.72%	38.75%	9.16%	1.25%	2.91%	95.68%
AA	26.22	15.94	39.50	9.04	1.08	2.84	94.62

TABLEAU 4. RESULTATS SUR 15 PARTICULES DE L'ECHANTILLON 1812 BROYE

	MgO	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	TiO_2	Fe_2O_3	total	FN	Cat	d
1	31.45	17.82	36.54	6.70	0.75	2.39	29.27	3.27	15.90	1.5
2	29.96	19.23	37.70	5.36	0.81	2.62	23.73	4.03	15.58	1.6
3	29.39	18.03	37.07	7.51	0.87	2.80	49.56	1.93	15.83	1.8
4	31.00	18.33	35.86	6.99	0.77	2.77	21.08	4.54	15.93	2.0
5	30.56	18.46	36.16	7.01	0.79	2.66	33.84	2.83	15.89	2.5
6	31.12	18.13	37.54	5.72	0.68	2.52	25.39	3.77	15.71	2.6
7	31.26	19.27	35.89	5.82	1.07	2.32	16.93	5.65	15.80	2.8
8	30.82	18.16	37.16	6.55	0.60	2.40	32.29	2.96	15.82	2.8
9	28.87	19.06	35.98	6.31	1.76	3.70	32.02	2.99	15.67	2.9
10	30.22	18.19	36.84	7.10	0.87	2.50	29.92	3.20	15.84	3.4
11	29.74	17.65	37.98	7.18	0.85	2.27	53.18	1.80	15.77	5.1
12	25.32	16.40	40.03	9.54	1.46	2.92	94.53	1.01	15.64	14
13	27.57	17.40	39.31	7.99	0.86	2.56	81.54	1.17	15.65	18
14	25.69	16.90	39.82	9.02	1.42	2.82	89.39	1.07	15.61	33
15	26.06	16.97	40.22	8.68	1.10	2.62	91.61	1.04	15.58	42
$\bar{X}$	29.26	18.00	37.60	7.17	0.98	2.66	95.68		15.75	
%C.V.	7.22	4.70	4.12	16.92	33.51	12.92			0.77	
$\bar{X}_1$	27.89	15.72	38.75	9.16	1.25	2.91	95.68		15.84	
%C.V.	1.02	3.17	1.03	4.92	11.55	7.17			0.40	
$\bar{X}_2$	26.22	15.94	39.50	9.04	1.08	2.84	94.62			

$\bar{X}$ % moyen en poids normalisés à 95.68%. %C.V. coefficient de variation. $\bar{X}_1$ % moyen en poids pour l'échantillon non broyé. $\bar{X}_2$ % en poids déterminé par absorption atomique. d diamètre en micromètres. Cat: nombre de cations.

malisation et celles du nombre de cations pour les dix particules analysées. On constate, d'après ce tableau, qu'en plus de l'assez bonne reproductibilité des teneurs, le nombre de cations (moyenné de 15.84) correspond bien à ce que l'on devrait avoir dans une phlogopite et que ce nombre ne varie pratiquement pas. Même si le facteur de normalisation FN varie peu, sa valeur moyenne est relativement élevée (1.06), c'est-à-dire que la somme des teneurs en oxydes ne correspond qu'à environ 94% du total de l'échantillon. Nous avons comparé les résultats de cet échantillon 1812 analysé au MEB sur dix particules avec ceux obtenus par analyse globale en absorption atomique (AA). Le Tableau 3 montre une assez bonne corrélation entre les résultats obtenus par les deux méthodes d'analyse. Nous en déduisons que pour le cas de particules de phlogopite de l'ordre de 100 micromètres de diamètre, le fait de normaliser les résultats au MEB nous ramène tout près des valeurs réelles.

Pour vérifier si de tels résultats pouvaient être aussi obtenus sur des fractions plus fines de cet échantillon, nous l'avons légèrement broyé dans un mortier en agate. Le Tableau 4 montre les résultats obtenus sur 15 particules dont le diamètre varie de 1 à 42 micromètres. L'examen de ces résultats montre, bien entendu, que l'on obtient de bons résultats pour les plus grosses particules, mais que pour les petites, on s'éloigne des vraies valeurs avec des coefficients de variations beaucoup plus élevés. Les variations dans les teneurs en oxyde ne sont pas systématiques. Avec un diamètre croissant des particules, la proportion de MgO et de Al_2O_3 (en %) diminuent alors que celui de SiO_2 et de K_2O augmentent. On ne peut se prononcer pour les faibles teneurs en TiO_2 , et il n'y a aucune corrélation entre la proportion de Fe_2O_3 en % et la grosseur d des particules. Cette dernière est toutefois reliée au facteur de normalisation FN par la relation

$$\text{FN} = 3.54 - 0.077d, \quad r = -0.670$$

où r est le coefficient de corrélation. Donc, même après avoir normalisé les résultats, on constate que ceux-ci sont fonction de la taille des particules. Notons toutefois que pour le cas de ces quinze particules de phlogopite, la moyenne des résultats demeure semi-quantitative si on la compare avec celle obtenue par absorption atomique.

LES RAPPORTS D'INTENSITÉ ET DE COMPOSITION

Pour vérifier l'effet des corrections ZAF sur les spectres des particules broyées, nous avons calculé les variations des rapports K des pics d'une particule à l'autre, les variations des rapports d'intensité relative au Si et, finalement, le rapport des concentrations en oxydes, toujours relatives au Si. Le Tableau 5 indique les résultats des valeurs moyennes ($\bar{X}$) des rapports K et de leur coefficient de variation C.V. en %.

Les grandes variations observées montrent qu'en fonction de la taille des particules analysées, l'intensité des raies caractéristiques varie dans de grandes proportions et que pour corriger en partie cette situation, on se doit de normaliser les résultats. En ce qui concerne les rapports d'intensité des pics (sans correction ZAF) et des teneurs en oxydes (avec correction ZAF), le tout par rapport au Si, les résultats du Tableau 6 sont assez révélateurs. On peut donc en déduire que dans le cas de ces quinze particules de phlogopite, les corrections ZAF n'apportent que peu de changements dans les coefficients de variation des résultats.

CONCLUSIONS

Les résultats de notre étude montrent qu'il est possible d'obtenir des résultats quantitatifs au MEB sur des monoparticules de phlogopite lorsque celles-ci ont des diamètres de quelques dizaines de micromètres. Elles se comportent alors comme de véritables solides si elles sont préparées de façon adéquate. Pour ce qui est des particules plus fines, de l'ordre du micromètre de diamètre, les résultats sont plutôt semiquantitatifs si on les normalise après avoir effectué les corrections ZAF. L'influence de ces corrections ne semble pas affecter le coefficient de variation des résultats d'analyses de plusieurs particules d'un même échantillon.

Pour obtenir de tels résultats, il faut s'assurer d'une préparation adéquate des particules, de leur dépôt sur un substrat et un support dont la composition chimique intervient peu ou pas sur les spectres obtenus, et d'une dilution appropriée. De plus, il est essentiel que la surface balayée par le faisceau d'électrons soit inférieure au tiers de la surface totale de la particule.

TABLEAU 5. VARIATIONS DES VALEURS MOYENNES DES RAPPORTS K

	Mg	Al	Si	K	Ti	Fe
$\bar{X}$	0.052	0.068	0.151	0.230	0.005	0.012
% C.V.	58.1	54.0	60.7	74.1	81.2	63.3

TABLEAU 6. VARIATION DES RAPPORTS D'INTENSITÉ DES PICS AVEC ET SANS CORRECTION ZAF PAR RAPPORT AU Si

		Al/Si	Mg/Si	K/Si	Ti/Si	Fe/Si
(Rapport K)/Si	$\bar{X}$	0.45	0.33	1.43	0.029	0.080
(Rapport K)/Si	% C.V.	6.1	9.8	15.1	34.3	13.9

		Al ₂ O ₃ /SiO ₂	MgO/SiO ₂	K ₂ O/SiO ₂	TiO ₂ /SiO ₂	Fe ₂ O ₃ /SiO ₂
% oxyde/% SiO ₂	$\bar{X}$	0.48	0.78	0.19	0.025	0.071
% oxyde/% SiO ₂	% C.V.	8.23	10.65	13.8	33.2	14.3

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier les Professeurs R. Ledoux et M.-A. Bérubé de l'Université Laval pour la lecture critique du manuscrit. Sans l'excellent support technique de M. J.-P. Ricbourg, agent technique de recherche, ce travail n'aurait pu être réalisé. Mme L. Dubé est responsable des dessins et Mme L. Michard, de la mise en page. Nous leurs en sommes reconnaissants. Ce projet de recherche a été effectué grâce à des subventions du FCAR (EQ-1124), du CRSNG (subvention générale) et de l'INRS (subvention institutionnelle). De nombreuses discussions avec M. S. Chevé, associé de recherche à l'INRS-Géoresources, ont aussi été très bénéfiques dans la rédaction de cet article.

RÉFÉRENCES

- ARMSTRONG, J.T. (1978): Methods of quantitative analysis of individual microparticles with electron beam instruments. *Scanning Electron Microscopy* 1, 455-468.
- BERKHEISER, V.E. & MONSEES, M.B. (1982): Dispersion of clays on graphite supports for X-ray microprobe analysis. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 46, 663-666.
- COLBY, J.W. (1968): Quantitative microprobe analysis of thin insulating films. *Advances in X-Ray Analysis* 11, 287-305.
- DEER, W.A., HOWIE, R.A. & ZUSSMAN, J. (1978): *An Introduction to Rock Forming Minerals*. Longman, London, England.
- MYKLEBURST, R.L., FIORI, C.E. & HEINRICH, K.F.J. (1979): Frame C: A compact procedure for quantitative energy dispersive electron probe X-ray analysis. *Nat. Bureau Standards Tech. Note* 1106.

SMALL, J.A. (1979): Quantitative particle analysis in electron beam instruments. *Scanning Electron Microscopy* 1, 447-461.

WHITE, G.N., BERKHEISER, V.E., BLANCHARD, F.N. & HALLMARK, C.T. (1982): Thin film analysis of clay particles using energy dispersive X-ray analysis. *Clays Clay Minerals* 30, 375-382.

STATHAM, P.J. & PAWLEY, J.B. (1978): A new method for particle X-ray microanalysis based on peak to background measurements. *Scanning Electron Microscopy* 1, 469-478.

Reçu le 21 février, 1985, manuscrit révisé accepté le 16 juin, 1985.