

Géochimie Élémentaire du Solide

Carole Cordier

Maître de conférences

ISTerre

carole.cordier@ujf-grenoble.fr

Valérie Magnin

Ingénieur d'Etudes CNRS

ISTerre

valerie.magnin@ujf-grenoble.fr

Journées Géochimie OSUG

GEOCHIMIE ELEMENTAIRE DU SOLIDE

Mesurer les **concentrations** d'éléments chimiques
Directement dans des échantillons **solides**

- mesures *sur échantillon global*

- mesures *in situ*

Mercure Hg
Carbone C et Azote N

Eléments des roches
Majeurs > 1% pondéral
Traces µg/g = ppm

PÉRIODE	1	1											2						
		H											He						
	2	3	4											5	6	7	8	9	10
		Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
	3	11	12											13	14	15	16	17	18
		Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	A
	4	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
5	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
6	55	56	*	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	
	Cs	Ba	57-71	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Ti	Pb	Bi	Po	At	Rn	
7	87	88	+																
	Fr	Ra	89-103																

* Lanthanides : 57 La 58 Ce 59 Pr 60 Nd 61 Pm 62 Sm 63 Eu 64 Gd 65 Tb 66 Dv 67 Ho 68 Er 69 Tm 70 Yb 71 Lu
+ Actinides : 92 U 90 Th 94 Pu 95 Am 96 Cm 97 Bk 98 Cf 99 E 100 Fm 101 Mv 102 No

Analyseurs mercure

OBJECTIF :

Obtenir la concentration en mercure dans des échantillons solides



Analyseur AMA 254

Contacts:

Scientifique : Stéphane Guéron

Technique : Delphine Tisserand

delphine.tisserand@ujf-grenoble.fr



Analyseur DMA 80

Contacts:

Scientifique : Alain Manceau

Technique : Martine Lanson

martine.lanson@ujf-grenoble.fr

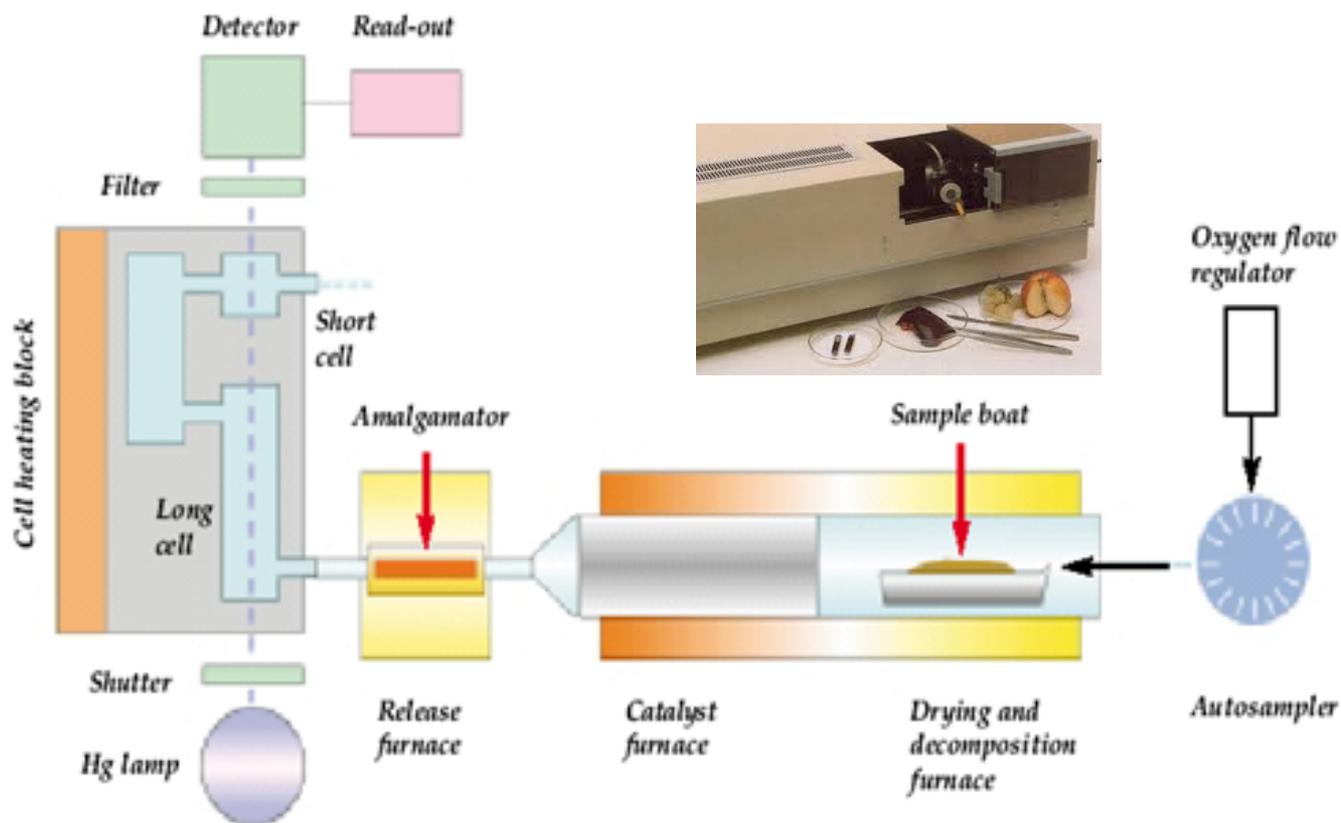


Institut des Sciences de la Terre

Analyseurs mercure

PRINCIPE :

Combustion + oxydation
Amalgamation et préconcentration
Vaporisation (vapeurs froides Hg)
Spectrométrie d'absorption atomique à $\lambda = 253.65 \text{ nm}$ (Hg)



Analyseur mercure AMA 254



OBJECTIF :
Obtenir la concentration en mercure dans des échantillons solides

POINTS FORTS :

- Peu de prétraitement (pas de dissolution)
- Pas d'effet de matrice
- Faible limite de détection : 0.01 ng de Hg
- 2 gammes de concentration : 0.05-40 et 40-600 ng
- Préconcentration par combustion successive
- Masse d'échantillon : 10 mg – 700 mg
- Temps moyen d'analyse : 5 minutes/échantillon

POINTS FAIBLES :

- Souvent nécessaire de travailler en mode manuel
- Effet mémoire possible
- Analyse destructive

Contacts: Analyseur AMA 254

Scientifique : Stéphane Guédron

Technique : Delphine Tisserand

delphine.tisserand@ujf-grenoble.fr

Utilisateurs: ISTERre, LTHE

Taux d'utilisation/an= > 1000 analyses/an

Analyseur mercure AMA 254

APPLICATIONS SCIENTIFIQUES :

Mesure de la concentration en mercure dans les sols, végétaux, aérosols, sédiments

- pollution atmosphérique en lien avec les activités industrielles (usines de chlore, fonderies, déchets miniers)

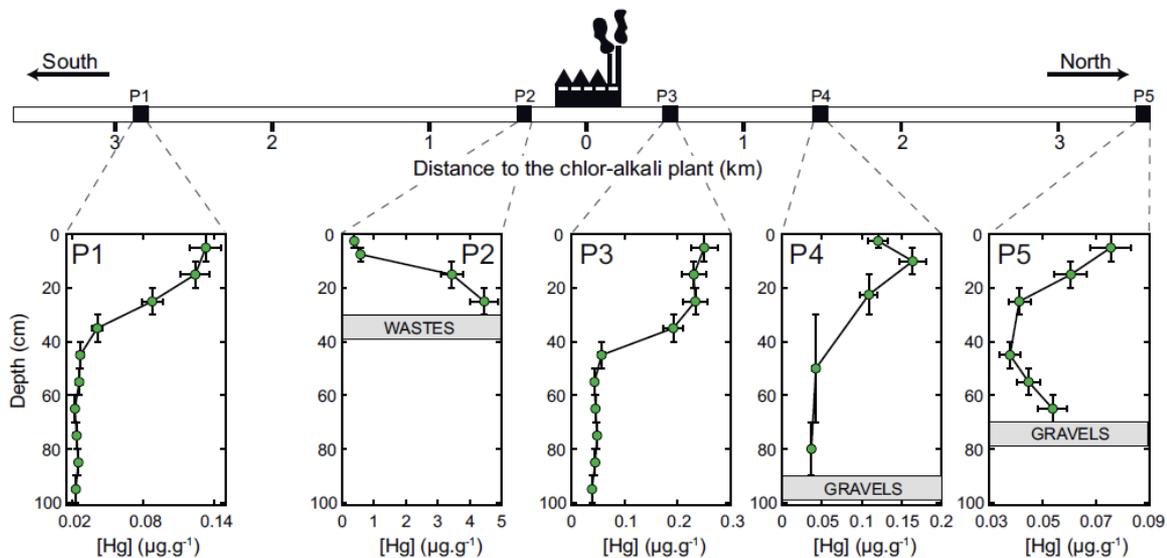
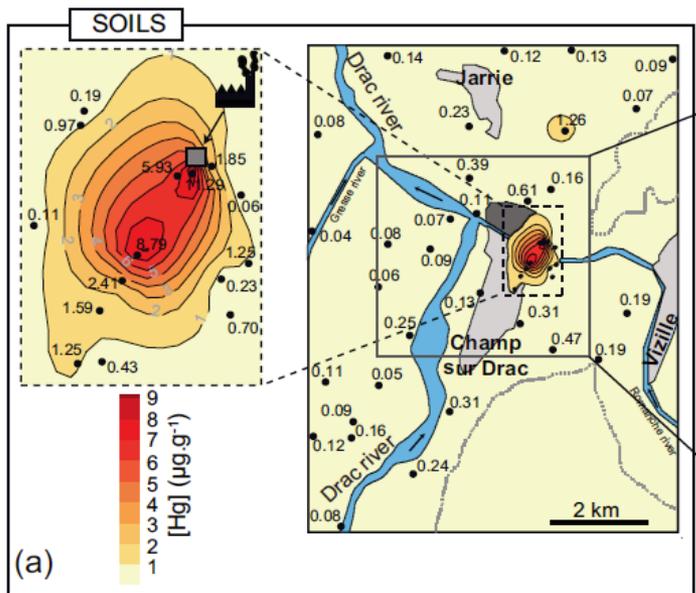
- transfert dans les rivières, réaction biochimique et spéciation

Stéphane Guédron (ISTerre)

Géraldine Sarret (ISTerre)

Gaëlle Uzu (LTHE)

Emilie Strady (LTHE)



Grangeon et al. (2011)

Analyseur mercure DMA 80



Analyseur DMA 80

Contacts:

Scientifique : Alain Manceau

Technique : Martine Lanson

martine.lanson@ujf-grenoble.fr

Nouvel équipement (janvier 2014)

OBJECTIF :

Obtenir la concentration en mercure dans des échantillons solides

POINTS FORTS :

- Pas d'effet mémoire
- **Analyse de matrices variées** (solide, liquide, matière organique)
- **Très faible limite de détection** : 0.003 ng de Hg
- **Précision** : 1 ppb
- **Très large gamme de concentration** : 0.03 ng à 1500 ng

POINTS FAIBLES :

- **Concentration max** : 1500 ng
- **Préparation de l'échantillon solide** : poudre homogène < 100 µg
- Analyse destructive

Analyseur mercure DMA 80

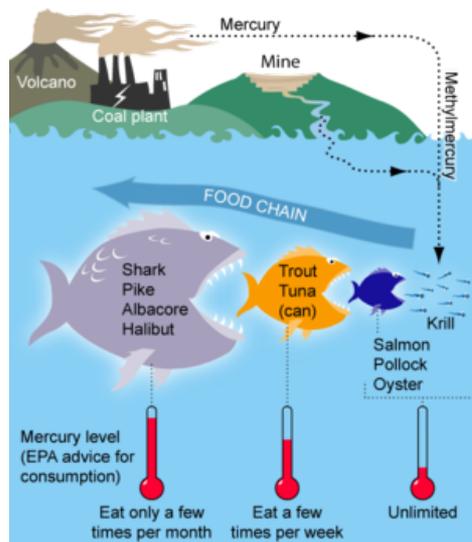
APPLICATIONS SCIENTIFIQUES :

Mesure de la concentration en mercure dans des échantillons très peu concentrés

Projet ANR MERCURIUS : Biogéochimie du mercure : Relations entre spéciation, bioaccumulation et écotoxicité

Alain Manceau (ISTerre)

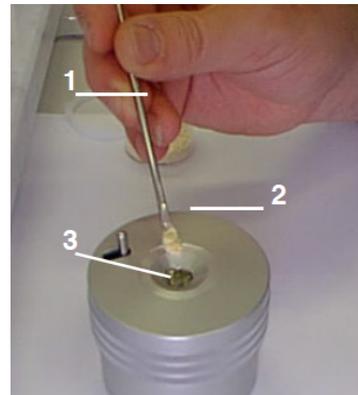
Dosage de Hg dans les cheveux humains et dans les muscles, cerveaux et foies/tubes digestifs des poissons zèbres



Analyseur C/N Flash EA/1112

OBJECTIF :

Obtenir la concentration en carbone et azote dans des sols ou végétaux secs



Contact:

Scientifique : Jean-Christophe Clément

Technique : Cindy Arnoldi

cindy.arnoldi@ujf-grenoble.fr

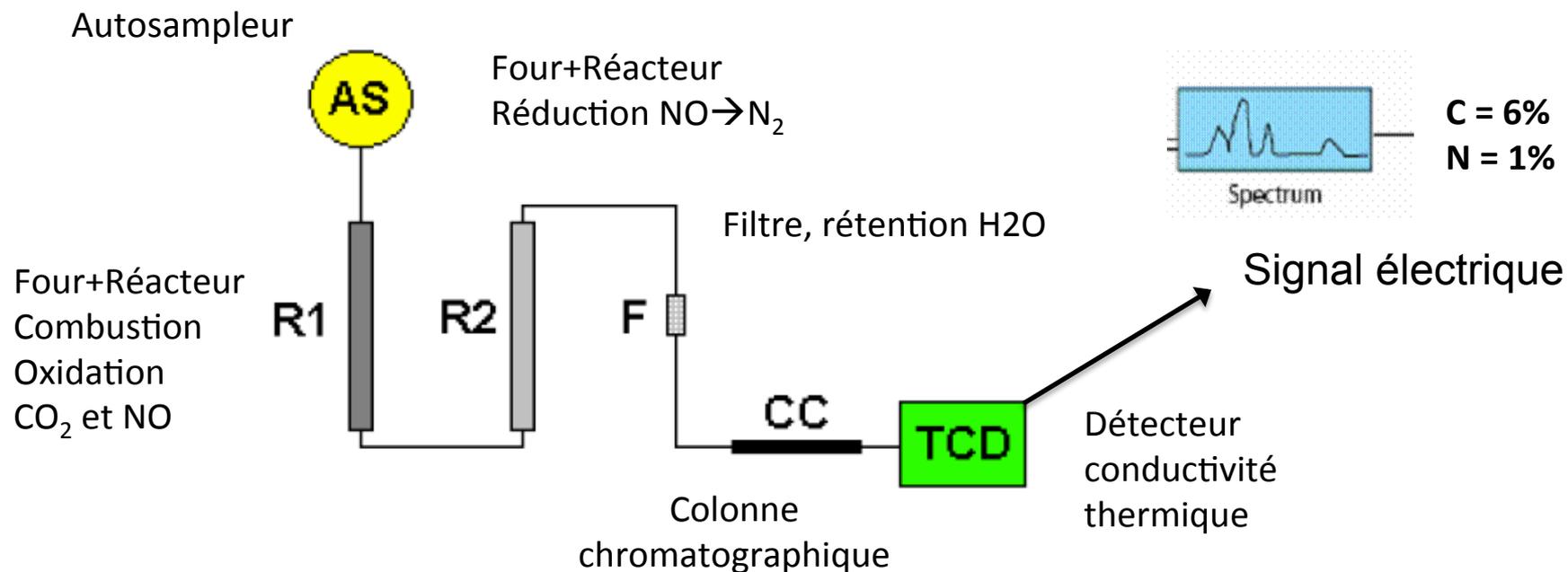


Analyseur C/N Flash EA/1112



PRINCIPE :

Combustion + oxydation/réduction : gaz (CO_2 , N_2)
Chromatographie gazeuse
Décteur de conductivité thermique (TCD)



Analyseur C/N Flash EA/1112



OBJECTIF :

Obtenir la concentration en carbone et azote dans des sols ou végétaux secs

POINTS FORTS :

- Faible limite de détection : 0.01 %
- Masse d'échantillon : 3 mg (végétaux) et 10 mg (sols)
- Temps moyen d'analyse : 7 minutes
- Passeur automatique d'échantillons

POINTS FAIBLES :

- Préparation délicate des échantillons : broyage, pesée, mise en capsule
- Analyse destructive



Contact:

Scientifique : Jean-Christophe Clément

Technique : Cindy Arnoldi

cindy.arnoldi@ujf-grenoble.fr

Analyseur C/N Flash EA/1112

APPLICATIONS SCIENTIFIQUES :

Fonctionnement des écosystèmes, biodiversité et cycle C/N

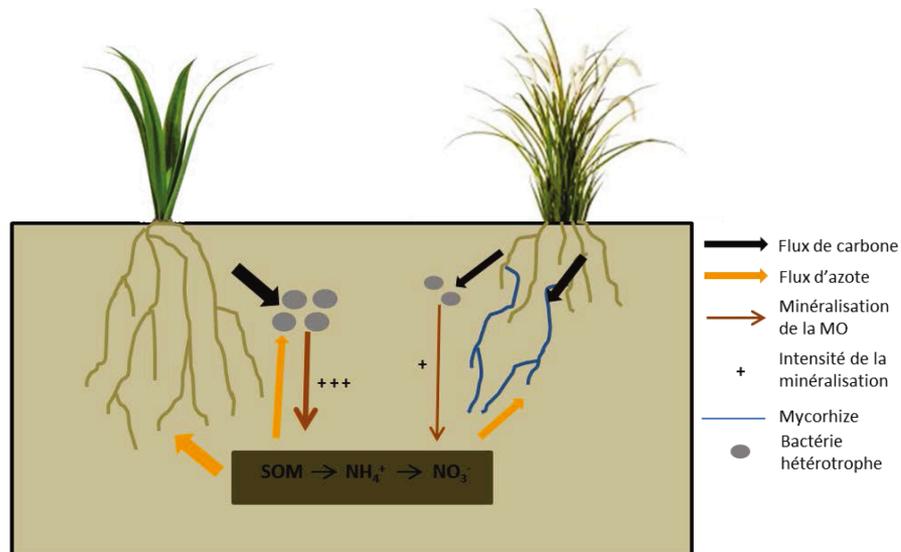
Projet VITAL : Provision des services écosystémiques par la diversité couplée des plantes et microbes dans les prairies semi-naturelles

Sandra Lavorel (LECA)

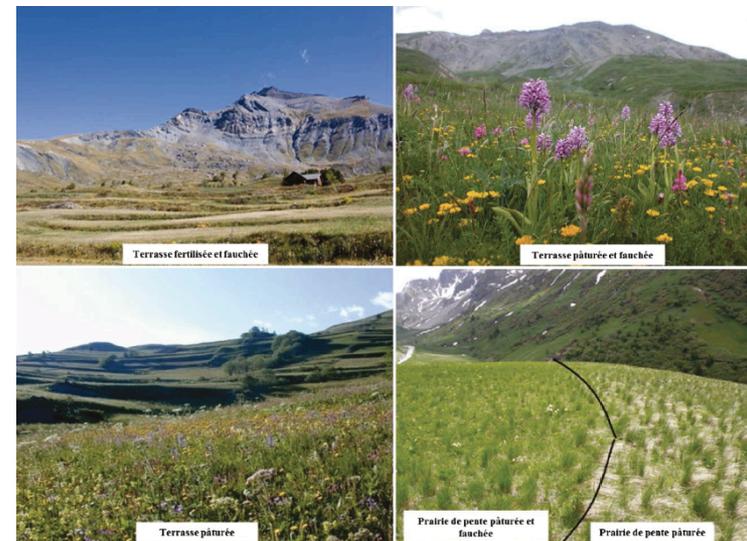
Projet REGARDS : Résilience des prairies de régions marginales et support à la décision pour la gestion de la biodiversité

Jean-Christophe Clément (LECA)

Projet BIOCATCH : Impacts des changements climatiques et des changements de pratiques agricoles sur la diversité végétale et sur la ressource en eau en zone subalpine



Legay (2013)



Analyse *in situ* des éléments chimiques



OBJECTIF :

Obtenir la concentration en éléments majeurs et en trace *in situ* sur des échantillons solides



Micro-fluorescence X



Microscope électronique à balayage



Microsonde électronique

POINTS FORTS :

- Mesure *in situ*
- Mesure non destructive
- Analyses ponctuelles, profils chimiques, cartographie

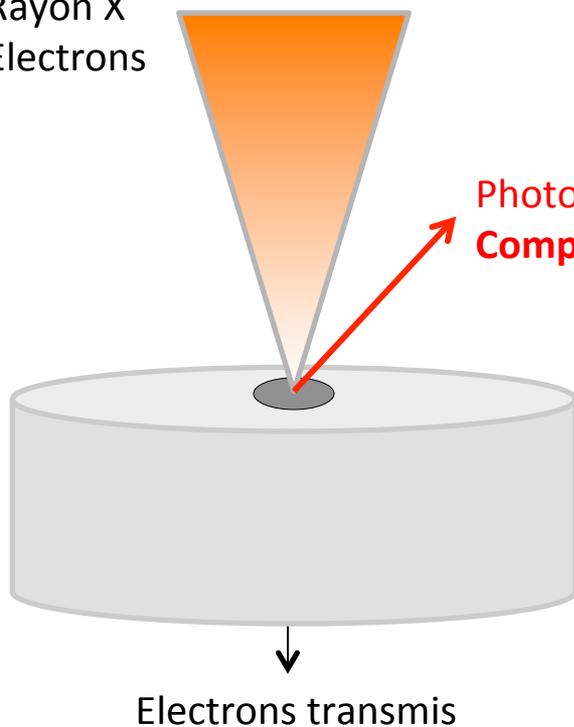
Analyse *in situ* des éléments chimiques

PRINCIPE :

Fluorescence : Interaction inélastique entre l'échantillon et un rayonnement incident
Analyse du faisceau de photons émis
Standardisation pour obtenir des analyses quantitatives

Faisceau incident

Rayon X
Electrons



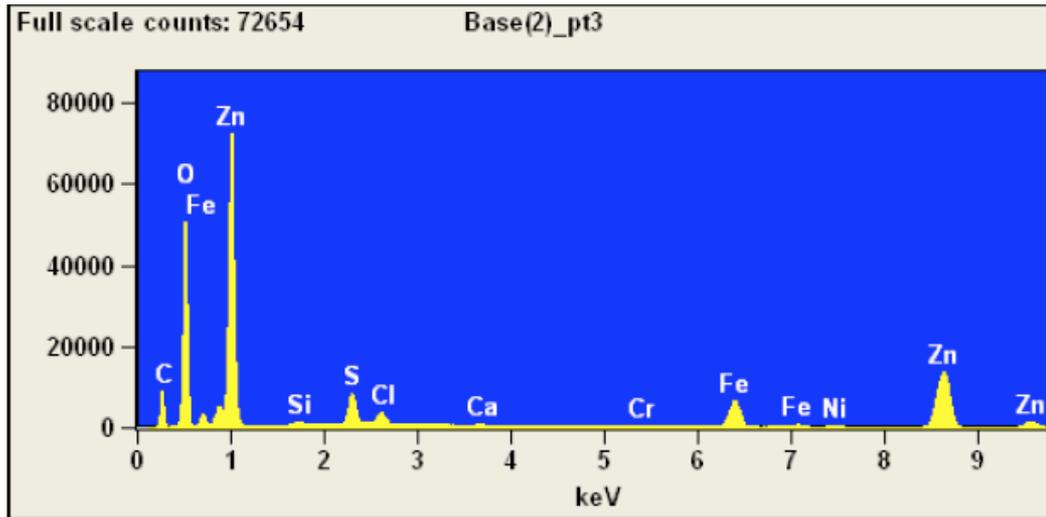
Spectromètre à sélection d'énergie (EDS) : tous les éléments sont détectés en meme temps

5 spectromètre à dispersion de longueur d'onde (WDS) : analyse élément par élément

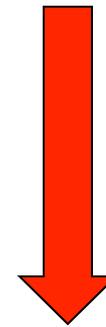
Analyse *in situ* des éléments chimiques

PRINCIPE :

Fluorescence : Interaction inélastique entre l'échantillon et un rayonnement incident
Analyse du faisceau de photons émis
Standardisation pour obtenir des analyses quantitatives



Spectromètre à sélection d'énergie (EDS): tous les éléments sont détectés en même temps

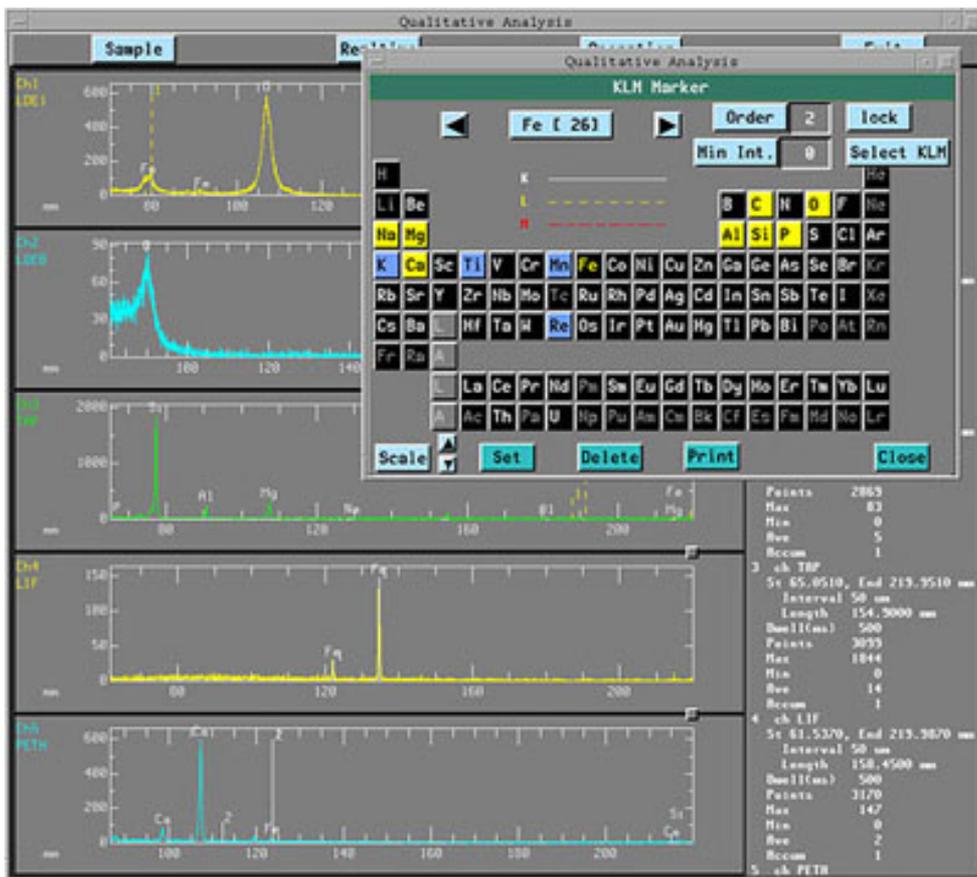


Concentration en nb de coups
(**semi-quantitatif**)

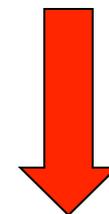
Analyse *in situ* des éléments chimiques

PRINCIPE :

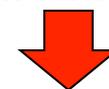
Fluorescence : Interaction inélastique entre l'échantillon et un rayonnement incident
Analyse du faisceau de photons émis
Standardisation pour obtenir des analyses quantitatives



5 spectromètre à dispersion
de longueur d'onde (WDS) :
analyse élément par élément



Standardisation

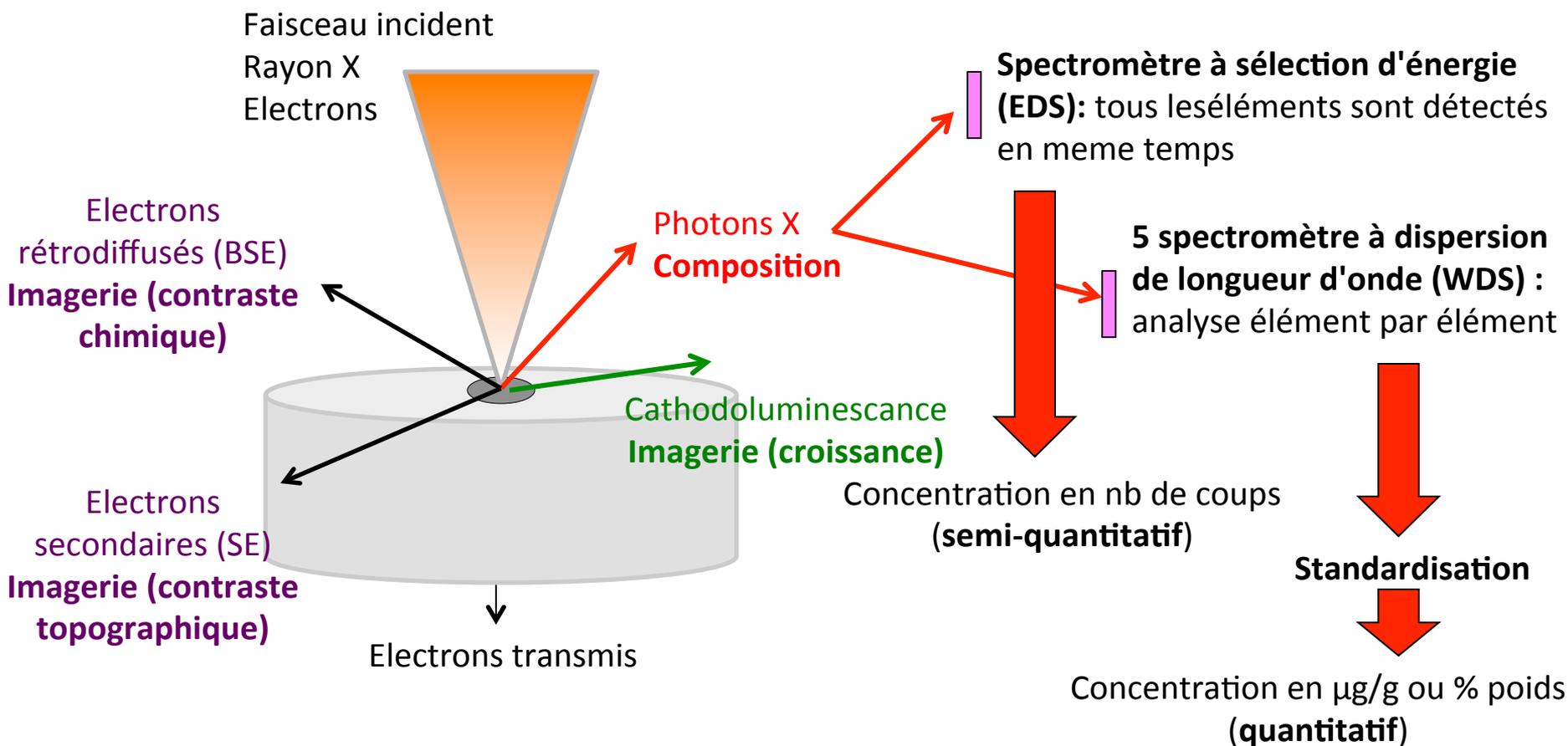


Concentration en $\mu\text{g/g}$ ou % poids
(quantitatif)

Analyse *in situ* des éléments chimiques

PRINCIPE :

Fluorescence : Interaction inélastique entre l'échantillon et un rayonnement incident
Analyse du faisceau de photons émis
Standardisation pour obtenir des analyses quantitatives

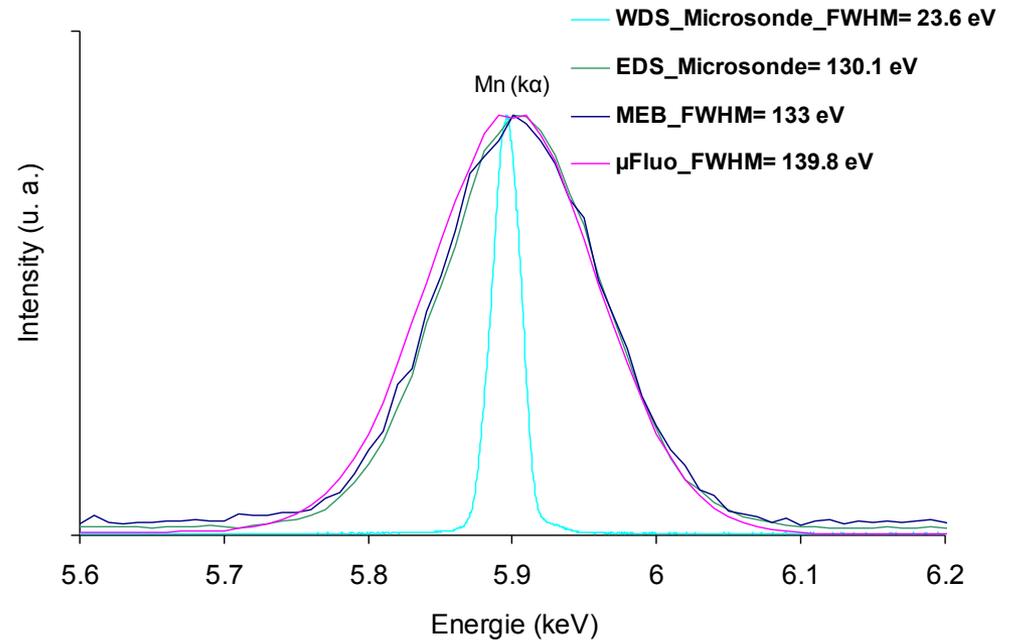
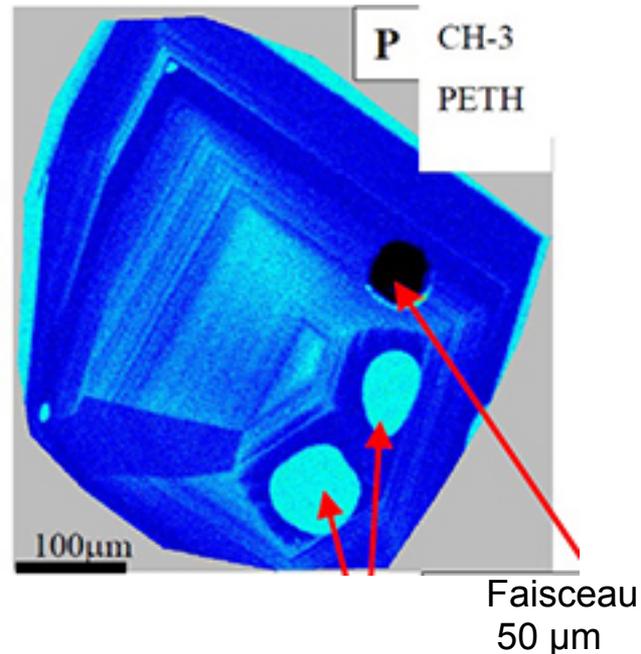


Analyse *in situ* des éléments chimiques

Diamètre du faisceau : Résolution spatiale

Détecteur

WDS : détection limite plus faible
meilleure résolution spectrale
analyse quantitative
temps d'analyse plus long



Analyse *in situ* des éléments chimiques



Micro-fluorescence X EDAX EAGLE III



Contacts:

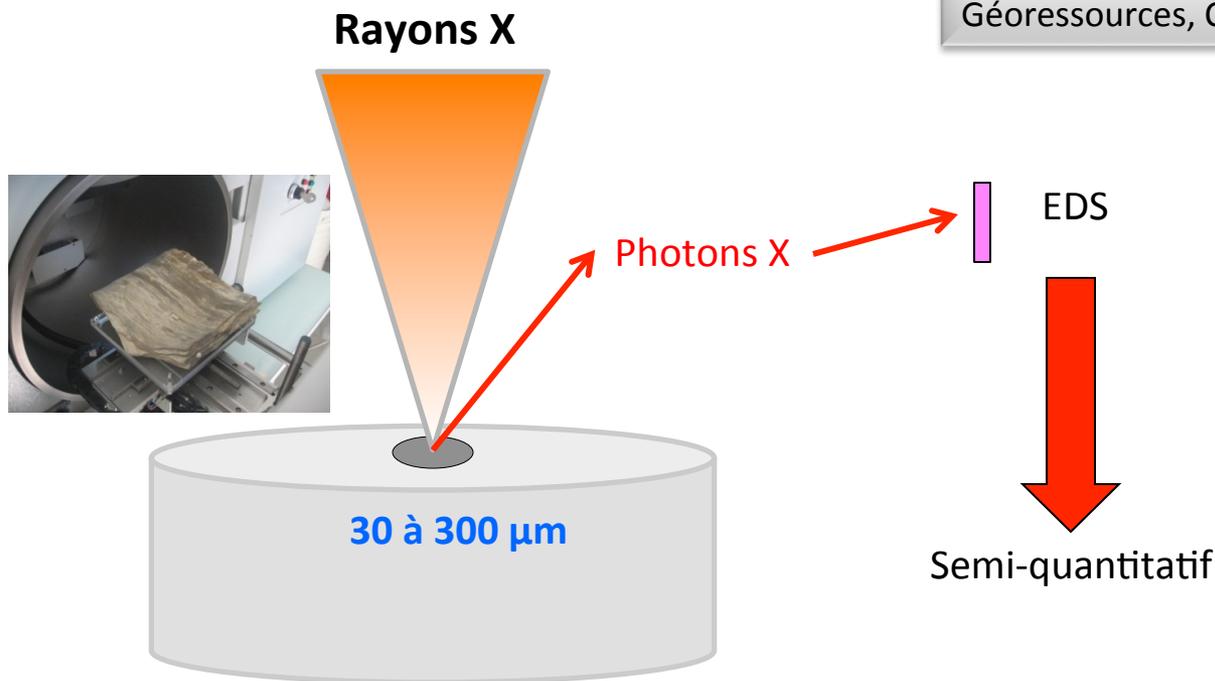
Scientifique : Manuel Munoz

Technique : Valérie Magnin

valerie.magnin@ujf-grenoble.fr

Taux d'utilisation/an = 50%

Utilisateurs: Isterre, IPGP, Edythem, IPAG,
Géoressources, Chrono-Environnement



Analyse *in situ* des éléments chimiques



**Microscope
électronique à
balayage
S2500 Hitachi**



Contacts:

Scientifique : Fabrice Brunet

Technique : Nathaniel Findling

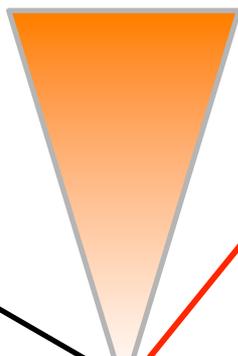
nathaniel.findling@ujf-grenoble.fr

Taux d'utilisation/an = 20%

Utilisateurs: Isterre, IPAG, LTHE,
LEGI, Vinci Construction, Saint
Gobain



Electrons



Photons X



EDS

Semi-quantitatif

Electrons
rétrodiffusés (BSE)
**Imagerie (contraste
chimique)**

Electrons
secondaires (SE)
**Imagerie (contraste
topographique)**

1 à 5 μm

Analyse *in situ* des éléments chimiques



**Microsonde
électronique
JEOL JXA-8230**



Contacts:

Scientifique : Alexander Sololev

Technique : Valentina Batanova

valentina.batanova@ujf-grenoble.fr

Taux d'utilisation/an = 100%

Utilisateurs: Isterre, IPAG, Nice



Electrons



Electrons
rétrodiffusés (BSE)
**Imagerie (contraste
chimique)**

Electrons
secondaires (SE)
**Imagerie (contraste
topographique)**

0.1 à 300 μm

Photons X

Cathodoluminescence
Imagerie (croissance)

EDS

WDS x 5

Standardisation

Semi-quantitatif
CARTO

Quantitatif
PONCTUEL

Analyse *in situ* des éléments chimiques



Micro-fluorescence X



Microscope électronique à balayage



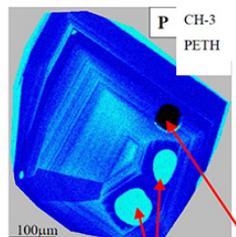
Microsonde électronique

Préparation	non	lame mince polie, métallisée	lame mince "miroir", métallisée
Taille échantillon	330 x 350 mm	250 x 250 mm	46 x 28 mm / Ø 25 mm
Temps analyse	2 mn	2 mn	1 mn à 15 mn
Faisceau	30 à 300 µm	1 à 5 µm	0.1 à 300 µm
Imagerie	non	SE/BSE	SE/BSE/Cathodo
Quanti	semi-quanti	semi-quanti	quanti + semi-quanti
Résolution spectrale	140 eV	129 eV	5 eV
Détection limite µg/g	50 à > 1000	> 1000	3 à 100 µg/g
Divers	pas d'analyse si Z<Na		
Utilisation	Etude prélim Carto chimique	Etude prélim	Analyse chimique des minéraux Carto chimique HR spatiale

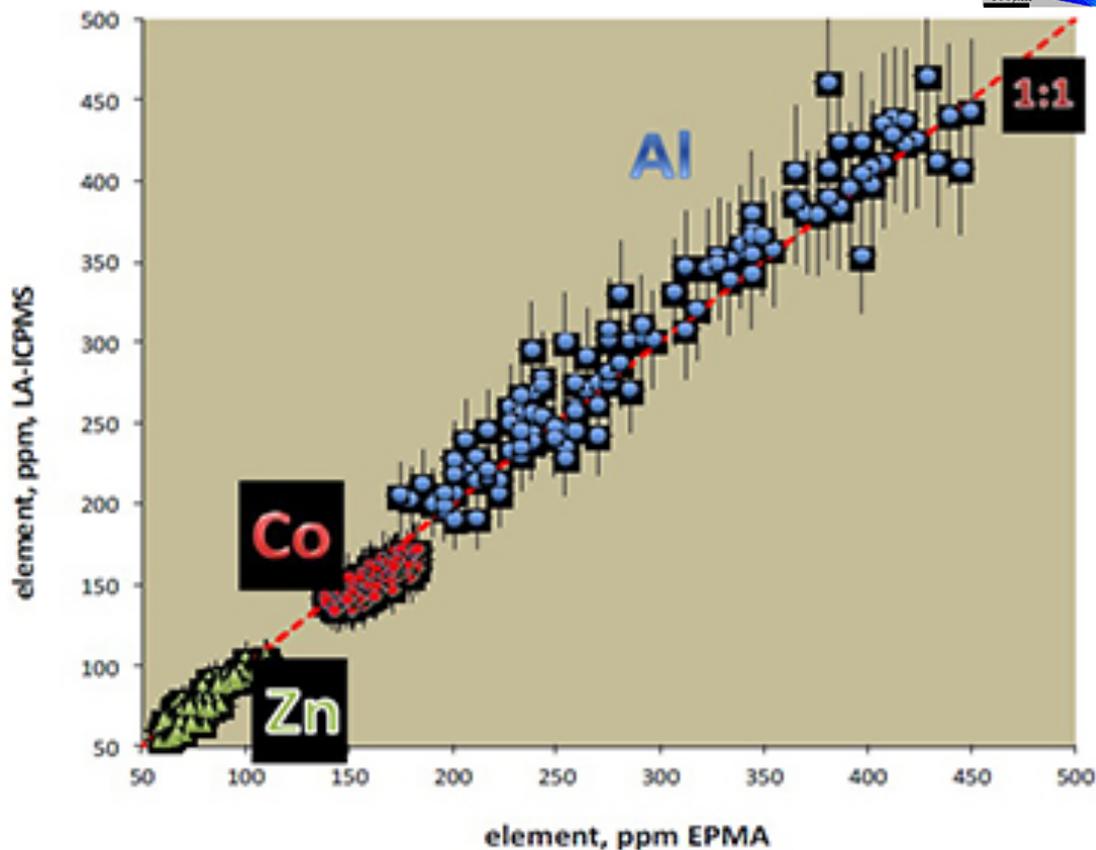
Analyse *in situ* des éléments chimiques

OLIVINE

Comparaison entre LA-ICPMS (MPIC Mainz)
et EPMA (ISTerre)



Microsonde électronique



NEW High Precision OLIVINE Protocol				
Accelerating Voltage: 25kV		Beam Current: 900nA		
	Peak count. time	Mode	DL (ppm)	2 StDev (ppm)
Major elements				
Si	500	EDS		400
Mg	500	EDS		500
Fe	500	EDS		155
Trace elements				
Al	180	WDS	5	5
Na	160	WDS	9	15
Ca	180	WDS	3	6
P	160	WDS	5	4
Co	160	WDS	5	8
Zn	180	WDS	6	6
Ti	180	WDS	3	5
Ni	80	WDS	5	8
Mn	160	WDS	4	8
Cr	90	WDS	5	5

Batanova et al. (2013)

Analyse *in situ* des éléments chimiques



Microscope
électronique à
balayage
S2500 Hitachi

APPLICATIONS SCIENTIFIQUES

Etude préliminaire des échantillons

Micrométéorite Antarctique
Folco and Cordier (2014)

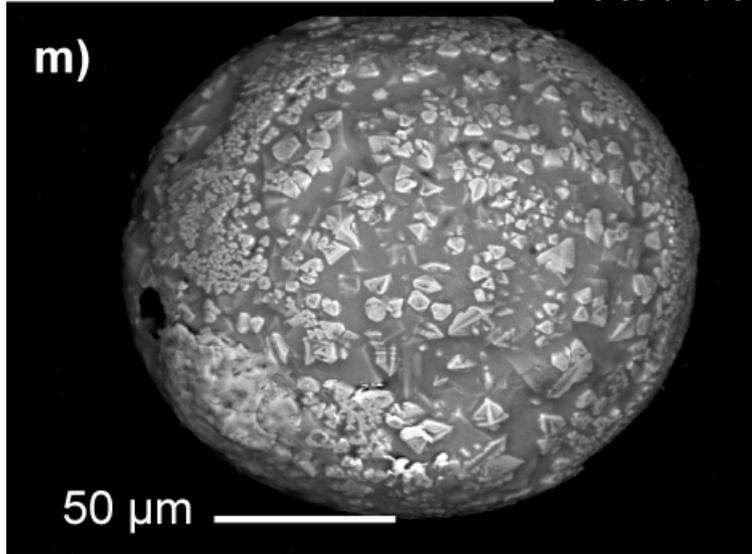


Image SE
Morphologie et topographie de surface

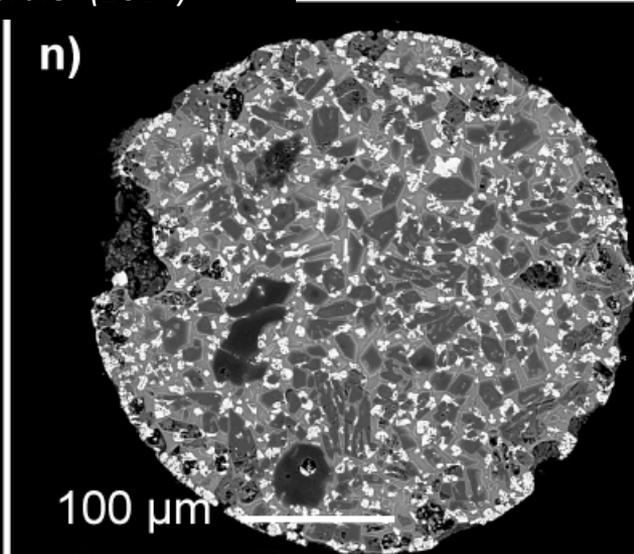
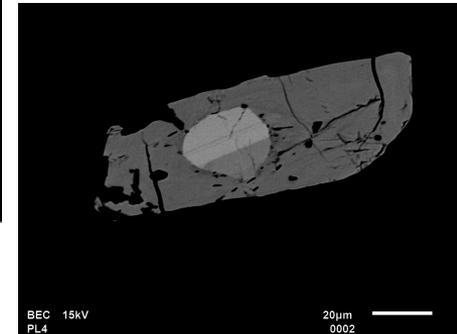


Image BSE
Cartographie en fonction du Z
Reconnaissance des phases minérales

Minéral de Terres Rares
Emilie Janots
(communication
personnelle)



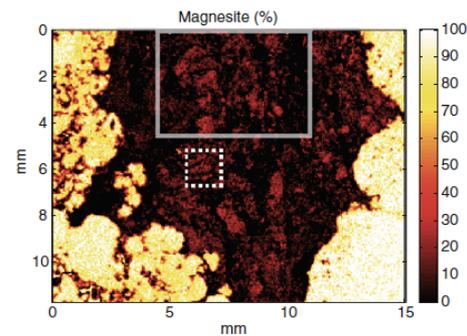
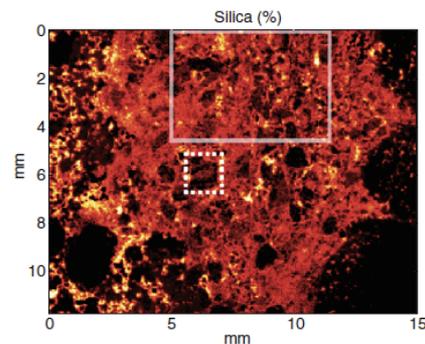
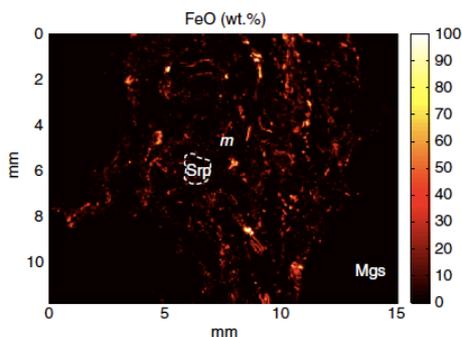
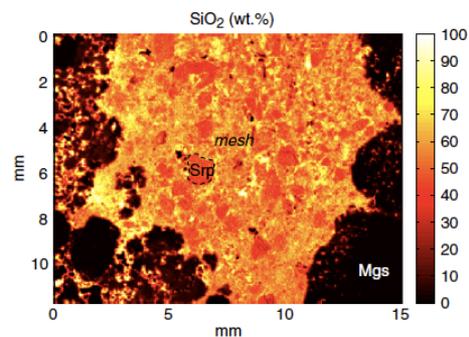
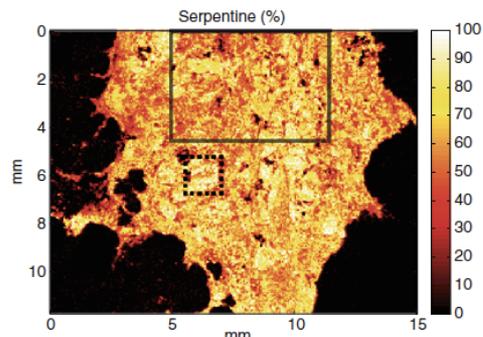
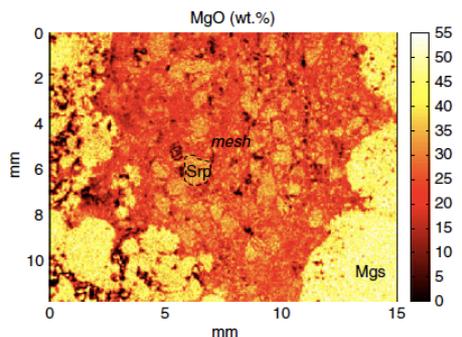
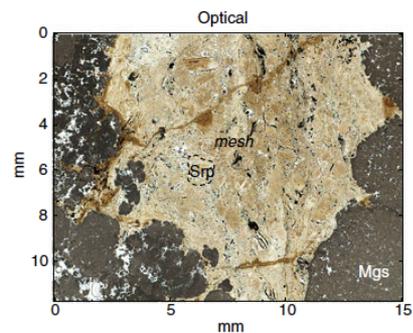
Analyse *in situ* des éléments chimiques



Micro-fluorescence X EDAX EAGLE III

APPLICATIONS SCIENTIFIQUES

Répartition des éléments et des phases minérales



Cartographie chimique semi-quantitative
1.5 mm x 1.5 mm

Cartographie des phases minérales

Ulrich et al. (2014)

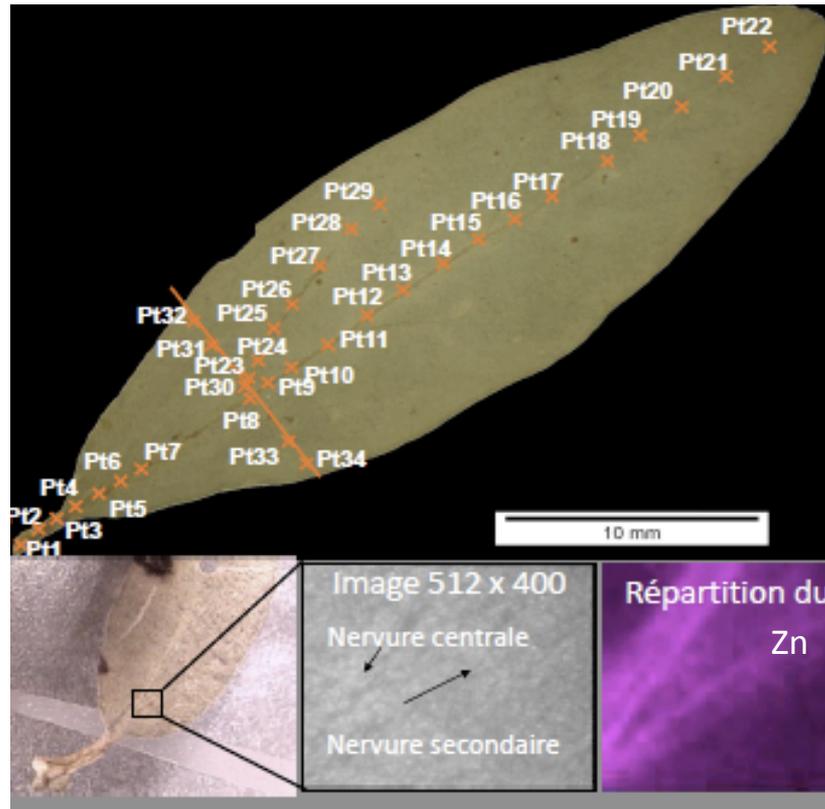
Analyse *in situ* des éléments chimiques



Micro-fluorescence X
EDAX EAGLE III

APPLICATIONS
SCIENTIFIQUES

Répartition des éléments et des phases minérales



Géraldine Sarret (communication personnelle)

Analyse *in situ* des éléments chimiques

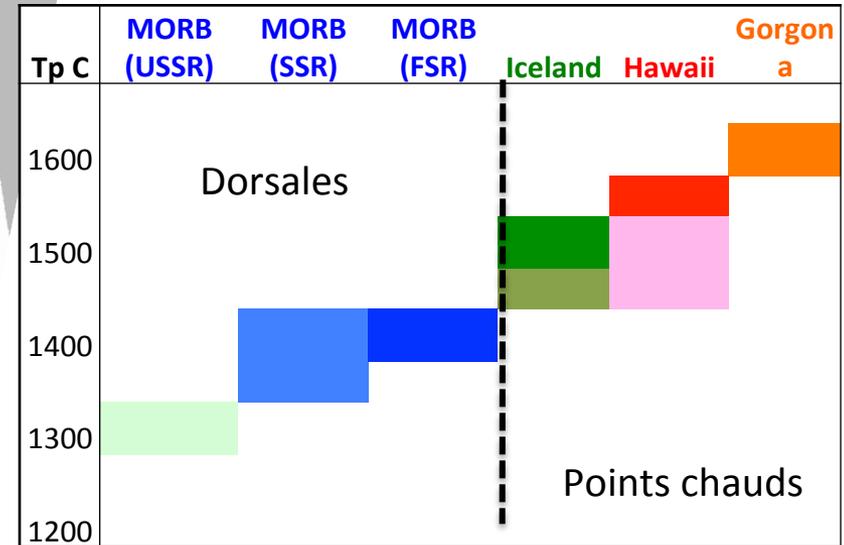
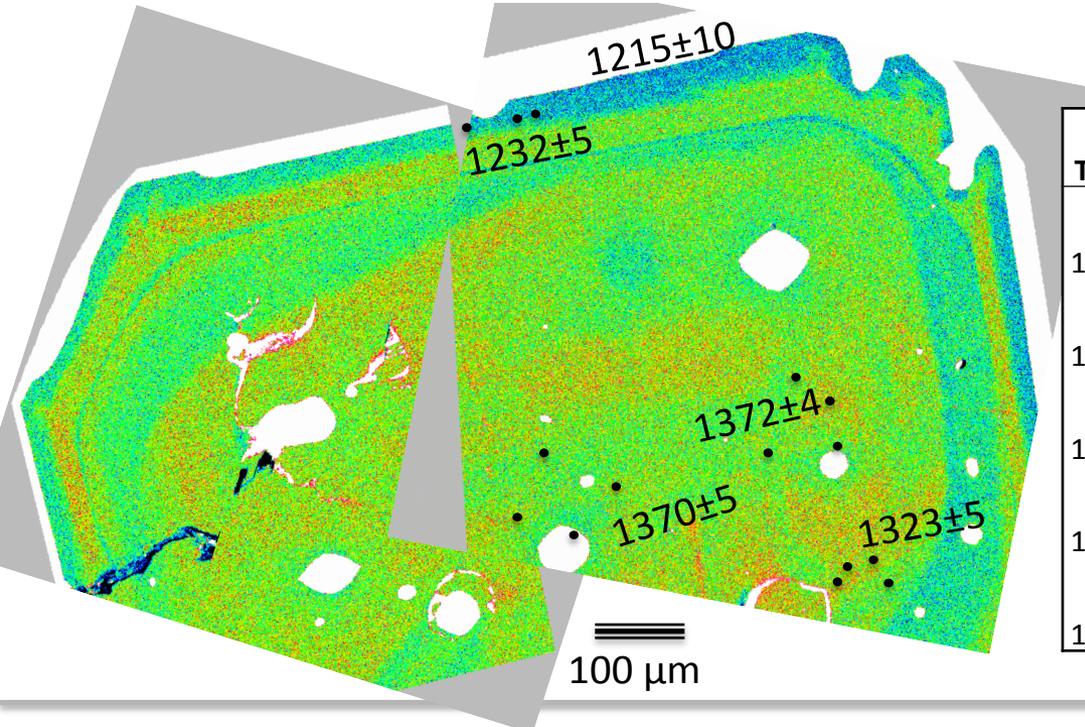
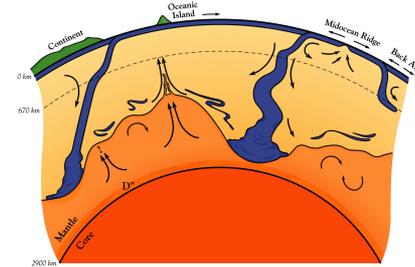


**Microsonde
électronique
JEOL JXA-8230**

APPLICATIONS SCIENTIFIQUES

Analyses d'éléments en trace et mineurs
Al dans l'olivine → Température du manteau

Carte de distribution de l'Al dans l'olivine
Centaines de ppm – Haute résolution spatiale



Sobolev et al. (2013)

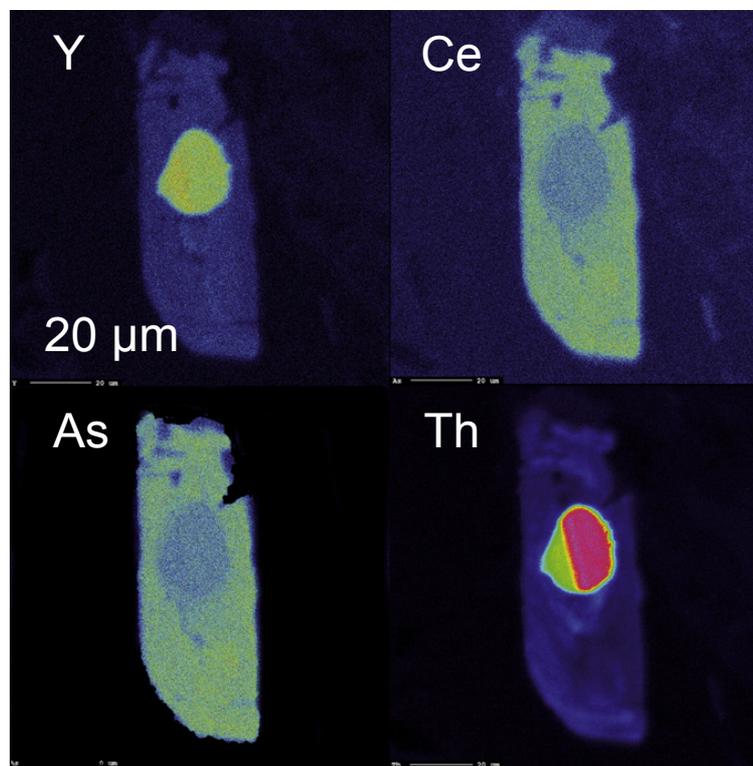
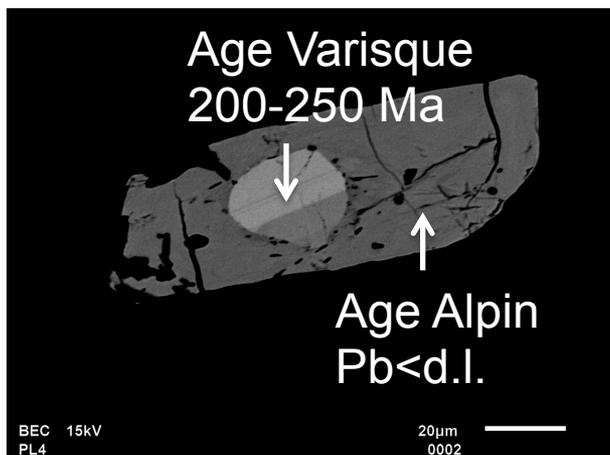
Analyse *in situ* des éléments chimiques



Microsonde
électronique
JEOL JXA-8230

APPLICATIONS SCIENTIFIQUES

Analyses d'éléments en trace et mineurs
Les minéraux des Terres Rares



Emilie Janots (communication personnelle)

Take home message

Instruments disponibles à l'OSUG pour l'analyse élémentaire du solide

Analyses globales destructives



Hg échantillons solides ou liquide : poudres de roche, de sol, végétaux, cheveux, matière organique
DL = 0.003 ng



C et N échantillons solides : poudres de sols, végétaux
DL = 0.01%

Analyses *in situ* non destructives

Divers éléments chimiques

Echantillons solides : roches (végétaux)

Complémentarité des instruments (résolution spatiale, spectrale, détection limite, temps d'analyse)

