

Protocoles d'utilisation et essais
de calibration du scanner de
microfluorescence X de type
« ITRAXTM Core Scanner »

Rapport de recherche No 954

Octobre 2007

Protocoles d'utilisation et essais de calibration du scanner
de microfluorescence X de type « ITRAXTM Core
Scanner »

Projet subventionné par le GEOTOP

Par

**Cuven, Stéphanie
Francus, Pierre
Cremer, Jean-François**

INRS-ETE

Rapport de recherche No. 954

Le 17 Octobre 2007

TABLES DES MATIÈRES

1	Introduction à l'ITRAX TM Core Scanner.....	1
1.1	Caractéristiques de l'appareillage	1
1.2	L'appareil pratiquement.....	4
1.2.1	Logiciel CoreScanner 6.5.....	4
1.2.2	Logiciel Redicore6.3.....	7
1.2.3	Logiciel Q-Spec6.5	9
1.2.4	Concepts relatifs aux erreurs de qualité rapportées par l'appareil	10
1.3	Objectifs de l'étude	11
2	Présentation des faciès sédimentaires disponibles pour cette étude	12
3	Sélection des paramétrages appropriés	13
3.1	L'imagerie optique (résolution spatiale).....	13
3.1.1	Haute résolution : 100 microns	13
3.1.2	Résolution normale : 500 microns	13
3.2	La microradiographie.....	15
3.3	Profils chimiques par analyse XRF.....	18
3.3.1	Introduction au principe de réévaluation	18
3.3.2	Protocole de réévaluation : logiciel Q-Spec6.5.....	18
3.3.3	Choix du temps d'acquisition	20
3.3.4	Fiabilité des éléments chimiques destinés au traitement des données	30
4	Considération de toutes les erreurs commises au cours d'une analyse.....	36
4.1	Validité et résultats XRF.....	36
4.1.1	Liens entre les irrégularités de topographie et la validité	36
4.1.2	Lien apparent entre les résultats XRF et la validité	38
4.2	Influence de la topographie sur les résultats XRF	41
4.3	Problèmes liés à la réévaluation des spectres	45
4.3.1	Étude de l'influence des valeurs « spectre* » lors de la réévaluation : considération ou non des spectres dits « mal réévalués »	45
4.3.2	Étude de l'influence du nombre d'itération lors de la réévaluation.....	52
4.4	Reproductibilité des résultats.....	55
4.4.1	Observation de la reproductibilité des résultats sur la base des représentations graphiques.....	55

4.4.2	Observation mathématique de la différence des résultats XRF entre deux analyses réalisées aux mêmes paramètres.....	59
5	Calibration de l'ITRAX™ Core Scanner	61
5.1	Protocole de calibration : logiciel Q-Spec6.5	61
5.2	Calibration de l'ITRAX par standard externe : standard de verre	64
5.3	Calibration de l'ITRAX par standard interne : analyses ICP-AES.....	65
5.3.1	Méthode d'analyse ICP-AES par fusion alcaline :	65
5.3.2	Calibration des résultats XRF « peak areas » en concentration : exemple de Cape Bounty.....	65
5.3.3	Sélection des zones échantillonnées sur le sédiment de Cape Bounty à des fins de calibration par standard interne.	67
5.3.4	Choix de la courbe standard appropriée pour une calibration optimale : tests de calibration par standard interne.....	68
5.3.5	Choix des oxydes inclus dans la courbe « Yield ».....	70
5.4	Comparaison des résultats d'XRF (en % massique) avec les résultats d'ICP-AES (en % massique) et choix du standard approprié.....	71
5.4.1	Calibration par standard externe (verre) ou calibration par standard interne (ICP-AES sur sédiment)	73
5.4.2	Lien entre la granulométrie et la calibration	81
5.5	Proposition d'un protocole pour la calibration des analyses de microfluorescence X à partir de l'ITRAX™ Core Scanner.....	83
6	Interprétations et valeurs significatives des résultats.....	84
7	Conclusion	85

Annexes et références bibliographiques

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Paramétrages utiles à la qualité de l'analyse, fonctionnalité du logiciel CoreScanner6.5.	4
Figure 2 : Inventaires des procédures typiques à effectuer par l'utilisateur ITRAX (from Croudace, Rindby et al. 2006).	5
Figure 3 : Tableaux périodiques du pouvoir de détection des éléments par l'ITRAX en fonction du tube utilisé (en rouge : éléments hautement détectables, en vert : éléments moyennement détectables, en bleu : éléments faiblement détectables, et en blanc : éléments en dehors de la limite de détection par l'ITRAX).	6
Figure 4 : Interface et fonctionnalité du logiciel Redicore6.3.	7
Figure 5 : Interface et fonctionnalités du logiciel Q-Spec6.5.	9
Figure 6 : Comparaison des images optiques prises à 100 et 500 microns. (a,b) Matériel grossièrement laminé : CB05W03-bis, (a) en résolution normale (0,5 mm), (b) en haute résolution (0,1mm), (c,d) matériel finement laminé : CB05W03-bis, (c) en résolution normale, (d) en haute résolution (0,1 mm).	14
Figure 7 : Comparaison des microradiographies selon le type de faciès sédimentaire et le pas d'échantillonnage choisi.	16
Figure 8 : Exemple d'un spectre, visualisation des surfaces de pics et leur proportion pour chaque spectre lors d'une analyse XRF.	19
Figure 9 : Tableau indicateur des limites de détection de l'appareillage « ITRAX TM Core Scanner » avec un tube en Molybdène en fonction du numéro atomique de l'élément chimique sélectionné et de sa concentration.	20
Figure 10 : Tableau périodique montrant les éléments détectés dans le sédiment du lac Bédard de type riche en carbone organique, par un tube avec une anode en molybdène. Les éléments marqués par une couleur intense sont sélectionnés pour le calcul de la courbe de réévaluation.	21
Figure 11 : Graphique d'abondance semi-quantitative des éléments chimiques en « surface de pic » pour le sédiment de Bédard en fonction du temps d'acquisition, propriété de P. Francus.	21
Figure 12 : Tableau périodique montrant les éléments détectés dans le sédiment de Saanich Inlet de type riche en carbone organique, par un tube avec une anode en molybdène. Les éléments marqués par une couleur intense sont sélectionnés pour le calcul de la courbe de réévaluation.	22
Figure 13 : Graphique d'abondance semi-quantitative des éléments chimiques en « surface de pic » pour le sédiment de Saanich Inlet en fonction du temps d'acquisition, Propriété de K. Kanamaru.	23
Figure 14 : Tableau périodique montrant les éléments détectés dans le sédiment de Tuborg de type pauvre en carbone organique, par un tube avec une anode en molybdène. Les éléments marqués par une couleur intense sont sélectionnés pour le calcul de la courbe de réévaluation.	24

Figure 15 : Graphique d'abondance semi-quantitative des éléments chimiques en « surface de pic » pour le sédiment de Tuborg en fonction du temps d'acquisition, propriété de T. Lewis.	24
Figure 16 : Tableau périodique montrant les éléments détectés dans le sédiment d'Ounianga de type riche en carbonates, par un tube avec une anode en molybdène. Les éléments marqués par une couleur intense sont sélectionnés pour le calcul de la courbe de réévaluation.	25
Figure 17 : Graphique d'abondance semi-quantitative des éléments chimiques en « surface de pic » pour le sédiment d'Ounianga en fonction du temps d'acquisition, propriété de D. Verschuren.	25
Figure 18 : Tableau périodique montrant les éléments détectés dans le sédiment de Mackenzie de type riche en carbonates, par un tube avec une anode en molybdène. Les éléments marqués par une couleur intense sont sélectionnés pour le calcul de la courbe de réévaluation.	26
Figure 19 : Graphique d'abondance semi-quantitative des éléments chimiques en « surface de pic » pour le sédiment de Mackenzie en fonction du temps d'acquisition, propriété de G. St Onge.	26
Figure 20 : Tableau périodique montrant les éléments détectés dans le sédiment de Cape Bounty de type pauvre en carbonates, par un tube avec une anode en molybdène. Les éléments marqués par une couleur intense sont sélectionnés pour le calcul de la courbe de réévaluation.	28
Figure 21 : Graphique d'abondance semi-quantitative des éléments chimiques en « surface de pic » pour le sédiment de Cape Bounty en fonction du temps d'acquisition, propriété de S. Cuven.	28
Figure 22 : Tableau périodique montrant les éléments détectés dans le sédiment de Cape Bounty de type riche en carbone organique, par un tube avec une anode en chrome. Les éléments marqués par une couleur intense sont sélectionnés pour le calcul de la courbe de réévaluation.	29
Figure 23 : Graphique d'abondance semi-quantitative des éléments chimiques en « surface de pic » pour le sédiment de Cape Bounty en fonction du temps d'acquisition, propriété de S. Cuven.	29
Figure 24 : Représentation des profils quantitatifs du titane à 1s, 5s, 10s, 15s et 20s pour la carotte sédimentaire CB04W08 de Cape Bounty avec une analyse XRF au tube en Molybdène.	32
Figure 25 (A-B-C-D): Histogrammes de distribution normale des éléments chimiques pour certain type de sédiment analysé (Cape Bounty).	34
Figure 26 : Comparaison des valeurs de validité 0 ou 1 avec les valeurs de topographie (échantillon CB06EV1-I).	37
Figure 27 : Image optique, profil chimique du fer, profil de validité et topographie d'une carotte sédimentaire lacustre de Cape Bounty (échantillon CB04W07).	38

Figure 28 : Représentation graphique de la corrélation du Fe avec le K, en considérant tous les points d'analyse (a), en éliminant les points d'analyse de validité « 0 » (b).	39
Figure 29 : Profils de la topographie de surface d'une carotte sédimentaire, cas de l'échantillon CB04W07. Le déplacement de la carotte sédimentaire sur le porte-échantillon permet de diminuer les zones dites « non-fiables ».	40
Figure 30- A, B : Schémas de fonctionnement d'acquisition des données de l'appareillage ITRAX : points à analyser (en rouge), et points d'analyse retenus dans les résultats (en jaune).....	42
Figure 31 : Microradiographie et profil du Cuivre le long de la carotte sédimentaire CB05W01, site de Cape Bounty. Zoom des zones d'intérêt pour la comparaison entre l'ajustement du profil du cuivre sur la microradiographie.....	43
Figure 32 : Comparaison de l'ajustement du profil d'intensité radiographique (données RX) et du profil chimique du cuivre (données XRF) avec la microradiographie correspondante pour une zone d'intérêt de la carotte sédimentaire CB05W01, site de Cape Bounty.....	44
Figure 33 : Influence du nombre d'itérations de réévaluation sur un profil de calcium, élément hautement détectable par le détecteur XRF muni d'un tube en molybdène. Le calcium est un élément faiblement présent dans ce faciès analysé (sédiment de Cape Bounty).	53
Figure 34 : Influence du nombre d'itérations de réévaluation sur un profil du potassium, élément moyennement détectable par le détecteur XRF muni d'un tube en molybdène. Le potassium est un élément moyennement présent dans ce faciès analysé (sédiment de Cape Bounty).	53
Figure 35 : Influence du nombre d'itérations de réévaluation sur un profil d'aluminium, élément faiblement détectable par le détecteur XRF muni d'un tube en chrome. L'aluminium est un élément bien présent dans ce faciès analysé (sédiment de Cape Bounty).	54
Figure 36 : Comparaison de profils chimiques pour des éléments fortement présents dans le matériel analysé, et dont la détection par l'ITRAX est différente. (a) le fer est bien détectable : la reproductibilité des résultats XRF sur 2 essais semblent bonne, (b) le potassium est moyennement détectable par l'ITRAX et la reproductibilité est acceptable, (c) le silicium est faiblement détectable par l'ITRAX et la reproductibilité des résultats XRF est mauvaise.	56
Figure 37 : Comparaison de profils chimiques pour des éléments moyennement présents dans le matériel analysé, et dont la détection par l'ITRAX est différente. (a) le rubidium est bien détectable : la reproductibilité des résultats XRF sur 2 essais semblent acceptable. (b) l'aluminium est faiblement détectable par l'ITRAX (Mo-tube) et la reproductibilité est mauvaise, (c) zoom du profil de l'aluminium (100-120mm) : la reproductibilité est visiblement mauvaise.....	57
Figure 38 : Comparaison de profils chimiques pour des éléments faiblement présents dans le matériel analysé, et dont la détection par l'ITRAX est différente. (a) le calcium est bien détectable : la reproductibilité des résultats XRF sur 2 essais est moyenne, (b) Le soufre	

est moyennement détectable par l'ITRAX et la reproductibilité des résultats XRF est mauvaise.	58
Figure 39 : Interface du logiciel de calibration de l'ITRAX™ Core Scanner permettant d'introduire les valeurs de concentration des éléments ou oxydes en % massique provenant des standards utilisés pour la calibration.	62
Figure 40 : Mode protocolaire de calibration de l'ITRAX™ Core Scanner présent à l'INRS-ETE par standard interne.....	66
Figure 41 : Image optique et profils chimiques du fer et du titane sur le sédiment de Cape Bounty (CB05W01). Zones d'échantillonnage des analyses ICP-AES marquées de A à I, et valeurs des concentrations en pourcentage massique pour chacune de ces zones.....	67
Figure 42 : Image optique (100 microns de résolution) mettant en évidence les zones d'échantillonnage ICP et la granulométrie associée à ces zones d'après une description sédimentaire visuelle basée sur la classification Wentworth (CECW-EW 2002, 30 April).	69
Figure 43 : Graphiques de comparaison des profils XRF de l'oxyde de fer à fort pouvoir de détection par l'ITRAX et forte présence dans le sédiment. Profils XRF réévalués et calibrés par le standard de verre 05K8Z1c et par le standard interne ICP-I, valeurs en concentration des échantillons A, B, C, D, F, G, H et I obtenues par analyse ICP-AES (en bleu).	74
Figure 44 : Graphiques de comparaison des profils XRF de l'oxyde de calcium à fort pouvoir de détection par l'ITRAX mais faible présence dans le sédiment. Profils XRF réévalués et calibrés par le standard de verre 05K8Z1c et par le standard interne ICP-I, valeurs en concentration des échantillons A, B, C, D, F, G, H et I obtenues par analyse ICP-AES (en bleu).	75
Figure 45 : Graphiques de comparaison des profils XRF de l'oxyde de potassium moyennement détectable l'ITRAX mais à forte présence dans le sédiment. Profils XRF réévalués et calibrés par le standard de verre 05K8Z1c et par le standard interne ICP-I, valeurs en concentration des échantillons A, B, C, D, F, G, H et I obtenues par analyse ICP-AES (en bleu).	76
Figure 46 : Graphiques de comparaison des profils XRF du phosphate moyennement détectable l'ITRAX et à très faible présence dans le sédiment. Profils XRF réévalués et calibrés par le standard de verre 05K8Z1c et par le standard interne ICP-I, valeurs en concentration des échantillons A, B, C, D, F, G, H et I obtenues par analyse ICP-AES (en bleu).	77
Figure 47 : Graphiques de comparaison des profils XRF l'oxyde de silicium faiblement détectable l'ITRAX mais à forte présence dans le sédiment. Profils XRF réévalués et calibrés par le standard de verre 05K8Z1c et par le standard interne ICP-I, valeurs en concentration des échantillons A, B, C, D, F, G, H et I obtenues par analyse ICP-AES (en bleu).	78
Figure 48 : Graphiques de comparaison des profils XRF l'oxyde d'aluminium faiblement détectable l'ITRAX et bien présent dans le sédiment. Profils XRF réévalués et calibrés par le standard de verre 05K8Z1c et par le standard interne ICP-I, valeurs en	

concentration des échantillons A, B, C, D, F, G, H et I obtenues par analyse ICP-AES (en bleu).	79
Figure 49 : Graphique de corrélation entre les valeurs XRF de Fe_2O_3 et ses valeurs ICP-AES pour les zones d'échantillonnage ICP correspondantes : A, B, C, D, E, F, H, H, et I.	81
Figure 50 : Exemples des applications sédimentologiques et stratigraphiques possibles par l'ITRAX TM Core Scanner (Croudace, Rindby et al. 2006).....	84

TABLE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Faciès sédimentaires lacustres et marins (avec présence ou non de carbone organique et ou de carbonate) utilisés pour l'évaluation de l'ITRAX TM Core Scanner. ..	12
Tableau 2 : Synthèse de la présence des éléments chimiques ayant des valeurs en surface de pic (peak areas) supérieur à « 0 », selon le temps d'exposition XRF avec un tube au Mo dans le cas de Cape Bounty.....	31
Tableau 3 : Valeurs de concentration des oxydes contenus dans le standard de verre.....	64
Tableau 4 : Valeurs de chimie en concentration des zones A-I données par analyse ICP-AES	70
Tableau 5 : Valeurs des r^2 entre les moyennes XRF des zones d'échantillonnage et les valeurs ICP correspondantes pour chacun des oxydes et éléments présents dans le sédiment de Cape Bounty (CB05W01).....	71
Tableau 6 : Estimation en pourcentage du contenu en H ₂ O pour chacun des échantillons destinés aux analyses ICP-AES.	82

TABLE DES ANNEXES

Annexe 1 : Synthèse des analyses réalisés en fonction des paramètres de microradiographie et XRF.....	92
Annexe 2 : Échantillons des sédiments analysés en ICP-AES, poids humides, poids secs et contenus en eau de ces échantillons.....	93
Annexe 3 : Tableau des analyses de perte au feu (PAF) à 550°C, 950°C et 1025°C.....	94
Annexe 4 : Résultats des valeurs en concentration des oxydes et éléments chimiques pour les sédiments pris en compte dans cette étude, résultats de concentration exprimée en % massique et en ppm obtenues par analyse ICP-AES. Analyses réalisées à l'INRS-ETE, Québec, Canada.....	95
Annexe 5 : Méthode d'analyse ICP-AES par fusion alcaline, limite de détection des éléments chimiques et procédure de fusion	97

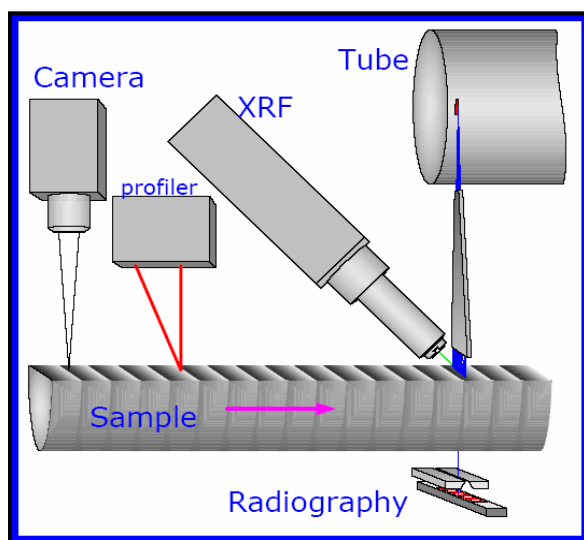
1 Introduction à l'ITRAX™ Core Scanner



Les professeurs P. Francus et I. Larocque ont obtenu un scanner de microfluorescence X dans le cadre d'une subvention de la Fondation Canadienne pour l'Innovation (FCI) en 2005. L'appareil de type ITRAX a été livré au laboratoire de l'INRS-ETE (à Québec) au cours de ce même été. Ce nouveau type d'instruments requiert le développement de différents protocoles, car son utilisation est récente et encore très peu d'institutions en possèdent dans le monde. Une seule étude est actuellement disponible (Croudace et al., 2006). Il est dès lors indispensable de tester ce nouvel appareil et d'établir les protocoles d'utilisation.

1.1 Caractéristiques de l'appareillage

L'ITRAX™ Core Scanner a été développé par « [Cox Analytical Systems](http://www.cox-analytical.com) ».



Cet instrument est muni de deux systèmes distincts de détection du rayonnement X. Il permet l'acquisition successive :

- d'une analyse « RX », correspondant à une *microradiographie* de l'échantillon (micro-variations de sa densité),
- et d'une analyse « XRF » correspondant aux variations de la *chimie élémentaire* à la surface de l'échantillon, (système de microfluorescence X).

Une caméra optique à balayage linéaire est également intégrée au système et permet l'obtention d'une image optique de l'échantillon.

Les analyses non-destructives sont réalisées directement à la surface du sédiment sans contact avec celui-ci et peuvent être obtenues à très haute résolution, à savoir 0,1 mm. Les carottes sédimentaires peuvent être analysées en quelques heures sur une longueur maximale de 170 cm et sur une largeur maximale de 11 cm.

Plus spécifiquement, les éléments qui composent l'ITRAX sont les suivants :

- La caméra optique à balayage est composée d'une caméra couleur CCD opérant par lignes successives. Celle-ci est synchronisée avec le moteur qui contrôle le déplacement de l'échantillon pas à pas. La résolution est de 640 pixels/ligne, pour un champ de vision de 80 mm (perpendiculaire à la direction du balayage de l'échantillon). Ce système de caméra RGB peut opérer sous deux modes. Le mode en « résolution normale » avec 2 lignes/mm; le mode en « haute résolution » avec 10 lignes/mm. Ainsi la résolution spatiale d'une image peut atteindre 0,1 mm/pixel en haute résolution. Le mode utilisé pour l'acquisition de l'image optique est de 8 bits par couche.
- Tubes aux rayons X. Le dispositif que détient le laboratoire INRS-ETE est doté d'une source intense de rayonnements crée par un tube aux rayons X avec une anode en molybdène dont la puissance maximale est de 3 kW à 60 kV. Une source alternative est aussi disponible; elle est constituée d'une anode en chrome qui offre une plus haute sensibilité, mais réduit cependant le nombre d'éléments détectables, sa puissance maximale est de 1,9 kW à 60 kV. Ces rayons X sont canalisés et amincis à travers un dispositif optique développé par « [Cox Analytical Systems](#) ». Ce système génère un rayonnement de section transversale rectangulaire et de dimension nominale de 22 mm x 100 microns.
- La caméra digitale aux rayons X enregistre le rayonnement X ligne par ligne au cours du déplacement de l'échantillon et permet l'obtention d'images de très haute résolution. L'acquisition de l'image ligne par ligne supprime les effets de distorsions de parallaxes généralement rencontrés dans les images radiographiques classiques. L'utilisateur peut choisir la grandeur du pas de mesure (jusqu'à 100 microns sans avoir recours à des réglages supplémentaires de l'appareil). La largeur de la microradiographie obtenue par l'ITRAXTM Core Scanner est de 14 mm. Le mode utilisé pour l'acquisition de l'image radiographique est de 16 bits par couche. La qualité de la microradiographie peut être contrôlée en sélectionnant le voltage, l'intensité du courant, ainsi que le temps d'exposition aux rayons X (jusqu'à 1 seconde), ces paramètres sont ajustés en fonction du type de matériel à analyser. L'histogramme de densité montre des variations de

densité inférieures à 1%, et les détails de la radiographie peuvent atteindre 20 microns/pixel dans la direction du balayage.

- Le profileur permet d'acquérir un profil topographique longitudinal de la surface de l'échantillon grâce à un système de triangulation laser. Les mesures de topographie sont enregistrées dans le fichier des résultats de chimie élémentaire par microfluorescence X dans la colonne appelée « sample surface ».
- Détecteur de fluorescence X

Le principe de la fluorescence X consiste à exciter la matière sous l'action de rayons X. Les atomes éjectent alors des électrons des couches électroniques profondes d'énergie E1. Des électrons des couches supérieures, d'énergie E2 viennent combler ces lacunes, cette transition se traduit par l'émission d'un photon d'énergie $E = E2 - E1$. Les différentes raies correspondantes à ces émissions sont caractéristiques de l'atome.

Le rayonnement de fluorescence X émis par l'échantillon est ici mesuré à un angle de 45° par rapport au rayonnement X incident grâce à un détecteur à rayons X au Si. Ce détecteur est mobile par rapport à l'échantillon afin de suivre la topographie de la surface de l'échantillon suivant une distance constante. Le traitement du signal digital fournit une analyse des éléments chimiques par spectrométrie de rayons X à dispersion d'énergie. La résolution géométrique est excellente grâce au puissant flux de rayons X et à un point de mesure bien délimité et bien défini. Le système de microfluorescence X disponible à l'INRS-ETE permet de détecter parfaitement les éléments chimiques (du silicium à l'uranium) pour des concentrations allant jusqu'à 20 ppm pour la plupart des éléments, dépendamment de l'élément étudié, du temps d'analyse et de la composition de la matrice, et ceci à haute résolution. Effectivement, le pas d'échantillonnage peut atteindre 100 microns sur un espace de 4 mm de large. Les résultats sont intégrés et moyennés sur toute la distance du pas d'échantillonnage sélectionné.

Pour résumer :

- La carotte sédimentaire se déplace au dessous des divers détecteurs selon le pas d'échantillonnage sélectionné.
- Un système de caméra optique en lecture RGB permet d'obtenir une vue d'ensemble de l'objet avec une résolution pouvant atteindre 100 microns.
- Lors d'un premier passage de la carotte, le « profileur » permet de détecter les irrégularités à la surface de l'objet considéré. Ainsi, le détecteur XRF s'ajuste automatiquement aux variations de topographie à la surface de l'échantillon lors de l'analyse proprement dite.

1.2 L'appareil pratiquement

1.2.1 Logiciel CoreScanner 6.5

Au démarrage du logiciel d'acquisition des données « CoreScanner6.5 », l'utilisateur définit les paramétrages de l'analyse suivants (figure 1):

- le voltage et l'ampérage des analyses RX et XRF,
- la résolution de l'image optique,
- le temps d'exposition aux rayons X pour la radiographie,
- le temps de détection de la microfluorescence X.

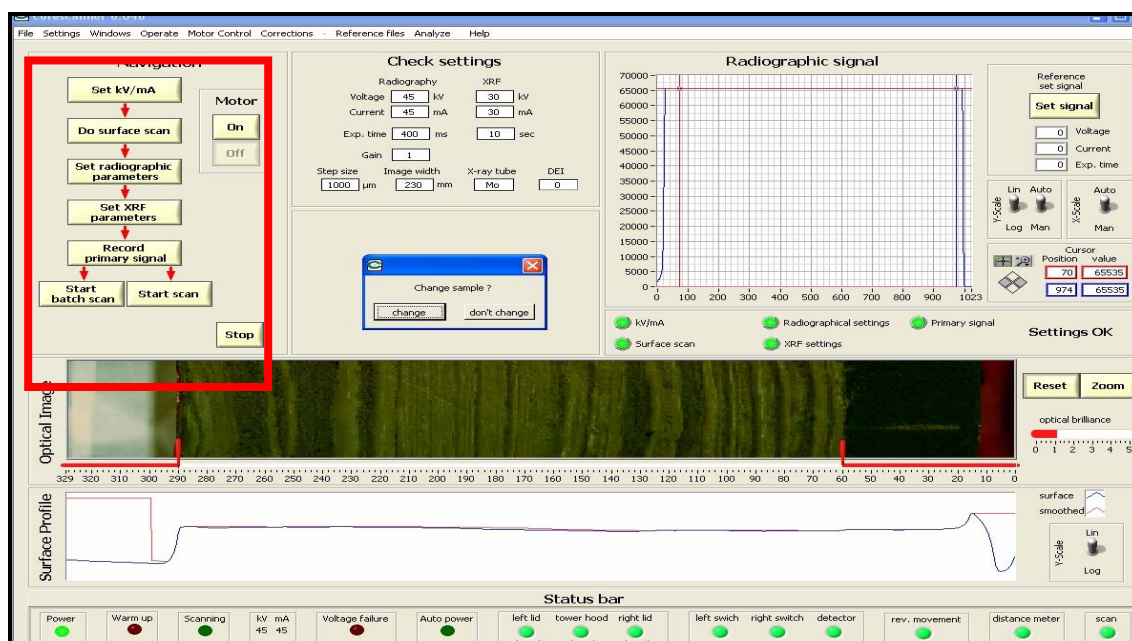


Figure 1 : Paramétrages utiles à la qualité de l'analyse, fonctionnalité du logiciel CoreScanner6.5.

La première acquisition de données est l'image optique, la deuxième acquisition est la microradiographie, et enfin la troisième acquisition est l'analyse chimique par microfluorescence X. L'ensemble des données ainsi collectées est intégré dans un seul dossier.

Ce dossier contient :

- l'image optique appelée « optical image »,
- la microradiographie appelée « radiograph »,
- les résultats en fichier texte appelé « Results »,
- un dossier réunissant l'ensemble des spectres appelé « XRF data » (un spectre par point d'analyse),
- et enfin les paramétrages définis pour l'analyse, eux mêmes dans un fichier texte appelé « document ».

Les paramètres d'interface « utilisateur - instrumentation ITRAX » sont représentés dans la figure 2, ainsi que les conditions résultantes pour chacun des paramétrages.

Operator task or input	Result
Load split sediment core on to horizontal sample cradle	Sample ready for scanning
Define kV and mA setting for 3 kW Mo X-ray tube	Excitation condition set
Define core dimension to be scanned	Dimensional limits set for scanning
Initiate surface scanning / photographic procedure (approximately 5 minutes)	Surface topography profile determined and digital photographic image of core captured
Enter the scan increment size and the dwell time for the radiographic scan	Radiographic parameters set ready for the radiographic scan
Establish XRF parameters and select the elements likely to be present	Elements selected and spectral fitting parameters refined
Set reference response for the radiographic camera by automatically removing the core from the X-ray beam	Calibration of the X-ray line camera diode array
Enter dialogue menu where data file storage locations are named and the XRF count time defined	Automated process commences with the acquisition of an incremental (digital) radiographic scan. The core is then returned to zero ready for next stage
Instrument commences XRF analysis	Incremental XRF scans acquired and stored.

Figure 2 : Inventaires des procédures typiques à effectuer par l'utilisateur ITRAX (from Croudace, Rindby et al. 2006).

1.2.2 Logiciel Redicore6.3

Après l'acquisition des données, l'utilisateur dispose du logiciel Redicore6.3 pour visualiser simultanément l'image optique, la microradiographie et les données XRF obtenues précédemment (figure 4).

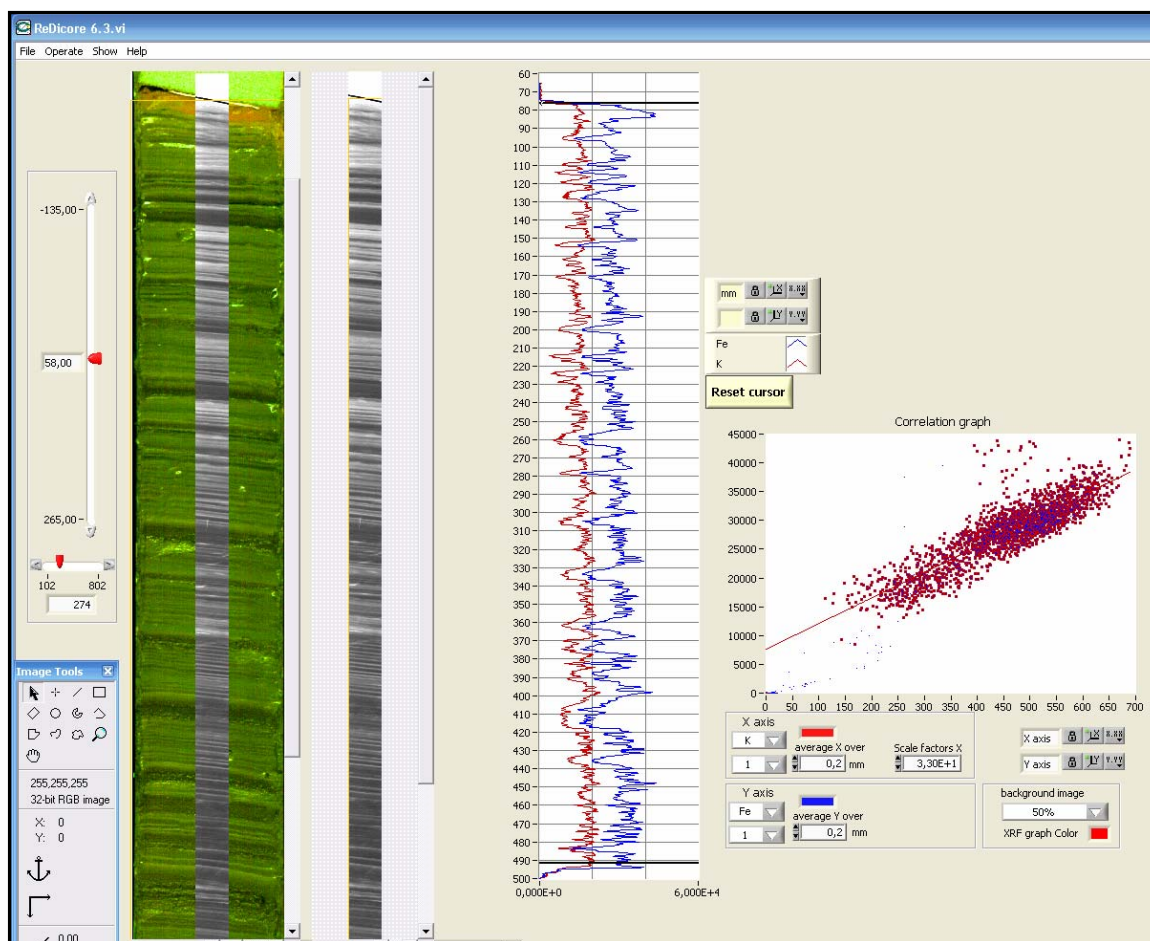


Figure 4 : Interface et fonctionnalité du logiciel Redicore6.3.

La première étape est l'ouverture de l'image optique (**File / Open optical image / sélectionner *optical.tif* / OK**). Il est nécessaire de vérifier la valeur du pas d'échantillonnage de l'image optique afin d'éviter un mauvais affichage de l'image par le logiciel. La deuxième étape est l'ouverture de la microradiographie (**File / Open radiographic image / sélectionner *radiograph.tif***) et l'ouverture des données XRF (sélectionner **results.txt**). Ce logiciel permet également de positionner la microradiographie sur l'image optique (**Operate / Overlay image**). Le contraste et la luminosité de l'image optique et de la microradiographie sont modulables.

Les données XRF, le positionnement, les valeurs de validité et les valeurs de gris de la microradiographie peuvent être affichés sous forme de profils en fonction de la longueur de l'échantillon. Seulement deux profils sont affichés simultanément (en rouge et en bleu). Il est possible d'éliminer le bruit en lissant les profils par une moyenne coulissante (« average X / Y over »). L'abscisse du profil en rouge est modifiable (« scale factors X ») afin de pouvoir comparer des éléments de concentration très différentes.

Il est également possible d'afficher les rapports entre deux éléments sous forme de profils, si le profil n'est pas un rapport alors le chiffre « 1 » apparaît sous l'élément sélectionné.

Le graphique présent dans l'interface de ce logiciel permet d'étudier les corrélations existantes entre les deux éléments ou rapport d'éléments sélectionnés dans le profil. La corrélation est réalisée entre les points d'analyses sur l'intervalle sélectionné par l'utilisateur. Effectivement, un curseur permet de sélectionner et visualiser un intervalle plus précisément.

1.2.3 Logiciel Q-Spec6.5

Le logiciel Q-Spec6.5 est principalement utilisé pour le dépouillement des spectres EDS (spectre de dispersion d'énergie obtenu par la fluorescence X) acquis en chaque point d'analyse le long de la carotte (figure 5). Le logiciel Q-Spec6.5 permet deux étapes de traitement de données. La première étape est l'estimation des surfaces de pics pour chaque élément (voir les détails à la section. 3.3), la seconde étape est la calibration en concentration massique (voir les détails à la section 5.).

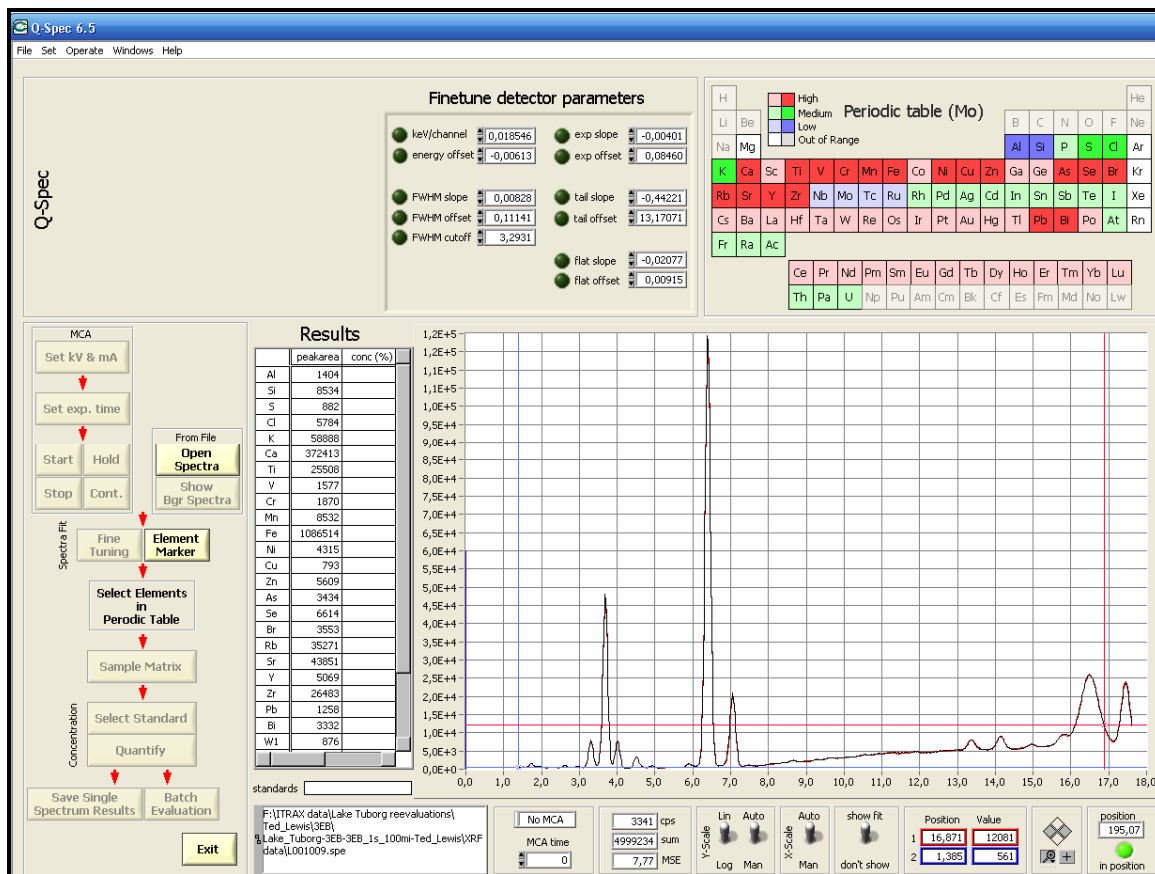


Figure 5 : Interface et fonctionnalités du logiciel Q-Spec6.5.

1.2.3.1 La réévaluation des spectres

Dans une première étape le logiciel considère le spectre somme (sumspectra) qui a été calculé par la somme des spectres acquis lors de l'analyse. Une courbe théorique dite de réévaluation est ensuite obtenue en tenant compte des éléments chimiques sélectionnés car supposés présents dans l'échantillon, en appliquant plusieurs ajustements relatifs aux paramètres du détecteur (finetune). La surface des pics de chaque élément présent est alors calculée à partir de la courbe de réévaluation.

1.2.3.2 La calibration

Dans la deuxième étape, les valeurs en surface de pic sont transformées en concentration. La calibration nécessite l'étape de réévaluation au préalable. Ensuite des valeurs de chimie en concentration massique provenant de standards sont intégrées au logiciel (voir détails section 5.1) et permettent de transposer les valeurs XRF (en surface de pics) en concentration massique. L'établissement des courbes de calibration et du choix de la courbe adaptée à un faciès sédimentaire spécifique est explicité à la section 5.4.

1.2.4 Concepts relatifs aux erreurs de qualité rapportées par l'appareil

- **Validité** : ce terme apparaît dans le fichier « Results » dans le but d'informer l'utilisateur sur la validité de l'analyse. Elle reflète la position du détecteur XRF vis-à-vis de la surface du sédiment lors de l'acquisition du spectre EDS. Le détecteur est maintenu à une distance constante du sédiment 0,5 mm. Mais lorsque la topographie du sédiment est irrégulière et ne permet pas de maintenir cette distance compte tenu de la géométrie à 45° du détecteur XRF, la validité enregistrée devient alors nulle. Dans le cas contraire, la validité est égale à 1. Cette notion est plus largement développée à la section 4.4.1.
- **Finetune** : correspond aux réglages des différents paramètres de la courbe d'ajustement (aussi appelé : courbe de réévaluation).
- **MSE** (Mean Square Error) : correspond à la différence entre les valeurs de la courbe d'ajustement choisie et le spectre considéré. La diminution de la valeur « MSE » indique une bonne réévaluation. Le choix des éléments considérés dans la courbe de calibration et le réglage du « finetune » permettent de diminuer la valeur « MSE ».
- **Spectre*** : le symbole « * » peut apparaître dans les résultats de la réévaluation d'une analyse par le logiciel Q-Spec6.5. Ce symbole indique que la MSE est relativement élevée et donc que la réévaluation du spectre considéré n'est pas satisfaisante.

1.3 Objectifs de l'étude

- Établir une méthode afin de sélectionner la résolution appropriée pour l'imagerie optique et la microradiographie selon le type d'échantillon considéré. **Chapitre 3.**
- Établir les meilleures conditions d'acquisition des spectres EDS (temps, intervalles). **Chapitre 3.**
- Établir une méthode de réévaluation des résultats de chimie élémentaire, et obtenir une courbe de réévaluation pour chaque faciès sédimentaire susceptible d'être analysé dans le futur. **Chapitre 3.**
- Répertorier toutes les erreurs au cours de l'analyse et en estimer l'importance dans les résultats finaux. **Chapitre 4.**
- Calibrer les résultats de la microfluorescence X donnés par l'appareil ITRAXTM Core Scanner : transformation des valeurs « peak areas » en valeur réelle de concentration. **Chapitre 5.**

2 Présentation des faciès sédimentaires disponibles pour cette étude

Le choix des échantillons pour cette étude a été guidé par le souci de couvrir le plus de faciès sédimentaires différents possibles. Ils comprennent des faciès marins et lacustres, avec présence ou non de carbone organique total (TOC) ou de carbonate (voir le tableau 1 ci-dessous).

Dans le futur, des analyses ITRAX de matériels similaires pourront alors se baser sur une courbe de réévaluation préalablement définie pour un faciès sédimentaire spécifique; ainsi les données XRF ne devront subir qu'un léger réajustement.

La diversité des carottes offre également la possibilité d'étudier des sédiments laminés ou non, afin de déterminer la résolution idéale pour l'obtention d'image optique et de microradiographie de bonne qualité. Tout nouvel échantillon pourra alors se rapporter à un des faciès ci-dessous et se verra ainsi attribuer la meilleure résolution possible.

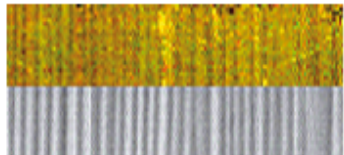
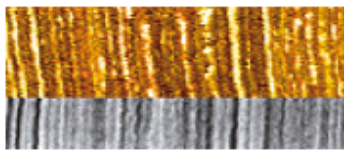
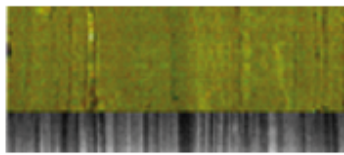
<i>Faciès :</i>	<i>lacustres</i>	<i>Images optiques (100 microns) et radiographie-X</i>	<i>marins</i>	<i>Images optiques (100 microns) et radiographie-X</i>
TOC riche	Bédard (Québec)	 100 microns	Saanich Inlet (Pacifique Nord)	 100 microns
TOC pauvre	Tuborg (Arctique, île d'Ellesmere)	 100 microns		
Carbonate riche	Ounianga (Sahara)	 100 microns	Mackenzie	 100 microns
Carbonate pauvre	Cape Bounty (Arctique)	 100 microns	Saanich Inlet	

Tableau 1 : Faciès sédimentaires lacustres et marins (avec présence ou non de carbone organique et ou de carbonate) utilisés pour l'évaluation de l'ITRAX™ Core Scanner.

3 Sélection des paramétrages appropriés

Les résultats obtenus peuvent différer selon les réglages sélectionnés. Afin de mieux guider l'utilisateur potentiel de l'ITRAX, cette section compare la qualité des résultats obtenus pour la microradiographie, l'imagerie optique, et la précision des données de géochimie par XRF.

Les différentes combinaisons de réglages pour la microradiographie, l'XRF et la caméra optique qui ont été testés sont illustrées dans l'annexe 1.

3.1 L'imagerie optique (résolution spatiale)

3.1.1 Haute résolution : 100 microns

On peut voir aisément que les images à haute résolution sont idéales dans l'étude de matériel laminé (figure 6d). Du point de vue de la précision des variations de structure ou encore de sédimentation, les images obtenues peuvent se superposer avec la microradiographie si nécessaire. Ainsi, l'observation des différentes couleurs observées dans l'image optique peut montrer une nette correspondance avec les variations de densité visibles sur la microradiographie (tableau 1). Cependant, le fichier obtenu en imagerie à haute résolution peut apparaître trop volumineux selon la longueur du matériel scanné. Par exemple, 1,70 m de sédiment scanné en haute résolution représente environ 30 Mo. Ainsi, dans le cas d'une étude principalement orientée sur la chimie élémentaire, il n'est pas nécessaire de sélectionner une haute résolution pour l'imagerie optique.

3.1.2 Résolution normale : 500 microns

Dans la majorité des cas d'étude, une image optique de résolution normale est suffisante. Lorsque les structures ont une taille supérieure à 5 mm (correspondant à 10 points d'analyse à 500 microns de résolution), ou encore lorsque la couleur du sédiment ne varie pas en deçà de cette limite, le choix d'une résolution normale est alors acceptable (figure 6a).

En résumé :

Une haute résolution s'impose lorsque le matériel est finement laminé (figure 6d). Au contraire si le matériel ne montre pas de structure apparente à plus de 5 mm, une image optique de résolution normale suffit (figure 6a).

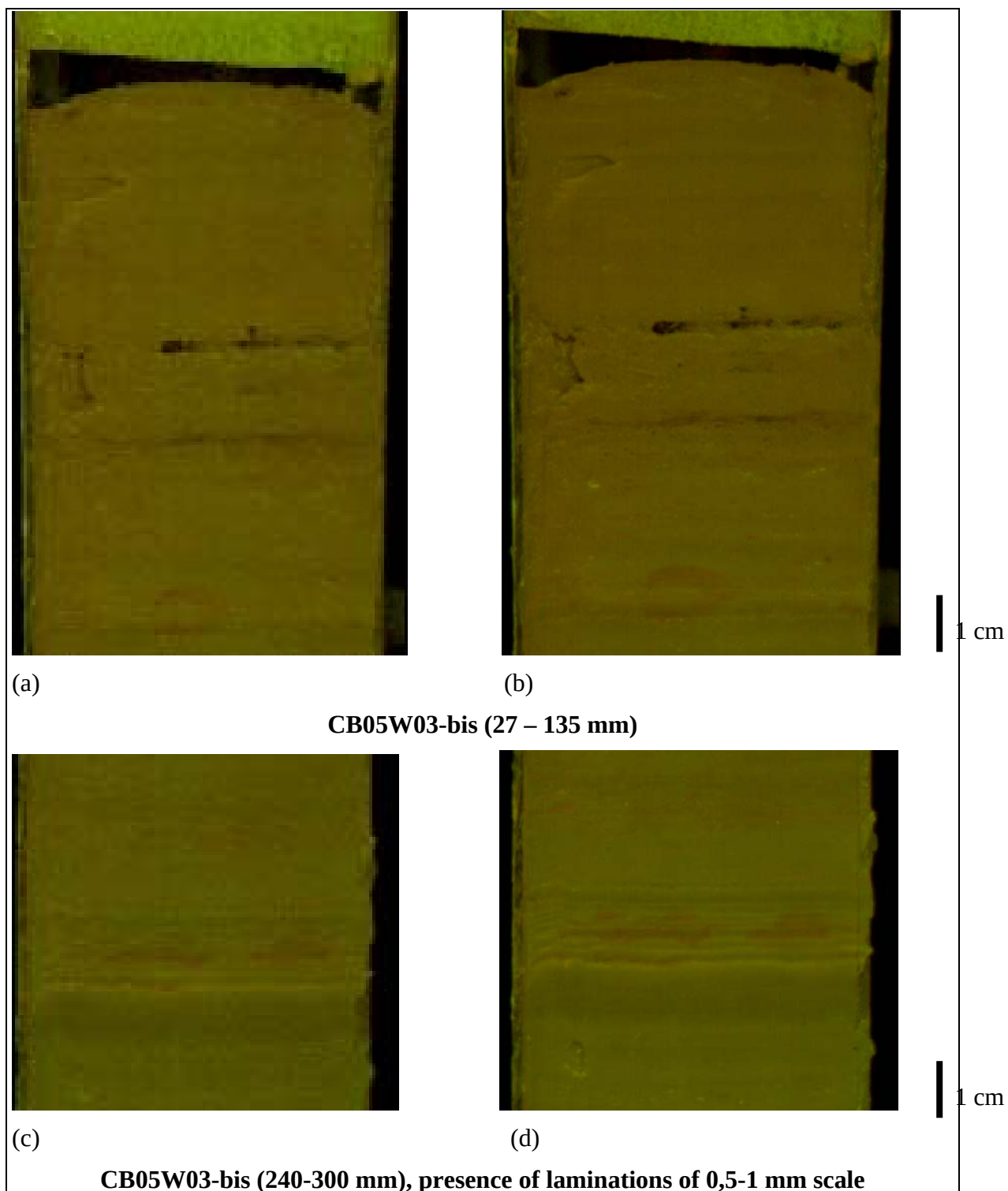


Figure 6 : Comparaison des images optiques prises à 100 et 500 microns. (a,b) Matériel grossièrement laminé : CB05W03-bis, (a) en résolution normale (0,5 mm), (b) en haute résolution (0,1mm), (c,d) matériel finement laminé : CB05W03-bis, (c) en résolution normale, (d) en haute résolution (0,1 mm).

3.2 La microradiographie

Dépendamment de l'épaisseur et de la composition de l'objet, le matériel absorbe une certaine quantité de rayons X émis et le reste traverse le matériel. Ainsi des différences de contraste apparaissent en fonction de l'hétérogénéité du matériel en terme de densité. En pratique les couches à forte densité absorbent davantage les rayons X, ceci apparait en foncé à l'image radiographique obtenue par l'ITRAX.

À noter qu'il n'est pas nécessaire de faire varier la distance focale de la source des rayons X sur l'appareillage ITRAX. En effet, grâce au balayage perpendiculaire à l'échantillon, le rayonnement incident a une géométrie constante, ce qui évite alors la dispersion des rayons X et optimise la qualité de l'image radiographique obtenue (Ojala 2004).

En principe, la résolution choisie correspond à la taille de la plus petite structure observable sur le matériel, mais il est préférable de choisir une résolution plus fine afin d'être certain d'observer les structures non détectables à l'œil nu. La géométrie, la régularité des structures et l'épaisseur de la carotte sédimentaire influencent également le choix de la résolution à adapter.

Le pas d'échantillonnage possible par l'ITRAX peut atteindre 0,02 mm. Cependant, un tel pas d'échantillonnage requiert certaines manipulations de l'appareil au préalable. Ainsi les analyses de plus haute résolution effectuées sont généralement standardisées à 100 microns. Rappelons que l'acquisition d'une analyse à 100 microns prend davantage de temps qu'une analyse à 1 mm. Le choix du pas d'échantillonnage réside alors dans le jugement de l'utilisateur en fonction de ce qu'il souhaite obtenir. La figure 7 montre la qualité des radiographies en fonction de la résolution choisie pour le même faciès et pour des faciès différents.

Nous conseillons de sélectionner les résolutions suivantes :

- 100 microns : dans le cas des sédiments finement laminés (0.5 mm d'épaisseur de lamines), il s'agit de la majorité des cas d'étude des sédiments lacustres (sédiments varvés par exemple).
- 200 microns : dans le cas de matériels avec des lamines d'environ 1 mm d'épaisseur.
- 500 microns : dans le cas de matériels peu laminés ou non laminés, mais avec des variations occasionnelles dans la composition sédimentaire. Cette situation correspond souvent aux sédiments marins.
- 1 mm : dans le cas de matériels non laminés sans beaucoup de variations dans la composition sédimentaire.

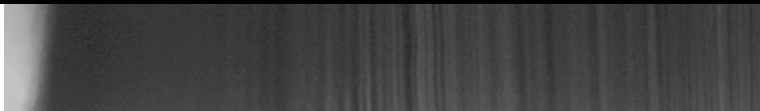
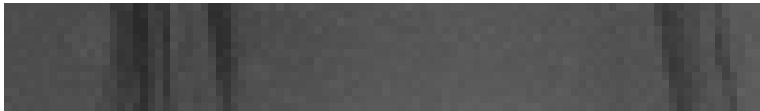
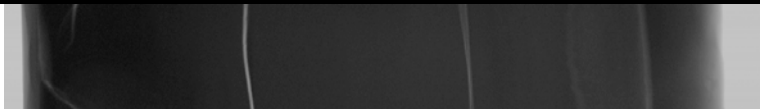
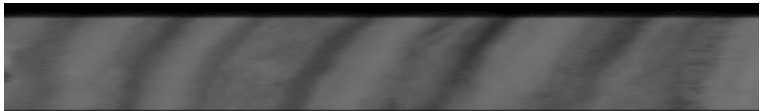
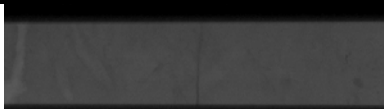
Cape Bounty (lacustrine)	 100 microns  200 microns  1000 microns	 1 cm
Bédard (lacustrine)	 100 microns  1000 microns	 1 cm
Tuborg (lacustrine)	 100 microns  1000 microns	 1 cm
Saanich Inlet (marine)	 500 microns	 1 cm
Mackenzie (marine)	 100 microns  1000 microns	 1 cm

Figure 7 : Comparaison des microradiographies selon le type de faciès sédimentaire et le pas d'échantillonnage choisi.

En résumé :

→ Démarche à suivre pour le choix du pas d'échantillonnage :

Le choix du pas d'échantillonnage à 100 microns offre une microradiographie de qualité optimale. Cependant, le temps d'acquisition pour un pas d'échantillonnage de 100 microns est long, et augmente de ce fait les coûts d'analyse. Chaque étude demande alors de connaître les priorités de l'utilisateur sur les résultats attendus. La microradiographie représente la densité du matériel et permet ainsi d'observer les variations de structure de l'échantillon analysé. C'est donc l'échelle de mesure de ces structures qui est prise en considération pour le choix de la résolution de l'analyse RX. Si le but de l'étude est d'obtenir une microradiographie précise, il est judicieux de sélectionner le plus petit pas d'échantillonnage (0.1 mm). Le temps de l'analyse en sera réduit et le coût diminuera par la même occasion.

Le logiciel CoreScanner6.5 est capable de dissocier les analyses RX et XRF, ainsi chacune de ces analyses peut être effectuée séparément ou non selon la demande de l'utilisateur.

3.3 Profils chimiques par analyse XRF

3.3.1 Introduction au principe de réévaluation

Au cours de l'analyse XRF, les spectres d'énergie de dispersion s'accumulent dans le dossier « XRF data ». Ce nombre est fonction de la quantité de points d'analyse acquis. La somme de ces spectres est ensuite calculée automatiquement pour donner un spectre somme. Ce dernier est enregistré dans un fichier « sumspectra » dont l'utilisateur se sert pour la réévaluation afin d'affiner les résultats pour les éléments chimiques présents. Pratiquement, on reconsidère la présence ou l'absence de chaque élément détectable dans le sédiment à partir du spectre somme. Le but de la réévaluation est de sélectionner ou non les éléments dans le tableau périodique, et ensuite de réaliser un « finetune » afin de diminuer le plus possible l'erreur « MSE » en ajustant au mieux une courbe de réévaluation sur le spectre somme. Lorsque le « spectre somme » est réévalué, une nouvelle courbe de réévaluation convenant au faciès sédimentaire est alors enregistrée. Le logiciel Q-Spec6.5 offre la possibilité d'affiner les paramètres du finetune pour ensuite réévaluer automatiquement chaque spectre EDS individuel et ainsi fournir une surface de pic pour chaque élément sélectionné.

3.3.2 Protocole de réévaluation : logiciel Q-Spec6.5

- À l'ouverture du logiciel **Q-Spec-6.5**, sélectionner le menu « **File/Open Spectra** » et ouvrir le fichier « **sumspectra.spe** » de l'échantillon considéré.
- Ensuite, sélectionner le menu « **Set/use my setting** » afin de superposer la courbe de réévaluation initiale « **Q-Spec-Mo-SOC-std.dfl** » sur le spectre somme de l'échantillon. Réaliser au moins trois « finetune » l'un après l'autre pour diminuer au maximum l'erreur « *MSE* » et parfaire l'ajustement de la courbe de réévaluation sur le spectre.
- À l'aide du tableau périodique, sélectionner les éléments potentiellement présents dans l'échantillon. Utiliser alors l'outil de sélection de chaque élément chimique dont l'emplacement se situe à « **Windows/ Show Element Selector** ». Cet outil permet de visualiser la position des raies dans le spectre pour chaque élément du tableau périodique et de repérer les surfaces de pics correspondant aux éléments (figure 8).
- Lorsqu'un élément est sélectionné dans le tableau périodique, sa valeur supposée en surface de pic (« *peakarea* ») est donnée dans l'encadré « *Results* ». Si la valeur correspondante à l'élément est égale à « 0 » en valeur « *peak areas* » et que l'ajustement de la courbe ne modifie pas sa valeur, alors l'élément peut-être désélectionné. Dans le cas où cette valeur est très faible, l'ajustement de la courbe d'étalonnage devient la priorité.
- Ainsi, lorsqu'un élément est sélectionné, il faut regarder l'ajustement de la courbe d'étalonnage sur le spectre à l'endroit précis de la raie correspondante à cet élément. Effectivement, la sélection ou la désélection d'un élément engendre une variation de la valeur d'erreur « *MSE* » entre la courbe d'étalonnage et le spectre.

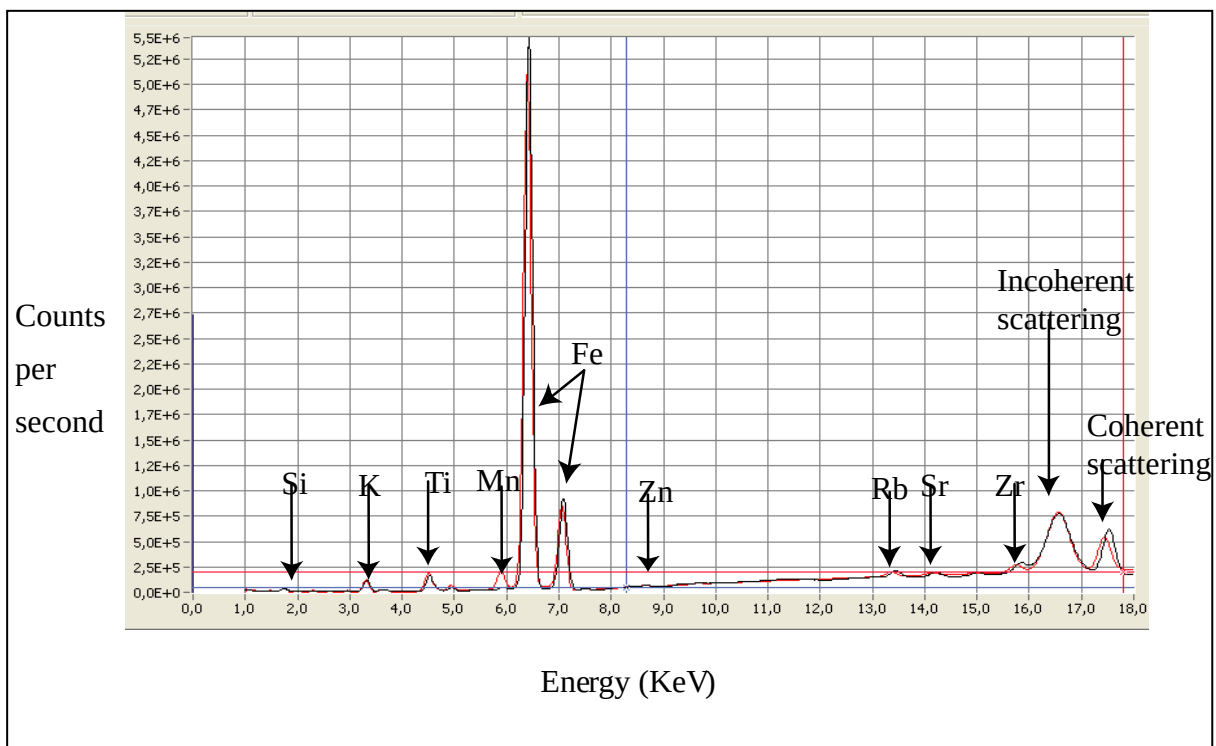


Figure 8 : Exemple d'un spectre, visualisation des surfaces de pics et leur proportion pour chaque spectre lors d'une analyse XRF.

- Finalement, l'évaluation de la présence ou absence de la totalité des éléments du tableau périodique permet d'acquérir une nouvelle courbe de réévaluation pour le type de sédiment analysé. La valeur « MSE » la plus faible possible est retenue pour une bonne courbe de réévaluation. A noter qu'une certaine subjectivité intervient lors de ce processus de sélection des éléments peu présents ou peu détectables et que l'habitude de l'opérateur est un facteur non négligeable pour la sélection des éléments chimiques.
- Enregistrer cette nouvelle courbe de réévaluation, elle sera utile à chaque réévaluation des résultats XRF pour ce type de sédiment.
- La réévaluation de tous les spectres s'opère ensuite en ouvrant le fichier « XRF data », il faut ensuite exécuter un « Operate/ Batchrun » en sélectionnant une itération à 10.
- À la fin de la réévaluation, un « Exit batch mode » s'affiche à l'écran, il faut le sélectionner pour enregistrer les résultats dans un fichier en format Excel ou Texte.

Pour chaque type de sédiments analysés, l'établissement d'une courbe de réévaluation est nécessaire à la première analyse. Cette courbe nouvellement établie peut ensuite être utilisée à chaque nouvelle analyse d'un échantillon de faciès équivalent.

De plus, la courbe de réévaluation ainsi obtenue peut être sélectionnée au lancement d'une analyse dans le logiciel « CoreScanner6.5 », ce qui évite par la suite de refaire une réévaluation complète des données XRF provenant du même sédiment.

3.3.3 Choix du temps d'acquisition

Le temps d'acquisition sélectionné pour une analyse de chimie élémentaire par microfluorescence X est fonction de la limite de détection des éléments recherchés par l'utilisateur. Les limites de détection de l'appareillage ITRAX™ Core Scanner sont fonction du numéro atomique de l'élément chimique et du temps d'exposition aux rayons X, mais aussi de la concentration de l'élément dans l'échantillon analysé et du tube à rayons X utilisé (figure 9).

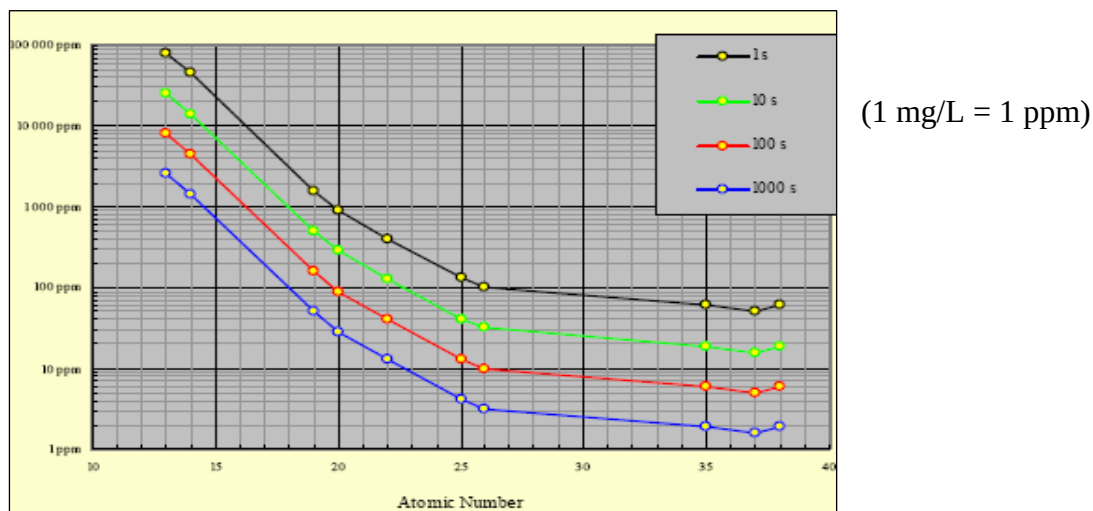


Figure 9 : Tableau indicateur des limites de détection de l'appareillage « ITRAX™ Core Scanner » avec un tube en Molybdène en fonction du numéro atomique de l'élément chimique sélectionné et de sa concentration.

Cette étude propose de vérifier la différence entre des concentrations faibles ou fortes de certains éléments chimiques et la capacité de détection des éléments par l'appareillage. Pour ce faire, plusieurs faciès sédimentaires (de composition chimique différente) sont analysés à différents temps d'intégration pour le même échantillon : 1 seconde, 5 secondes, 10 secondes, 15 secondes, 20 secondes et 25 secondes selon les cas. Les analyses ont été uniquement réalisées avec un tube à rayons X doté d'une anode en molybdène (Mo), excepté pour le site de Cape Bounty, dont l'analyse a été réalisée une fois avec un tube en Mo et une autre fois avec une anode en chrome (Cr).

À l'analyse des résultats, il est nécessaire de vérifier la présence réelle des éléments chimiques sélectionnés. Ainsi, une étude comparative du même sédiment acquis à différents temps d'exposition de microfluorescence X, permet de confirmer ou non la présence d'un élément chimique. En pratique, la grandeur du pic des éléments présents devrait augmenter au sein du spectre total lorsque le temps d'exposition aux XRF augmente.

L'expérience a été réalisée sur les échantillons dont on disposait pour cette étude : Lac Bédard, Saanich Inlet, Lac Tuborg, Lac Ounianga, Mackenzie, Lac Cape Bounty dont les types de faciès est rapporté au tableau 1.

3.3.3.1 Faciès lacustre et marin riches en carbone organique total

3.3.3.1.1 Lac Bédard : faciès lacustre

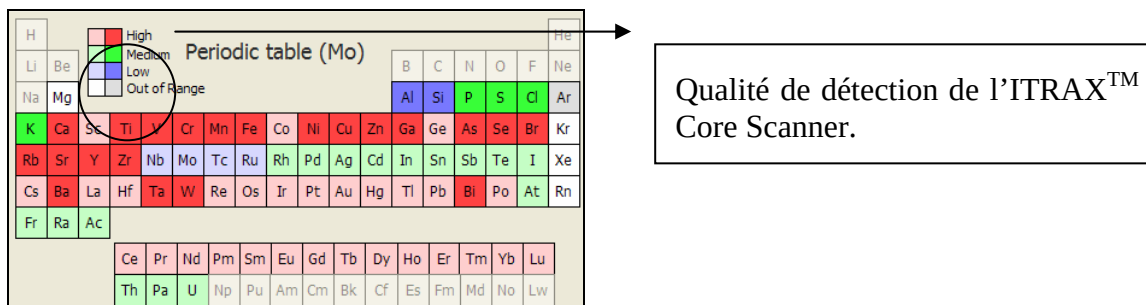


Figure 10 : Tableau périodique montrant les éléments détectés dans le sédiment du lac Bédard de type riche en carbone organique, par un tube avec une anode en molybdène. Les éléments marqués par une couleur intense sont sélectionnés pour le calcul de la courbe de réévaluation.

D'après le logiciel « Q-Spec6.5 » associé à l'appareillage, les éléments sélectionnés (figure 10) sont « dits » présents dans le sédiment.

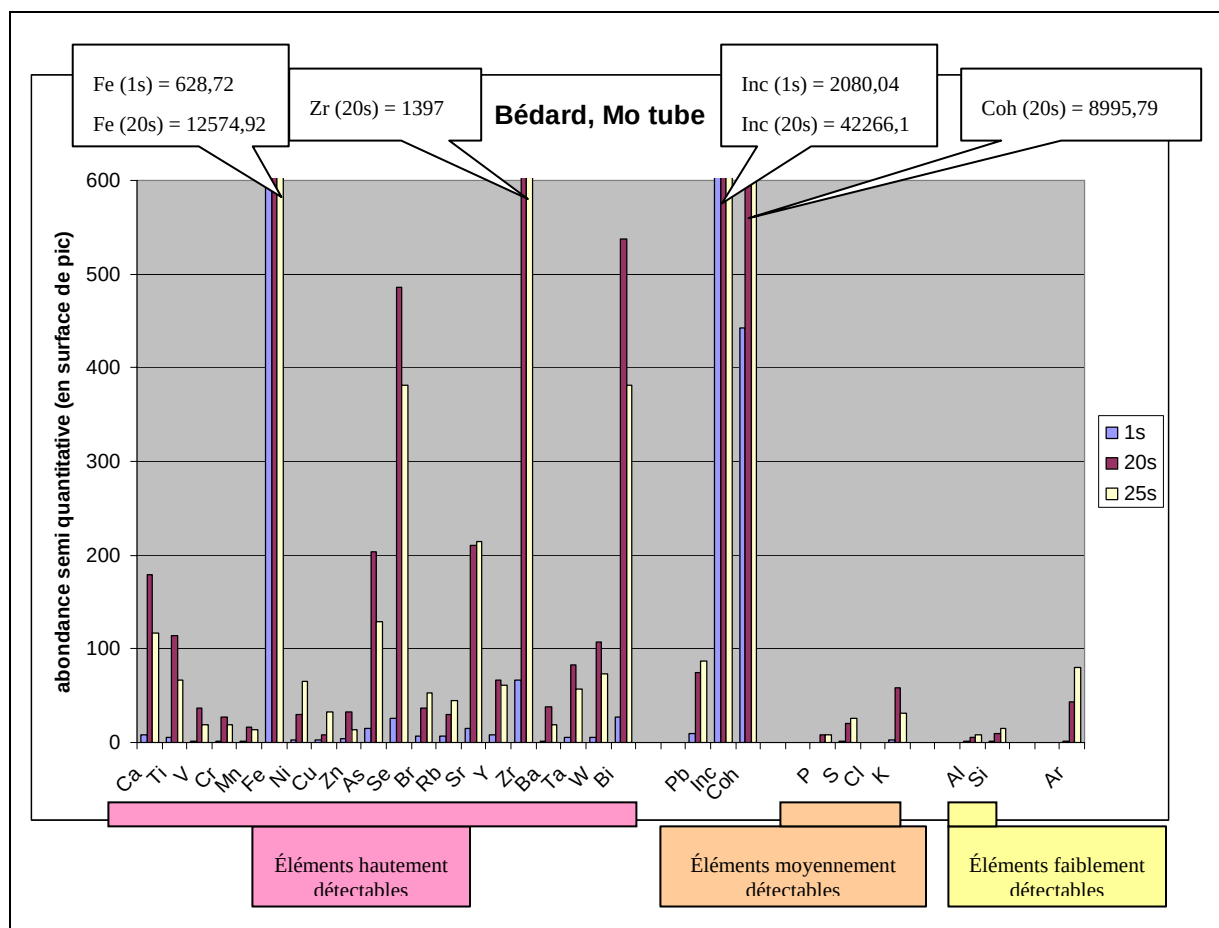


Figure 11 : Graphique d'abondance semi-quantitative des éléments chimiques en « surface de pic » pour le sédiment de Bédard en fonction du temps d'acquisition, propriété de P. Francus.

Les éléments présents à 1s et 20s sont dits « réellement présents », les éléments plus abondants lorsqu'on augmente le temps d'intégration sont également dits « réellement présents », cependant les éléments qui ne varient pas sous l'augmentation du temps d'intégration sont dits « non-présents » ou « non-détectables ». C'est le cas du phosphore ou du cuivre par exemple.

À noter que l'argon est présent dans l'air et son augmentation est liée à la prolongation du temps d'exposition. L'argon n'est généralement pas un élément chimique pris en compte dans les interprétations. Il est ici utilisé pour valider la prolongation de l'exposition au rayonnement X. L'analyse à 25s n'a pas été considérée pour cette étude car le paramétrage s'est avéré incertain.

3.3.3.1.2 Saanich Inlet : faciès marin

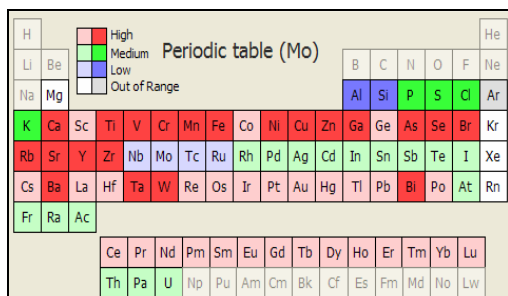


Figure 12 : Tableau périodique montrant les éléments détectés dans le sédiment de Saanich Inlet de type riche en carbone organique, par un tube avec une anode en molybdène. Les éléments marqués par une couleur intense sont sélectionnés pour le calcul de la courbe de réévaluation.

À noter dans ce cas d'étude, que les éléments chimiques sélectionnés dans le tableau périodique et utilisés pour la réévaluation sont les mêmes pour les deux faciès riches en carbone organique : Bédard et Saanich Inlet (figure 10 et 12).

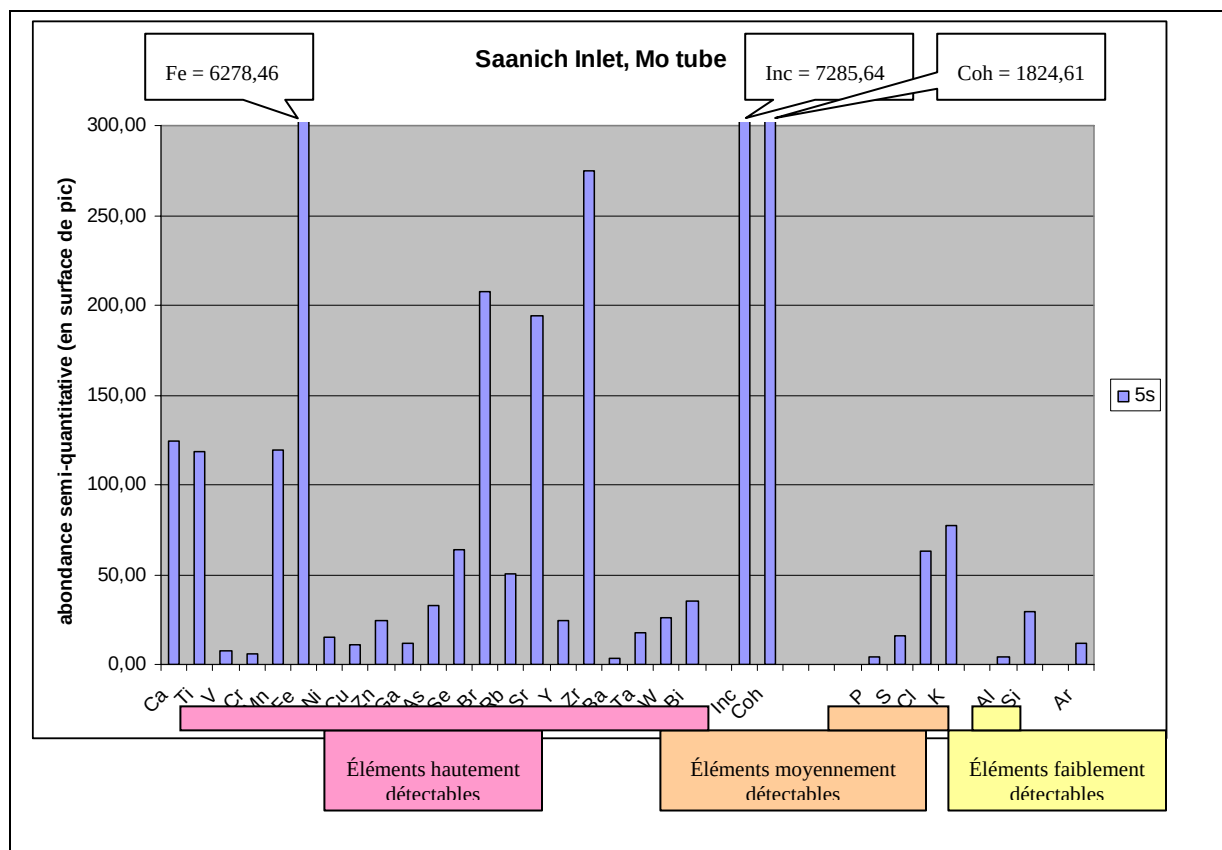


Figure 13 : Graphique d'abondance semi-quantitative des éléments chimiques en « surface de pic » pour le sédiment de Saanich Inlet en fonction du temps d'acquisition, Propriété de K. Kanamaru.

Le temps d'acquisition pris à 5s semble suffisant pour détecter les éléments faiblement détectables (Al, Si). On considère ainsi ce temps d'exposition « acceptable » pour une étude XRF de faciès « TOC riche » marin, et très certainement aussi pour le faciès « TOC riche » lacustre.

Dans cet exemple, il apparaît encore une relation proportionnelle entre une analyse réalisée selon différents temps d'exposition à la microfluorescence X (figure 19). Les profils chimiques qui suivent cette proportionnalité sont dits « réellement présents » dans le sédiment, et la sélection de ces éléments pour l'analyse est justifiée. Par ailleurs, les autres éléments doivent être considérés selon le jugement de l'utilisateur en fonction de la limite de détection de l'appareillage.

Des temps d'exposition entre 10 et 20s pour les faciès « carbonate riche » lacustres et marins doivent être choisis.

3.3.3.4 Faciès « carbonate pauvre »

3.3.3.4.1 Cape Bounty (tube en Molybdène)

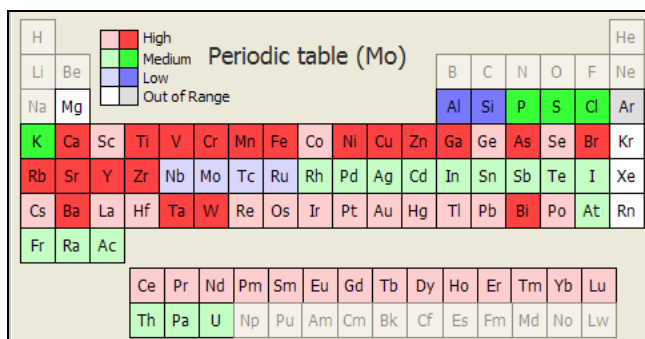


Figure 20 : Tableau périodique montrant les éléments détectés dans le sédiment de Cape Bounty de type pauvre en carbonates, par un tube avec une anode en molybdène. Les éléments marqués par une couleur intense sont sélectionnés pour le calcul de la courbe de réévaluation.

Les éléments sélectionnés pour ce type de faciès sont ici représentés dans une comparaison à 1s, 5s, 10s, 15s et 20s.

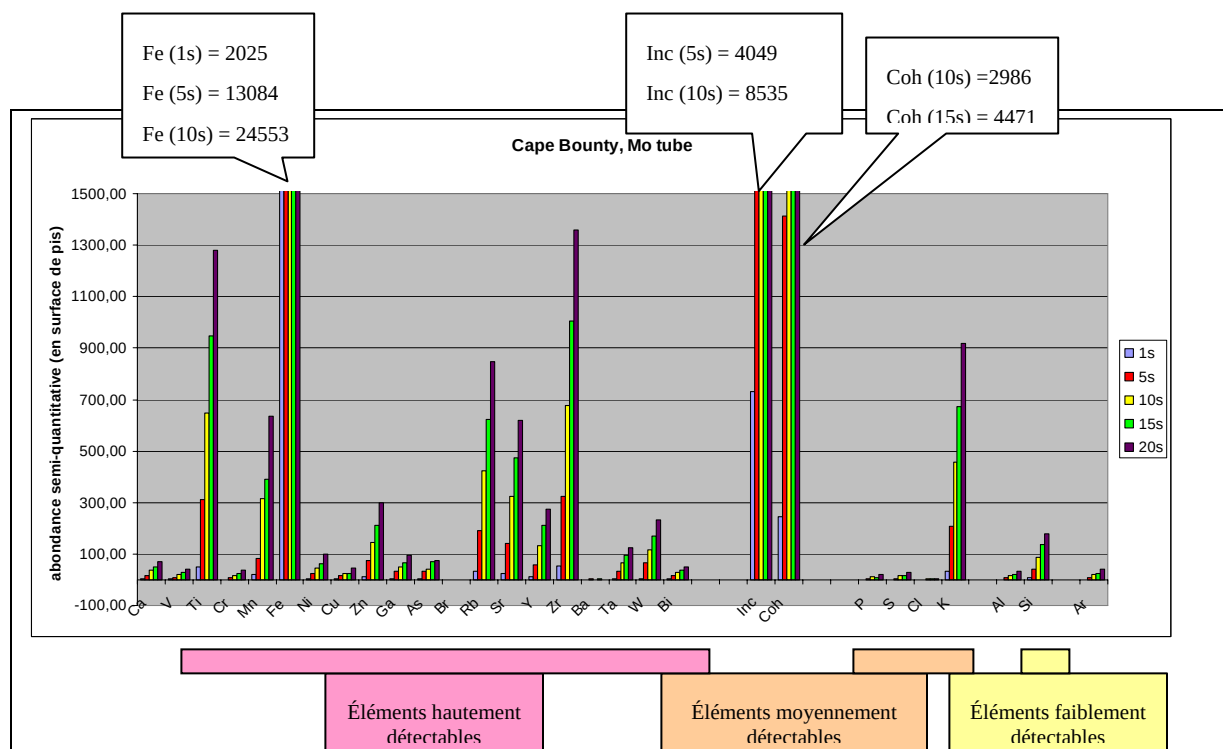


Figure 21 : Graphique d'abondance semi-quantitative des éléments chimiques en « surface de pic » pour le sédiment de Cape Bounty en fonction du temps d'acquisition, propriété de S. Cuven.

À partir de 10s les éléments moyennement détectables (P, S, et Cl) sont présents dans les résultats XRF, les éléments faiblement détectables (Al, Si) commencent quant à eux à augmenter à partir de 10s (figure 21).

Un temps d'exposition entre 10 et 15s pour l'analyse XRF des faciès « carbonate pauvre » lacustre avec un tube au Mo n'est pas suggéré si l'on cherche à obtenir des résultats valides pour les éléments faiblement détectables (Al et Si pour cet exemple).

3.3.3.4.2 Cape Bounty (tube en Chrome)

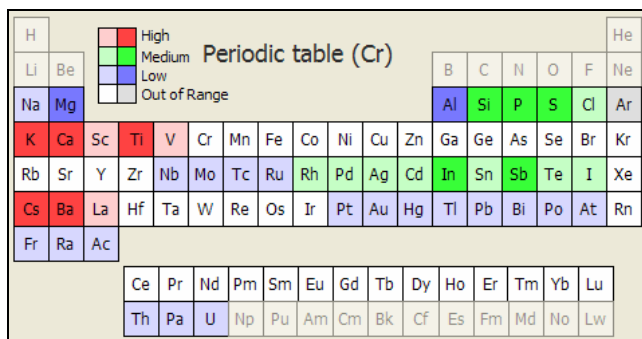


Figure 22 : Tableau périodique montrant les éléments détectés dans le sédiment de Cape Bounty de type riche en carbone organique, par un tube avec une anode en chrome. Les éléments marqués par une couleur intense sont sélectionnés pour le calcul de la courbe de réévaluation.

Pour remédier au problème de la limite de détection des éléments chimiques faiblement détectables avec un tube au Mo, il est nécessaire d'utiliser un tube avec une anode en chrome. C'est le cas du magnésium ou du silicium pour l'exemple de Cape Bounty, dont les résultats deviennent meilleurs et plus fiables pour un traitement de données. Le temps d'exposition est cependant plus long, ce qui augmente le coup de l'analyse.

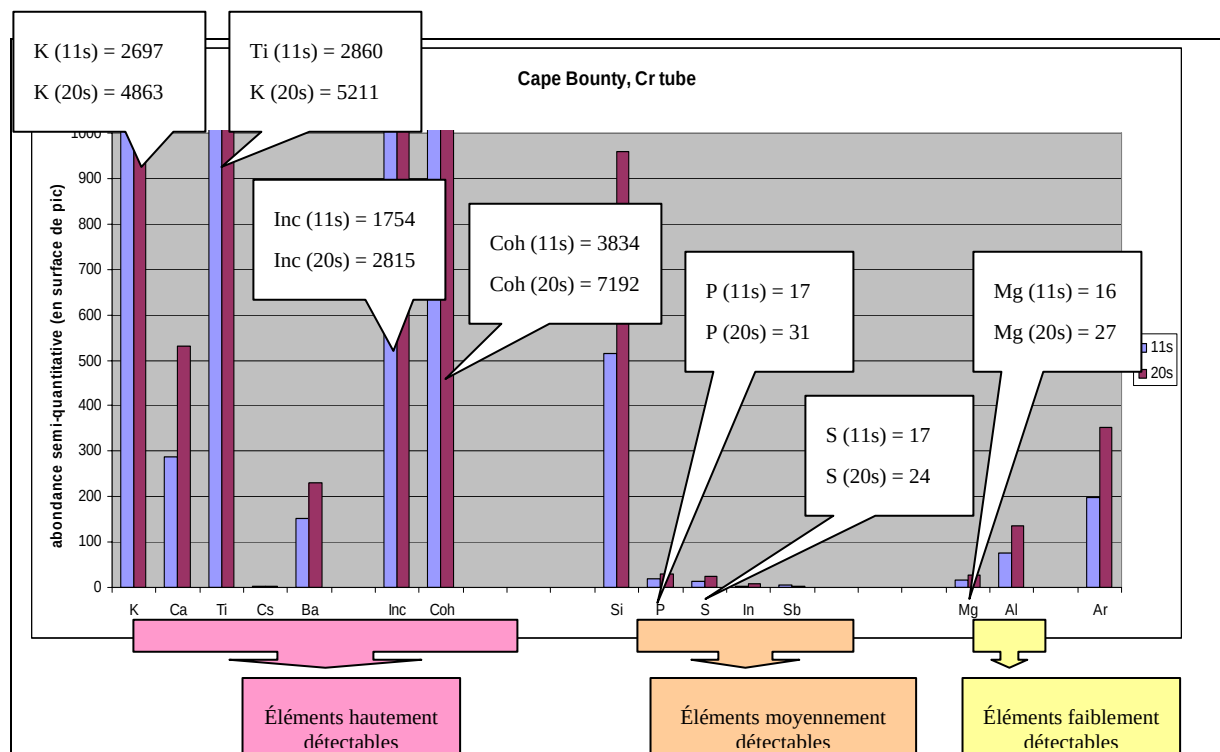


Figure 23 : Graphique d'abondance semi-quantitative des éléments chimiques en « surface de pic » pour le sédiment de Cape Bounty en fonction du temps d'acquisition, propriété de S. Cuven.

Il apparaît que l'augmentation du temps d'exposition de 11s à 20s permet d'augmenter les valeurs en surface de pics (figure 23).

Il faut néanmoins noter que la détection d'autres éléments, tel que le fer ou le manganèse, devient impossible. C'est donc encore une fois à l'utilisateur de connaître quelles sont ses priorités d'étude.

En résumé :

- L'augmentation du temps d'exposition du sédiment à la microfluorescence X améliore considérablement la détection des éléments chimiques dans la majorité des cas.
- Lorsque l'abondance en surface de pic d'un élément chimique n'augmente pas significativement avec le temps d'exposition, cet élément est alors soupçonné de ne pas être présent dans le sédiment (exemple du Sb dans le sédiment de Cape Bounty).
- Il est ainsi recommandé de comparer les résultats des éléments chimiques (en surface de pic) à différents temps d'exposition (temps d'intégration).

3.3.4 Fiabilité des éléments chimiques destinés au traitement des données

La limite de détection des éléments par la microfluorescence X avec l'ITRAXTM Core Scanner est fonction de deux facteurs importants : le numéro atomique de l'élément et sa concentration (figure 9).

Afin de vérifier si l'élément est présent ou non, et s'il est bien détecté ou non, il est judicieux d'examiner la distribution de la surface des pics de chaque élément dans l'ensemble des spectres collectés le long d'une carotte en établissant des histogrammes de répartition. Une trop grande quantité de 0 en surface de pic (+ ou - 30% de « 0 » sur la totalité des points d'analyse) pour un élément analysé sera jugée insuffisante en terme de fiabilité d'étude. Il est alors préférable de rejeter cet élément ou d'augmenter le temps d'exposition à la microfluorescence X afin d'augmenter les chances de le détecter.

Plusieurs investigations pour juger de la fiabilité des résultats XRF sont ici exposées.

3.3.4.1 Valeurs minimales XRF supérieures à « 0 »

Dans le cas de l'étude du site de Cape Bounty, les éléments sont considérés « présents » dans le sédiment lorsqu'aucun spectre de l'ensemble des analyses n'a une valeur de pic égale à 0. Ces éléments dits « présents » sont grisés dans le tableau ci-dessous (tableau 2) et permet ainsi de visualiser l'ensemble des éléments détectés en fonction du temps d'exposition choisi par l'utilisateur. On rappelle à titre indicatif que le sédiment de Cape Bounty est un sédiment lacustre du Haut-Arctique, pauvre en carbonate et en matière organique.

	CB04W08-essais-200-220mm				
éléments	100 mic -1s	200 mic - 5s	200 mic-10s	200 mic -15s	200 mic -20s
Al					
Si					
P					
S					
Cl					
Ar					
K					
Ca					
Ti					
V					
Cr					
Mn					
Fe					
Ni					
Cu					
Zn					
Ga					
As					
Br					
Rb					
Sr					
Y					
Zr					
Ba					
Ta					
W					
Bi					
Inc					
Coh					

Tableau 2 : Synthèse de la présence des éléments chimiques ayant des valeurs en surface de pic (peak areas) supérieur à « 0 », selon le temps d'exposition XRF avec un tube au Mo dans le cas de Cape Bounty.

Il est même possible de juger ainsi du degré de présence des éléments. Effectivement, le silicium qui est un élément peu détectable par l'utilisation d'un tube au Mo ne présente aucune valeur nulle à partir de 5 secondes d'exposition aux rayons X. L'aluminium quand à lui présente toujours des valeurs égales à « 0 » quelque soit l'augmentation du temps d'exposition.

Ti, et Fe sont des éléments présents en forte concentration et facilement détectables car ils ne présentent aucune valeur nulle à 1 seconde d'exposition. V, Cr, Cu sont par exemple des éléments facilement détectables avec un tube au molybdène, mais ils sont jugés faiblement présents dans l'échantillon car le nombre de valeurs nulles ne diminue pas en augmentant le temps d'exposition.

3.3.4.2 Représentation des profils d'abondance

Dans le cas d'éléments hautement détectables, l'augmentation du temps d'exposition engendre une augmentation proportionnelle des valeurs d'abondance correspondantes (figure 24, profil du titane au sein d'un faciès lacustre pauvre en carbonate : Cape Bounty).

La présence de fines lamines dans le sédiment de Cape Bounty permet l'observation des variations de chimie à l'échelle millimétrique. La figure 24 montre qu'à partir de 5 s à 10 s d'exposition aux XRF, l'amplitude des variations d'abondance en Titane augmente. Ainsi, les augmentations et diminutions successives de l'élément chimique analysé sont davantage mises en évidence si le temps d'exposition aux XRF augmente.

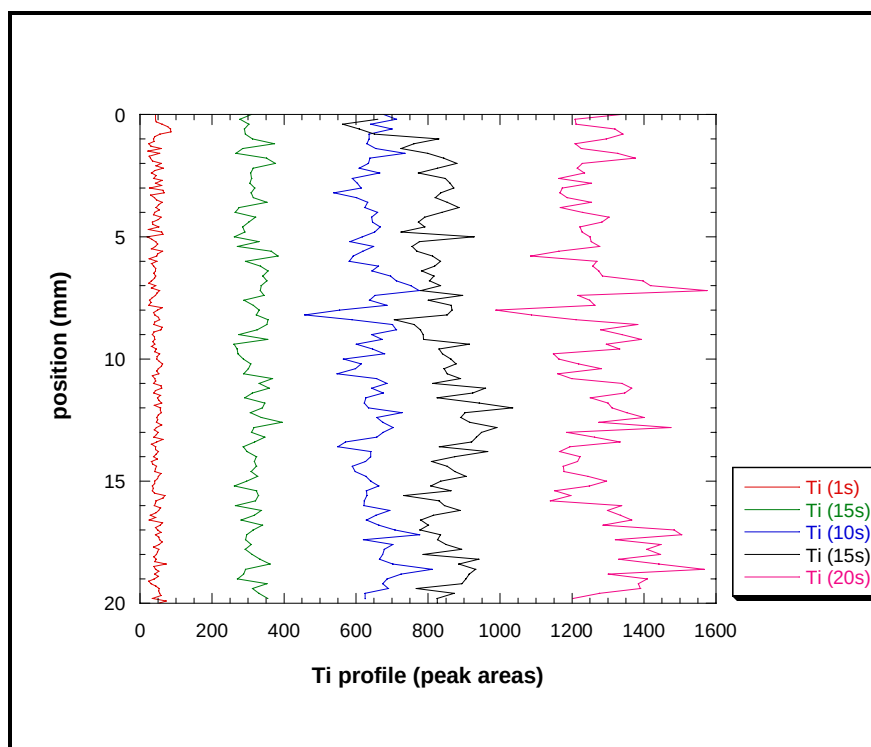


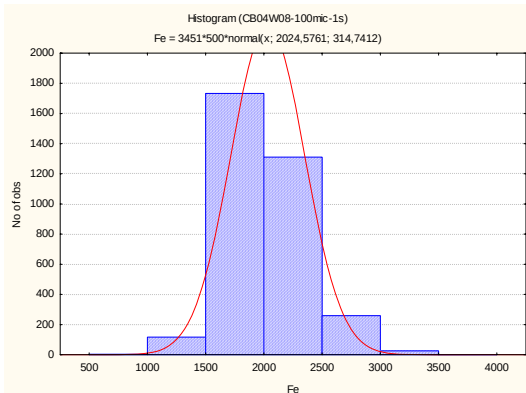
Figure 24 : Représentation des profils quantitatifs du titane à 1s, 5s, 10s, 15s et 20s pour la carotte sédimentaire CB04W08 de Cape Bounty avec une analyse XRF au tube en Molybdène.

3.3.4.3 Distribution normale des valeurs XRF

Une autre méthode permettant de choisir le temps d'exposition idéal consiste à représenter un élément en considérant la distribution normale de toutes ses valeurs dans le sédiment analysé (figure 25). Les erreurs d'interprétations liées à la présence ou non d'un élément chimique sont alors considérablement réduites. Ainsi, l'utilisateur visualise directement le temps d'intégration minimal nécessaire pour une détection acceptable.

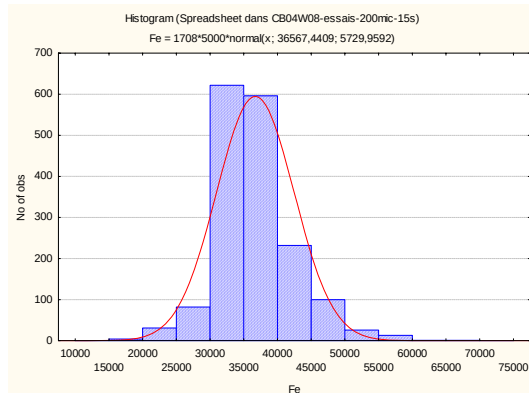
Pour cette étude, la distribution des éléments selon leur présence dans le sédiment et leur capacité de détection par l'appareillage a été représentée.

CB04W08-100mic-1s



BON

CB04W08-200mic-15s

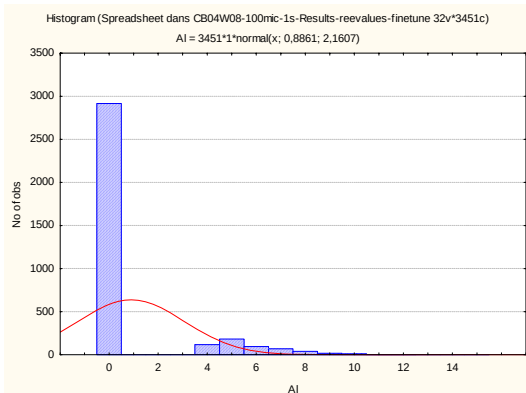


BON

Fe = élément abondant dans ce faciès. Le temps d'exposition de 1s par point d'analyse est largement suffisant pour détecter l'élément. L'utilisation des valeurs attribuées en 1s est totalement acceptable.

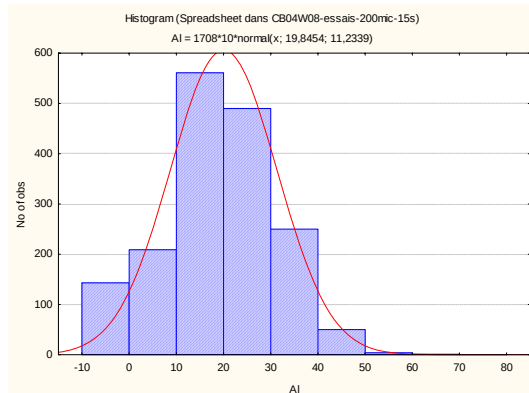
Figure 25A

CB04W08-100mic-1s



MAUVAIS

CB04W08-200mic-15s



BON

Al = élément peu abondant dans ce faciès. Sa détection est fonction du temps d'exposition. Dans ce cas d'étude, le temps d'exposition de 15s est nécessaire. Les valeurs équivalentes à 0 sont ici représentées dans la barre de -10 à 0.

Figure 25B

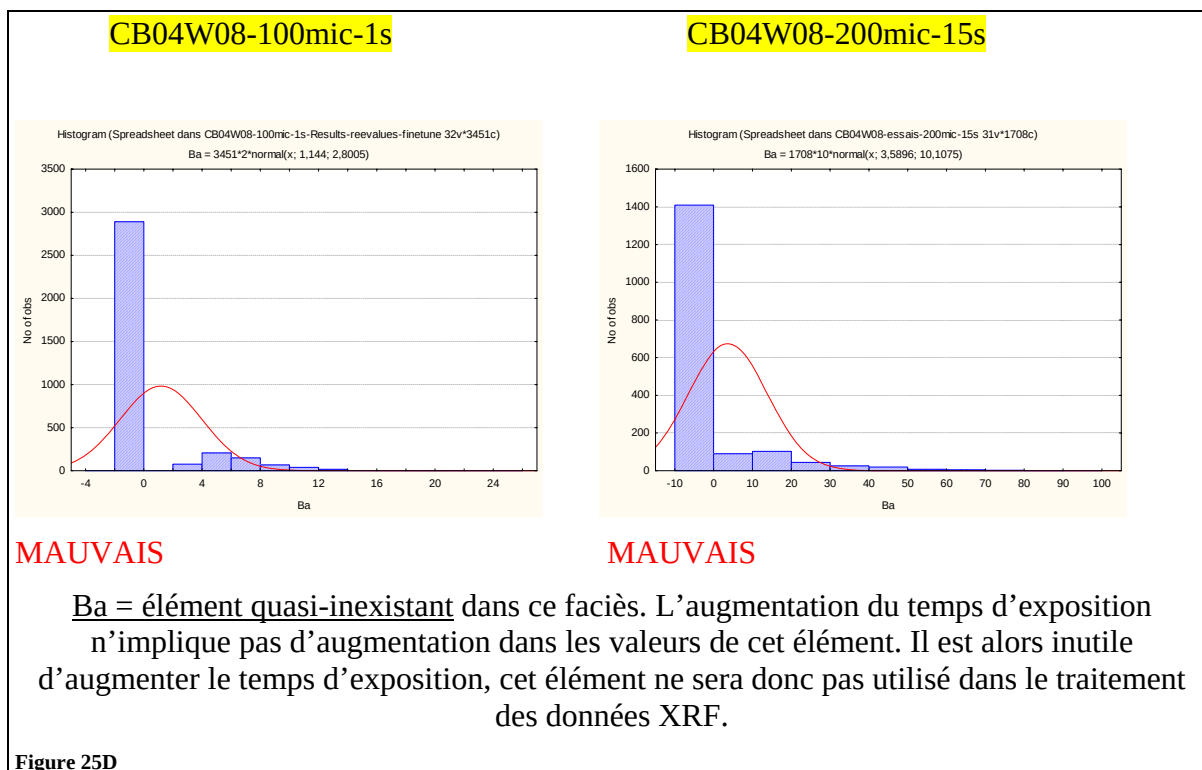
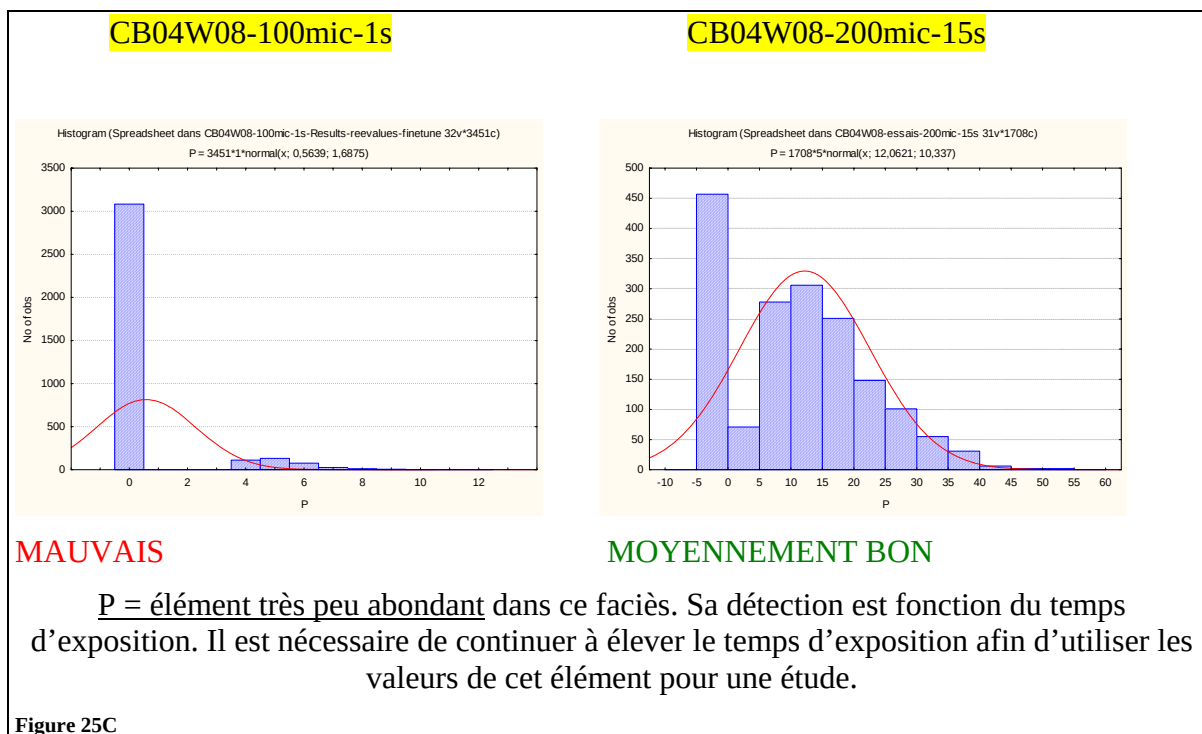


Figure 25 (A-B-C-D): Histogrammes de distribution normale des éléments chimiques pour certain type de sédiment analysé (Cape Bounty).

Ainsi,

- le fer est un élément fortement présent dans le sédiment de Cape Bounty et hautement détectable par l'ITRAX avec un tube au Mo.
- l'aluminium est un élément moyennement présent dans le sédiment, il est cependant faiblement détectable par l'ITRAX avec un tube au Mo.
- le phosphore est un élément très peu abondant dans ce faciès et moyennement détectable.
- le baryum est un élément quasi-inexistant dans le sédiment de Cape Bounty, mais il est hautement détectable par l'ITRAX avec un tube au Mo.

En résumé :

→ Démarche à suivre pour le choix du temps d'acquisition :

Selon le type de matériel à analyser, le choix se base sur les éléments, faiblement et moyennement détectables, dont les résultats sont nécessaires pour satisfaire l'étude scientifique. Lorsque l'utilisateur cherche à obtenir des profils chimiques fiables en aluminium ou en silice, il doit alors augmenter le temps d'acquisition, ou utiliser un tube au chrome. Il est judicieux de faire plusieurs analyses préliminaires sur une partie de l'échantillon pour répondre à la question de la présence ou non de l'élément :

- si à 20 secondes, l'élément recherché est en faible proportion, alors il n'est probablement pas présent dans ce matériel,
- si à 1 seconde, l'élément est en proportion raisonnable (le minimum des valeurs supérieures à 0 pour 30% de la totalité des points d'analyse), alors cette résolution est suffisante et le temps d'analyse diminue en conséquence.

Pour chaque faciès considéré dans cette étude, un temps d'intégration minimal ayant donné des résultats satisfaisant de l'analyse XRF sont les suivants :

Faciès :	Lacustres		Marins	
TOC riche	Bédard	10s – 20s	Saanich Inlet	5s
TOC pauvre	Tuborg	5s – 10s		
Carbonate riche	Ounianga	5s	Mackenzie	10s
Carbonate pauvre	Cape Bounty	10-15s	Saanich Inlet	5s

4 Considération de toutes les erreurs commises au cours d'une analyse

4.1 Validité et résultats XRF

Afin d'offrir une qualité optimale aux données XRF, la fonction « **do surface scan** » dans le logiciel d'acquisition « **CoreScanner 6.5** » est utilisée au démarrage de l'analyse. Un système de laser à triangulation profile la surface de l'échantillon dans le sens de la longueur et calcule la position que le détecteur devrait avoir pour suivre le plus parfaitement la topographie.

- « validity = 1 » correspond à une analyse dont la topographie est régulière (informations fournies par le profileur), et pour laquelle le détecteur est capable de s'ajuster parfaitement avec la surface du matériel à analyser. La distance entre le détecteur et le sédiment est considérée constante à 0,5 mm (Rindby, *com pers.*). Les résultats XRF sont alors fiables.
- « validity = 0 » correspond à une analyse pour laquelle l'espace entre le détecteur et la surface du matériel est supérieure à 0,5 mm (voir les détails à la section 4.2). Dans ce cas, les résultats XRF sont moins fiables pour les éléments à faible numéro atomique (éléments peu détectables).

4.1.1 Liens entre les irrégularités de topographie et la validité

Un profil longitudinal de surface du sédiment est fourni, et s'enregistre dans le fichier « results ». Il a pu être observé et comparé aux résultats de validité également enregistrés dans ce fichier (figure 26).

Par principe, la validité est donc égale à 0 lorsque l'écart est trop important entre le détecteur XRF et la surface du matériel à analyser. C'est pourquoi il est nécessaire de lisser au maximum la surface de la carotte.

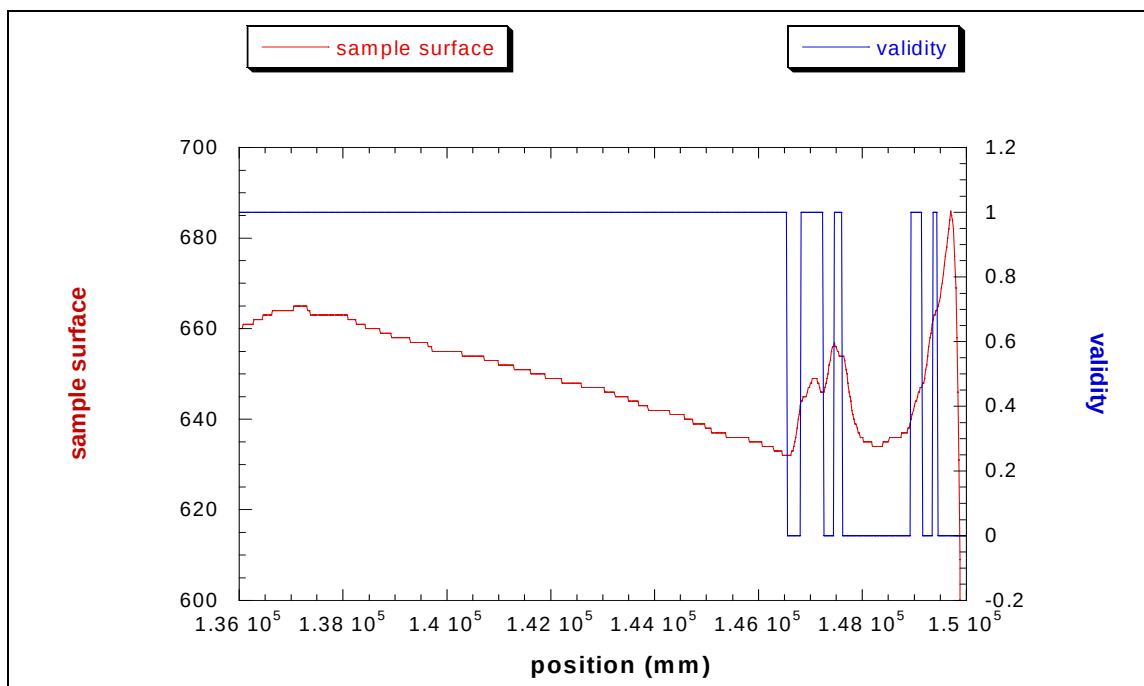


Figure 26 : Comparaison des valeurs de validité 0 ou 1 avec les valeurs de topographie (échantillon CB06EV1-I).

Une différence de hauteur trop abrupte entre deux points d'analyse ne permet pas au détecteur d'ajuster sa distance par rapport à la surface de l'échantillon. Les écarts de moins de 500 microns dans la topographie de surface n'impliquent pas une validité nulle de l'analyse (figure 26). Par contre, au-delà de 500 microns d'écart, les résultats affichent une validité nulle, l'utilisateur est alors averti d'une mauvaise qualité potentielle des résultats sur cet intervalle.

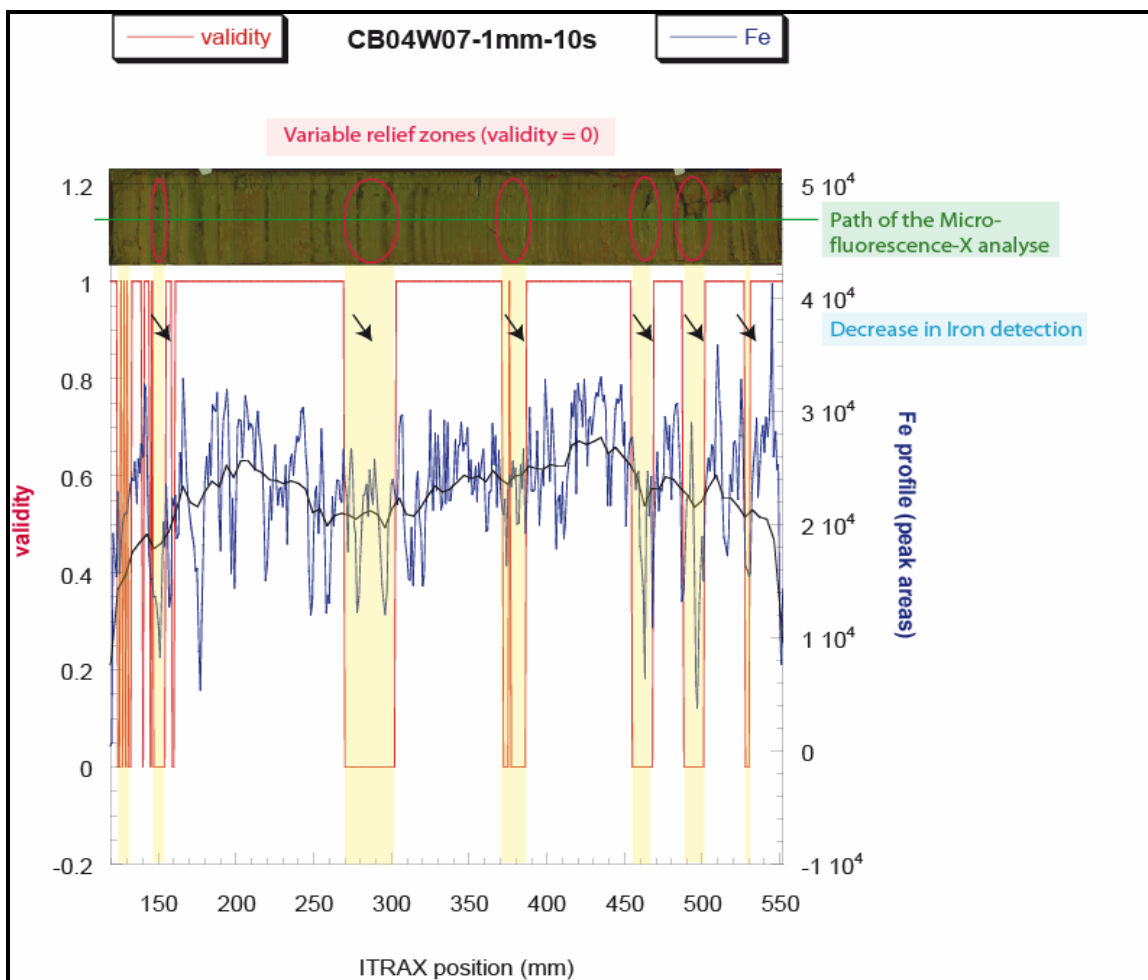


Figure 27 : Image optique, profil chimique du fer, profil de validité et topographie d'une carotte sédimentaire lacustre de Cape Bounty (échantillon CB04W07).

La figure 27 ci-dessus met en évidence une relation entre les valeurs de validité et les valeurs de chimie. Dans cet exemple, l'abondance des éléments chimiques diminue sensiblement lorsque la validité est nulle. C'est le cas du fer hautement détectable, et fortement présent dans le sédiment de Cape Bounty.

4.1.2 Lien apparent entre les résultats XRF et la validité

L'exemple présenté ici montre des corrélations entre des éléments chimiques indicateurs de détritisme dans le sédiment de Cape Bounty, en prenant en compte les intervalles de validité nulle et ceux de validité « 1 ». La corrélation du fer (très abondant et hautement détectable) avec le potassium (abondant mais moyennement détectable) est égale à 0.64 en considérant tous les points d'analyse. L'élimination des points d'analyse pour lesquels la validité est nulle n'augmente pas le coefficient de corrélation (figure 28).

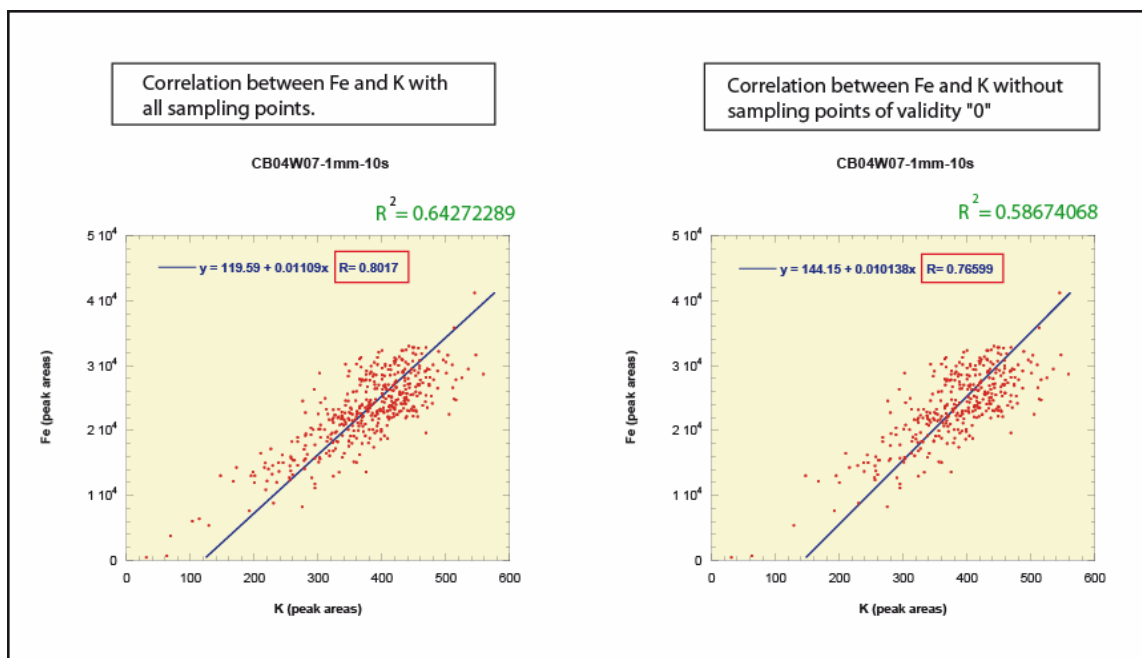


Figure 28 : Représentation graphique de la corrélation du Fe avec le K, en considérant tous les points d'analyse (a), en éliminant les points d'analyse de validité « 0 » (b).

Le coefficient de corrélation varie donc peu dans ces deux cas de figure (figure 28), laissant à l'utilisateur le choix de garder ou de supprimer les points d'analyse de validité « 0 ». Il est toutefois recommandé de vérifier l'importance du nombre de points de validité « 0 » au sein de l'analyse totale. Effectivement, une analyse comprenant la totalité des points d'analyse avec une validité « 0 » sera rejetée, et l'utilisateur devra replacer l'échantillon dans une meilleure position (figure 29). L'utilisateur juge ensuite du nombre acceptable de points de validité « 0 » sur la totalité des points d'analyse qui ne requiert pas de refaire l'analyse.

Pour éviter de refaire l'analyse, il est conseillé de faire des tests préliminaires au départ de l'analyse avec le logiciel CoreScanner6.5, ceci en décalant le porte-échantillon au besoin (décaler vers la droite ou gauche, ou rehausser le porte-échantillon), afin de visualiser les zones non fiables (de validité « 0 ») et d'en estimer l'importance. Plusieurs profils de topographie du sédiment sont alors obtenus, et il est nécessaire de les enregistrer dans un fichier temporaire. L'utilisateur retiendra ainsi le profil qui additionne le moins de zones non fiables (validité = 0), ou le profil dont la surface avec des zones non fiables est la moins importante (figure 29).

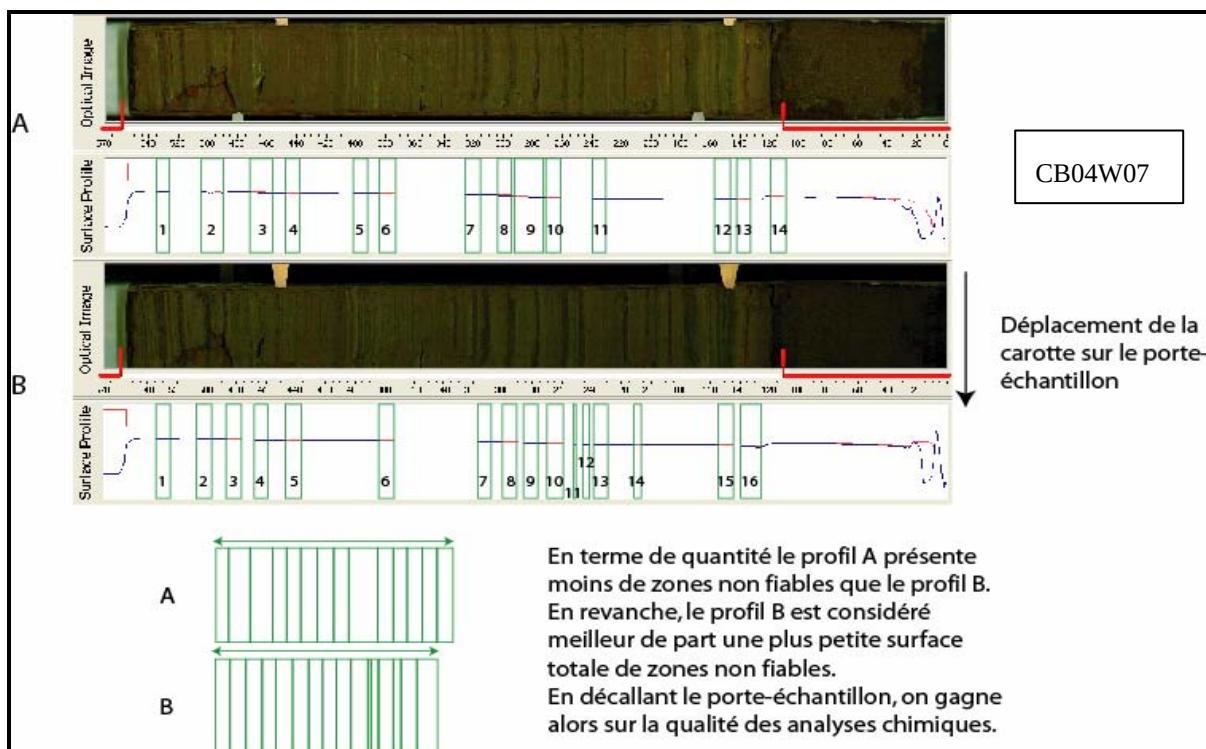


Figure 29 : Profils de la topographie de surface d'une carotte sédimentaire, cas de l'échantillon CB04W07. Le déplacement de la carotte sédimentaire sur le porte-échantillon permet de diminuer les zones dites « non-fiables ».

4.2 Influence de la topographie sur les résultats XRF

On retient à présent qu'il est parfois nécessaire de décaler le porte-échantillon afin d'analyser la surface la plus lisse possible. En pratique, il est difficile d'obtenir une surface parfaitement lisse de l'échantillon. Le premier problème rencontré est la présence de creux à la surface de l'échantillon, celle-ci perturbe le signal. Le détecteur est effectivement capable de suivre les creux, mais il met davantage de temps pour s'ajuster après avoir rencontré un creux comparé à un relief. Ceci est causé par la géométrie du détecteur XRF à 45° (figure 30), contrairement au détecteur RX situé en dessous de l'échantillon et donc parfaitement aligné avec l'émetteur de rayons X.

Les rayons X émis par une zone de l'échantillon située dans un creux topographique ne peuvent pas toujours être détectés par un effet d'ombrage. Ainsi, par effet de géométrie, il peut parfois être impossible au détecteur XRF de mesurer en totalité la radiation émise.

La figure 30 explique les erreurs de détection XRF liées à la topographie de surface de l'échantillon. La figure 30A met en évidence les variations brutales de hauteur entre deux points d'analyse. La figure 30B souligne les variations de hauteur plus douces, et définit le point à partir duquel le point à mesurer est mal considéré, dans le cas d'un creux et dans le cas d'un relief. Les points jaunes correspondent aux points d'analyse dont le résultat est faussé. Les analyses à très haute résolution demandent donc une certaine prudence dans l'interprétation.

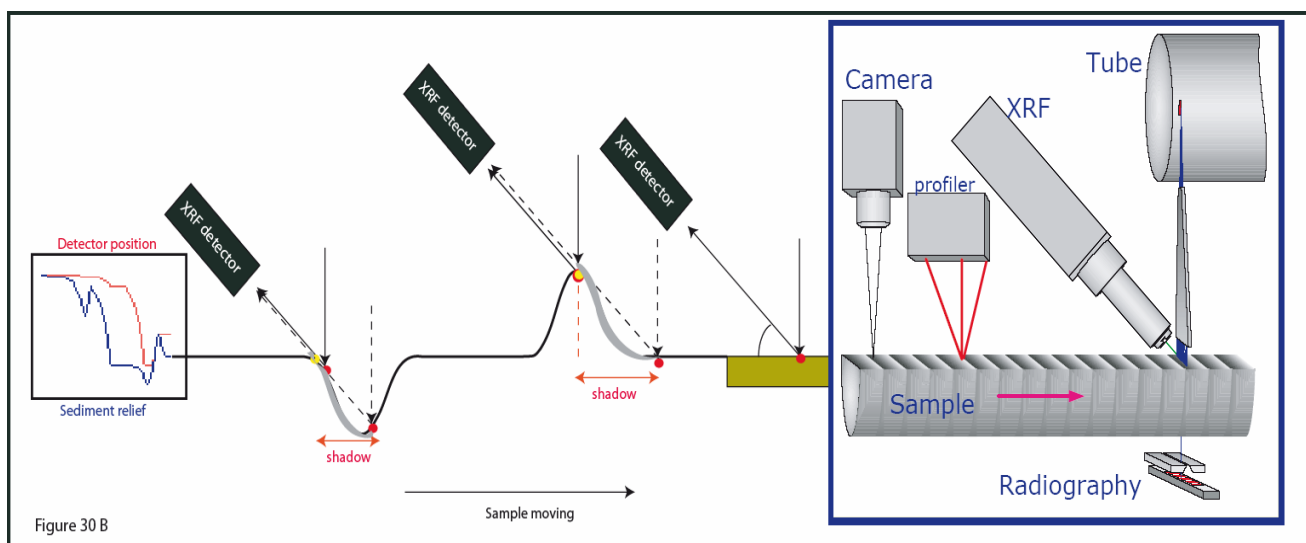
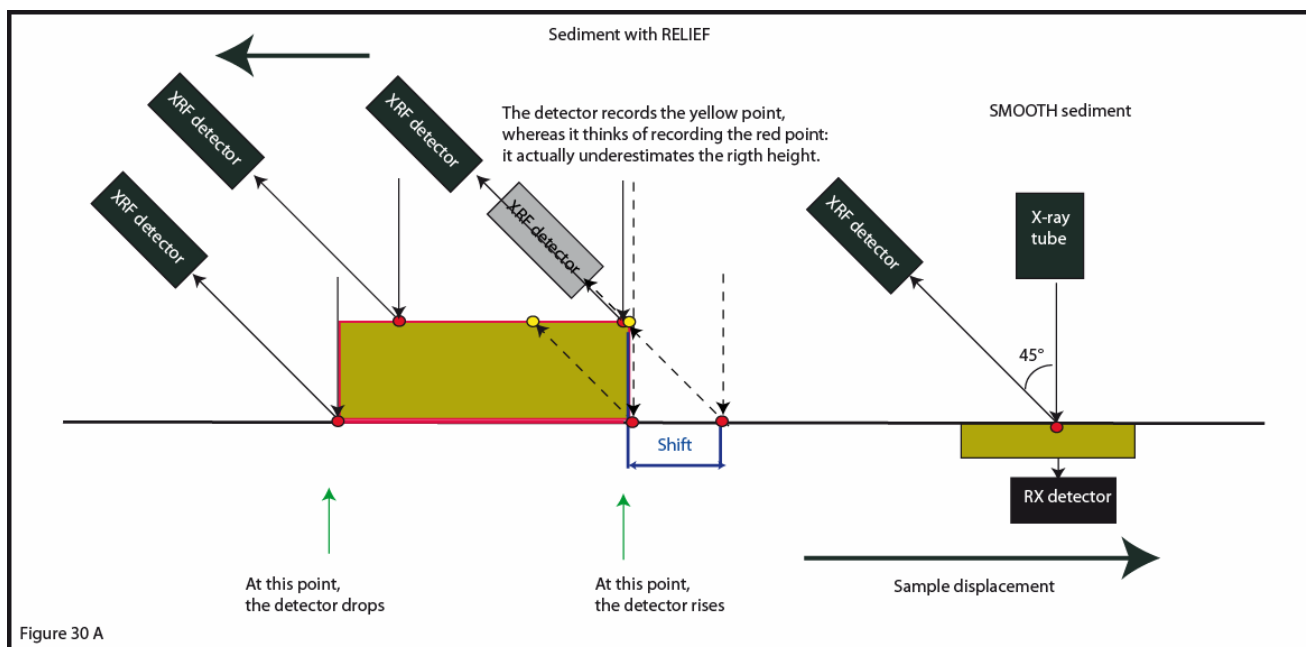


Figure 30- A, B : Schémas de fonctionnement d'acquisition des données de l'appareillage ITRAX : points à analyser (en rouge), et points d'analyse retenus dans les résultats (en jaune).

Afin de vérifier la qualité des analyses XRF et d'observer un potentiel décalage des données de chimie le long d'un échantillon, des fils de cuivre ont été placés sur la surface du sédiment. Ces fils de cuivre d'intensité radiographique moins importante, car plus dense, permettent de créer des zones de relief parfaitement reconnaissable visuellement et graphiquement (profil chimique : figure 31; intensité radiographique : figure 32).

La vérification de la qualité des données XRF est basée l'observation du profil chimique du cuivre et son ajustement sur la microradiographie correspondante (figure 31 et 32). Il est important de noter l'écart de surface analysée entre la microradiographie (RX = 1,4 cm) et les profils XRF (0,4 cm) (figure 31). Cet écart a été considéré dans cette étude, et on a pris soin d'observer l'ajustement du profil de cuivre sur la microradiographie uniquement sur la largeur couverte par l'analyse XRF (0,4 cm de large).

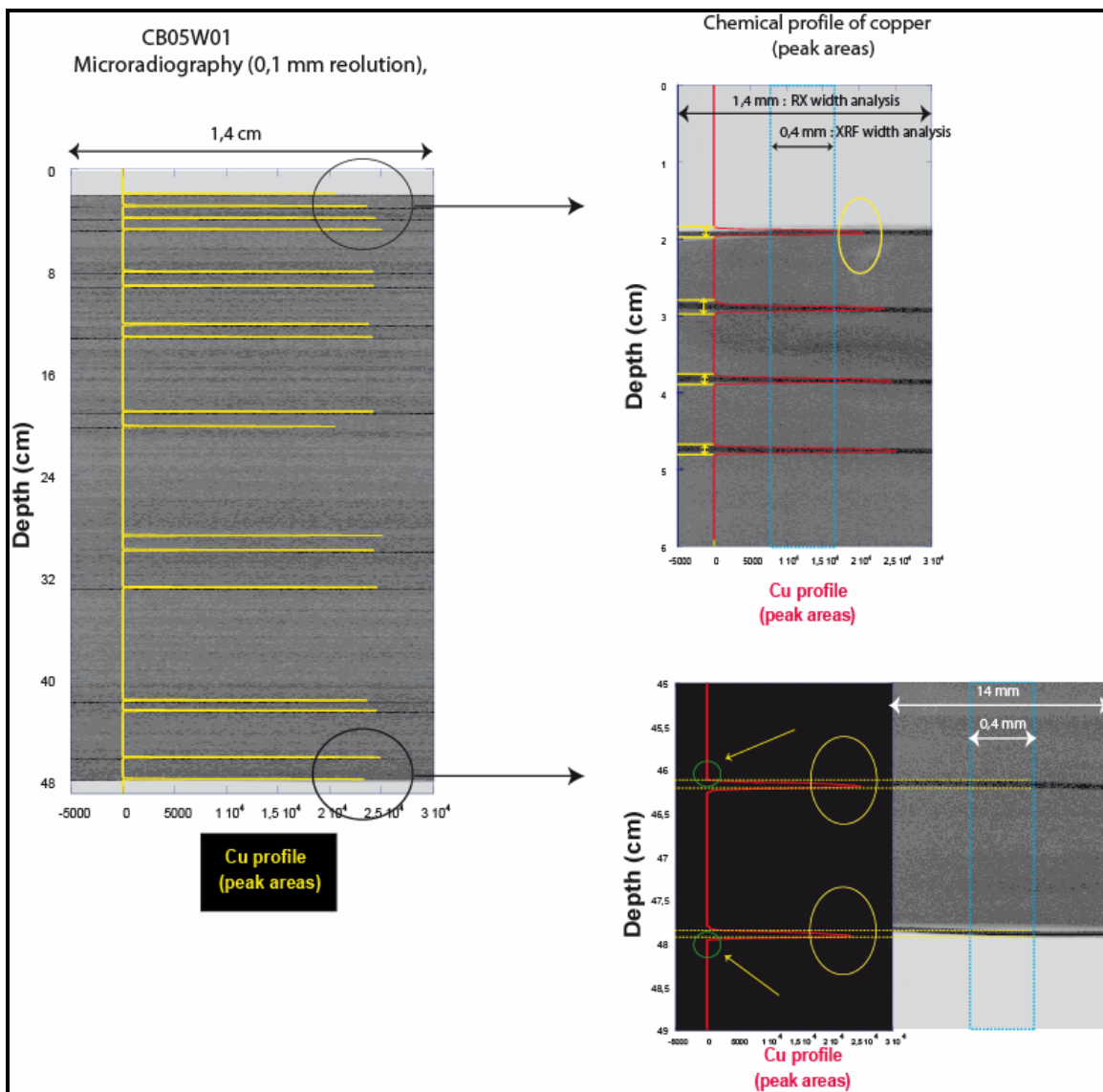


Figure 31 : Microradiographie et profil du Cuivre le long de la carotte sédimentaire CB05W01, site de Cape Bounty. Zoom des zones d'intérêt pour la comparaison entre l'ajustement du profil du cuivre sur la microradiographie.

Le relief à la surface du sédiment est donc un fil de cuivre. En considérant la forme d'un fil, la plus forte concentration en cuivre devrait se situer au milieu du relief. Cependant, en pratique, l'abondance du cuivre est maximale à la fin réelle du relief présent, alors qu'en théorie il devrait être au milieu de celui-ci (figure 32). Ce décalage est causé par la position du détecteur XRF à 45° de la surface à analyser (figure 30).

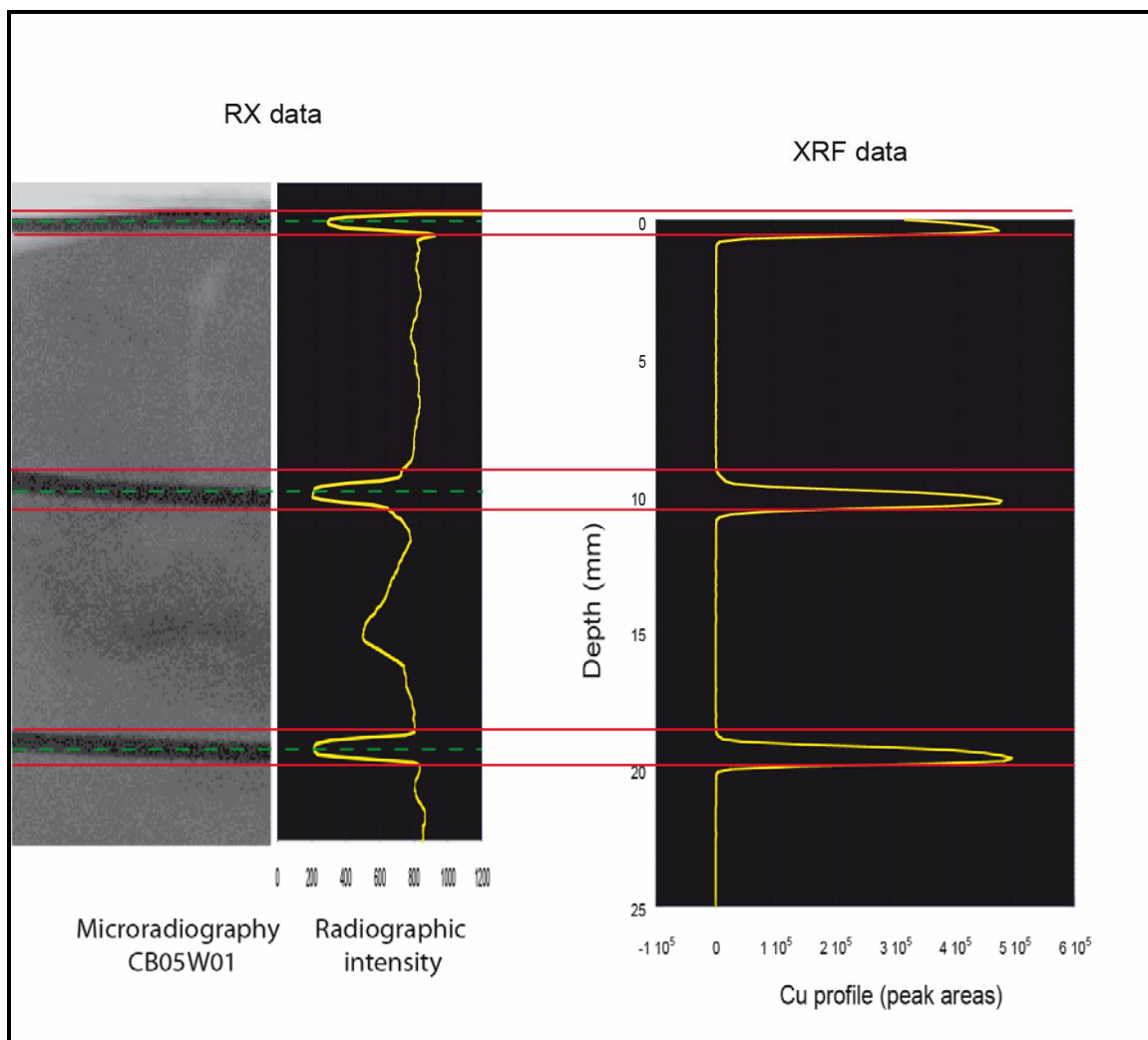


Figure 32 : Comparaison de l'ajustement du profil d'intensité radiographique (données RX) et du profil chimique du cuivre (données XRF) avec la microradiographie correspondante pour une zone d'intérêt de la carotte sédimentaire CB05W01, site de Cape Bounty.

- Les données RX ne sont théoriquement pas influencées par la topographie de surface du sédiment à analyser grâce à la position du détecteur RX situé en dessous de l'échantillon, tandis que les données de géochimie XRF montrent un problème de décalage par rapport à la microradiographie (figure 32). Ce problème est causé par une topographie irrégulière. Un décalage du pic des valeurs de cuivre est observé lorsque le détecteur XRF rencontre un relief (figure 30). Il existe en effet une zone non-couverte dont la longueur est fonction de la hauteur du relief.

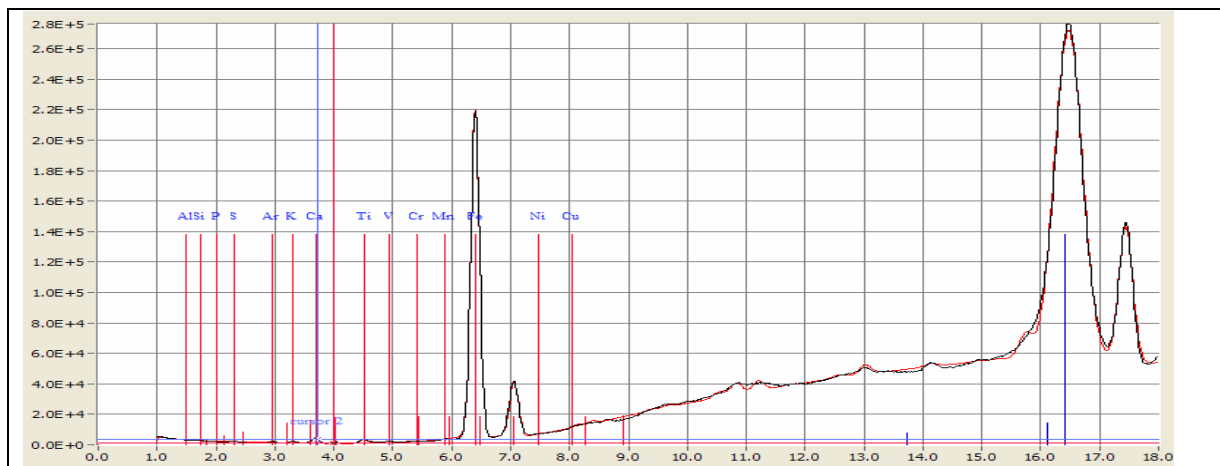
4.3 Problèmes liés à la réévaluation des spectres

4.3.1 Étude de l'influence des valeurs « spectre* » lors de la réévaluation : considération ou non des spectres dits « mal réévalués »

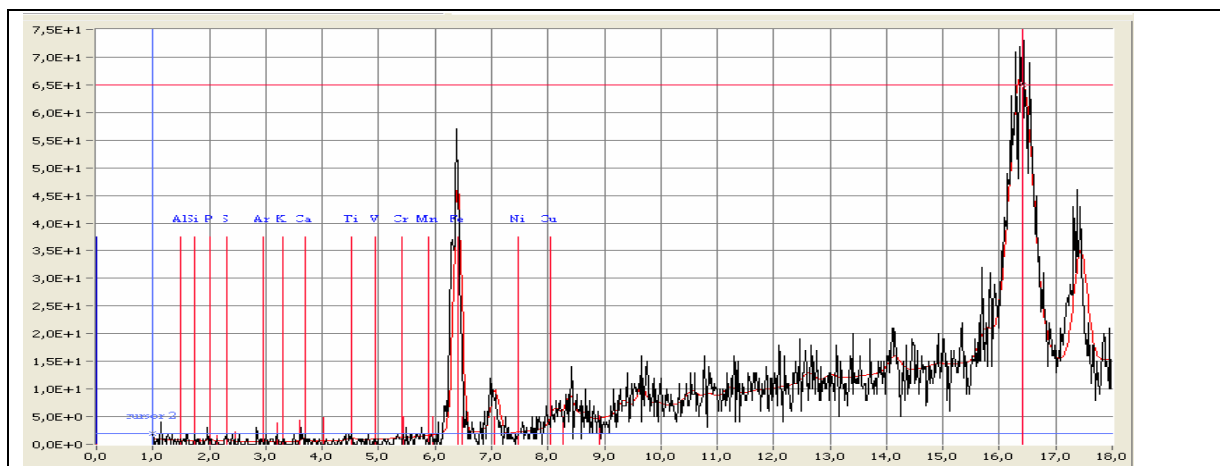
La réévaluation est l'établissement d'une courbe s'ajustant le plus parfaitement possible au spectre somme (« sumpspectra ») (section 3.3). Ce spectre somme est formé par l'addition de tous les spectres de l'analyse le long de la carotte. La courbe de réévaluation établie sur le spectre somme est ensuite appliquée à chacun des spectres mais elle ne s'ajuste pas toujours parfaitement à certains spectres pris séparément et sont notés d'une « * » par le logiciel. Il est alors utile de vérifier si un élément présent de manière significative dans le spectre annoté d'une étoile n'est pas sous-estimé dans le spectre somme. Effectivement, certains spectres peuvent correspondre à des points d'analyse où le sédiment diffère légèrement en composition chimique, comme par exemple dans des téphras. Il peut donc exister une augmentation significative de l'abondance de certains éléments chimiques selon les faciès considérés.

Les spectres sommes, les spectres sans « * » et les spectres avec « * » sont ici représentés pour chaque faciès considérés dans cette étude. On vérifie alors les différences possibles de présence relative de chaque élément chimique pour les spectres avec ou sans étoiles comparé au spectre total de l'analyse.

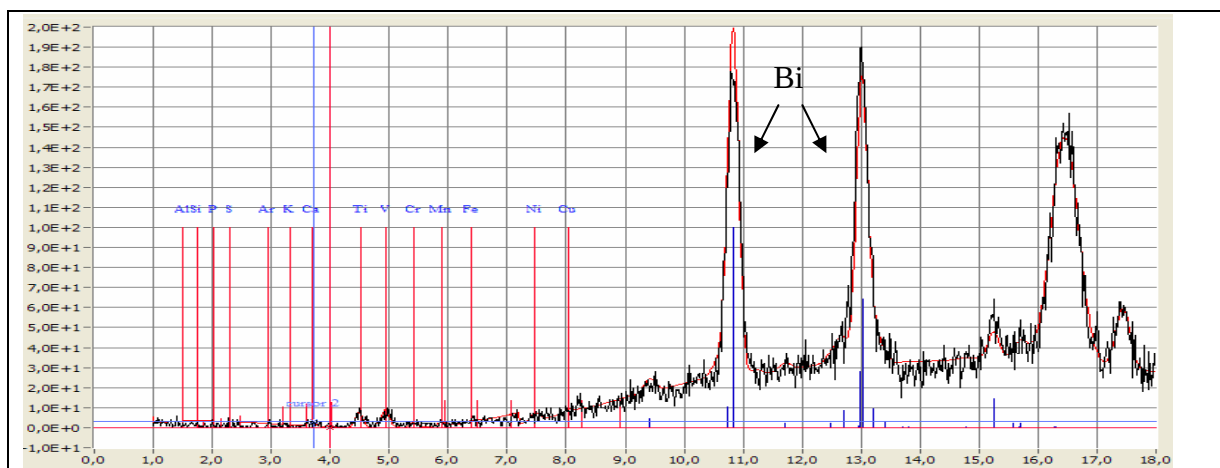
• **Bédard** (« Renunven / 100mic-1s »)



Sumspectra (spectre somme)



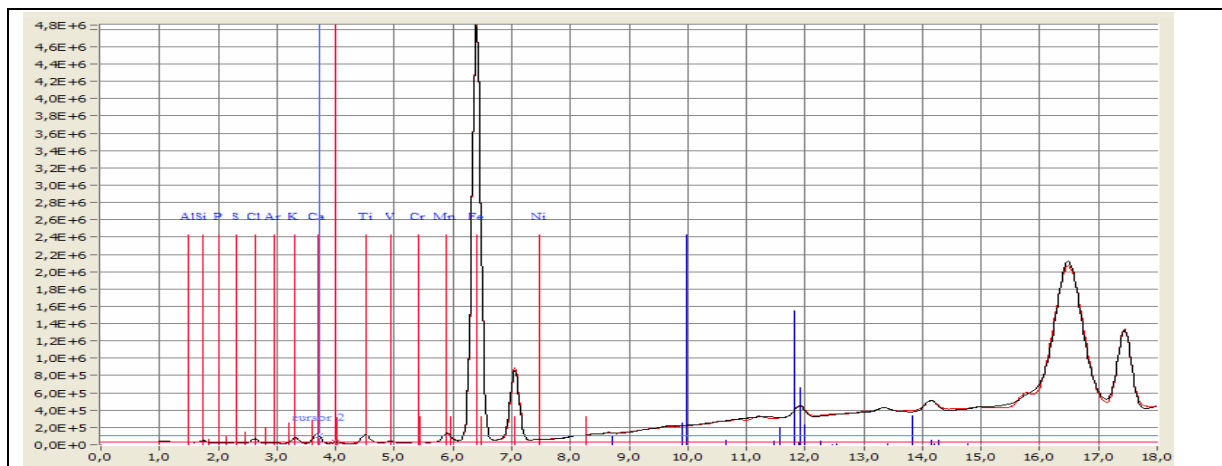
Spectre sans * (spectre 2500)



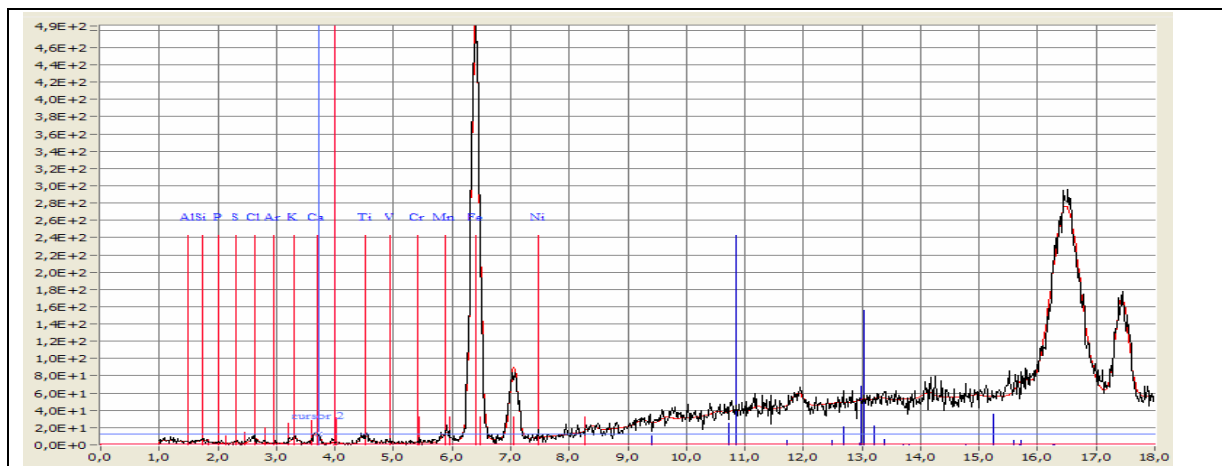
Spectre avec * (spectre 3280)

→ Le Bi augmente et le Fe diminue dans les spectres avec *.

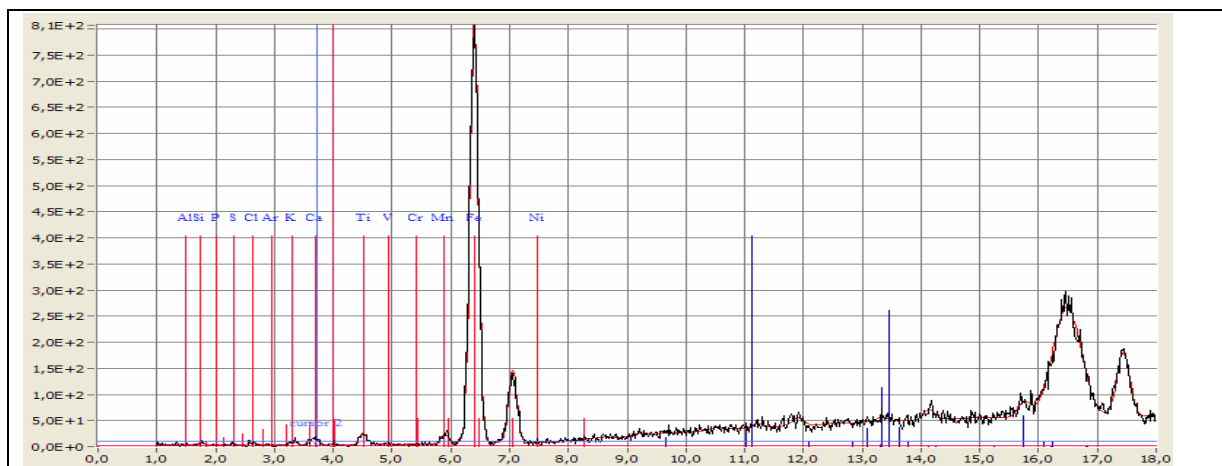
- Saanich Inlet (« MD02-2490-XVIII / 0-725mm / 100mic-5s »)



Sumpspectra (spectre somme)



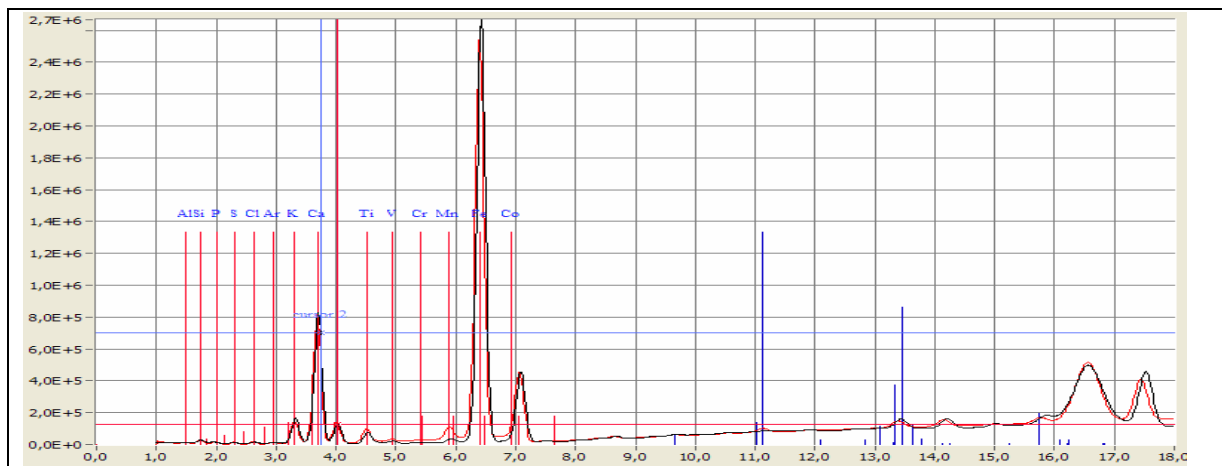
Spectre sans * (spectre 3410)



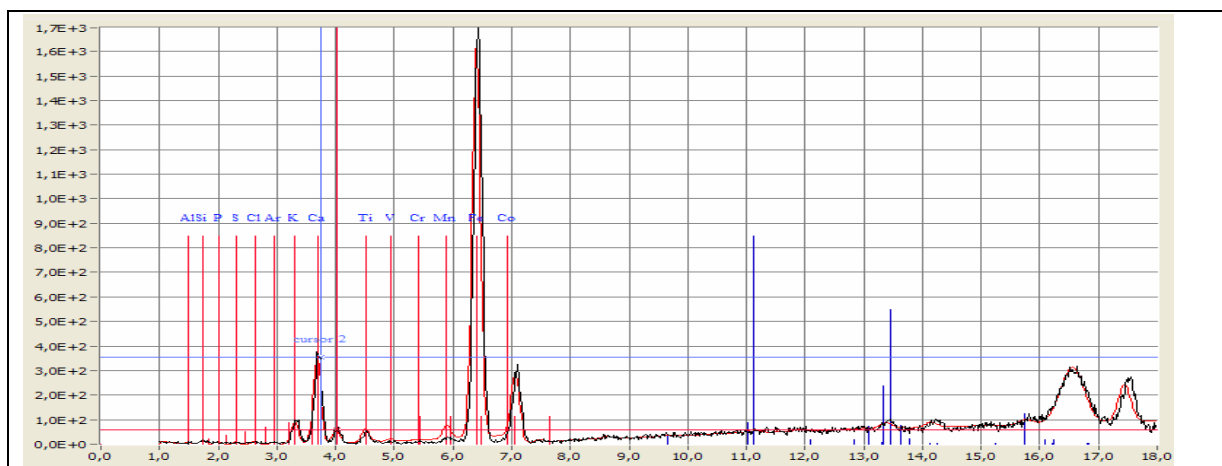
Spectre avec * (spectre 3238)

→ Il n'y a aucune différence notable.

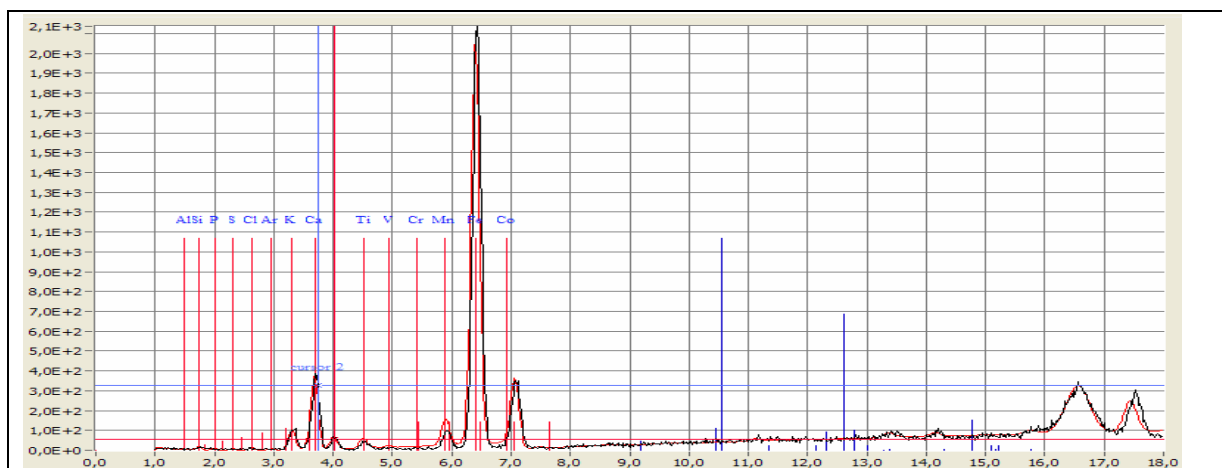
- **Lac Tuborg (LT01-1-1C / 0-1765mm / 1mm-10s)**



Sumspectra (spectre somme)



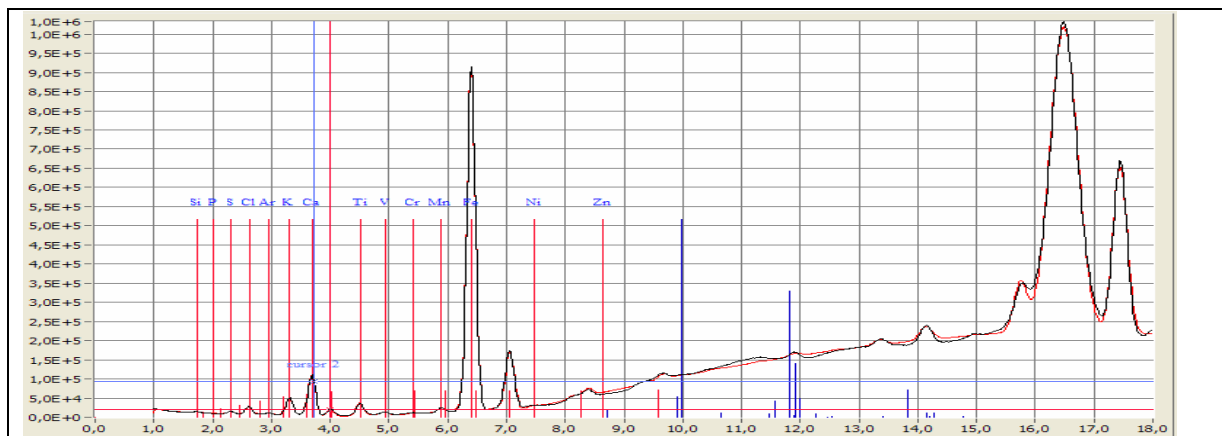
Spectre sans * (spectre 770)



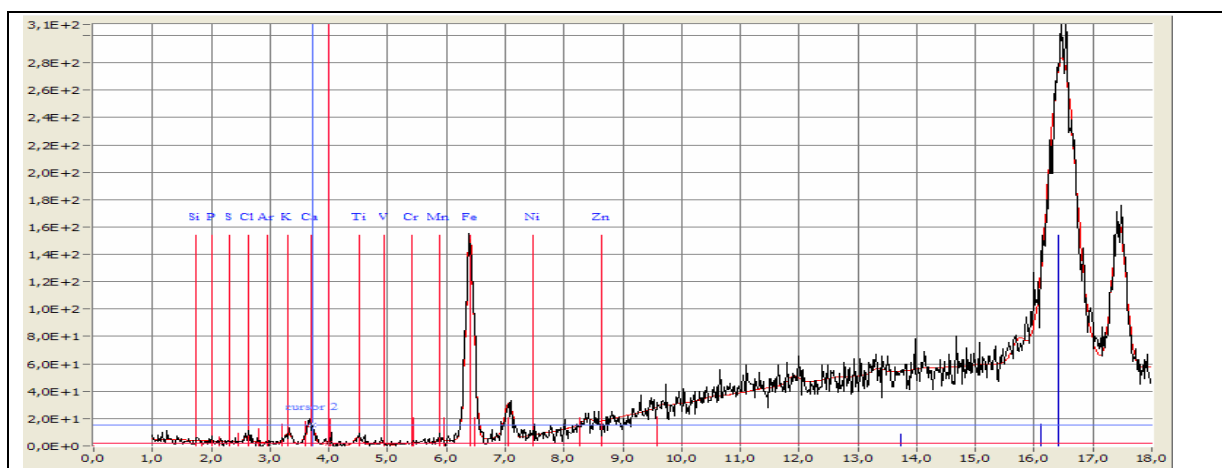
Spectre avec * (spectre 495)

→ Le Mn augmente dans les spectres avec *.

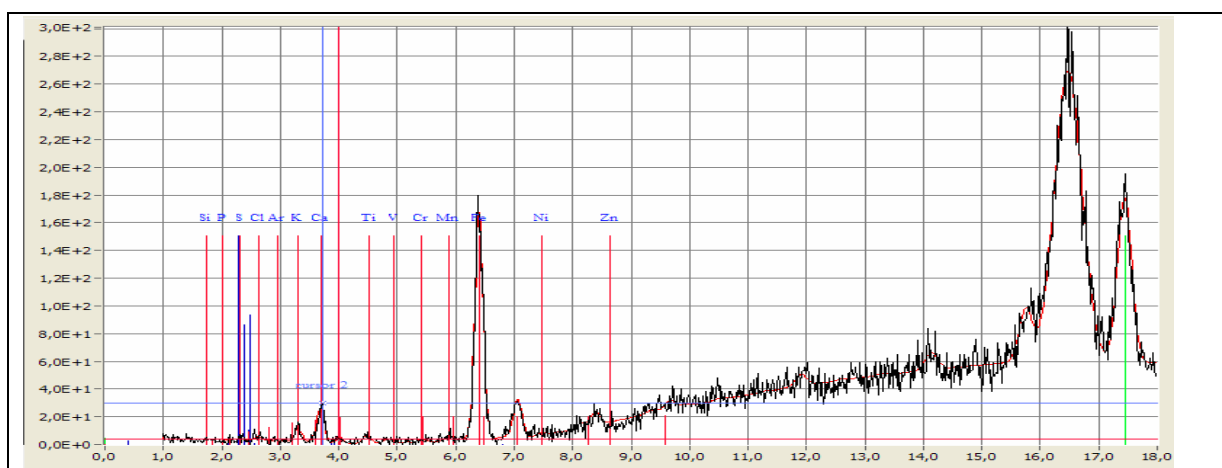
- **Ounianga** (« OUNIK03-3G-A / 210-650mm / 100mic-5s »)



Sumspectra (spectre somme)



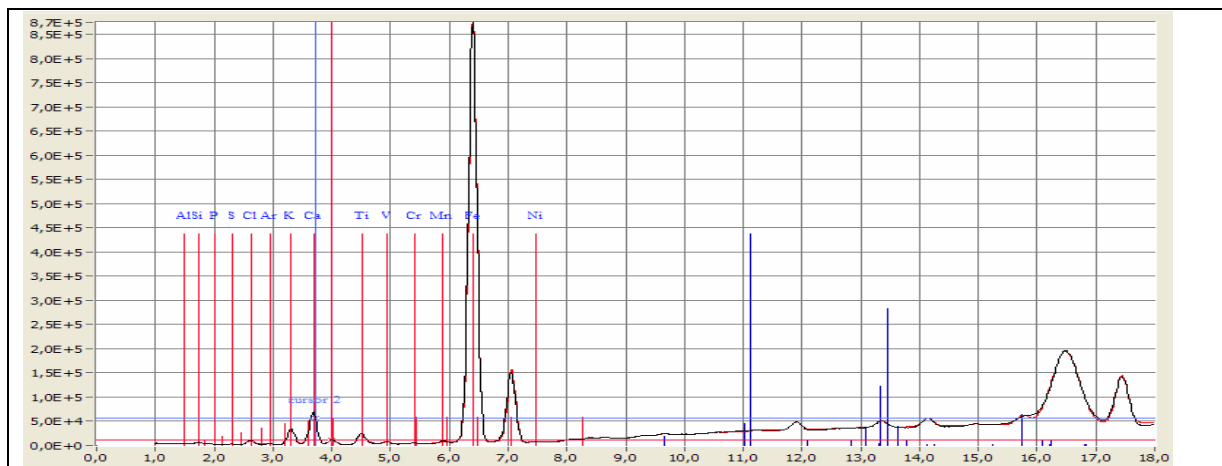
Spectre sans * (spectre 1076)



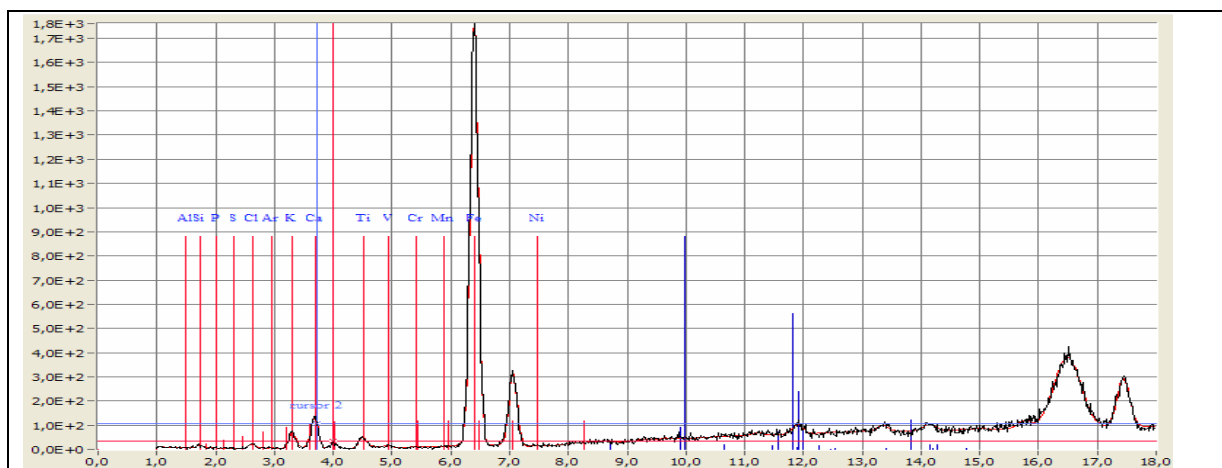
Spectre avec * (spectre 792)

→ Le Zr apparaît clairement dans les spectres avec *.

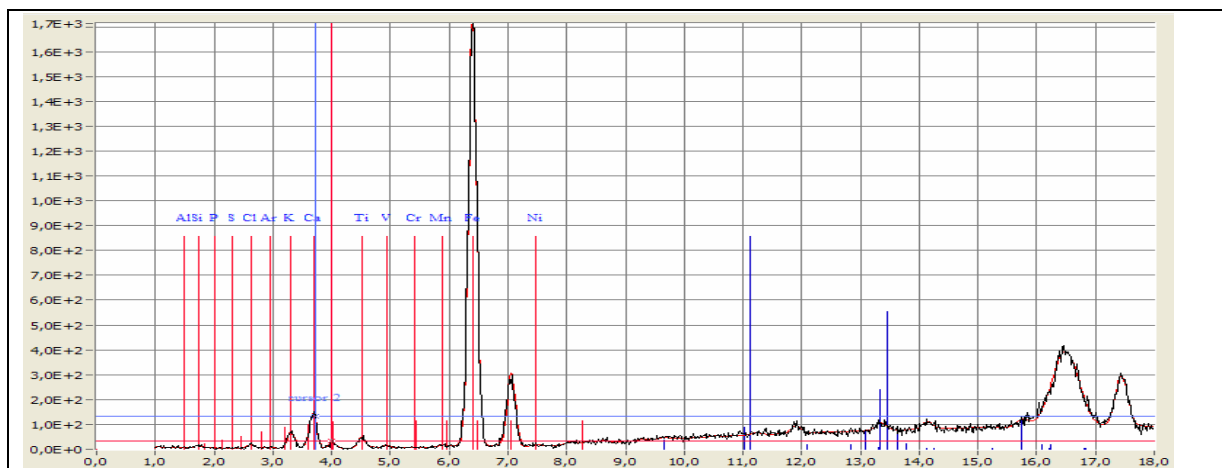
- **Mackenzie** («Mackenzie-0-145mm / 100mic-10s»)



Sumspectra (spectre somme)



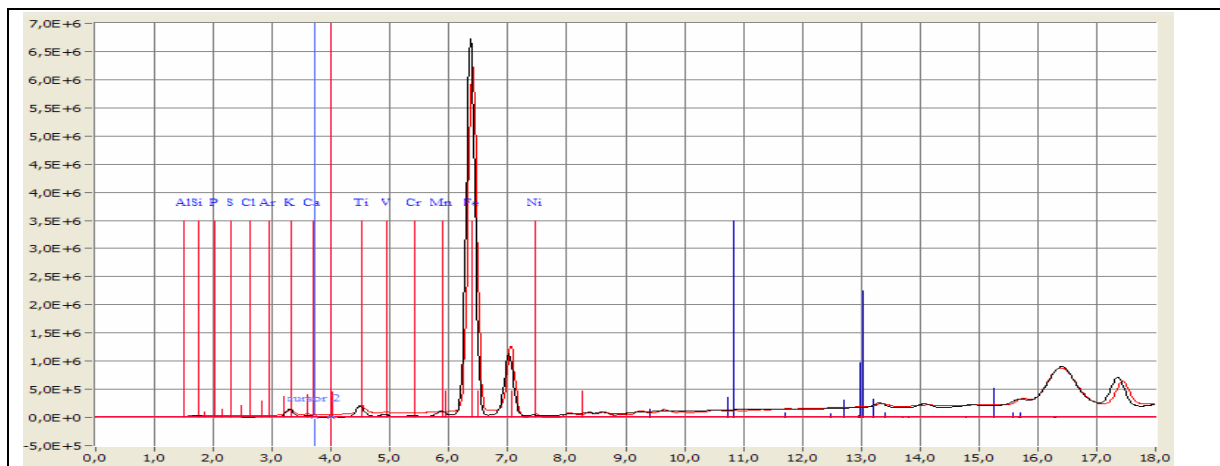
Spectre sans * (spectre 210)



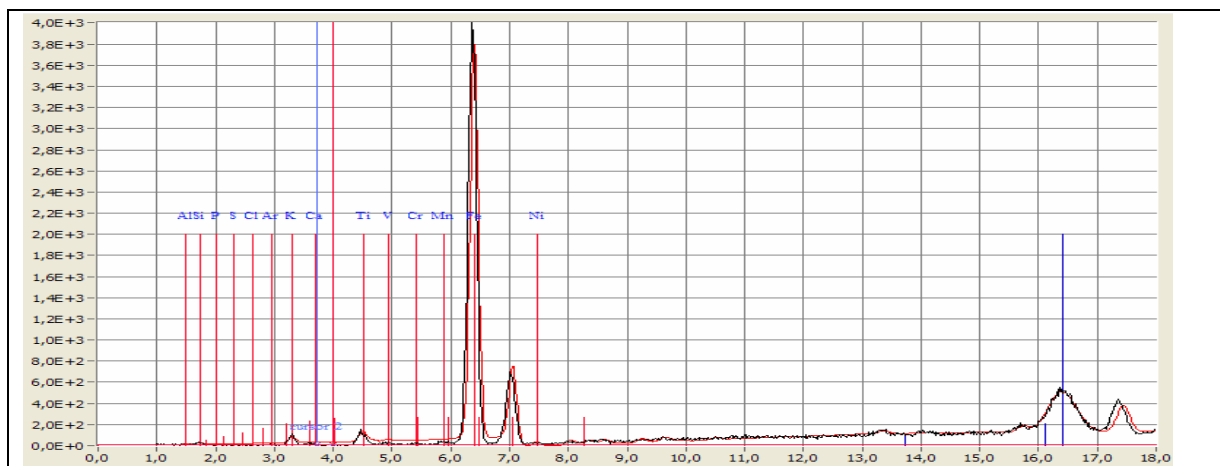
Spectre avec * (spectre 450)

→ Il n'y a aucune différence notable.

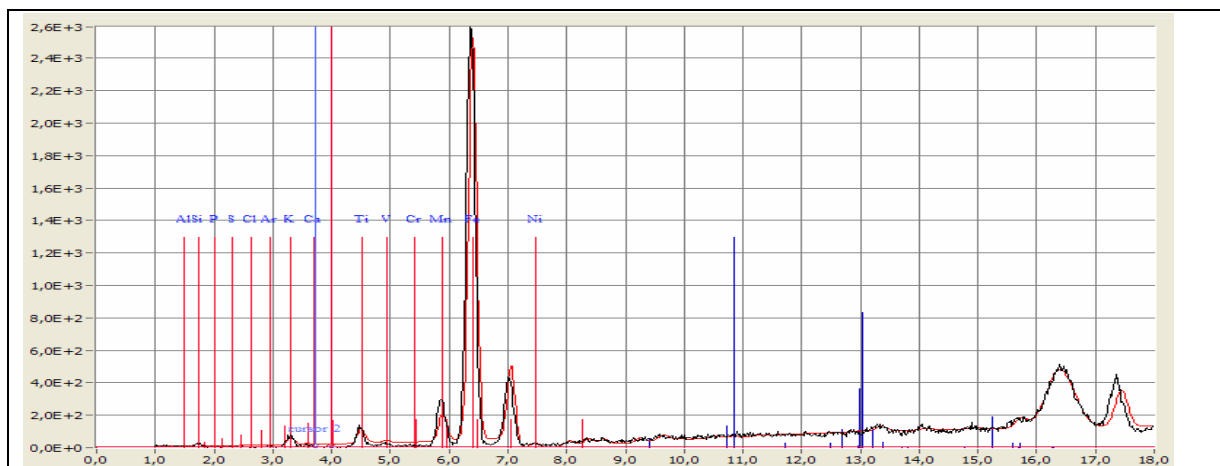
- **Cape Bounty** (« CB04W08 / 200mic-15s »)



Sumspectra (spectre somme)



Spectre sans * (spectre 650)



Spectre avec * (spectre 979)

→ Le Mn augmente dans les spectres avec *.

En résumé :

L'annotation d'une * sur certains spectres dépend d'une approche statistique qui détecte les mauvaises réévaluations.

Faciès :		lacustres		marins
TOC riche	<u>Bédard</u> (<u>Québec</u>)	Bi augmente Fe Diminue	<u>Saanich Inlet</u> (<u>Pacifique Nord</u>)	Aucune différence
TOC pauvre	<u>Tuborg</u> (<u>Arctique, île d'Ellesmere</u>)	Mn augmente		
Carbonate riche	<u>Ounianga</u> (<u>Sahara</u>)	Apparition du Zr	<u>Mackenzie</u>	Aucune différence
Carbonate pauvre	<u>Cape Bounty</u> (<u>Arctique, île Melville</u>)	Mn augmente	<u>Saanich Inlet</u>	Aucune différence

Les faciès lacustres TOC riche, TOC pauvre, Carbonate riche et Carbonate pauvre lacustres montrent des variations notables de la chimie élémentaire dans les spectres annotés d'une étoile. Les faciès marin ne montrent au contraire aucune variation de chimie. Si l'utilisateur étudie l'élément dont l'abondance varie considérablement en certains points d'analyse, il se doit alors de considérer les spectres annotés d'étoile. Si le nombre de « *spectra » est trop important, la réévaluation est alors de mauvaise qualité, et l'utilisateur doit établir une nouvelle courbe de réévaluation plus adéquate au faciès étudié.

4.3.2 Étude de l'influence du nombre d'itération lors de la réévaluation.

Le nombre d'itération est le nombre de passage de chacun des spectres à la réévaluation. Les résultats de chaque itération sont additionnés et moyennés afin de donner une plus forte exactitude aux résultats. L'étude ici représentée compare les profils de trois éléments distincts (Ca, Al et K) d'un faciès sédimentaire pauvre en carbonate (Cape Bounty, CB04W07) en fonction du nombre d'itération (figures 33, 34 et 35).

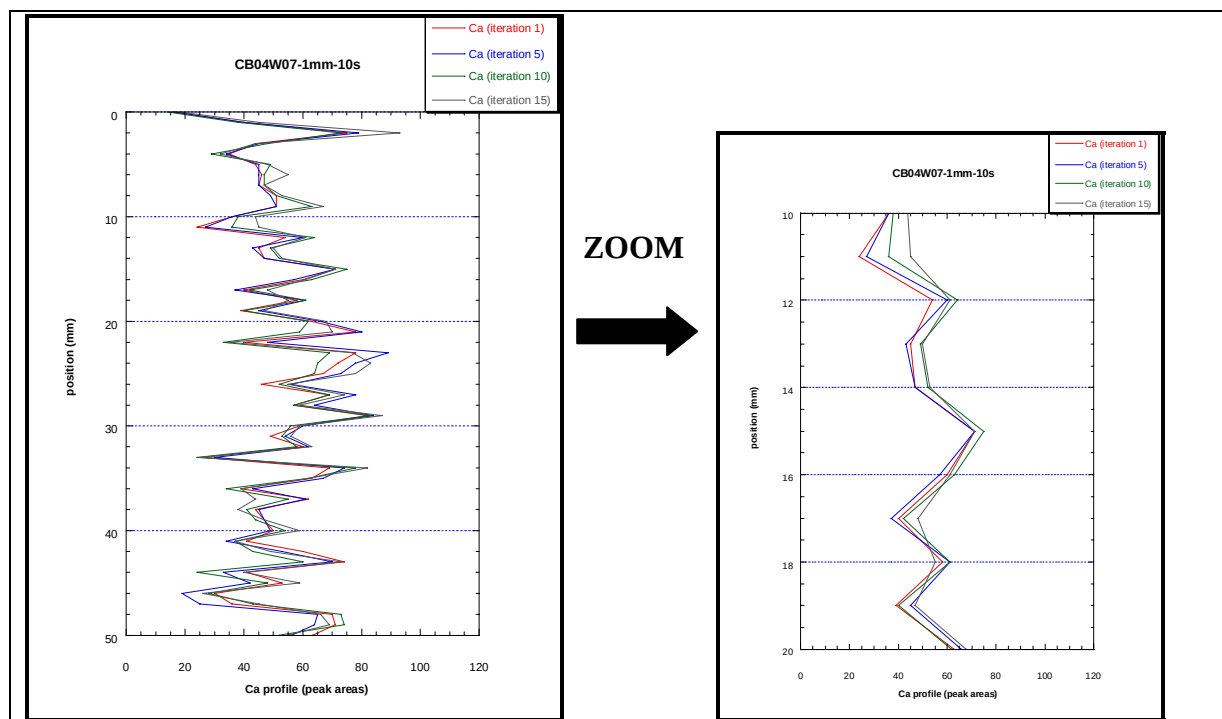


Figure 33 : Influence du nombre d'itérations de réévaluation sur un profil de calcium, élément hautement détectable par le détecteur XRF muni d'un tube en molybdène. Le calcium est un élément faiblement présent dans ce faciès analysé (sédiment de Cape Bounty).

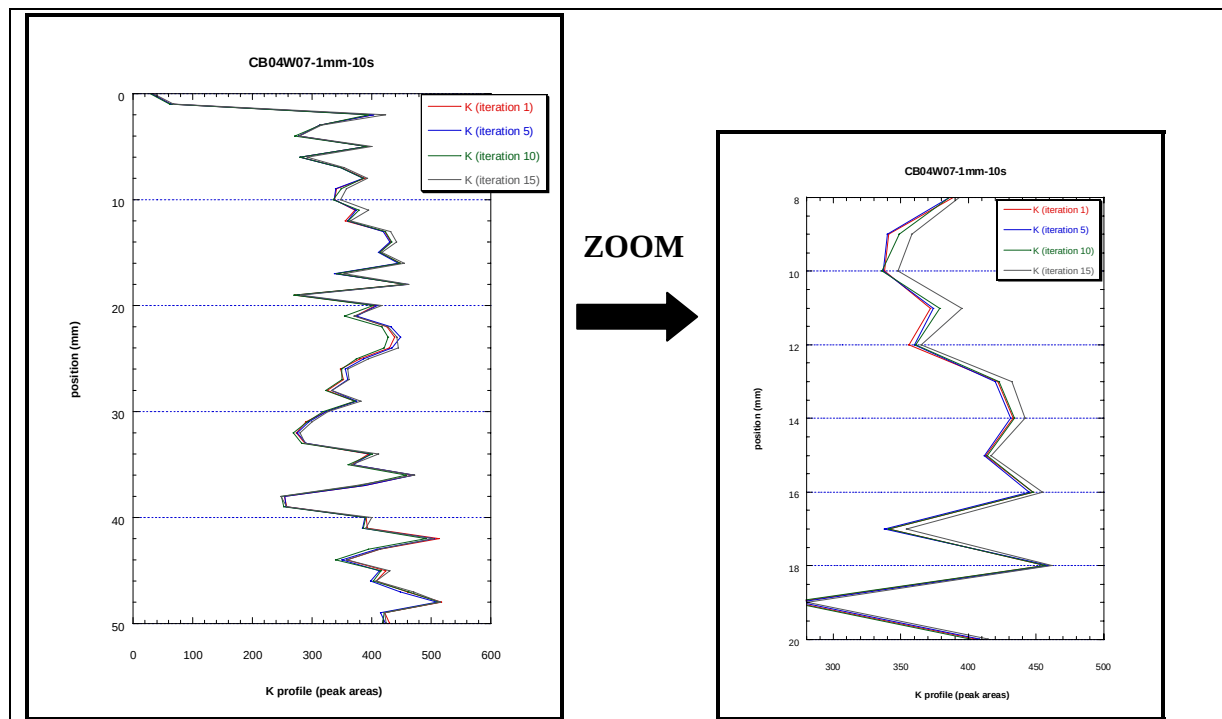


Figure 34 : Influence du nombre d'itérations de réévaluation sur un profil du potassium, élément moyennement détectable par le détecteur XRF muni d'un tube en molybdène. Le potassium est un élément moyennement présent dans ce faciès analysé (sédiment de Cape Bounty).

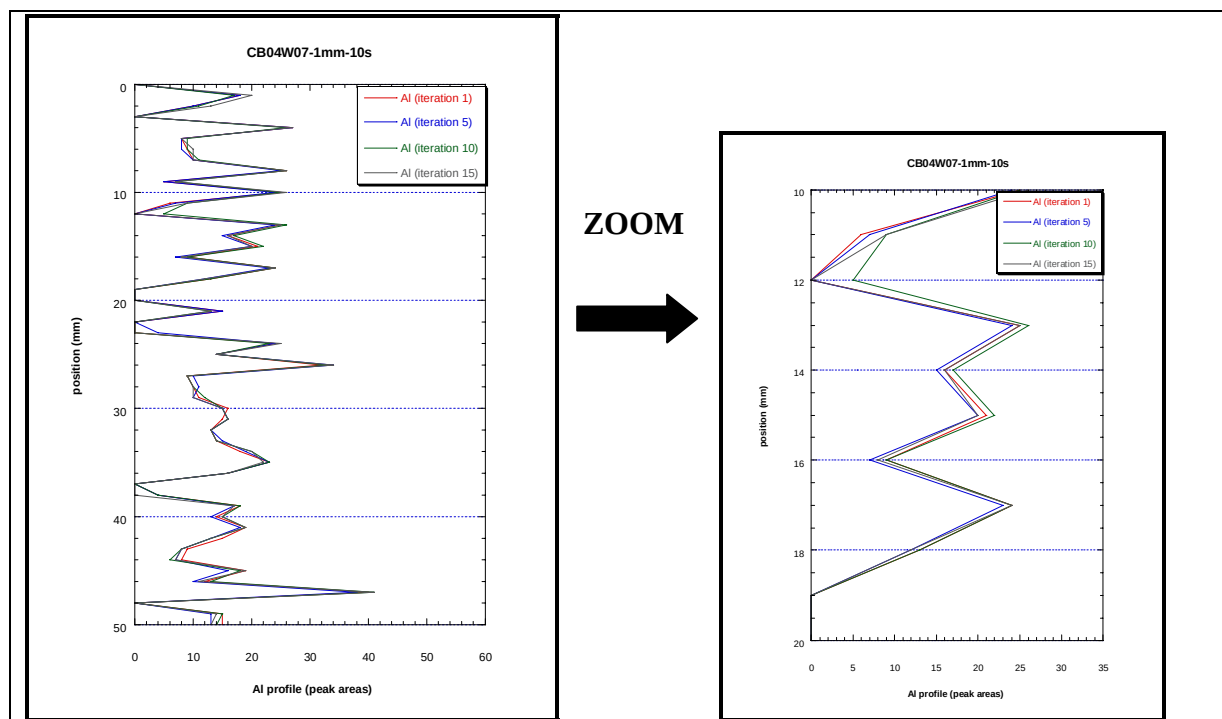


Figure 35 : Influence du nombre d'itérations de réévaluation sur un profil d'aluminium, élément faiblement détectable par le détecteur XRF muni d'un tube en chrome. L'aluminium est un élément bien présent dans ce faciès analysé (sédiment de Cape Bounty).

Suite aux réévaluations successives des spectres, il n'y a pas d'amélioration significative des résultats d'abondance des éléments chimiques lors de l'augmentation du nombre d'itération, qu'ils soient fortement ou peu présents dans le sédiment, faiblement ou moyennement détectables (figure 33, 34 et 35).

L'explication de ce phénomène réside dans le fait que la réévaluation des spectres s'arrête lorsque le logiciel juge qu'il n'y a plus d'amélioration des résultats, quelque soit le nombre d'itération. Par contre, la réévaluation ne peut pas continuer au delà du nombre d'itérations imposé, même si la réévaluation est encore de mauvaise qualité. Au vu des tests effectués, 10 itérations sont suggérées afin de laisser la réévaluation s'effectuer dans les meilleures conditions.

4.4 Reproductibilité des résultats

Prise en compte du pourcentage d'erreur lors d'une analyse répétée aux mêmes paramètres : Pour tester la reproductibilité des résultats obtenus à l'ITRAX, l'analyse d'une carotte de Cape Bounty a été répétée aux mêmes paramètres d'acquisition et de réévaluation des données.

4.4.1 Observation de la reproductibilité des résultats sur la base des représentations graphiques

Dans le cas du faciès sédimentaire de Cape Bounty, la limite de détection XRF et la quantité des éléments présents au sein du sédiment sont prises en compte (Figure 36, 37 et 38).

→ Limite de détection ↓ Quantité	Bien détectable	Moyennement détectable	Faiblement détectable
Forte présence	Fe	K	Si
Moyenne présence	Rb		Al
Faible présence	Ca	S	

Le test de comparaison se base sur 2 analyses consécutives (essais 1 et essais 2).

- La figure 36 met en évidence les variations possibles des valeurs (en surface de pic) pour les éléments chimiques **fortement présents** dans le sédiment. Les profils du fer pour les deux essais semblent très bien se superposer (figure 36a). En revanche, plus le degré de détectabilité des éléments diminue, plus on observe des légères différences entre les valeurs prises au même point d'analyse, par exemple ici pour le potassium (moyennement détectable) et le silicium (faiblement détectable) (figure 36c).

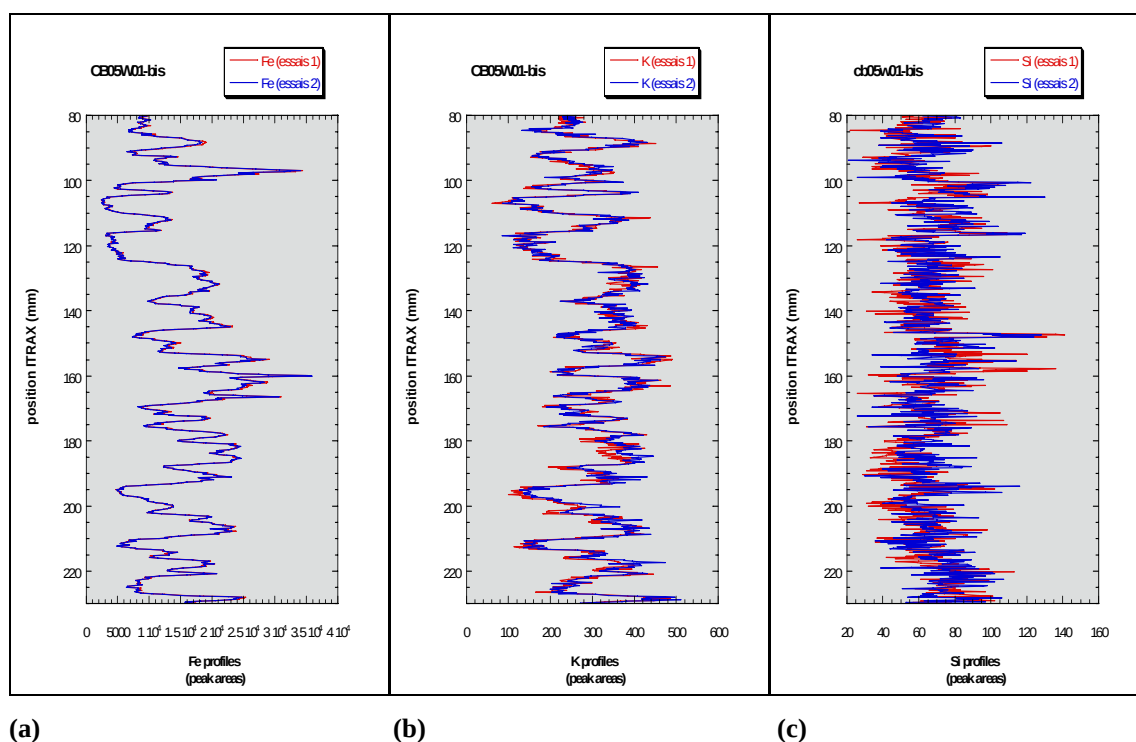


Figure 36 : Comparaison de profils chimiques pour des éléments fortement présents dans le matériel analysé, et dont la détection par l'ITRAX est différente. (a) le fer est bien détectable : la reproductibilité des résultats XRF sur 2 essais semblent bonne, (b) le potassium est moyennement détectable par l'ITRAX et la reproductibilité est acceptable, (c) le silicium est faiblement détectable par l'ITRAX et la reproductibilité des résultats XRF est mauvaise.

- La figure 37 représente les éléments **moyennement présents** dans le sédiment de Cape Bounty. Les profils d'abondance du rubidium se superposent assez bien, malgré quelques petites différences des valeurs légèrement sous-estimées ou surestimées (figure 37a). Dans le cas de l'aluminium (figure 37b et 37c), la mauvaise reproductibilité peut s'expliquer par une trop grande quantité d'intervalles qui présentent des valeurs nulles pour cet élément. Le rubidium est bien détectable contrairement à l'aluminium qui est faiblement détectable. Ainsi, le degré de détectabilité des éléments chimique par l'ITRAX est ici encore le facteur principal qui influence la reproductibilité.

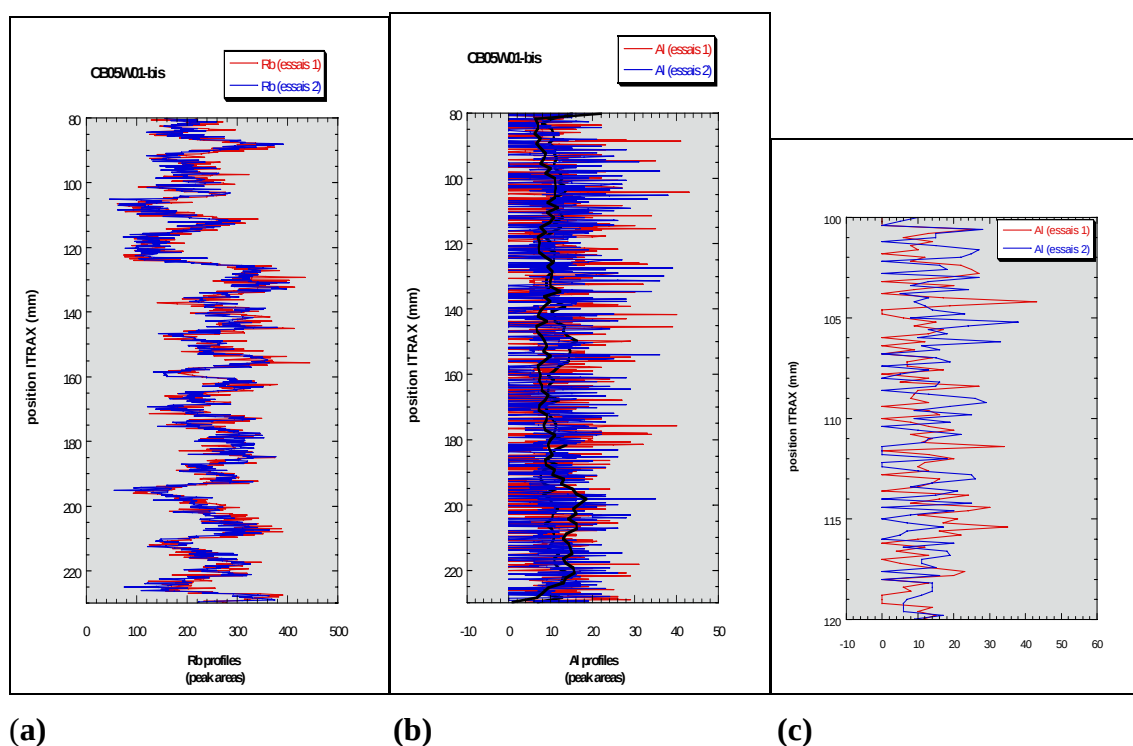
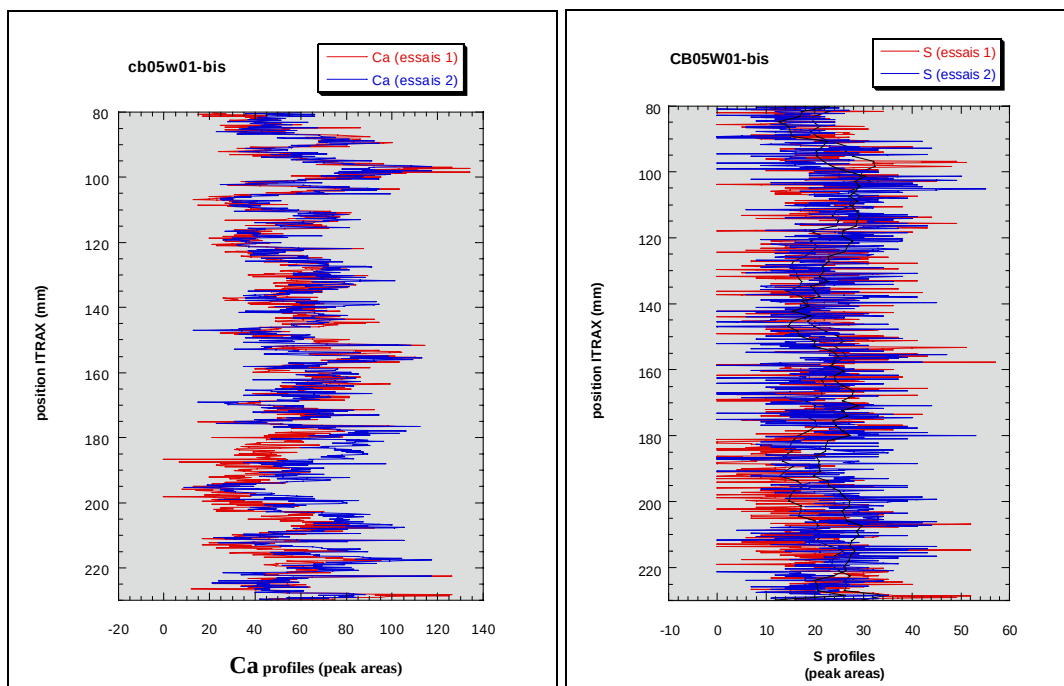


Figure 37 : Comparaison de profils chimiques pour des éléments moyennement présents dans le matériel analysé, et dont la détection par l'ITRAX est différente. (a) le rubidium est bien détectable : la reproductibilité des résultats XRF sur 2 essais semblent acceptable. (b) l'aluminium est faiblement détectable par l'ITRAX (Mo-tube) et la reproductibilité est mauvaise, (c) zoom du profil de l'aluminium (100-120mm) : la reproductibilité est visiblement mauvaise.

- La figure 38 souligne le degré de reproductibilité des résultats dans le cas d'éléments **faiblement présents** dans le sédiment de Cape Bounty. Le calcium est bien détectable contrairement au soufre qui est moyennement détectable. Les différences de valeurs observées dans leurs profils d'abondance montrent que la détectabilité influence grandement la reproductibilité des résultats encore une fois. Les profils d'abondance du soufre (élément moyennement détectable) montrent davantage d'écart entre les valeurs prises au même point d'analyse pour les deux essais (figure 37b) que le calcium (élément bien détectable).



(a) (b)
Figure 38 : Comparaison de profils chimiques pour des éléments faiblement présents dans le matériel analysé, et dont la détection par l'ITRAX est différente. (a) le calcium est bien détectable : la reproductibilité des résultats XRF sur 2 essais est moyenne, (b) Le soufre est moyennement détectable par l'ITRAX et la reproductibilité des résultats XRF est mauvaise.

En résumé :

Limite de détection Quantité	Bien détectable	Moyennement détectable	Faiblement détectable
Forte présence	Fe = Bon	K = Moyenne	Si = Mauvaise
Moyenne présence	Rb = Acceptable		Al = Mauvaise
Faible présence	Ca = Moyenne	S = Mauvaise	

Il est à noter que lorsque l'abondance semi-quantitative d'un élément chimique augmente, la qualité de la reproductibilité des résultats XRF s'améliore.

4.4.2 Observation mathématique de la différence des résultats XRF entre deux analyses réalisées aux mêmes paramètres.

Afin d'estimer la différence d'une analyse répétée deux fois aux mêmes paramètres, nous avons calculé le pourcentage d'erreurs lié à l'appareillage d'après deux méthodes.

La première méthode consiste à moyenner la totalité des valeurs (en surface de pics) des éléments analysés pour chaque essai. On moyenne ensuite les 2 essais et on calcule la différence entre les 2 essais. La « différence » sur la « moyenne » transformée en pourcentage permet d'estimer la qualité de reproductibilité des valeurs XRF.

La deuxième méthode consiste à calculer directement l'écart-type entre les valeurs XRF des deux essais. Le coefficient de variation défini par l'écart type divisé par la moyenne est ensuite calculé et transformé en pourcentage pour chacun des éléments chimiques.

		Éléments hautement détectables																			
		Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Br	Rb	Sr	Y	Zr	Ba	Ta	W	Bi
A	total moyenné essais 1	54.76	364.82	39.32	63.58	180.96	14393.19	69.87	35.02	79.98	35.60	10.24	0.03	243.51	195.71	90.38	570.56	42.35	67.52	167.73	12.60
B	total moyenné essais 2	61.16	366.04	44.89	76.71	196.73	14215.98	73.30	38.45	79.79	34.69	9.46	0.02	234.49	185.68	81.30	559.32	48.11	64.62	164.09	12.35
C=Moy(A,B)	Moyenne	57.96	365.43	42.11	70.15	188.84	14304.58	71.58	36.74	79.88	35.14	9.85	0.03	239.00	190.69	85.84	564.94	45.23	66.07	165.91	12.48
D=A-B	Différence	-6.40	-1.22	-5.58	-13.13	-15.77	177.22	-3.43	-3.43	0.20	0.90	0.78	0.00	9.02	10.03	9.08	11.24	-5.76	2.90	3.63	0.25
D en val. Absolue		6.40	1.22	5.58	13.13	15.77	177.22	3.43	3.43	0.20	0.90	0.78	0.00	9.02	10.03	9.08	11.24	5.76	2.90	3.63	0.25
D/C	Différence/moyenne	0.11	0.00	0.13	0.19	0.08	0.01	0.05	0.09	0.00	0.03	0.08	0.15	0.04	0.05	0.11	0.02	0.13	0.04	0.02	0.02
D/C	en %	11%	0%	13%	19%	8%	1%	5%	9%	0%	3%	8%	15%	4%	5%	11%	2%	13%	4%	2%	2%
E	Écart-type (A,B)	4.53	0.86	3.94	9.29	11.15	125.31	2.42	2.43	0.14	0.64	0.55	0.00	6.38	7.09	6.42	7.95	4.07	2.05	2.57	0.18
E/C	Coefficient de variation	0.08	0.00	0.09	0.13	0.06	0.01	0.03	0.07	0.00	0.02	0.06	0.11	0.03	0.04	0.07	0.01	0.09	0.03	0.02	0.01
E/C	en %	8%	0%	9%	13%	6%	1%	3%	7%	0%	2%	6%	11%	3%	4%	7%	1%	9%	3%	2%	1%

		Éléments moyennement détectables			
		P	S	Cl	K
A	total moyenné essais 1	13.93	21.00	13.19	291.39
B	total moyenné essais 2	14.61	22.39	14.07	296.55
C=Moy(A,B)	Moyenne	14.27	21.70	13.63	293.97
D=A-B	Différence	-0.67	-1.39	-0.87	-5.16
D en val. Absolue		0.67	1.39	0.87	5.16
D/C	Différence/moyenne	0.05	0.06	0.06	0.02
D/C	en %	5%	6%	6%	2%
E	Écart-type (A,B)	0.48	0.99	0.62	3.65
E/C	Coefficient de variation	0.03	0.05	0.05	0.01
E/C	en %	3%	5%	5%	1%

		Éléments faiblement détectables	
		Al	Si
A	total moyenné essais 1	10.62	65.59
B	total moyenné essais 2	10.25	67.15
C=Moy(A,B)	Moyenne	10.44	66.37
D=A-B	Différence	0.36	-1.57
D en val. Absolue		0.36	1.57
D/C	Différence/moyenne	0.03	0.02
D/C	en %	3%	2%
E	Écart-type (A,B)	0.26	1.11
E/C	Coefficient de variation	0.02	0.02
E/C	en %	2%	2%

*Modes protocolaires d'utilisation et essais de calibration du scanner de microfluorescence X
de type « ITRAX™ Core Scanner »*

		MSE	Ar	inc	coh
A	total moyenné essais 1	11.99	34.72	6552.15	2174.98
B	total moyenné essais 2	12.70	37.06	6456.84	2096.81
C=Moy(A,B)	Moyenne	12.34	35.89	6504.50	2135.90
D=A-B	Différence	-0.71	-2.34	95.31	78.17
D en val. Absolue		0.71	2.34	95.31	78.17
D/C	Différence/moyenne	0.06	0.07	0.01	0.04
D/C	en %	6%	7%	1%	4%
E	Écart-type (A,B)	0.50	1.65	67.39	55.27
E/C	Coefficient de variation	0.04	0.05	0.01	0.03
E/C	en %	4%	5%	1%	3%

MSE	erreur liée à la différence entre le spectre et la courbe de calibration
Ar	Argon: élément lié à la présence d'air
inc	"Incoherent scattered"
coh	"Coherent scattered"

Les valeurs obtenues en pourcentage dans les tableaux ci-dessous correspondent aux pourcentages d'erreurs estimés dans la reproductibilité des résultats pour chacun des éléments analysés. Les éléments hautement détectables et fortement présents offrent la meilleure reproductibilité dans leurs résultats.

En résumé :

Les deux méthodes mathématiques, ici utilisées, donnent approximativement les mêmes valeurs. On remarquera aussi la diversité des pourcentages d'erreur pour l'ensemble des éléments chimiques du sédiment ici considéré (Cape Bounty). Tout comme les graphiques des profils d'abondance chimique, l'analyse mathématique montre également le besoin de considérer la présence des éléments chimiques comme facteur important influençant la qualité de reproductibilité des résultats (voir la section 4.4.1). On expliquera la reproductibilité moyenne par méthode mathématique de l'aluminium par son fort taux de valeurs nulles. La représentation graphique de cet élément est donc plus adéquate pour estimer sa reproductibilité.

→ ↓ Limite de Quantité de détection	Bien détectable	Moyennement détectable	Faiblement détectable
Forte présence	Fe = Bon 1% (différence /moyenne) 1% (écarts types)	K = Bon 2 % (différence /moyenne) 1% (écarts types)	Si = Moyen 2 % (différence /moyenne) 2 % (écarts types)
Moyenne présence	Rb = Mauvais 4 % (différence /moyenne) 3 % (écarts types)		Al = Moyen 3 % (différence /moyenne) 2 % (écarts types)
Faible présence	Ca = Mauvais 8 % (différence /moyenne) 11 % (écarts types)	S = Mauvais 6 % (différence /moyenne) 5 % (écarts types)	

5 Calibration de l'ITRAXTM Core Scanner

Comparaison des analyses XRF pour la validation d'une fonction de transfert des résultats « peak areas » en valeurs de concentrations : établissement d'une courbe de calibration.

Les profils chimiques donnés par la microfluorescence X le long des carottes sédimentaires sont à l'heure actuelle exprimés en « peak areas » (surface de pic). Le principe repose sur le total des coups par seconde reçus par le détecteur de rayons X, pendant le temps d'acquisition de l'analyse, qui s'exprime en intensité de pic pour chacun des éléments présents dans le sédiment. L'un de nos objectifs pour cette étude est de transposer ces valeurs « peak areas » en valeurs de concentration en pourcentage massique. Pour ce faire, on a testé deux méthodes de calibration : une calibration par un standard externe (du verre) et une calibration par un standard interne (des analyses ICP-AES sur des échantillons du sédiment analysé).

5.1 Protocole de calibration : logiciel Q-Spec6.5

- À l'ouverture du logiciel **Q-Spec6.5**, sélectionner dans le menu « **File/Open Spectra** » et ouvrir le fichier « **sumspectra.spe** » de l'échantillon considéré.
- Sélectionner le menu « **Set / Use my setting** » et choisir la courbe de réévaluation appropriée au faciès sédimentaire ou à l'échantillon analysé. Cette courbe de réévaluation a été préalablement enregistrée dans le fichier « Q-Spec setting » lors de l'étape de réévaluation des spectres. Appliquer un « **Finetune** » au besoin en faisant varier automatiquement, en premier lieu les paramètres « offset », puis les paramètres « channel, slope ou cutoff » sur chacun des domaines de paramétrage (Energy, FWHM, Exp, tail, flat). Ensuite, refaire varier plusieurs fois manuellement les paramètres « offset », et automatiquement les paramètres « channel, slope ou cutoff ». Le but de cette manipulation est de diminuer au maximum l'erreur « MSE » d'écart entre la courbe de réévaluation et le spectre considéré.
- Dans le cas où un « finetune » a été réalisé, il est judicieux d'enregistrer la courbe de réévaluation dans afin d'éviter cette étape lors d'une utilisation ultérieure.
- Pour débiter la calibration proprement dite, sélectionner le menu « **Operate/ Select Standard** ». Sélectionner ensuite « **Calibrate** », puis confirmer ce choix en appuyant sur « **OK** ».

Rq : une erreur dans le logiciel peut se produire lorsque l'on cherche à visualiser les valeurs des oxydes. Le logiciel affiche par défaut les valeurs des éléments, et il est nécessaire de sélectionner par exemple « Standard-Mo-GlassB » au lieu de « calibrate », et ensuite de sélectionner « calibrate ».

- La fenêtre « sumyieldcurvelll.vi » s'ouvre alors et affiche les résultats des oxydes et éléments présents dans le sédiment analysé en « peakareas ».
- Il est nécessaire de vérifier les paramètres du tube en sélectionnant « **Setting / Set tube parameters** », les valeurs s'affichant doivent être respectivement « 1,000 / 0,0300 / - 0,0005 / 0,0000 ».
- Les valeurs de concentration exprimées en % massique, provenant d'analyses annexes, comme l'analyse ICP-AES par exemple, sont alors introduites manuellement dans les cases correspondantes « conc % » pour les oxydes et les éléments comparables avec l'ITRAX (figure 39). Après avoir obligé l'ITRAX à traduire les valeurs « peakareas » en valeurs de concentration (conc%), sélectionner le menu « **File/Exit** » de cette fenêtre, et enregistrer cette nouvelle courbe de calibration dans la fenêtre « Sample Name », puis appuyer sur « OK ».

La courbe rouge représente la courbe théorique du rendement de chaque élément en fonction de son numéro atomique. Sur la figure 39, l'abscisse correspond aux numéros atomiques des éléments chimiques, et l'ordonnée correspond au pouvoir de détection de ces éléments, exprimé en facteur de rendement (yield factor) à l'exposition aux rayons X.

La courbe blanche est la courbe de rendement calculé en fonction des concentrations vraies provenant d'analyses annexes. L'intérêt de cette étape est de faire correspondre au maximum la courbe calculée (courbe blanche) à la courbe théorique (courbe rouge).

Les valeurs de tous les oxydes et éléments présents dans le sédiment analysé s'affichent alors en concentration exprimées en % massique dans le tableau « Results » de la fenêtre « Q-Spec6.5 ».

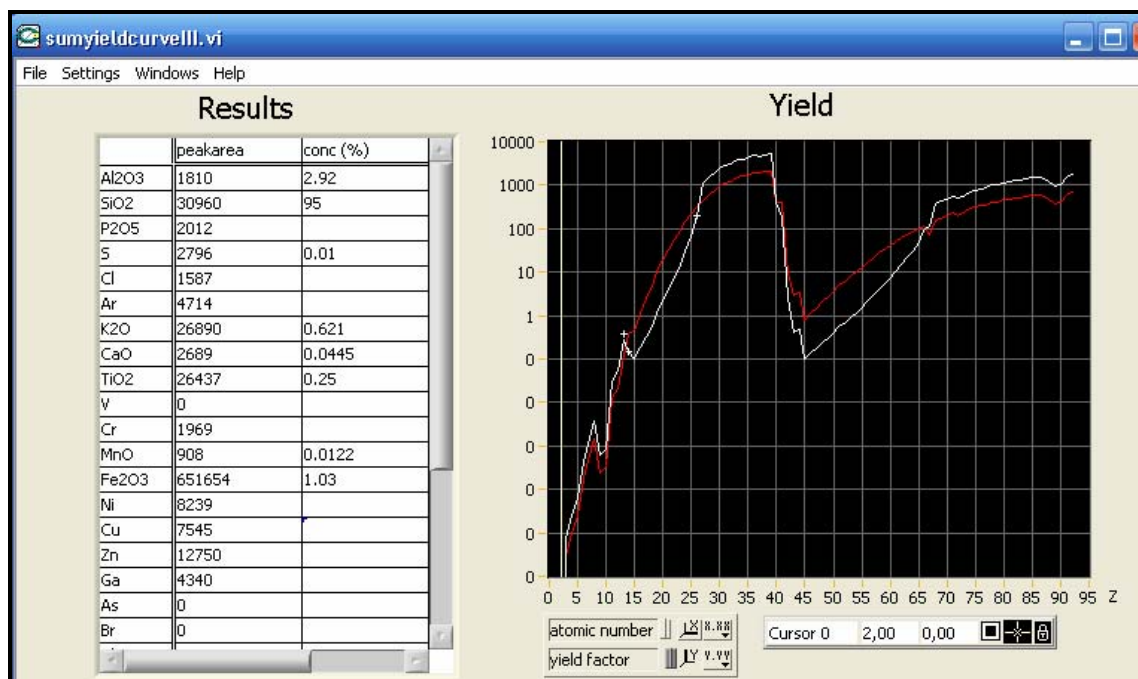


Figure 39 : Interface du logiciel de calibration de l'ITRAX™ Core Scanner permettant d'introduire les valeurs de concentration des éléments ou oxydes en % massique provenant des standards utilisés pour la calibration.

- Afin d'obtenir les résultats de tous les points d'analyse en concentration, il est nécessaire de réévaluer la totalité des spectres. Sélectionner alors le menu « **Operate/Batchrun** » et ouvrir le fichier « XRF data » contenant les spectres de cet échantillon.
- À la fin de la réévaluation, un « **Exit Batch mode** » s'affiche à l'écran, il faut le sélectionner afin d'enregistrer les résultats dans un fichier en format Excel ou Texte.

5.2 Calibration de l'ITRAX par standard externe : standard de verre

Deux standards de verre dont les concentrations chimiques totales sont connues ont été analysés avec l'ITRAX, le standard **05K8Z1b** a été analysé tous les 1mm avec un temps d'exposition de 180s et le standard **05K8Z1c** a été analysé tous les 2mm avec un temps d'exposition de 300s.

Les valeurs connues en concentration des oxydes contenus dans les standards de verre sont exprimées en % massique (W%). Elles ont été obtenues par fluorescence-X sur l'échantillon de verre dont la nature est un creuset dopé. Les concentrations des éléments et oxydes en % massique pour ces standards sont représentées dans le tableau 3 ci-dessous, et ces valeurs sont ensuite imposées aux cases correspondantes aux oxydes ou éléments chimiques disponibles dans le logiciel de calibration de l'ITRAX. Deux nouvelles courbes de calibration sont alors établies et s'appellent « Standard-Mo-GlassB » pour le standard **05K8Z1b**, et « GlassC » pour le standard **05K8Z1c**.

Ces courbes standard de calibration sont ensuite utilisées pour transformer les résultats XRF lors de la réévaluation de matériel sédimentaire. Les deux courbes de calibration par le verre sont testées sur le sédiment de Cape Bounty (voir les résultats à la section 5.4).

ÉVALUATION SEMI-QUANTITATIVE PAR FLUO-X		
	05K8Z1b	05K8Z1c
	(W%)	(W%)
B₂O₃	4.1	4.9
Na₂O	4.2	4.2
MgO	1.76	1.67
Al₂O₃	20.2	20.2
SiO₂	49.8	49.2
SO₃	0.13	0.13
Cl	0.05	0.06
K₂O	0.06	0.07
CaO	17.9	17.7
TiO₂	0.27	0.28
MnO	0.03	0.03
Fe₂O₃	0.25	0.26
CuO	0.03	0.03
ZnO	0.04	0.04
SrO	0.045	0.04
ZrO₂	1.05	1.08
BaO	0.05	0.045
PbO	0.036	0.038
Traces	Y, Hf	Y, Hf

bleau 3 : Valeurs de concentration des oxydes contenus dans le standard de verre.

Ta

5.3 Calibration de l'ITRAX par standard interne : analyses ICP-AES

5.3.1 Méthode d'analyse ICP-AES par fusion alcaline :

Un traitement par acide sur l'échantillon finement broyé produit une solution. Cette solution est ensuite analysée par spectroscopie d'émission, on parle alors d'ICP-AES (*Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry*). La méthode consiste à ioniser l'échantillon par production de chaleur avoisinant les 8 000 K. Les électrons des atomes excités retournent à l'état fondamental en émettant un photon dont l'énergie d'une certaine longueur d'onde est spécifique de l'élément. Cette technique d'analyse est utilisée pour l'obtention rapide et précise des compositions pour les éléments majeurs.

Certaines valeurs provenant des analyses ICP-AES ne peuvent être considérées à cause de leur faible concentration, qui se trouve parfois être en dessous du seuil de détection de l'appareillage. La mise en solution par fusion métaborate pour l'analyse d'éléments majeurs est une bonne méthode de dosage, toutefois à cause des hautes températures auxquelles est exposé le sédiment, quelques éléments peuvent se volatiliser, selon le type de sédiment et le mode opératoire de mise en solution. La pureté (contaminant) du métaborate est aussi un facteur non négligeable pour la mesure de certaines traces de faible teneur. Aussi, lors de l'ionisation dans le plasma les éléments produisent plusieurs raies analytiques qui parfois se superposent et que l'on nomme : interférent spectral, cet autre problème très important affecte surtout les éléments en traces. Ces raies interférentes sont souvent plus importantes que la raie de l'élément ciblé. Même si une correction est appliquée le résultat est affecté selon la présence ou non de l'élément interférent. La limite de détection est alors calculée en multipliant la dilution analytique pour chaque échantillon par la limite de détection de l'appareil ICP-AES pour chaque élément ou oxyde.

5.3.2 Calibration des résultats XRF « peak areas » en concentration : exemple de Cape Bounty.

Le logiciel Q-Spec6.5 permet de visualiser les résultats XRF soit en pourcentage d'éléments chimiques, soit en pourcentage d'oxydes. La représentation des résultats en pourcentage d'oxydes est choisie pour s'ajuster aux analyses ICP correspondantes.

Une courbe d'ajustement avec une MSE minimale a été établie pour la réévaluation de tous les spectres de la carotte « CB05WO1-200mic-15s ». Cette courbe d'ajustement, aussi appelée courbe de réévaluation est utilisée pour chaque essai de calibration des résultats XRF en concentration.

Rappelons la méthodologie du traitement des données XRF avant les essais de calibration (figure 40):

- une carotte sédimentaire est analysée à la microfluorescence X, la profondeur de pénétration des rayons X est fonction de la composition du matériel à analyser,
- les données XRF sont ensuite réévaluées en surface de pic,
- plusieurs échantillons de 1 cm³ de sédiment sont extraits de la carotte,
- ces échantillons sont destinés à des analyses ICP-AES,
- les valeurs de chimie des analyses ICP-AES sont intégrées dans la courbe de calibration.

→ La totalité des données XRF de la carotte sont alors réévaluées en utilisant la courbe de calibration. Les données XRF nouvellement obtenues sont alors calibrées en concentration.

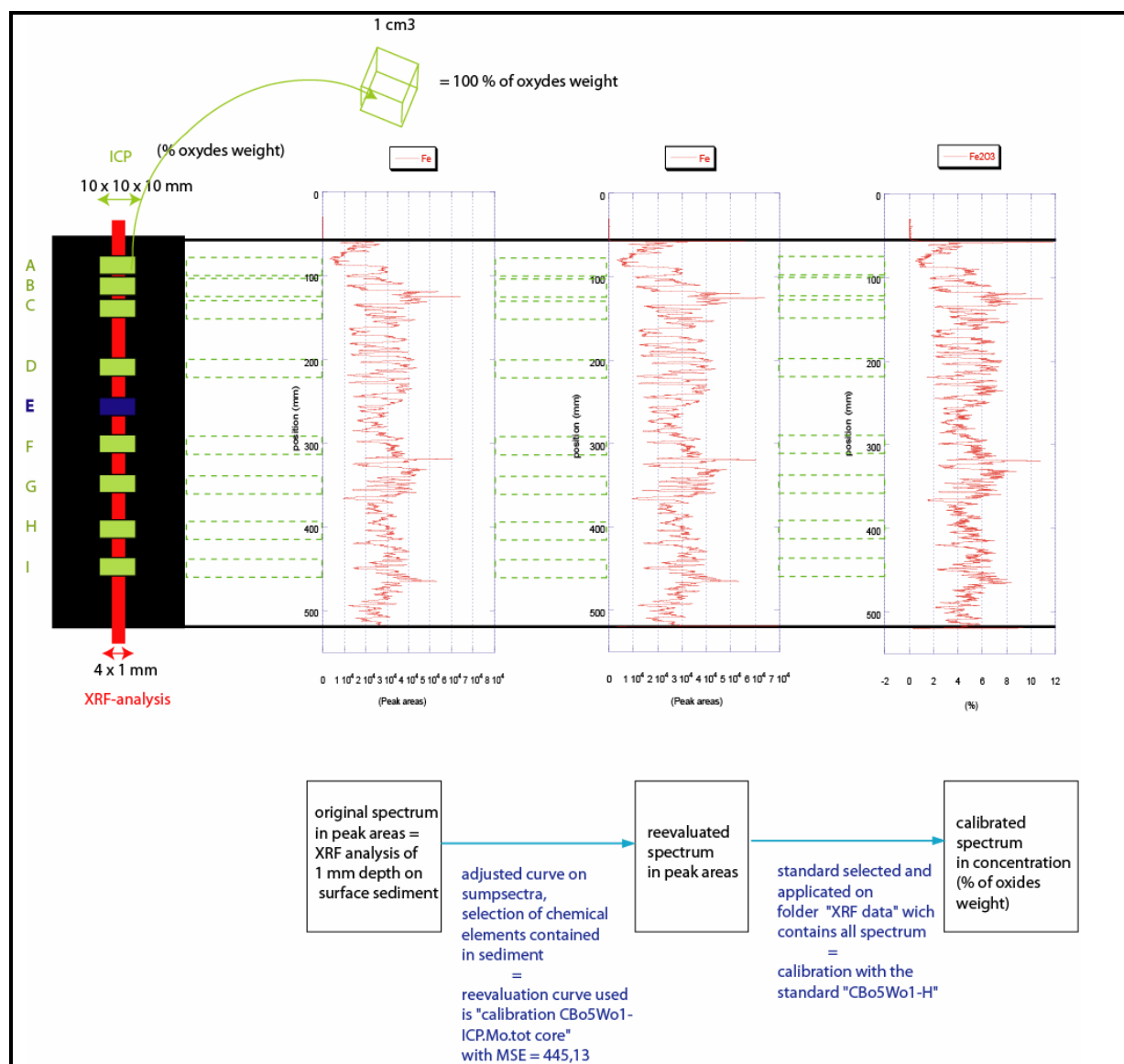


Figure 40 : Mode protocolaire de calibration de l'ITRAXTM Core Scanner présent à l'INRS-ETE par standard interne.

5.3.3 Sélection des zones échantillonnées sur le sédiment de Cape Bounty à des fins de calibration par standard interne.

Dans cette étude, la carotte CB05W01 est sélectionnée pour la calibration de l'ITRAX™ Core Scanner par standard interne. Une analyse XRF préliminaire a été effectuée avec une résolution spatiale de 200 microns et un temps d'acquisition à 15 secondes pour l'ensemble de la carotte. Neuf zones ont ensuite été sélectionnées (de A à I) sur base de leur contenu en Fe et Ti afin de couvrir le plus large spectre de leur abondance relative (figure 41). Ces neuf zones ont été ré-analysées au même temps d'exposition mais avec une optimisation de la résolution spatiale à 100 microns. Les résultats XRF sont ensuite soigneusement réévalués.

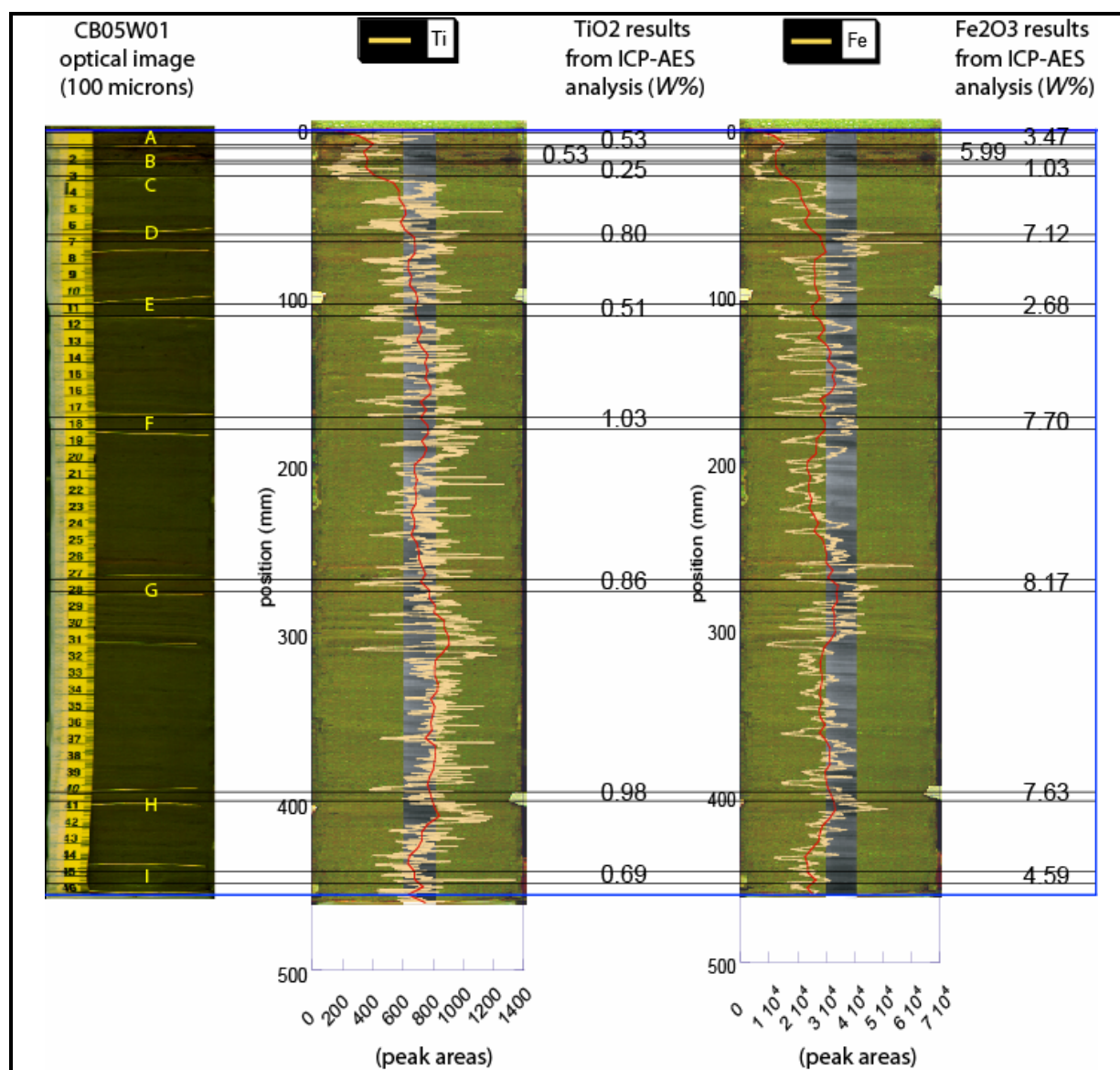


Figure 41 : Image optique et profils chimiques du fer et du titane sur le sédiment de Cape Bounty (CB05W01). Zones d'échantillonnage des analyses ICP-AES marquées de A à I, et valeurs des concentrations en pourcentage massique pour chacune de ces zones.

On notera que le traitement des résultats ne prend pas en compte l'analyse de la zone E, car ses limites sont incertaines.

À titre indicatif, l'observation des résultats montre une correspondance des variations d'abondance du Fe et du Ti fournies par les résultats XRF et par les résultats d'ICP-AES sur les zones échantillonnées.

5.3.4 Choix de la courbe standard appropriée pour une calibration optimale : tests de calibration par standard interne

Les échantillons ICP sélectionnés pour entrer dans la calibration sont choisis en fonction de la granulométrie composant cet échantillon (figure 42). On cherche effectivement à obtenir la courbe de calibration la plus appropriée au sédiment de Cape Bounty. Ce sédiment est laminé et sa granulométrie diffère le long de la carotte. Nous savons par ailleurs que les résultats XRF sont influencés par la taille des grains dans le sédiment de Cape Bounty (Cuvén et Francus, *in prep.*). Dépendamment des laminations échantillonnées (de granulométrie différente), les résultats de chimie élémentaire varient considérablement. On voudrait alors s'affranchir de cet effet en choisissant l'échantillon ou la somme des valeurs de plusieurs échantillons afin d'uniformiser l'échantillonnage et de mettre en place une courbe de calibration représentative du sédiment. Une comparaison entre les différents tests d'intégration des valeurs de concentration (par ICP-AES) est ici jugée lors de la calibration par standard interne.

Les tests sont réalisés en considérant des zones bien particulières dans le sédiment de Cape Bounty (figure 42) :

- la zone ICP-H pour caractériser une calibration en considérant la partie argileuse du sédiment de Cape Bounty,
- la zone ICP-I pour caractériser une calibration en considérant la partie sableuse du sédiment de Cape Bounty,
- la zone comprenant la moyenne des valeurs ICP-H et ICP-I pondérée au nombre de spectres de l'analyse XRF correspondante, afin de caractériser une calibration en considérant la granulométrie d'ensemble du sédiment de Cape Bounty,
- et finalement la zone considérant la moyenne de toutes les valeurs ICP (A+B+C+D+F+G+H+I).

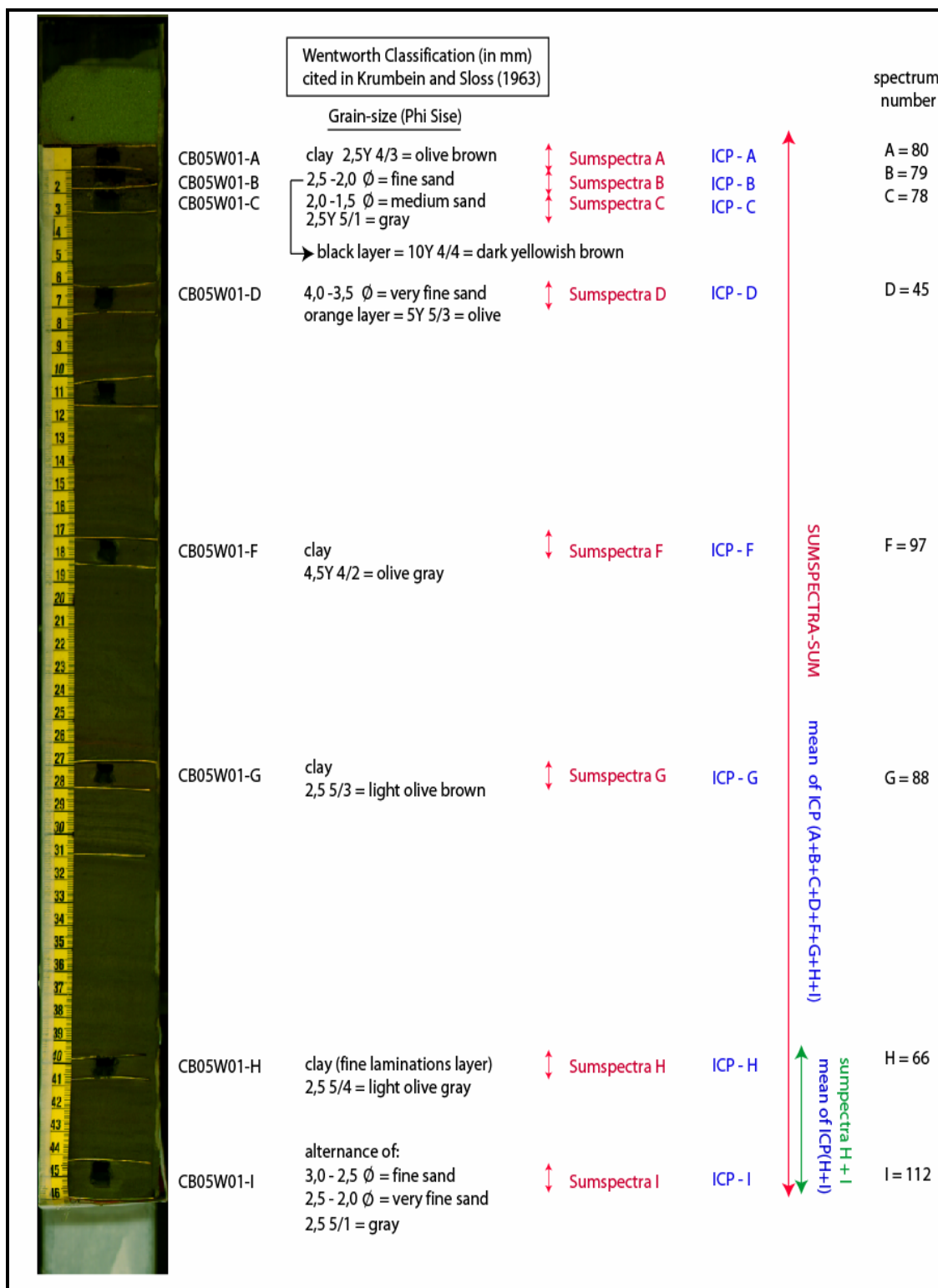


Figure 42 : Image optique (100 microns de résolution) mettant en évidence les zones d'échantillonnage ICP et la granulométrie associée à ces zones d'après une description sédimentaire visuelle basée sur la classification Wentworth (CECW-EW 2002, 30 April).

5.3.5 Choix des oxydes inclus dans la courbe « Yield ».

Les éléments et oxydes communs aux analyses ICP et XRF sont sélectionnés afin d'entrer dans les courbes de calibration. Certains éléments sont cependant parfois en trop faible quantité et donc sous la limite de détection de l'appareillage ICP-AES, ils ne seront pas utilisés dans la courbe d'établissement « Yield » (tableau 4). D'autres éléments ou oxydes ont des valeurs trop éloignées du rendement théorique dans la courbe « Yield ». Ainsi, au cours de l'établissement des courbes standard « H » et « H+I », la valeur ICP-AES du zirconium n'est pas considérée. Les valeurs du cuivre et du zirconium ne sont pas considérées dans la courbe standard « I ». Finalement, l'oxyde de phosphore, le vanadium, l'yttrium et le zirconium ne sont pas considérés dans la courbe standard « ICPsum » correspondant à la courbe standard considérant toutes les valeurs de toutes les zones ICP-AES.

Numéro client	Element-oxyde		Dilution analytique	Total	Al2O3	CaO	Fe2O3T	K2O	MnO	P2O5	SiO2	TiO2
	Raie analytique	Unite			Al_396.153	Ca_317.933	Fe_238.204	K_766.490	Mn_257.610	P_213.617	Si_212.412	Ti_334.940
	Limite Instrumentale				%	%	%	%	%	%	%	%
	Numéro labo				0,00003	0,000003	0,00004	0,00001	0,000001	0,00005	0,00001	0,000001
CB05W01-A			981	101,3	8,28	,125	3,47	1,23	,163	,0840	86,4	,53
CB05W01-B			986	99,9	7,71	,0986	5,99	1,15	1,02	,107	82,4	,53
CB05W01-C			1020	100,3	2,92	,0445	1,03	,621	,0122	< 0,051	95,0	,25
CB05W01-D			1028	99,6	13,7	,128	7,12	1,80	,0999	,168	74,3	,80
CB05W01-E			973	99,3	6,84	,0748	2,68	1,18	,0352	,0650	87,1	,51
CB05W01-F			1029	100,4	19,3	,166	7,70	2,48	,108	,184	67,4	1,03
CB05W01-G			940	101,1	15,9	,139	8,17	2,15	,104	,191	71,8	,86
CB05W01-H			1004	101,6	17,1	,156	7,63	2,27	,0972	,190	71,2	,98
CB05W01-I			1024	100,6	11,3	,107	4,59	1,61	,0549	,101	80,9	,69
Blanc analytique	bl fusion 1		1023	0,0	< 0,031	< 0,0031	< 0,041	< 0,01	< 0,001	< 0,051	< 0,01	< 0,001
Blanc analytique	bl fusion 2		1027	0,0	< 0,031	< 0,0031	< 0,041	< 0,01	< 0,001	< 0,051	< 0,01	< 0,001
Standard de référence												
Valeur mesurée	BCR-2		656	100,9	13,3	7,4	14,3	1,4	,2	,4	55,1	2,25
Valeur mesurée	SARM-1		714	99,7	11,9	,8	2,1	4,3	,0	< 0,036	77,3	,09
Valeur mesurée	SARM-5		622	102,2	4,16	2,7	13,2	,1	,2	< 0,031	52,0	,18
Valeur de référence	bcr2				13,5	7,1	13,8	1,8	,2	,4	54,1	2,26
Valeur de référence	BHVO2				13,5	11,4	12,3	,5	,2	,3	49,9	2,73
Valeur de référence	sarm5				4,2	2,7	12,7	,1	,2	,0	51,1	,20

Numéro client	Element-oxyde		Dilution analytique	Total	Ba	Cr	Cu	Sr	V	Zn	Y	Zr
	Raie analytique	Unite			Ba_455.403	Cr_205.560	Cu_324.752	Sr_421.552	V_292.402	Zn_206.200	Y_371.029	Zr_343.823
	Limite Instrumentale				ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
	Numéro labo				0,002	0,02	0,01	0,002	0,02	0,006	0,004	0,006
CB05W01-A			981	101,3	294	79	90	52	67	55	23	302
CB05W01-B			986	99,9	329	68	31	48	61	63	23	303
CB05W01-C			1020	100,3	170	33	18	26	21	22	13	243
CB05W01-D			1028	99,6	422	95	177	77	112	111	31	271
CB05W01-E			973	99,3	280	73	21	45	55	45	24	369
CB05W01-F			1029	100,4	523	122	45	99	159	131	39	235
CB05W01-G			940	101,1	469	113	39	85	131	109	34	275
CB05W01-H			1004	101,6	493	109	52	93	142	129	38	259
CB05W01-I			1024	100,6	374	76	92	65	87	79	29	323
Blanc analytique	bl fusion 1		1023	0,0	< 2	< 20,5	20	< 2	< 20,5	< 6,1	< 4,1	< 6,1
Blanc analytique	bl fusion 2		1027	0,0	< 2,1	< 20,5	< 10,3	< 2,1	< 20,5	< 6,2	< 4,1	< 6,2
Standard de référence												
Valeur mesurée	BCR-2		656	100,9	672	20	21	326	402	128	36	185
Valeur mesurée	SARM-1		714	99,7	114	24	28	11	< 14,3	53	150	292
Valeur mesurée	SARM-5		622	102,2	34	24708	54	33	249	128	< 2,5	10
Valeur de référence	bcr2				683	18	19	346	416	127	37	188
Valeur de référence	BHVO2				130	280	127	389	317	103	26	172
Valeur de référence	sarm5				46	23950	18	32	230	100	5	15

Tableau 4 : Valeurs de chimie en concentration des zones A-I données par analyse ICP-AES

5.4 Comparaison des résultats d'XRF (en % massique) avec les résultats d'ICP-AES (en % massique) et choix du standard approprié

Les profils XRF de l'entière de la carotte CB05W01 sont ici transformés en % massique en utilisant les différents standards décrits précédemment. On cherche à trouver les meilleures corrélations entre les valeurs XRF transformés et les valeurs ICP-AES connues (tableau 4). Est-il possible d'utiliser une courbe standard de verre sur du sédiment arctique, ou est-il indispensable d'utiliser une courbe standard à partir des valeurs ICP-AES provenant du sédiment considéré pour obtenir de meilleures corrélations ? Comment réagissent les éléments hautement, moyennement et faiblement détectables à la réévaluation par ces différentes courbes de calibration ?

Les valeurs du tableau 5 montrent les corrélations entre les concentrations ICP des échantillons de A à I et les valeurs XRF calibrées en concentration obtenues sur le spectre somme des intervalles en question.

r ²	Standard externe		standard interne			
	Standard GlassB	Standard GlassC	Standard ICP-Sum	Standard ICP-H (clay)	Standard ICP-I (fine sand)	Standard ICP (H+I)
Al ₂ O ₃	0.77	0.71	0.79	0.82	0.82	0.82
SiO ₂	0.0124	0.0009	0.1286	0.0605	0.0012	0.0209
P ₂ O ₅	0.71	0.71	0.72	0.74	0.76	0.75
K ₂ O	0.94	0.94	0.95	0.95	0.94	0.94
CaO	0.85	0.81	0.84	0.87	0.81	0.84
TiO ₂	0.91	0.91	0.91	0.91	0.91	0.91
V	0.88	0.86	0.89	0.88	0.86	0.86
Cr	0.82	0.82	0.80	0.80	0.79	0.80
MnO	0.84	0.84	0.78	0.79	0.83	0.81
Fe ₂ O ₃	0.74	0.74	0.72	0.73	0.73	0.73
Cu	0.06	0.06	0.04	0.05	0.06	0.05
Zn	0.92	0.92	0.90	0.91	0.92	0.92
Sr	0.95	0.94	0.94	0.95	0.95	0.95
Y	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92
Zr	0.33	0.35	0.07	0.12	0.27	0.21
Total	10.66	10.52	10.38	10.49	10.57	10.55

	Low detection	High presence	Si
	Medium detection	Medium presence	Al, K, Fe
	High detection	Low presence	P, Ca, Ti, Mn
		Very Low presence	Cr, Cu, Zn, Sr, Y, Zr

Tableau 5 : Valeurs des r² entre les moyennes XRF des zones d'échantillonnage et les valeurs ICP correspondantes pour chacun des oxydes et éléments présents dans le sédiment de Cape Bounty (CB05W01).

Le tableau 5 présente les corrélations (r²) entre les valeurs XRF réévaluées par les différentes courbes de calibration disponibles, ces valeurs sont moyennées aux nombre de spectres correspondant aux zones d'échantillonnage des analyses ICP correspondantes (A, B, C, D, F, G, H, I).

Si l'on considère la présence des éléments dans le sédiment de Cape Bounty, il apparait que les valeurs XRF des éléments fortement détectables réévaluées en concentration sont

légèrement mieux corrélées avec les valeurs ICP-AES correspondantes lors de l'utilisation des courbes de calibration par standard externe (verre B et C). En revanche, lorsque les éléments sont moyennement ou faiblement détectables par l'ITRAX, les meilleures corrélations s'observent lors de l'utilisation des courbes de calibration par standard interne.

Si l'on considère uniquement les calibrations par standard interne, la courbe de calibration « ICP-H » considérant les valeurs en concentration dans l'argile offre les meilleures relations entre les valeurs XRF réévaluées et les valeurs ICP-AES correspondantes. En ce qui concerne les éléments faiblement présents dans le sédiment, l'utilisation des courbes de calibration « ICP-I » et « ICP-H » améliore les corrélations dans l'ensemble.

Il est alors nécessaire de considérer le pouvoir de détection de l'appareillage ITRAX, ainsi que la présence des éléments afin de choisir la meilleure courbe de calibration.

Dans le cas du sédiment de Cape Bounty, représentatif de matériel lacustre arctique pauvre en carbonate et pauvre en matière organique, l'utilisation des courbes de calibration établies avec les valeurs ICP-AES de ce même sédiment semble plus appropriée. Mais les courbes de calibration par le verre : le standard **05K8Z1b**, et le standard **05K8Z1c** sont toutefois de bonne qualité.

Les corrélations (r^2) du tableau 5 ne permettent donc pas d'affirmer un choix définitif sur l'utilisation d'une seule courbe de calibration.

Afin de réduire ce choix, pour l'utilisation d'une calibration par le verre, la courbe de calibration par le standard **05K8Z1c** est sélectionnée pour la suite des tests (section 5.4.1.1). Effectivement, l'analyse XRF de cet échantillon présente dans ses paramètres un temps d'acquisition plus long (300 secondes).

Par ailleurs, l'utilisation de la courbe de calibration « **ICP-I** » est la courbe, parmi celles établies à partir du sédiment de Cape Bounty, qui présente les meilleures corrélations entre les valeurs XRF et les valeurs ICP-AES avec un total des valeurs de corrélation (10,57) supérieur aux autres (tableau 4). Cette courbe de calibration sera donc retenue lors la réévaluation des résultats XRF en valeurs calibrées pour du sédiment lacustres arctiques de ce type (section 5.4.1.2).

5.4.1 Calibration par standard externe (verre) ou calibration par standard interne (ICP-AES sur sédiment)

Les graphiques des figures 43 à 48 mettent en évidence le comportement de chacun des éléments à la calibration selon leur présence et leur détectabilité. L'objectif de cette section est d'estimer la qualité des résultats XRF calibrés par les deux standards sélectionnés précédemment, ces résultats sont comparés avec des valeurs de concentration connues. Le sédiment utilisé pour cette étude provient de Cape Bounty (carotte CB05W01), on y visualise alors :

- les profils XRF réévalués par la courbe de calibration établie avec le standard de verre **05K8Z1c**,
- et les profils XRF réévalués par la courbe de calibration établie avec le standard interne **ICP-I**,
- les valeurs en concentration des zones de A à I obtenues lors de l'analyse ICP-AES sur la carotte sédimentaire CB05W01 (tableau 4).

5.4.1.1 Cas des éléments bien détectables : fer et calcium

5.4.1.1.1 Oxyde de fer : fortement présent dans le sédiment considéré

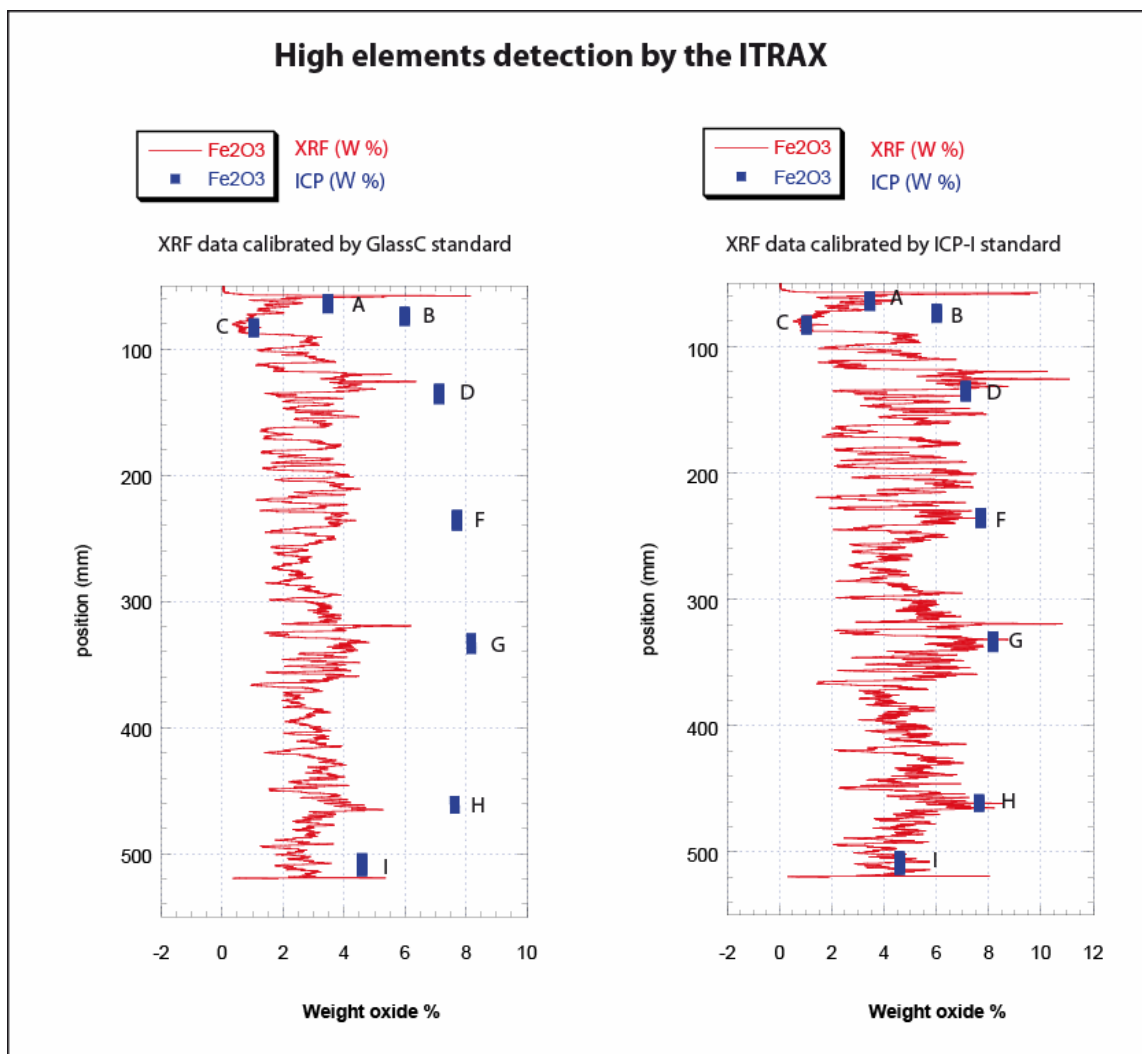


Figure 43 : Graphiques de comparaison des profils XRF de l'oxyde de fer à fort pouvoir de détection par l'ITRAX et forte présence dans le sédiment. Profils XRF réévalués et calibrés par le standard de verre 05K8Z1c et par le standard interne ICP-I, valeurs en concentration des échantillons A, B, C, D, F, G, H et I obtenues par analyse ICP-AES (en bleu).

Fe₂O₃ est nettement présent dans le sédiment avec une valeur moyenne de 5,71 % dans la carotte sédimentaire considérée (tableau 4). Le décalage observé entre les valeurs XRF et les valeurs ICP-AES est très faible pour cet oxyde (figure 43). Les corrélations entre les valeurs XRF en concentration et les valeurs ICP de A à I offrent des r^2 de bonne qualité avec : 0,74 dans le cas de la calibration par standard externe et 0,73 dans le cas de la calibration par standard interne. Cependant, les valeurs XRF réévaluées en concentration par la courbe standard « ICP-I » se rapprochent davantage des valeurs réelles (ICP-AES) qu'elles ne le sont lors de la calibration par le verre.

5.4.1.1.2 Oxyde de calcium : faiblement présent dans le sédiment considéré

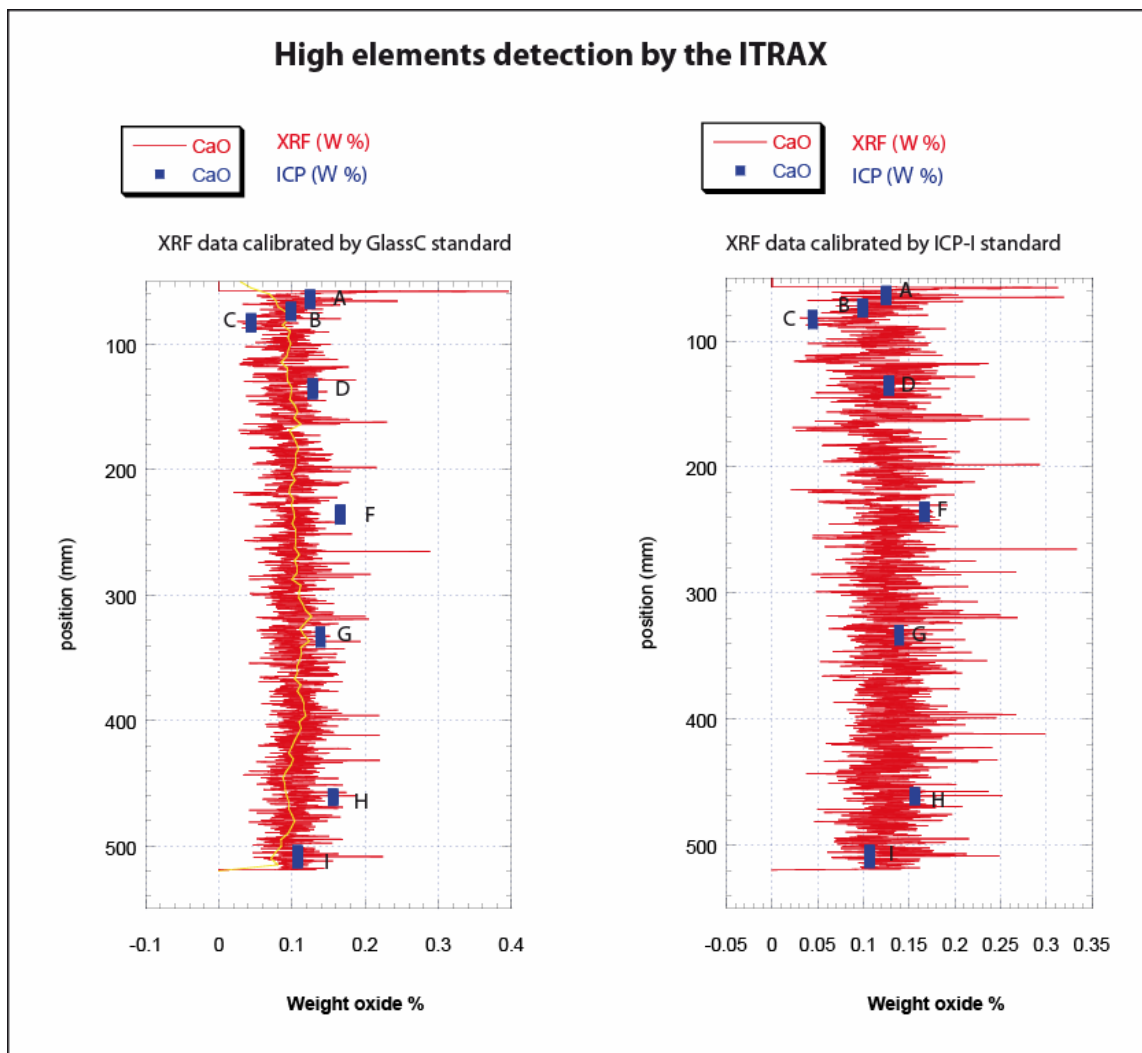


Figure 44 : Graphiques de comparaison des profils XRF de l'oxyde de calcium à fort pouvoir de détection par l'ITRAX mais faible présence dans le sédiment. Profils XRF réévalués et calibrés par le standard de verre 05K8Z1c et par le standard interne ICP-I, valeurs en concentration des échantillons A, B, C, D, F, G, H et I obtenues par analyse ICP-AES (en bleu).

L'oxyde de calcium est très faiblement présent dans le sédiment de Cape Bounty avec une valeur moyenne de 0,115 % dans le sédiment (tableau 4) et implique que les profils XRF soient bruyants. Cependant, si l'on considère les décalages observés entre les valeurs XRF calibrées et les valeurs ICP-AES, ils semblent satisfaisants pour les deux types de calibration présentés ci-dessus (figure 44). Les corrélations entre les valeurs XRF en concentration et les valeurs ICP de A à I offrent d'ailleurs des r^2 de bonne qualité à 0,81 pour la calibration par standard externe et la calibration par standard interne. Les valeurs XRF réévaluées en concentration par la courbe standard « ICP-I » se rapprochent encore une fois davantage des valeurs réelles (ICP-AES) en comparaison avec la calibration par le verre.

- En conclusion, les calibrations des résultats XRF par le standard de verre 05K8Z1c et par le standard ICP-I fonctionne bien sur les éléments fortement détectables par l'ITRAX (Fe, Ca). Les calibrations semblent toutefois meilleures dans le cas de

l'oxyde de fer qui est davantage présent dans le sédiment. En règle générale, les valeurs en concentration associées à la calibration par standard interne « ICP-I » sont dans la gamme des valeurs réelles (données par l'analyse ICP-AES). Ainsi, la calibration avec un standard interne est privilégiée.

5.4.1.2 Cas des éléments moyennement détectables : potassium et phosphore

5.4.1.2.1 Oxyde de potassium : fortement présent dans le sédiment considéré

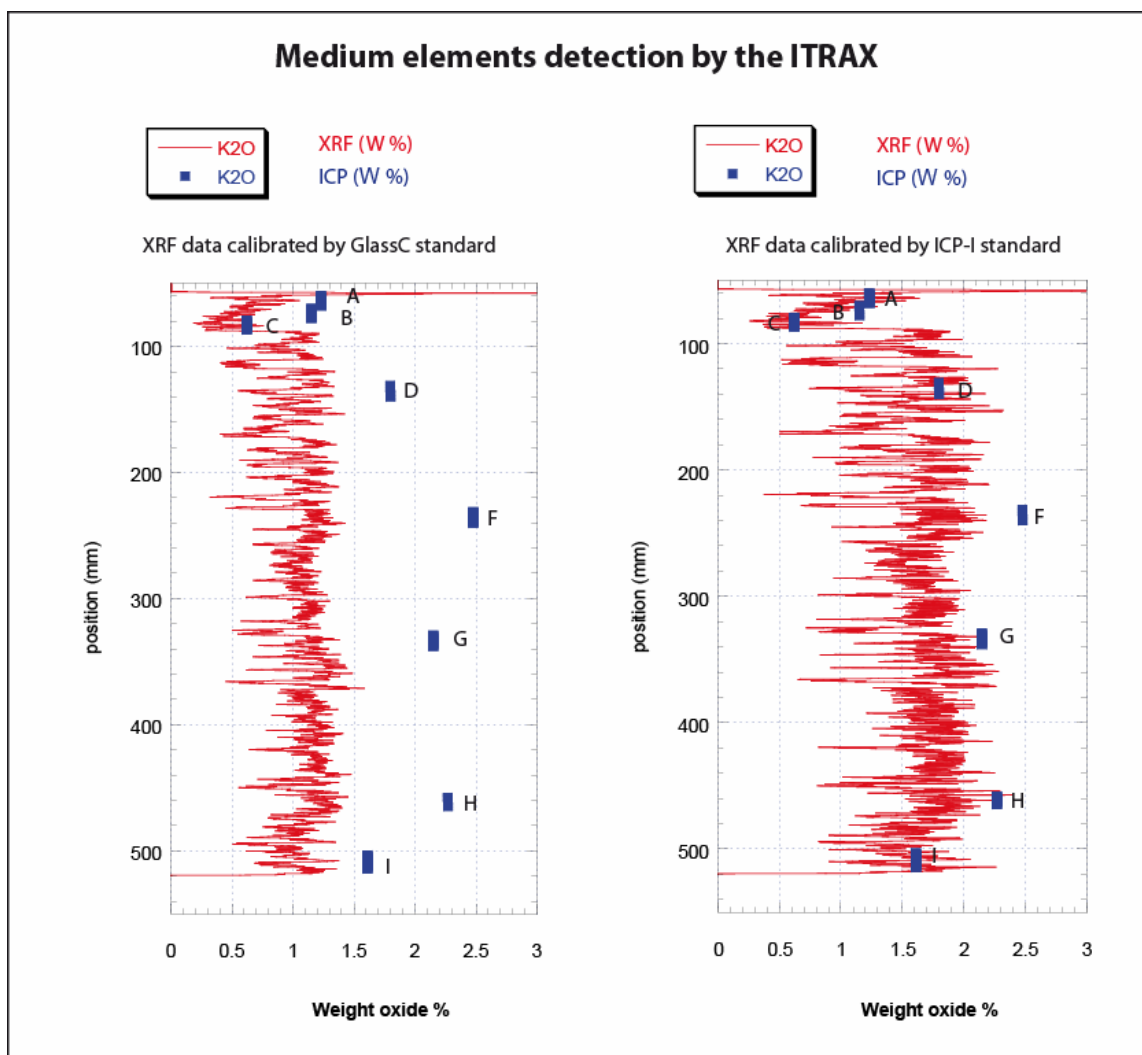


Figure 45 : Graphiques de comparaison des profils XRF de l'oxyde de potassium moyennement détectable l'ITRAX mais à forte présence dans le sédiment. Profils XRF réévalués et calibrés par le standard de verre 05K8Z1c et par le standard interne ICP-I, valeurs en concentration des échantillons A, B, C, D, F, G, H et I obtenues par analyse ICP-AES (en bleu).

Il existe un fort décalage entre les valeurs XRF et les valeurs ICP-AES pour K₂O dans le cas de la calibration par standard externe en comparaison à la calibration par standard interne (figure 45), mais ce décalage reste de faible ampleur si l'on considère qu'il est d'environ 1 %. L'oxyde de potassium est bien présent dans le sédiment avec une valeur moyenne de 1,61 en pourcentage massique pour les zones échantillonnées de A à I (tableau 4). Le tableau 5 indique un r^2 très bon (0,94) entre ses valeurs XRF réévaluées en concentration et ses valeurs

ICP-AES des zones correspondantes pour les deux types de calibration utilisés. Au vu des graphiques de la figure 45, la calibration par standard interne est plus proche des valeurs réelles comparé à la calibration par un standard externe.

5.4.1.2.2 Oxyde de phosphore : faiblement présent dans le sédiment considéré

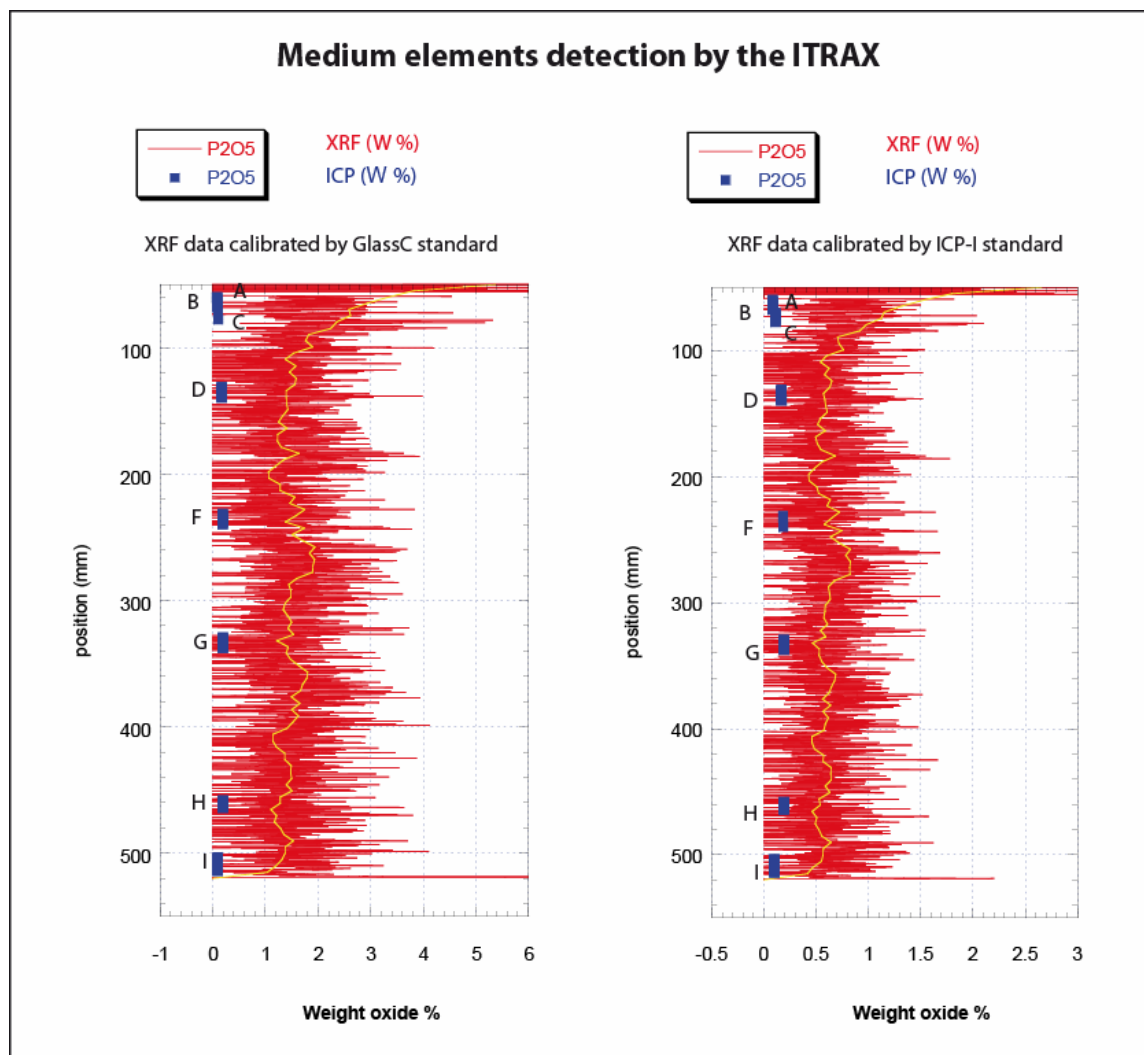


Figure 46 : Graphiques de comparaison des profils XRF du phosphate moyennement détectable l'ITRAX et à très faible présence dans le sédiment. Profils XRF réévalués et calibrés par le standard de verre 05K8Z1c et par le standard interne ICP-I, valeurs en concentration des échantillons A, B, C, D, F, G, H et I obtenues par analyse ICP-AES (en bleu).

La figure 46 montre des valeurs XRF calibrées de P_2O_5 surestimées par rapport aux valeurs réelles (ICP-AES), même si les corrélations en r^2 atteignent 0,71 (calibration par standard externe) et 0,76 (calibration par standard interne). Le profil du P_2O_5 est très bruyant, ce qui peut s'expliquer par une concentration très faible de phosphore dans le sédiment considéré (0,12 en pourcentage massique). Les valeurs XRF calibrées de P_2O_5 sont davantage dans la gamme des valeurs réelles lors de l'utilisation d'une courbe de calibration par standard interne.

- En conclusion, la calibration des résultats XRF par le standard de verre 05K8Z1c ou par le standard ICP-I fonctionne uniquement sur des éléments fortement présents lorsque les éléments sont moyennement détectables par l'ITRAX. Les valeurs XRF calibrées restent cependant davantage dans la gamme des valeurs réelles (ICP-AES) avec une calibration par le standard « ICP-I » qu'elles ne le sont par une calibration avec le standard du verre, quelque soit le degré de présence de ces éléments.

5.4.1.3 Cas des éléments faiblement détectables : silicium et aluminium

5.4.1.3.1 Oxyde de silicium : fortement présent dans le sédiment considéré

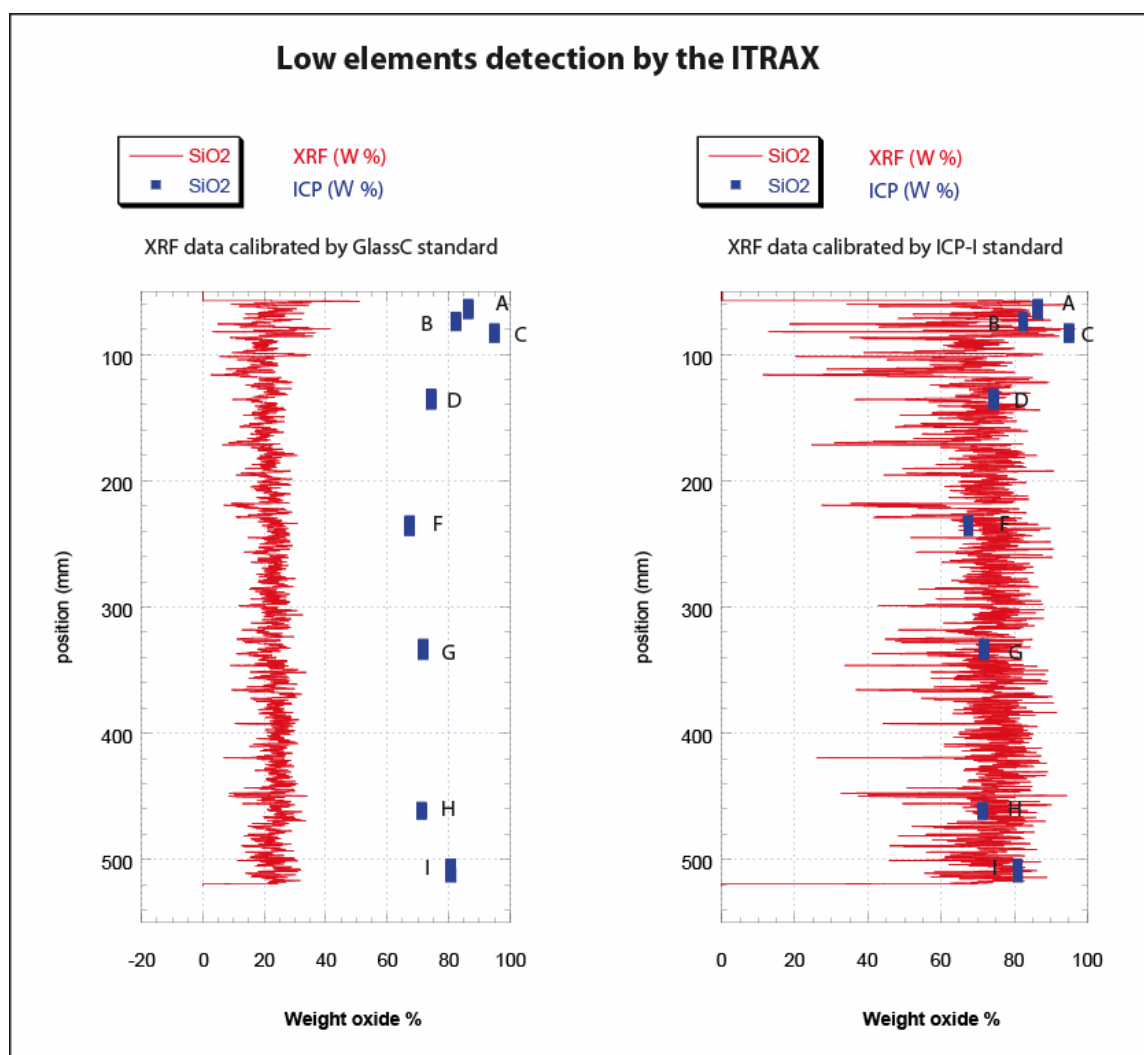


Figure 47 : Graphiques de comparaison des profils XRF de l'oxyde de silicium faiblement détectable par l'ITRAX mais à forte présence dans le sédiment. Profils XRF réévalués et calibrés par le standard de verre 05K8Z1c et par le standard interne ICP-I, valeurs en concentration des échantillons A, B, C, D, F, G, H et I obtenues par analyse ICP-AES (en bleu).

Dans le cas des profils XRF de SiO₂ calibrés par le standard de verre, un décalage considérable semble apparaître entre les valeurs XRF et les valeurs ICP-AES, d'environ 20 (XRF) à 80 (ICP-AES) en pourcentage massique (figure 47). De plus, le tableau 5 indique un r^2 très faible pour cet oxyde, de l'ordre 0,0009 pour la calibration par standard externe et

0,0001 pour la calibration par standard interne (tableau 5). Les valeurs de cet élément sont alors erronées lors de la calibration, et ceci même si l'élément est majoritairement présent dans le sédiment considéré (69,6% des zones A à I). Les valeurs XRF se rapprochent davantage des valeurs ICP-AES lors d'une réévaluation par la courbe de calibration utilisant les valeurs ICP-AES de la zone I, comparé à l'utilisation de la courbe standard du verre 05K8Z1c. Le r^2 entre les valeurs XRF et les valeurs ICP-AES pour SiO₂ reste cependant trop faible pour espérer exploiter ces données (tableau 5).

5.4.1.3.2 Oxyde d'aluminium : moyennement présent dans le sédiment considéré

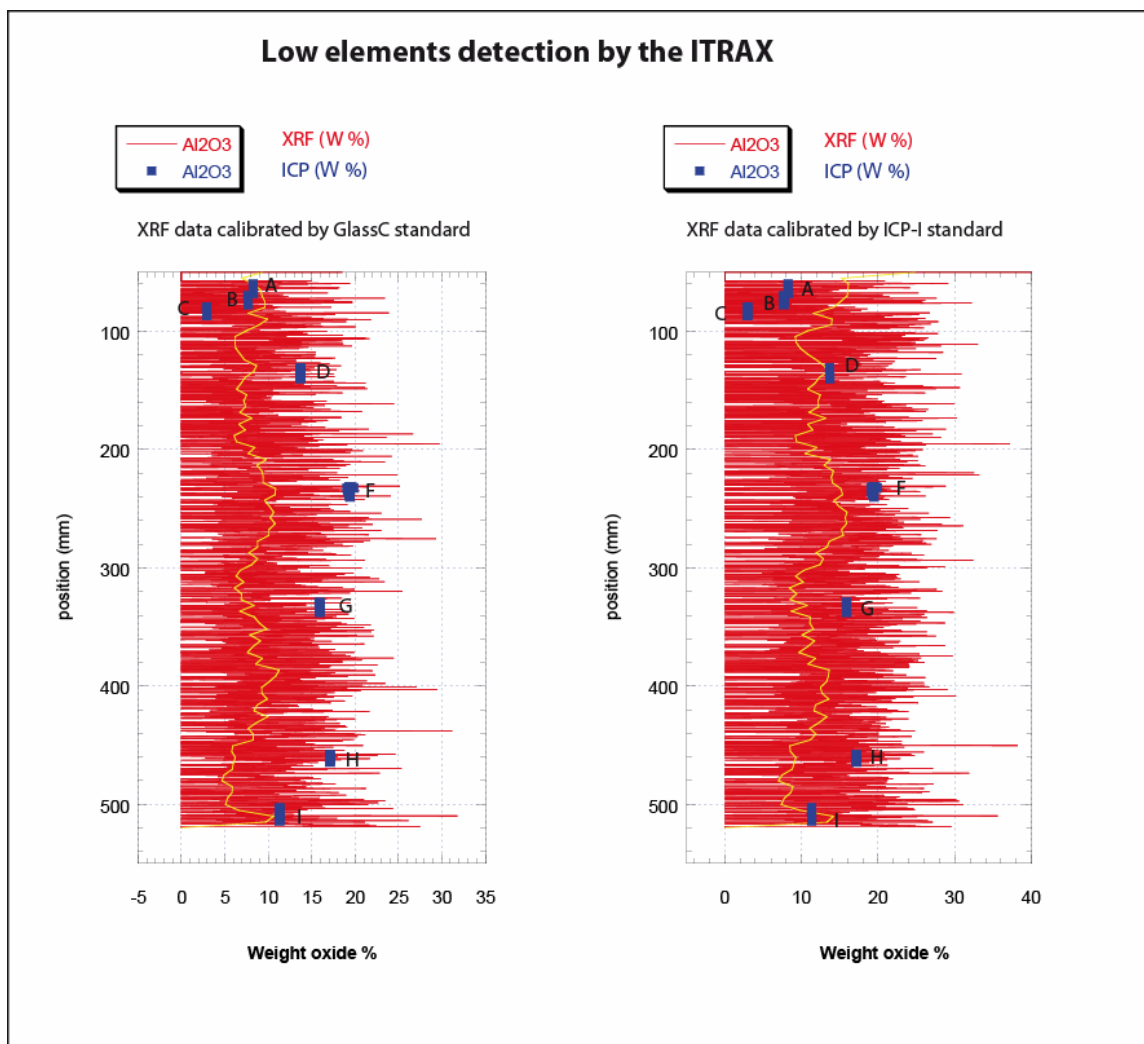


Figure 48 : Graphiques de comparaison des profils XRF l'oxyde d'aluminium faiblement détectable l'ITRAX et bien présent dans le sédiment. Profils XRF réévalués et calibrés par le standard de verre 05K8Z1c et par le standard interne ICP-I, valeurs en concentration des échantillons A, B, C, D, F, G, H et I obtenues par analyse ICP-AES (en bleu).

Pour Al₂O₃, les valeurs XRF calibrées par les deux types de standard sont comprises dans l'échelle de grandeur réelle (ICP-AES). Cet élément est encore une fois bien présent dans le sédiment (11,45 %) et faiblement détectable par l'ITRAX. La comparaison des deux graphiques de la figure 46 permet de favoriser la calibration par le standard ICP-I pour ce type d'élément. Les profils XRF d'Al₂O₃ sont cependant trop bruyants, ils sont donc à

considérer avec prudence. Les r^2 entre les valeurs réelles (ICP-AES) et les valeurs XRF calibrées sont de bonne qualité, ils atteignent 0,71 dans le cas de la calibration par le verre et 0,82 dans le cas de la calibration par standard interne. Il existe toutefois trop d'intervalles dont les valeurs en $d'Al_2O_3$ sont égales à 0 pour permettre de considérer ces corrélations.

- En conclusion, les calibrations des résultats XRF par le standard de verre 05K8Z1c et le standard interne ICP-I ne sont pas de bonne qualité sur les éléments faiblement détectables par l'ITRAX, malgré la forte présence de ces éléments. La calibration par standard interne est cependant conseillée par rapport à la calibration par standard externe.

En conclusion générale sur la partie 5.4 et pour répondre à la question sur le choix du standard approprié dans le cas du sédiment de Cape Bounty, les figures 43 à 48 associées aux tableaux 4 et 5 permettent d'affirmer que la courbe de calibration « ICP-I » établie avec les données ICP-AES de la zone sableuse du sédiment est la plus adaptée pour transformer les résultats XRF en concentration. Effectivement :

- Les valeurs XRF calibrées se rapprochent davantage des valeurs réelles (ICP-AES) lors d'une calibration par le standard « ICP-I » qu'elles ne le sont lors d'une calibration avec le standard de verre.
- La calibration des résultats XRF par le standard de verre 05K8Z1c ou par le standard ICP-I fonctionne principalement sur des éléments fortement présents lorsque les éléments sont fortement ou moyennement détectables par l'ITRAX. Lorsque les éléments sont moyennement ou faiblement détectables par l'ITRAX, la calibration par standard interne se distingue de la calibration par standard externe.

5.4.2 Lien entre la granulométrie et la calibration

Comment peut-on améliorer les corrélations ? Les différences de granulométrie au sein du sédiment influencent les coefficients de corrélation, on cherche alors à définir quel type de granulométrie présente les moins bonnes corrélations lors de la calibration avec le meilleur standard (« ICP-I » pour le sédiment de Cape Bounty).

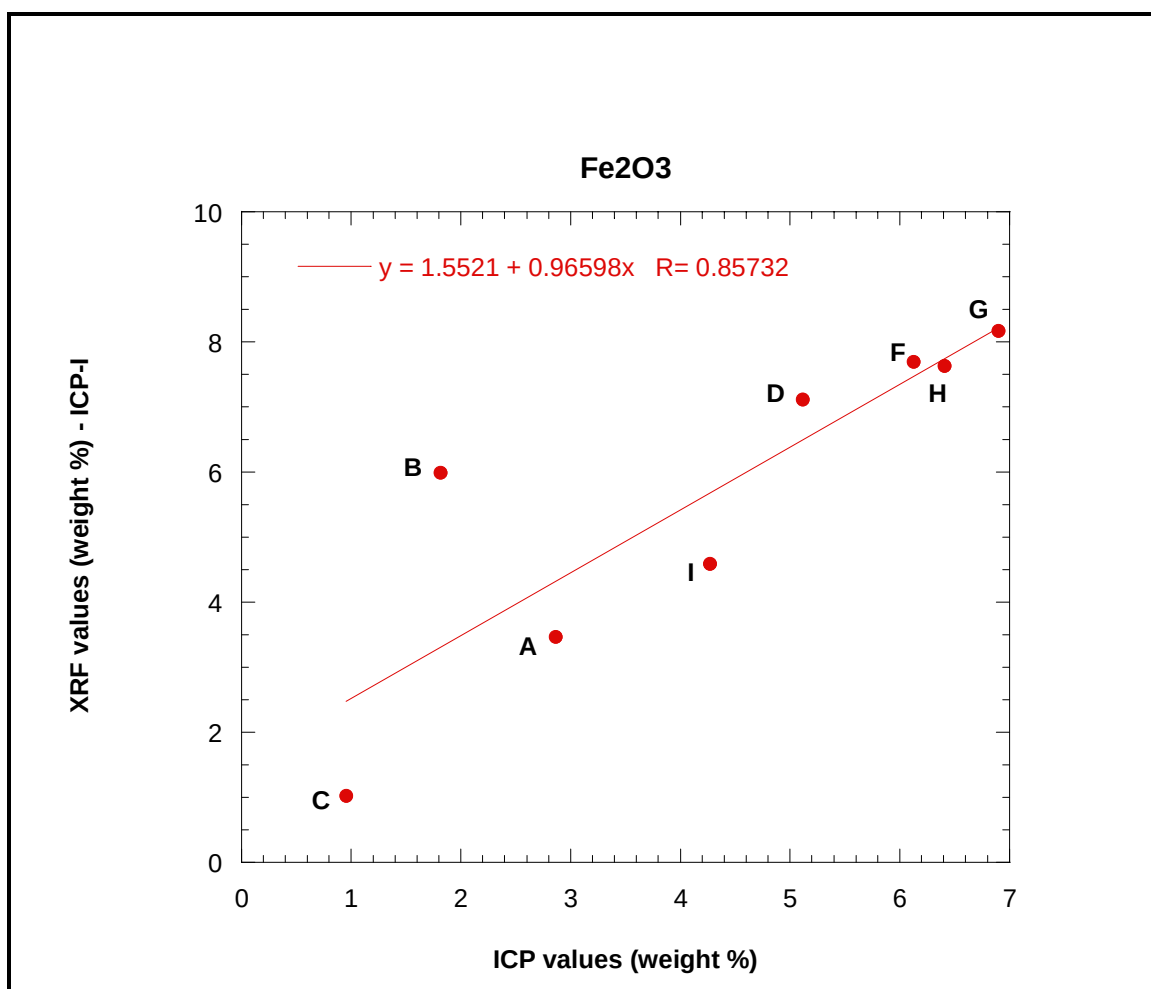


Figure 49 : Graphique de corrélation entre les valeurs XRF de Fe_2O_3 et ses valeurs ICP-AES pour les zones d'échantillonnage ICP correspondantes : A, B, C, D, E, F, H, H, et I.

On considère ici le cas du fer qui est fortement détectable par l'ITRAX et également fortement présent dans le sédiment de Cape Bounty (figure 49). Le r^2 entre les valeurs XRF et ICP-AES n'atteint cependant que 0,73 lorsque la meilleure courbe de calibration est utilisée (« ICP-I ») (tableau 5).

Rappelons le type de granulométrie associée à chacune des zones étudiées sur la carotte de CB05W01 (figure 29) : A = argile / B = sable fin / C = sable moyen / D = sable très fin / F = argile / G = argile / H = argile / I = mélange de sable fin et de sable très fin.

La figure 49 montre qu'en général la calibration est meilleure dans les zones à argile, donc lorsque la granulométrie diminue (A, D, F, G et H), et la calibration est de moins bonne qualité lorsque la granulométrie augmente (B et C).

L'explication à ce phénomène pourrait être liée à la porosité du sédiment qui est plus importante dans les zones à plus forte granulométrie.

Le contenu en eau pourrait aussi expliquer le phénomène de l'abaissement des corrélations dans la calibration, mais le tableau 6 ne confirme pas cette hypothèse. En effet, il n'apparaît pas de relation entre les valeurs de pourcentage d'eau dans les zones B et C (points les plus éloignés de la droite de corrélation dans la figure 49) et les autres zones (points bien corrélés).

La quantité de sédiment utilisé pour les analyses ICP-AES n'influence pas non plus les corrélations (zone B : faible quantité, zone C : forte quantité). B et C représentent pourtant les points faibles de la corrélation dans la figure 49.

CB05W01 - ICP - sampling				
samples	wet weight (g)	dry weight (g)	water loading (g)	% H2O
CB05W01-ICP-A	0.8679	0.8299	0.038	4.378
CB05W01-ICP-B	0.7097	0.6759	0.0338	4.763
CB05W01-ICP-C	1.3476	1.324	0.0236	1.751
CB05W01-ICP-D	0.7659	0.7164	0.0495	6.463
CB05W01-ICP-E	0.7626	0.7393	0.0233	3.055
CB05W01-ICP-F	0.5578	0.5115	0.0463	8.300
CB05W01-ICP-G	0.681	0.6332	0.0478	7.019
CB05W01-ICP-H	0.911	0.8438	0.0672	7.377
CB05W01-ICP-I	1.1753	1.1198	0.0555	4.722

Tableau 6 : Estimation en pourcentage du contenu en H₂O pour chacun des échantillons destinés aux analyses ICP-AES.

Ainsi, il ne semble pas exister de points particuliers à améliorer dans les corrélations entre les valeurs XRF et ICP-AES. En conclusion, à l'heure actuelle on acceptera la courbe de calibration « ICP-I » pour transformer les valeurs XRF en concentration dans le cas de sédiment lacustre arctique de faciès TOC pauvre et carbonate pauvre.

5.5 Proposition d'un protocole pour la calibration des analyses de microfluorescence X à partir de l'ITRAXTM Core Scanner

Les étapes de la calibration ont été les suivantes :

- Réévaluer les résultats XRF avec la courbe standard du verre 05K8Z1c.
- Réévaluer les résultats XRF avec la courbe de calibration moyennant la somme de toutes les valeurs ICP-AES réalisées sur le sédiment considéré.
- Réévaluer les résultats XRF avec les courbes de calibration considérant les valeurs ICP-AES de chacune des zones présentant un faciès différent pour le sédiment considéré.
- Établir des corrélations entre les valeurs XRF et les valeurs données pour le standard de verre 05K8Z1c.
- Établir des corrélations entre les valeurs XRF et les valeurs données d'après les analyses ICP-AES. Pondérer ces valeurs ICP-AES au nombre de spectres correspondant à la zone d'échantillonnage ICP-AES.
- Observer le comportement des éléments chimiques en fonction de son pouvoir de détection par l'ITRAX et en fonction de sa présence dans le sédiment de Cape Bounty.
- Choisir la courbe de calibration présentant les meilleures corrélations pour les éléments que l'utilisateur veut utiliser dans un traitement de données.

6 Interprétations et valeurs significatives des résultats

Property measured	ITRAX detection efficiency	Comment on property
Compton scattering MoK _{inc}	High	- Relates inversely to the mean atomic number. - Will vary with mineralogical composition, water and organic carbon content. - Inflections may occur at bed boundaries. - Will vary with sediment packing density.
Ca/Fe	High	- Indicative of biogenic carbonate:detrital clay ratio. - May show strong correlation with sedimentary units. - Ca/Fe profile is a good proxy for sediment grading and for assessing source relationships. - Can distinguish foraminifer- or shell-rich layers.
Sr/Ca	High	- Enhanced Sr may indicate presence of high-Sr aragonite which requires a shallow water source. - Affected by sediment packing/porosity and grain size/shape variations.
K/Rb	Moderate	- K is commonly associated with detrital clay and may be enhanced in turbidite muds. - Potentially unreliable parameter as seawater Cl atoms will absorb potassium X-rays, so apparent high K may reflect increased porosity.
Zr/Rb Ti/Rb	Moderate	- Zr and Ti are high in heavy resistate minerals and may be enhanced in turbidite bases. - Useful as sediment source/provenance indicators.
Si	Moderate-Low	- Important terrigenous or productivity indicator. - Normalisation using detrital divisor can distinguish terrigenous or productivity origin. - May be useful as a sediment source and provenance indicator.
Fe/Rb Fe/Ti	Good	- Commonly shows grain-size related fractionation effects. - Fe mobilised during redox-related diagenesis and elevated Fe commonly seen in oxic, or formerly oxic parts of sediment. - Rb is an element commonly associated with detrital clay and may be enhanced in turbidite muds.
Cu/Rb Cu/Ti	Moderate	Sharp Cu peaks are largely of diagenetic origin.
As	Moderate	Commonly an indicator of pyrite which may be detrital or authigenic in origin.
Mn/Ti	Good	Good indicator of redox-related diagenesis
Ba/Ti	Low-moderate	Important productivity indicator
Br/Cl S/Cl	Moderate-Low	For marine sediments a constant ratio implies seawater ratios. High ratios may indicate organic-rich layers as Br and S are high in organic-rich sediments.

1) The property refers to an element ratio or peak area integral.
2) See Rothwell *et al* (this volume) for more specific discussion of the above parameters.

Figure 50 : Exemples des applications sédimentologiques et stratigraphiques possibles par l'ITRAXTM Core Scanner (Croudace, Rindby et al. 2006).

À titre indicatif, la figure 50 montre ce que Croudace et al., (2006) proposent comme direction à prendre dans l'interprétation des données XRF. Les rapports entre les éléments sont le plus souvent utilisés dans le traitement des données, ils permettent effectivement de s'affranchir des unités.

7 Conclusion

L'appareil ITRAX™ Core Scanner permet l'obtention successive d'une image optique, d'une microradiographie et de la chimie élémentaire à la surface du matériel analysé. Trois logiciels, fournis avec l'appareil, permettent l'acquisition des données (CoreScanner6.5), la visualisation des données (Redicore), la réévaluation des spectres EDS et la calibration (Q-Spec6.5).

La résolution appropriée pour l'imagerie optique et la microradiographie est fonction du matériel à analyser. L'image optique haute résolution est destinée au matériel dont la taille des structures est de l'ordre de 5 mm et moins. Le choix du pas d'échantillonnage pour la microradiographie est fonction des attentes de l'utilisateur, elle peut atteindre 100 microns, voir 20 microns en ayant recours à des modifications dans les paramètres de l'appareil.

Le choix du meilleur temps d'acquisition des spectres EDS dépend du nombre de valeurs égales à 0 pour les éléments chimiques recherchés par l'utilisateur. La détectabilité des éléments chimiques est fonction du tube aux rayons X utilisé (une anode en molybdène et une anode en chrome sont disponible à l'INRS-ETE). Il est important de vérifier la présence des éléments dans l'échantillon en augmentant au préalable le temps d'acquisition de l'analyse sur un intervalle réduit.

Les erreurs liées à ce type d'instrumentation ont été répertoriées. Les irrégularités de la topographie n'influencent pas les résultats RX, par contre elles influencent les résultats XRF. Les valeurs XRF diminuent lorsque la validité est nulle, cette validité est représentative d'un écart de 500 microns dans la topographie de surface de l'échantillon. La position du détecteur XRF à 45° implique un retard des valeurs XRF après avoir rencontré un relief. Les erreurs liées à la réévaluation sont observables par une annotation d'étoile sur les spectres mal réévalués. Il est apparu lors de cette étude que les faciès marin ne répondaient pas à cette hypothèse contrairement aux faciès lacustres qui présentait un fort changement dans la détection d'un ou plusieurs éléments sur les spectres annotés. Le nombre d'itération lors de la réévaluation n'influence pas les résultats XRF, il faut cependant autoriser 10 itérations au logiciel pour obtenir une réévaluation optimale. La reproductibilité des résultats est fonction en premier lieu du degré de détectabilité et en second lieu du degré de présence des éléments chimiques. Ainsi, les éléments bien détectables et fortement présents offrent les meilleures reproductibilités, contrairement aux éléments faiblement présents.

La calibration de l'ITRAX™ Core Scanner a été réalisée à partir de deux types de standard, un standard externe (échantillon de verre) et un standard interne (analyses ICP-AES sur des échantillons de sédiment). Ces deux types de calibration offrent des résultats acceptables, mais les valeurs XRF calibrées en concentration se rapprochent davantage des valeurs réelles lors d'une calibration par standard interne que lors d'une calibration par standard externe. La granulométrie des échantillons utilisés comme standard interne joue un rôle dans la calibration. Ainsi, les valeurs XRF calibrées par standard interne sont davantage dans la gamme des valeurs réelles pour les intervalles de sédiment à granulométrie fine.

Remerciements et contributions

Une part importante de ce projet a été réalisée grâce à la contribution financière du FCI (Fondation Canadienne pour l'Innovation) dans le cadre d'une subvention aux Professeurs : P. Francus et I. Larocque (INRS-ETE, Québec) pour l'obtention de l'appareillage ITRAXTM Core Scanner.

Nous remercions grandement le GEOTOP qui a subventionné le projet de calibration de ce scanner de microfluorescence X.

Nous remercions Cox Analytical System (fabricants de l'ITRAXTM Core Scanner) pour leur soutien technique régulier et les explications sur le fonctionnement de cet appareillage.

Nous remercions également toutes les personnes ayant participé à l'obtention du matériel sédimentaire qui nous a permis de réaliser cette étude : Kinuyo Kanamaru, Stéphane Kröpelin, Scott Lamoureux, Ted Lewis, Guillaume St Onge, Dirk Verschuren.

Un grand merci aux personnes ayant contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce manuscrit : Francis Bérubé, Julia Mouton, Nicolas Rolland.

*Modes protocolaires d'utilisation et essais de calibration du scanner de microfluorescence X
de type « ITRAX™ Core Scanner »*

	Core Identification				Radiograph			XRF			
	Core	top (mm)	bottom (mm)	core length (cm)	KV	mA	Exposure time (ms)	KV	mA	Step (microns)	Exposure time (s)
Lac Bédard	Lac Bédard	30	360	330	40	40	200	30	30	100	1
	Lac Bédard	30	360	330	40	40	150	30	30	1000	25
	Lac Bédard	30	360	330	40	40	225	30	30	100	1
	Lac Bédard	30	360	330	40	40	225	30	30	1000	20
Saanich Inlet	MD02_2490_XXxi	0	700	700	40	45	400	\	\	100	\
	MD02_2490_XXxi	655	1510	855	40	45	400	\	\	100	\
	MD02_2490_XXxi	0	700	700	40	45	400	30	30	500	5
	MD02_2490_XXxi	655	1510	855	40	45	400	30	30	500	5
	MD02_2490_XVIII	0	1510	1510	40	45	200	\	\	100	\
	MD02_2490_XVIII	0	725	725	40	45	200	30	30	100	5
	MD02_2490_XVIII	715	1510	795	40	45	200	30	30	100	5
	MD02_2490_XXIV	0	510	510	40	45	300	30	30	100	5
	MD02_2490_XXIV	500	1010	510	40	45	300	30	30	100	5
	MD02_2490_XXIV	1000	1505	505	40	45	300	30	39	100	5
	MD02_2490_XXIV	0	1505	1505	40	45	300	\	\	100	\
	MD02_2490_XXIV	0	1505	1505	40	45	300	\	\	100	\
Lac Tuborg	LT_01_1_1_C	0	1765	1765	55	45	800	30	30	100	1
	LT_01_1_1_C	0	1765	1765	55	45	800	30	30	1000	10
	LT_01_1_1_B	0	1515	1515	55	45	600	30	30	100	1
	LT_01_1_1_B	0	1515	1515	55	45	600	30	30	1000	10
	LT_01_VIBRA01#1_A_3EE	120	190	70	50	10	650	30	30	100	1
	LT_01_VIBRA01#1_A_3EE	120	190	70	50	10	650	30	30	1000	10
	LT_01_VIBRA01#1_A_3EE	120	190	70	50	10	650	30	30	1000	10
Lac Ounianga	OUNIK03_2P_IB_A	0	500	500	45	45	300	30	25	100	5
	OUNIK03_2P_IB_A	400	450	50	45	45	300	30	25	100	20
	OUNIK03_2P_IB_A	470	970	500	45	45	300	30	25	100	5
	OUNIK03_2P_IB_A	200	250	50	45	45	300	30	25	100	20
	OUNIK03_2P_II_A	55	550	495	45	45	200	30	30	100	5
	OUNIK03_2P_II_A	150	200	50	45	45	200	30	30	100	20
	OUNIK03_2P_II_A	520	1055	535	45	45	200	30	30	100	5
	OUNIK03_2P_II_A	850	900	50	45	45	200	30	30	100	20
	OUNIK03_2P_III_A	190	600	410	45	45	200	30	30	100	5
	OUNIK03_2P_III_A	300	370	70	45	45	200	30	30	100	20
	OUNIK03_2P_III_A	550	980	430	45	45	200	30	30	100	5
	OUNIK03_2P_III_A_bis	550	980	430	45	45	200	30	30	100	5
	OUNIK03_2P_III_A	770	840	70	45	45	200	30	30	100	20
	OUNIK03_3G_A	210	650	440	45	45	200	30	25	100	5
	OUNIK03_3G_A	260	330	70	45	45	200	30	25	100	20
	OUNIK03_3G_A	600	1030	430	45	45	200	30	25	100	5
	OUNIK03_3G_A				45	45	200	30	25	100	20
	OUNIK03_2P_IA_A	255	925	670	45	45	300	30	25	100	5
Mackenzie	Mackenzi(449-597)essais2	0	850	850	45	45	300	30	30	100	5
	Mackenzi(449-597-bis)essais2	790	1540	750	45	45	300	30	30	100	5
	Mackenzi(449-597)essais2	0	850	850	45	45	300	30	30	100	5
	Mackenzi(449-597-bis)essais2	790	1540	750	45	45	300	30	30	100	5
Lac Cape Bounty	CB04W01	90	210	120	50	45	600	30	30	100	1
	CB04W01	90	210	120	50	45	600	30	30	1000	10
	CB04W02	80	510	430	45	45	550	30	30	100	1
	CB04W02	80	510	430	45	45	550	30	30	1000	10
	CB04W03	75	565	490	45	45	600	30	25	100	1
	CB04W03	75	565	490	45	45	600	30	25	1000	10
	CB04W04	80	460	380	45	45	625	30	30	100	1
	CB04W04	80	460	380	45	45	625	30	30	1000	10
	CB04W05	80	500	420	45	45	600	30	30	100	1
	CB04W05	80	500	420	45	45	600	30	30	1000	10
	CB04W06	100	390	290	55	45	475	30	30	100	1
	CB04W06	100	390	290	55	45	475	30	30	1000	10
	CB04W07	100	560	460	50	45	600	30	30	100	1
	CB04W07	100	560	460	50	45	600	30	30	1000	10
	CB04W08	110	480	370	50	45	500	30	25	100	1
	CB04W08	110	480	370	50	45	500	30	25	1000	10
	CB05W01	0	530	530	50	50	600	30	30	100	1
	CB05W01-bis-100mic-1s	20	440	420	45	45	800	30	30	100	1
	CB05W02_100mic-5s	35	505	470	45	45	700	30	30	100	5
	CB05W03-100mic-1s	30	460	430	45	45	600	30	30	100	1
	CB05W03-bis-100mic-1s	30	680	650	45	45	700	30	25	100	1
	CB04W05-essais 2	80	500	420	45	45	600	30	30	100	5
	CB04W07-essais 2	100	560	460	50	45	600	30	30	100	10
	CB04W07-essais 3	100	560	460	50	45	600	30	30	100	5
	CB08-100mic-5s	125	490	365	50	50	450	30	55	100	5
	CB08-100mic-5s	125	490	365	50	50	450	30	55	100	5
	CB08-100mic-5s	125	490	365	50	50	600	30	55	100	5
	CB08-essais4-200mic	200	220	20	50	45	700	30	30	200	5
	CB08-essais4-200mic	200	220	20	50	45	700	30	30	200	10
	CB04W08-100mic-15s	110	470	360	50	45	500	30	25	200	15
	CB08-essais4-200mic	200	220	20	50	45	700	30	30	200	20
	CB04W01-200mic-15s	95	290	195	50	45	700	30	30	200	15
	CB04W02-200mic-15s	85	500	415	45	45	700	30	30	200	15
	CB04W03-200mic-15s	80	565	485	45	45	700	30	30	200	15
	CB04W04-200mic-15s	80	460	380	45	45	700	30	30	200	15
	CB04W05-200mic-15s	80	500	420	45	45	750	30	30	200	15
	CB04W06-200mic-15s	110	390	280	50	45	750	30	30	200	15
	CB04W07-200mic-15s	110	560	450	45	45	750	30	30	200	15
	CB08-essais4-200mic	120	473	353	50	45	700	30	30	200	15
	CB05W01	30	520	490	50	50	650	30	30	200	15
	CB05W01-bis-200mic-15s	20	440	420	45	45	800	30	30	200	15
	CB05W02	35	505	470	45	45	700	30	30	200	15
	CB05W03-200mic-15s	30	460	430	45	45	600	30	30	200	15
	CB05W03-bis-200mic-15s	30	680	650	45	45	800	30	30	200	15
	CB05W03-bis-Cr-200mic-11s	35	680	645	45	40	800	30	40	200	11
	CB05W03-bis-Cr-200mic-20s	35	680	645	45	40	800	30	40	200	20
	CB04W06-200mic-20s-Cr	110	380	270	40	45	800	30	55	200	20

Annexe 1 : Synthèse des analyses réalisés en fonction des paramètres de microradiographie et XRF.

*Modes protocolaires d'utilisation et essais de calibration du scanner de microfluorescence X
de type « ITRAX™ Core Scanner »*

Analyse ICP-AES-radiale						
1) broyage						
2) Mise en solution par fusion alcaline						
OUNIANGA						
Africa						
Nr.	Section	Comp. Depth (cm)	Wet Wt. (g)	Comments	Dry Wt. (g)	Water loading (g)
1	OOUNIK 03-3G	8.0-8.2	0,1315	low oragnics, others normal		
2	OOUNIK 03-3G	18.0-18.4	0,119	peak in magnetic susceptibility		
3	OOUNIK 03-3G	29.5-29.9	0,1281	high organics, high carbonate, low organics		
4	OOUNIK 03-3G	31.6-32	0,1748	dry, very low organics, very low carbonate, peak inorganics, very low sand		
5	OOUNIK 03-3G	43.0-43.3	0,2096	peak inorganics, avg carbonate, low oraganics, peak sand		
6	OOUNIK 03-3G	44.2-44.5	0,1462	average composition		
7	OOUNIK 03-2P-IB	122.5-122.9	0,1256	peak in magnetic susceptibility		
8	OOUNIK 03-2P-IB	152.2-152.7	0,1196	average composition, compared to high carbonate somewhat deeper		
9	OOUNIK 03-2P-IB	160.4-160.5	0,1213	single layer with very high carbonate		
10	OOUNIK 03-2P-IB	166.6-166.9	0,1382	very low magnetic susceptibility		
11	OOUNIK 03-2P-IB	172.1-172.2	0,1608	single layer with very high carbonate		
12	OOUNIK 03-2P-II	269	0,1135	peak in magnetic susceptibility		
13	OOUNIK 03-2P-II	269.1-269.3	0,1515	peak in magnetic susceptibility		
CAPE BOUNTY						
Melville Island, Nunavut, Canada						
Nr.	Section	Comp. Depth (cm)	Wet Wt. (g)	Comments	Dry Wt. (g)	Water loading (g)
14	CB05W01-A	0.1-0.9	1,2227	clay	0,9811	0,2416
15	CB05W01-B	1.0-1.7	1,0211	sand + black debris	0,8058	0,2153
16	CB05W01-C	2.0-2.7	1,683	sand + black debris	1,4932	0,1898
17	CB05W01-D	6.1-7.0	1,1949	sandy clay	0,8946	0,3003
18	CB05W01-E	10.3-11.0	1,0285	clay, sand, orange bed	0,8039	0,2246
19	CB05W01-F	17.2-18.0	1,0487	clay	0,7547	0,294
20	CB05W01-G	27.0-27.7	1,1304	clay + strong orange bed	0,891	0,2394
21	CB05W01-H	39.8-40.6	1,3854	clay, average composition	1,0176	0,3678
22	CB05W01-I	44.3-45.4	1,9334	sand, sandy clay	1,5715	0,3619
TUBORG						
Ellesmere Island, Nunavut, Canada						
Nr.	Section	Comp. Depth (cm)	Wet Wt. (g)	Comments	Dry Wt. (g)	Water loading (g)
23	ITRAX 1-3EK	8-8.9 cm	0,9602	anoxic bassin, jökulhlaup	0,7224	0,2378
24	ITRAX 2-3EK	2-3 cm	1,367	anoxic bassin, regular sediment	1,075	0,292
25	ITRAX 3-3EG	2.3-3.3 cm	0,9462	fresh water bassin, rich in Fe	0,756	0,1902
26	ITRAX 4-3EG	9.2-10,1 cm	0,902	fresh water bassin, depleted in Fe	0,6916	0,2104
27	ITRAX 7-3EG	9.2-10,1 cm	0,811	to replace the ITRAX 4	0,6582	0,1528
TUBORG						
Ellesmere Island, Nunavut, Canada						
Nr.	Section	Comp. Depth (cm)	Wet Wt. (g)	Comments	Dry Wt. (g)	Water loading (g)
31	ITL-3	ITL-1 to 9			4,0423	
32	ITL-4	ITL-1 to 9			3,5934	
33	ITL-5	ITL-1 to 9			3,8763	
34	ITL-6	ITL-1 to 9			2,8513	
35	ITL-7	ITL-1 to 9			2,8758	
36	ITL-8	ITL-1 to 9			3,551	
37	ITL-9	ITL-1 to 9			3,6981	
38	ITL-10	ITL-10 to 18			5,5997	
39	ITL-11	ITL-10 to 18			4,8288	
40	ITL-12	ITL-10 to 18			6,1051	
41	ITL-13	ITL-10 to 18			5,533	
42	ITL-14	ITL-10 to 18			7,477	
43	ITL-15	ITL-10 to 18			7,1911	
44	ITL-16	ITL-10 to 18			6,6086	
45	ITL-17	ITL-10 to 18			6,1598	
46	ITL-18	ITL-10 to 18			6,1826	
47	ITL-19	ITL-19 to 23			5,3712	
48	ITL-20	ITL-19 to 23			7,2242	
49	ITL-21	ITL-19 to 23			7,394	
50	ITL-22	ITL-19 to 23			6,7579	
51	ITL-23	ITL-19 to 23			8,4207	

Annexe 2 : Échantillons des sédiments analysés en ICP-AES, poids humides, poids secs et contenus en eau de ces échantillons.

*Modes protocolaires d'utilisation et essais de calibration du scanner de microfluorescence X
de type « ITRAX™ Core Scanner »*

	# creuset	Numéro Client	masse creusets	creuset+ech avant PAF	creuset+ech après 24h 105C	creuset+ech 550C 5h	creuset+ech 950C 2h	creuset+ech 1025C 3h30	LOI 550°C = MO	% MO	LOI 950°C = carbonates	% carbonates
Ounianga	1	OUNIK 03-3G	10.8355		11.1217			11.0995				
	2	OUNIK 03-3G	11.638		11.9354			11.9098				
	3	OUNIK 03-3G	11.7171		11.9863			11.9514				
	4	OUNIK 03-3G	11.8182		12.2897			12.2791				
	5	OUNIK 03-3G	11.9081		12.4675			12.4499				
	6	OUNIK 03-3G	12.1437		12.4326			12.4069				
	7	OUNIK 03-2P-IB	12.1601		12.4381			12.4177				
	8	OUNIK 03-2P-IB	10.9411		11.206			11.1784				
	9	OUNIK 03-2P-IB	12.3336		12.623			12.9615				
	10	OUNIK 03-2P-IB	11.7001		11.9503			11.9023				
	11	OUNIK 03-2P-IB	12.5715		12.8701			12.8089				
	12	OUNIK 03-2P-II	12.4533		12.6983			12.6677				
	13	OUNIK 03-2P-II	11.3712		11.6539			11.613				
Cape Bounty	14	CB05W01-A	11.5424	12.4103	12.406	12.38	12.3718	12.3723	0.0229	2.6517	0.0113	1.3085
	15	CB05W01-B	12.2726	12.9823	12.9767	12.96	12.948	12.9485	0.0202	2.8689	0.0085	1.2072
	16	CB05W01-C	12.1595	13.5071	13.5048	13.49	13.4829	13.4835	0.0166	1.2339	0.0053	0.3940
	17	CB05W01-D	12.1287	12.8946	12.8884	12.86	12.8453	12.8451	0.0293	3.8568	0.0138	1.8165
	18	CB05W01-E	12.094	12.8566	12.8544	12.84	12.8322	12.8333	0.0146	1.9200	0.0076	0.9995
	19	CB05W01-F	12.2386	12.7964	12.791	12.76	12.7494	12.7501	0.0296	5.3584	0.0120	2.1723
	20	CB05W01-G	12.7476	13.4286	13.4226	13.39	13.38	13.3808	0.0309	4.5778	0.0117	1.7333
	21	CB05W01-H	11.5054	12.4164	12.4077	12.36	12.3484	12.3492	0.0435	4.8210	0.0158	1.7511
	22	CB05W01-I	12.1936	13.3689	13.3624	13.33	13.3124	13.3134	0.0359	3.0715	0.0141	1.2064
	23	ITRAX 1-3EK	11.6185	12.33	12.3275	12.30	12.2008	12.1999	0.0251	3.5402	0.0106	14.3300
	24	ITRAX 2-3EK	11.6416	12.7055	12.7022	12.67	12.5124	12.5104	0.0360	3.3943	0.1538	14.5012
Tuborg	25	ITRAX 3-3EG	11.4458	12.1943	12.1927	12.18	12.0587	12.0599	0.0160	2.1422	0.1180	15.7986
	26	ITRAX 4-3EG	12.4932	13.1985	13.1966	13.18	13.0793	13.0799	0.0170	2.4168	0.1003	14.2593
	27	ITRAX 7-3EG	11.5779	12.2233	12.2215	12.21	12.1105	12.1109	0.0155	2.4083	0.0955	14.8384
	28	ITRAX 5-LML05-C1-E1	11.5964	12.6264	12.6237	12.60	12.47	12.4711	0.0231	2.2486	0.1306	12.7129
	29	ITRAX 6-LML05-C1-E1	12.163	12.5573	12.555	12.54	12.5197	12.52	0.0192	4.8980	0.0161	4.1071
	30	ITRAX 8-LML05-C1-C1	11.9574	12.7251	12.7243	12.71	12.6313	12.6326	0.0100	1.3040	0.0830	10.8228
	31	ITL-3	11.5791	15.6035	15.5928	15.53	14.7789	14.7815	0.0673	1.6768	0.7466	18.6013
	32	ITL-4	11.4671	15.0387	15.0223	14.92	14.4251	14.4259	0.1027	2.8887	0.4945	13.9092
	33	ITL-5	11.7378	15.1771	15.1653	15.09	14.5888	14.5898	0.0744	2.1707	0.5021	14.6492
	34	ITL-6	12.2998	14.9734	14.9679	14.93	14.505	14.5069	0.0427	1.6004	0.4202	15.7490
	35	ITL-7	11.7679	14.4192	14.4137	14.37	13.954	13.9561	0.0441	1.6668	0.4156	15.7079
	36	ITL-8	11.6441	14.8559	14.8488	14.79	14.2924	14.2949	0.0560	1.7474	0.5004	15.6146
	37	ITL-9	11.3091	14.972	14.9659	14.92	14.3536	14.3555	0.0503	1.3755	0.5620	15.3686
	38	ITL-10	11.7098	17.0542	17.0469	16.99	16.1206	16.1227	0.0577	1.0811	0.8686	16.2748
	39	ITL-11	11.5378	15.828	15.8223	15.79	15.0843	15.085	0.0353	0.8239	0.7027	16.4010
	40	ITL-12	11.4764	17.49	17.4828	17.43	16.5356	16.5369	0.0480	0.7991	0.8992	14.9707
	41	ITL-13	12.3178	17.6805	17.6741	17.63	16.8382	16.84	0.0468	0.8737	0.7891	14.7322
	42	ITL-14	12.2527	19.5906	19.5749	19.49	18.3011	18.3014	0.0885	1.2087	1.1853	16.1878
	43	ITL-15	11.9559	18.9973	18.9811	18.90	17.7396	17.7378	0.0776	1.1046	1.1639	16.5675
	44	ITL-16	11.6305	17.9317	17.9213	17.89	16.8736	16.8747	0.0308	0.4896	1.0169	16.1649
	45	ITL-17	11.9388	17.8545	17.8437	17.81	16.8534	16.8546	0.0326	0.5521	0.9577	16.2187
	46	ITL-18	11.6041	17.745	17.7314	17.69	16.6392	16.6411	0.0415	0.6773	1.0507	17.1478
	47	ITL-19	12.5356	17.7387	17.7312	17.70	16.8004	16.8034	0.0269	0.5177	0.9039	17.3974
	48	ITL-20	11.203	18.0781	18.0701	18.04	16.7775	16.7803	0.0294	0.4281	1.2632	18.3950
	49	ITL-21	12.3769	19.3704	19.3614	19.31	18.0527	18.0552	0.0479	0.6858	1.2608	18.0514
	50	ITL-22	11.7528	18.1786	18.1614	18.09	16.9759	16.9776	0.0742	1.1578	1.1113	17.3408
	51	ITL-23	11.8474	19.9975	19.977	19.89	18.4804	18.4823	0.0860	1.0579	1.4106	17.3514
South America	52	NS1 - B-05	12.4247	12.7409	12.7375	12.72	12.6542	12.6528	0.0221	7.0652	0.0612	19.5652
	53	NS2 - B-05	12.8039	13.2769	13.275	13.25	13.0847	13.0868	0.0211	4.4789	0.1692	35.9159
	54	NS3 - B-05	11.8341	12.0521	12.0481	12.01	11.9705	11.9717	0.0423	19.7664	0.0353	16.4953
	55	NS4 - B-05	11.8246	12.29	12.286	12.24	12.0955	12.0971	0.0495	10.7282	0.1410	30.5592
	56	NS5 - B-05	12.1605	12.6864	12.6799	12.63	12.5296	12.5305	0.0505	9.7228	0.0998	19.2145
	57	NS6 - A-05	11.4317	11.7068	11.7055	11.66	11.5638	11.5659	0.0430	15.7049	0.0987	36.0482
	58	NS7 - A-05	12.3514	12.6786	12.6769	12.63	12.5128	12.5144	0.0474	14.5622	0.1167	35.8525
	59	NS8 - A-05	11.4103	11.5521	11.5502	11.50	11.4621	11.4631	0.0537	38.3846	0.0344	24.5890
	60	NS9 - E-05	12.0594	12.156	12.1523	12.11	12.1021	12.1026	0.0403	43.3800	0.0099	10.6566
	61	NS10 - E-05	11.3532	11.5245	11.5204	11.45	11.4348	11.4355	0.0699	41.8062	0.0157	9.3900
	62	NS11 - A-05	11.4464	12.3823	12.3526	12.27	12.2408	12.241	0.0870	9.6005	0.0248	2.7367
	63	NS12 - A-97	11.9511	12.2302	12.2205	12.12	12.1125	12.1128	0.1008	37.4165	0.0072	2.6726
	64	NS13 - A-03	12.1259	12.627	12.6215	12.56	12.3982	12.3998	0.0663	13.3777	0.1570	31.6788
	65	NS14 - A-03	11.3072	11.6231	11.6169	11.54	11.4667	11.4679	0.0782	25.2502	0.0720	23.2483
	66	NS15 - 97	12.7373	13.4345	13.4221	13.38	13.3685	13.3688	0.0381	5.5637	0.0155	2.2634
	67	NS16 - F-02	11.5529	11.7547	11.7481	11.68	11.6801	11.6803	0.0633	32.4283	0.0047	2.4078

Annexe 3 : Tableau des analyses de perte au feu (PAF) à 550°C, 950°C et 1025°C.

Modes protocolaires d'utilisation et essais de calibration du scanner de microfluorescence X de type « ITRAX™ Core Scanner »

Laboratoire INRS-ETE														
Nom du client		S.Cuven		Service des laboratoires Préparations : A.Bensadoun Analyses : A.Bensadoun Rapport : R. Gosselin 654-2643 Appareillage pour préparation : Fluxeur Claisse analyse : ICP-AES - Optima 3000										
Projet		Calibration Itrax												
Numéro laboratoire														
Type échantillons		Roches -sédiments												
Date remise		15-juin-06												
Remarques		Analyse sur perte au feu												
Element-oxide														
Raie analytique														
Unité														
Limite Instrumentale														
				Al2O3	CaO	Fe2O3T	K2O	MgO	MnO	Na2O	P2O5	S	SiO2	TiO2
				Al 396.153	Ca 317.933	Fe 238.204	K 766.490	Mg 280.271	Mn 257.610	Na 589.592	P 213.617	S 180.669	Si 212.412	Ti 334.940
				%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
				0.00003	0.000003	0.00004	0.00001	0.00005	0.000001	0.000005	0.00005	0.00001	0.00001	0.000001
OUNIK 03-3G	1	838	100.1	4.21	2.20	1.85	.996	2.65	.0275	2.78	.0750	.110	84.7	.41
OUNIK 03-3G	2	1003	100.0	5.17	2.09	2.24	1.15	2.04	.0285	3.49	.0810	.194	82.8	.54
OUNIK 03-3G	3	844	94.6	5.56	3.75	2.47	1.85	4.83	.0510	5.27	.106	.171	70.0	.47
OUNIK 03-3G	4	972	99.4	2.46	.387	1.05	.457	.362	.00965	.982	< 0.049	.0565	93.3	.26
OUNIK 03-3G	5	687	97.6	2.72	.679	1.23	.580	.954	.0165	1.18	< 0.034	.0541	89.8	.32
OUNIK 03-3G	6	711	99.5	5.06	2.24	2.31	1.31	2.91	.0421	3.46	.0740	.143	81.4	.44
OUNIK 03-2P-IB	7	704	98.0	6.33	2.23	2.71	1.45	2.10	.0345	3.11	.0750	.190	79.0	.62
OUNIK 03-2P-IB	8	695	97.3	5.48	3.00	2.43	1.51	2.92	.0305	4.32	.0820	.187	76.7	.53
OUNIK 03-2P-IB	9	710	96.7	3.93	25.7	1.64	.717	2.45	.0538	2.91	.0860	.640	57.9	.38
OUNIK 03-2P-IB	10	1038	99.3	4.95	17.6	2.02	1.19	3.10	.0408	5.02	.106	.735	63.9	.48
OUNIK 03-2P-IB	11	1032	98.0	4.26	23.9	1.82	.790	2.95	.0465	3.11	.0890	.577	59.8	.38
OUNIK 03-2P-II	12	993	100.4	7.12	9.55	2.96	1.24	3.25	.0458	2.75	.0930	.0976	72.4	.65
OUNIK 03-2P-II	13	1024	99.8	7.22	10.6	3.26	1.15	3.65	.0479	3.06	.109	.122	69.6	.64
CB05W01-A	14	981	101.3	8.28	.125	3.47	1.23	.739	.163	.109	.0840	< 0.0098	86.4	.53
CB05W01-B	15	986	99.9	7.71	.0986	5.99	1.15	.674	1.02	.110	.107	< 0.0099	82.4	.53
CB05W01-C	16	1020	100.3	2.92	.0445	1.03	.621	.238	.0122	.0695	< 0.051	< 0.01	95.0	.25
CB05W01-D	17	1028	99.6	13.7	.128	7.12	1.80	1.21	.0999	.148	.168	< 0.01	74.3	.80
CB05W01-E	18	973	99.3	6.84	.0748	2.68	1.18	.590	.0352	.116	.0650	< 0.0097	87.1	.51
CB05W01-F	19	1029	100.4	19.3	.166	7.70	2.48	1.70	.108	.180	.184	< 0.01	67.4	1.03
CB05W01-G	20	940	101.1	15.9	.139	8.17	2.15	1.41	.104	.173	.191	< 0.0094	71.8	.86
CB05W01-H	21	1004	101.6	17.1	.156	7.63	2.27	1.52	.0972	.226	.190	< 0.01	71.2	.98
CB05W01-I	22	1024	100.6	11.3	.107	4.59	1.61	.989	.0549	.149	.101	< 0.01	80.9	.69
ITRAX 1-3EK	23	980	100.0	14.4	18.1	5.49	2.33	6.03	.0520	1.35	.122	< 0.0098	51.3	.67
ITRAX 2-3EK	24	1000	100.9	12.5	18.8	5.23	2.03	6.03	.0499	1.27	.139	< 0.01	54.0	.65
ITRAX 3-3EG	25	1026	100.7	12.4	19.3	5.07	2.31	6.07	.0511	.787	.144	< 0.01	53.7	.66
ITRAX 4-3EG	26	1011	100.4	14.3	16.9	5.52	2.75	5.96	.0520	.715	.131	< 0.01	53.2	.67
ITRAX 7-3EG	27	1024	99.6	13.8	17.9	5.42	2.67	5.95	.0521	.714	.132	< 0.01	52.2	.67
ITRAX 5-LML05-C1-E1	28	1019	99.8	12.9	15.8	6.37	2.29	4.20	.0986	.915	.158	< 0.01	56.2	.72
ITRAX 6-LML05-C1-E1	29	939	99.2	20.5	2.47	7.57	4.33	4.44	.0267	.626	.127	< 0.0094	58.1	.84
ITRAX 8-LMI05-C1-C1	30	696	99.6	7.72	12.9	3.12	1.18	3.20	.0478	1.17	.131	< 0.007	69.5	.50
ITL-3	31	706	98.6	8.57	25.7	3.53	1.53	4.78	.0443	.741	.111	< 0.0071	53.0	.45
ITL-4	32	655	100.7	9.66	19.9	3.78	1.80	4.57	.0402	.768	.113	< 0.0065	59.5	.49
ITL-5	33	703	100.4	9.67	19.8	3.81	1.78	4.59	.0403	.758	.114	< 0.007	59.2	.50
ITL-6	34	699	100.5	9.17	20.9	3.60	1.72	4.43	.0404	.737	.114	< 0.007	59.1	.47
ITL-7	35	658	98.8	8.96	20.6	3.53	1.68	4.35	.0395	.726	.104	< 0.0066	58.2	.46
ITL-8	36	699	98.2	9.25	20.6	3.61	1.75	4.25	.0400	.737	.102	< 0.007	57.3	.46
ITL-9	37	699	99.2	9.16	20.1	3.61	1.63	4.20	.0399	.733	.107	< 0.007	59.0	.47
ITL-10	38	694	100.0	7.36	21.1	2.90	1.24	4.36	.0364	.785	.0960	< 0.0069	61.6	.39
ITL-11	39	661	99.5	7.21	20.5	2.86	1.27	4.35	.0357	.788	.0990	< 0.0066	61.9	.39
ITL-12	40	706	99.4	6.73	18.9	2.65	1.19	3.70	.0337	.739	.0940	< 0.0071	64.9	.36
ITL-13	41	658	99.4	6.72	18.9	2.60	1.17	3.62	.0334	.731	.0960	< 0.0066	65.0	.36
ITL-14	42	716	103.3	11.5	19.9	4.56	2.24	5.50	.0466	.759	.125	< 0.0072	58.0	.58
ITL-15	43	720	99.7	11.4	20.0	4.55	2.29	5.37	.0462	.715	.123	< 0.0072	54.5	.57
ITL-16	44	715	99.7	9.07	19.8	3.54	1.75	4.22	.0385	.734	.0990	< 0.0072	59.9	.45
ITL-17	45	716	99.4	8.84	20.1	3.47	1.68	4.23	.0384	.720	.104	< 0.0072	59.6	.46
ITL-18	46	710	99.8	9.13	21.9	3.60	1.68	4.35	.0407	.705	.101	< 0.0071	57.7	.45
ITL-19	47	699	99.0	8.90	21.6	3.53	1.68	4.31	.0403	.710	.0990	< 0.007	57.5	.44
ITL-20	48	707	100.4	7.06	22.6	3.16	1.20	5.44	.0416	.863	.150	.0309	59.3	.49
ITL-21	49	699	100.3	7.17	22.4	3.16	1.28	5.42	.0409	.834	.136	.0441	59.3	.49
ITL-22	50	644	98.9	10.3	20.4	4.40	1.93	5.91	.0493	.830	.143	.0211	54.2	.61
ITL-23	51	678	99.3	10.3	20.5	4.41	1.88	5.92	.0489	.834	.143	.00840	54.6	.61
NS1 - B-05	52	706	100.6	16.5	33.5	2.68	1.93	2.56	.0644	.261	.253	< 0.0071	42.0	.48
NS2 - B-05	53	709	85.6	1.16	65.6	.363	.0667	.532	.0213	.0192	.0560	.0484	17.5	.04
NS3 - B-05	54	1005	99.0	10.4	32.8	3.23	1.41	1.52	.0376	.155	.165	.699	47.7	.37
NS4 - B-05	55	689	87.3	5.97	59.9	2.33	.415	1.20	.0367	.119	.118	.572	16.1	.20
NS5 - B-05	56	651	99.4	14.1	36.5	4.44	1.97	2.06	.131	.214	.177	.704	38.2	.55
NS6 - A-05	57	727	68.4	.157	65.9	.146	.0160	.261	.00409	.0107	.177	.0162	1.60	.00
NS7 - A-05	58	729	73.6	.150	68.9	.139	.0160	.279	.00449	.0148	.179	< 0.0073	3.85	.00
NS8 - A-05	59	1936	74.4	.545	68.5	.593	.0290	.408	.0132	.0230	.538	.624	2.88	.02
NS9 - E-05	60	2846	87.5	1.92	41.2	1.20	.487	17.8	.0537	1.27	.150	4.81	18.3	.06
NS10 - E-05	61	1359	92.2	.554	25.6	.224	.0760	53.6	.0326	.286	< 0.068	2.69	8.99	.02
NS11 - A-05	62	611	100.3	15.6	3.28	15.7	3.29	7.88	.419	.623	.619	.0476	50.5	2.13
NS12 - A-97	63	1010	100.3	12.2	1.87	4.93	2.14	.946	.308	1.46	.425	.0840	75.2	.54
NS13 - A-03	64	825	83.6	.936	66.4	.589	.0429	1.23	.0124	.0799	.128	.175	13.5	.04
NS14 - A-03	65	714	98.0	2.00	60.8	1.08	.127	3.73	.0239	.184	.175	.650	18.7	.09
NS15 - 97	66	718	100.2	18.9	.705	9.64	3.43	1.93	.126	.658	.176	< 0.0072	63.7	.64
NS16 - F-02	67	1016	98.0	17.0	1.04	10.8	1.79	2.12	.164	.643	1.16	< 0.01	62.1	1.14
CB05W01-I	22	679	100.8	11.0	108	4.60	1.63	.979	.0547	.142	.104	< 0.0068	81.3	.69
ITL-19	47	603	98.7	8.77	22.0	3.46	1.71	4.21	.0400	.704	.101	< 0.006	57.2	.43
NS15 - 97	66	724	99.4	18.7	.698	9.53	3.39	1.91	.125	.651	.166	< 0.0072	63.4	.64

Annexe 4 : Résultats des valeurs en concentration des oxydes et éléments chimiques pour les sédiments pris en compte dans cette étude, résultats de concentration exprimée en % massique et en ppm obtenues par analyse ICP-AES. Analyses réalisées à l'INRS-ETE, Québec, Canada.

Modes protocolaires d'utilisation et essais de calibration du scanner de microfluorescence X
de type « ITRAX™ Core Scanner »

Laboratoire INRS-ETE																			
Nom du client		S.Cuven																	
Projet		Calibration tax																	
Numéro laboratoire																			
Type échantillons		Roches -sédiments																	
Date remise		15-juin-06																	
Remarques		Analyse sur porte au feu																	
Element-oxyde																			
Raie analytique																			
Unité																			
Unité instrumentale																			
Dilution analytique																			
Total																			
As 193.696		Ba 455.403																	
Cd 226.502		Co 230.786																	
Cr 205.560		Cu 324.752																	
Ni 231.604		Sc 361.383																	
Sr 421.552		V 292.402																	
Zn 206.200		Y 371.029																	
Zr 343.823		Pb 220.353																	
La 408.672																			
OUNIK 03-3G	1	838	100.1	< 100.6	190	< 8.4	< 16.8	45	91	< 41.9	4	97	42	17	14	439	< 63.8	16	
OUNIK 03-3G	2	1003	100.0	< 120.4	205	< 10	< 20.1	75	56	< 50.2	5	102	47	18	17	641	< 100.3	18	
OUNIK 03-3G	3	844	94.6	< 101.2	264	< 8.4	< 16.9	66	64	< 42.2	5	157	65	27	17	405	< 84.4	20	
OUNIK 03-3G	4	972	99.4	< 116.6	100	< 9.7	< 19.4	26	22	< 48.6	2	33	20	8	8	356	< 97.2	< 9.7	
OUNIK 03-3G	5	687	97.6	< 82.4	111	< 6.9	< 13.7	35	31	39	2	41	24	10	8	338	< 68.7	11	
OUNIK 03-3G	6	711	99.5	< 85.3	199	< 7.1	< 14.2	52	52	< 35.6	5	102	54	27	16	371	< 71.1	21	
OUNIK 03-2P-IB	7	704	98.0	< 84.4	247	< 7	< 14.1	69	53	< 35.2	6	108	65	21	22	703	< 70.4	24	
OUNIK 03-2P-IB	8	695	97.3	< 83.5	270	< 7	< 13.9	74	180	< 34.8	5	128	64	25	19	663	< 69.5	20	
OUNIK 03-2P-IB	9	710	96.7	< 85.2	863	< 7.1	< 14.2	113	50	< 35.5	5	787	42	17	20	418	< 71	21	
OUNIK 03-2P-IB	10	1038	99.3	< 124.6	772	< 10.4	< 20.8	67	70	< 51.9	5	566	54	23	19	491	< 103.8	24	
OUNIK 03-2P-IB	11	1032	98.0	< 123.9	831	< 10.3	< 20.6	89	56	< 51.6	5	748	44	19	17	380	< 103.2	23	
OUNIK 03-2P-II	12	993	100.4	< 119.1	754	< 9.9	< 19.9	73	71	< 49.6	7	338	67	40	26	740	< 99.3	34	
OUNIK 03-2P-II	13	1024	99.8	< 122.9	650	< 10.2	< 20.5	75	79	< 51.2	7	361	72	42	29	650	< 102.4	33	
CB05W01-A	14	981	101.3	< 117.8	294	< 9.8	< 19.6	79	90	< 49.1	9	52	67	55	23	302	< 98.1	30	
CB05W01-B	15	986	99.9	< 118.3	329	< 9.9	< 19.9	21	68	31	< 49.3	8	48	61	63	23	303	< 98.6	24
CB05W01-C	16	1020	100.3	< 122.4	170	< 10.2	< 20.4	33	18	< 51	3	26	21	22	13	243	< 102	13	
CB05W01-D	17	1028	99.6	< 123.3	422	11	< 21	95	177	85	14	77	112	111	31	271	< 102.8	41	
CB05W01-E	18	973	99.3	< 116.7	280	< 9.7	< 19.5	73	21	< 48.6	7	45	55	45	24	369	< 97.3	21	
CB05W01-F	19	1029	100.4	< 123.5	523	12	< 24	122	45	68	19	99	159	131	39	235	< 102.9	52	
CB05W01-G	20	940	101.1	< 112.7	469	12	19	113	39	57	16	85	131	109	34	275	< 94	44	
CB05W01-H	21	1004	101.6	< 120.4	493	11	< 22	109	52	56	17	93	142	129	38	259	< 100.4	50	
CB05W01-I	22	1024	100.6	< 122.9	374	< 10.2	< 20.5	76	92	< 51.2	11	65	87	79	29	323	< 102.4	33	
ITRAX 1-3EK	23	980	100.0	< 117.7	482	< 9.8	< 19.6	114	80	73	14	191	94	85	27	160	< 98	37	
ITRAX 2-3EK	24	1000	100.9	< 120	414	< 10	< 20	94	70	< 50	12	196	78	86	27	191	< 100	36	
ITRAX 3-3EK	25	1026	100.7	< 123.1	421	< 10.3	< 20.5	100	53	158	12	197	77	87	28	190	< 102.6	36	
ITRAX 4-3EK	26	1011	100.4	< 121.3	498	< 10.1	< 20.2	175	110	147	14	175	95	128	28	173	< 101.1	36	
ITRAX 7-3EK	27	1024	99.6	< 122.9	481	< 10.2	< 20.5	160	63	81	13	185	89	97	27	177	< 102.4	36	
ITRAX 5-LML05-C1-E1	28	1019	99.8	< 122.3	416	10	< 20.4	85	43	< 50.9	13	159	76	82	33	205	< 101.9	43	
ITRAX 6-LML05-C1-E1	29	939	99.2	< 112.6	684	11	< 26	158	127	107	20	38	135	128	28	163	< 93.9	35	
ITRAX 8-LML05-C1-C1	30	696	99.6	< 83.5	206	< 7	< 13.9	58	25	69	7	141	39	53	25	245	< 69.6	30	
ITL-3	31	706	98.6	< 84.8	313	< 7.1	< 14.1	79	32	39	9	280	51	60	24	168	< 70.6	31	
ITL-4	32	655	100.7	< 78.6	339	< 6.5	< 13.1	127	44	52	9	205	59	83	26	229	< 65.5	32	
ITL-5	33	703	100.4	< 84.4	327	< 7	< 14.1	115	29	74	9	205	60	65	26	226	< 70.3	32	
ITL-6	34	699	100.5	< 83.9	311	< 7	< 14	79	38	< 34.9	9	219	55	68	26	221	< 69.9	37	
ITL-7	35	658	98.8	< 79	301	< 6.6	< 13.2	80	45	43	9	216	53	73	26	233	< 65.8	30	
ITL-8	36	699	98.2	< 83.9	312	< 7	< 14	85	62	70	9	211	58	67	25	157	< 69.9	30	
ITL-9	37	699	99.2	< 83.9	295	< 7	< 14	75	71	47	9	206	55	65	26	245	< 69.9	31	
ITL-10	38	694	100.0	< 83.3	240	< 6.9	< 13.9	81	29	63	7	227	42	47	21	147	< 69.4	27	
ITL-11	39	661	99.5	< 79.4	244	< 6.6	< 13.2	59	21	33	7	224	40	60	21	163	< 66.1	25	
ITL-12	40	706	99.4	< 84.7	218	< 7.1	< 14.1	58	21	< 35.3	7	210	37	47	21	178	< 70.6	27	
ITL-13	41	658	99.4	< 79	218	< 6.6	< 13.2	58	61	< 32.9	7	204	38	54	21	180	< 65.8	25	
ITL-14	42	716	103.3	< 85.9	387	< 7.2	15	84	38	< 35.8	11	210	73	94	26	184	< 71.6	35	
ITL-15	43	720	99.7	< 86.4	389	< 7.2	15	82	30	41	11	219	73	97	27	178	< 72	34	
ITL-16	44	715	99.7	< 85.8	302	< 7.2	< 14.3	69	27	< 35.8	9	210	54	60	24	141	< 71.5	29	
ITL-17	45	716	99.4	< 85.9	295	< 7.2	< 14.3	70	29	37	9	209	54	63	24	193	< 71.6	31	
ITL-18	46	710	99.8	< 85.2	294	< 7.1	< 14.2	67	35	< 35.5	9	228	55	68	26	164	< 71	31	
ITL-19	47	699	99.0	< 83.9	325	< 7	< 14	67	64	< 34.9	9	227	53	97	25	162	< 69.9	30	
ITL-20	48	707	100.4	< 84.9	226	< 7.1	< 14.1	65	42	< 35.4	8	225	40	74	26	303	< 70.7	32	
ITL-21	49	699	100.3	< 83.8	231	< 7	< 14	97	33	139	8	217	39	77	26	307	< 69.9	32	
ITL-22	50	644	98.9	< 77.3	336	7	< 12.9	79	42	38	11	204	61	74	27	228	< 64.4	36	
NS1 - B-05	51	678	99.3	< 81.3	340	7	< 13.6	80	61	58	11	205	63	74	27	224	< 67.8	37	
NS2 - B-05	52	706	100.6	< 84.7	234	11	16	68	204	36	11	602	238	1100	17	97	< 70.6	29	
NS3 - B-05	53	709	85.6	< 85.1	153	< 7.1	< 14.2	137	16	< 35.5	6	1430	< 14.2	147	< 2.8	11	< 70.9	8	
NS4 - B-05	54	1005	99.0	151	214	11	< 20.1	305	235	62	8	694	132	2484	12	78	< 100.5	22	
NS5 - B-05	55	689	87.3	93	159	< 6.9	< 13.8	39	91	< 34.4	8	900	80	747	7	41	< 68.9	16	
NS6 - B-05	56	651	99.4	282	336	13	16	48	401	< 32.6	11	613	153	1439	20	125	< 65.1	36	
NS7 - A-05	57	727	68.4	< 87.2	54	< 7.3	< 14.5	20	13	< 36.3	5	359	< 14.5	290	< 2.9	< 4.4	73	9	
NS8 - A-05	58	729	73.6	< 87.5	54	< 7.3	< 14.6	16	12	< 36.5	5	375	< 14.6	285	< 2.9	6	< 72.9	< 7.3	
NS9 - A-05	59	1936	74.4	< 232.3	68	< 19.4	< 38.7	46	24	< 96.8	3	410	< 38.7	1144	< 7.7	< 11.6	< 193.6	< 19.4	
NS10 - E-05	60	2846	87.5	< 341.5	219	< 28.5	< 56.9	70	125	< 142.3	3	1039	< 56.9	54	< 11.4	41	< 284.6	< 28.5	
NS11 - E-05	61	1359	92.2	< 163	100	< 13.6	< 27.2	31	136	< 67.9	2	718	55	13	< 5.4	16	< 135.9	< 13.6	
NS11 - A-05	62	611	100.3	< 73.3	481	20	< 73	228	75	< 170	26	217	220	194	30	265	< 61.1	36	
NS12 - A-97	63	1010	100.3	< 121.2	773	< 10.1	< 20.2	49	36	92	7	310	64	597	24	205	< 101	48	
NS13 - A-03	64	825	83.6	< 99.1	391	< 8.3	< 16.5	33	29	< 41.3	6	3858	< 16.5	19	< 3.3	14	< 82.5	10	
NS14 - A-03	65	714	88.0	< 85.7	431	< 7.1	< 14.3	62	57	< 172	6	3896	< 17	34	3	30	< 71.4	10	
NS15 - 97	66	718	100.2	< 96.1	883	13	< 40	100	51	< 97	17	175	113	244	26	97	<		

Annexe 5 : Méthode d'analyse ICP-AES par fusion alcaline, limite de détection des éléments chimiques et procédure de fusion.

RÉFÉRENCES CITÉES

CECW-EW (2002, 30 April). Coastal Sediment Properties. Coastal Engineering Manual, Part III. U. A. C. o. Engineers. Washington, DC: 1-41.

Croudace, I. W., A. Rindby, R.G. Rothwell (2006). ITRAX: description and evaluation of a new multi-function X-ray core scanner. **267**: 51-63.

Ojala, A. E. K. (2004). Application of X-ray radiography and densitometry in varve analysis. Image analysis, sediments and paleoenvironments. P. Francus. Dordrecht ; Norwell, MA, Kluwer Academic Publishers. **7**: 187-202.