

FAME +

Analyse en composantes principales des données XAS

Géraldine Sarret, ISTERre Grenoble

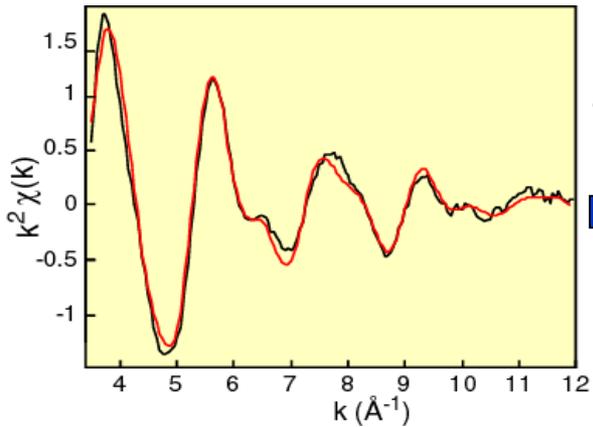
Vendredi 22 Mai 2015

Traitement classique

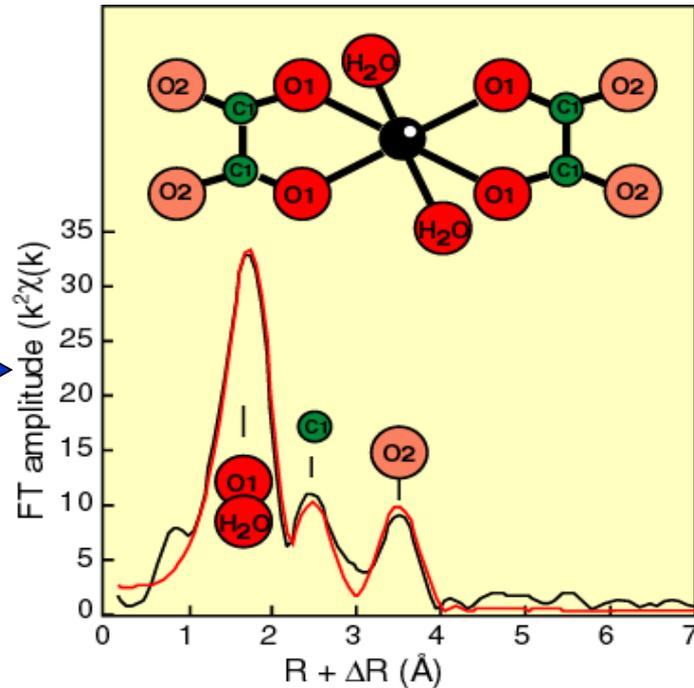
simulation des couches atomiques (shell fitting)

$$\chi(k) = -S_0^2 \sum_i \frac{N_i}{kR_i^2} \left(\phi_i(\pi, k) \right) e^{-2\sigma_i^2 k^2} e^{\lambda(k)} \sin \left[2kR_i + \phi_i(k) + 2\delta_c(k) \right]$$

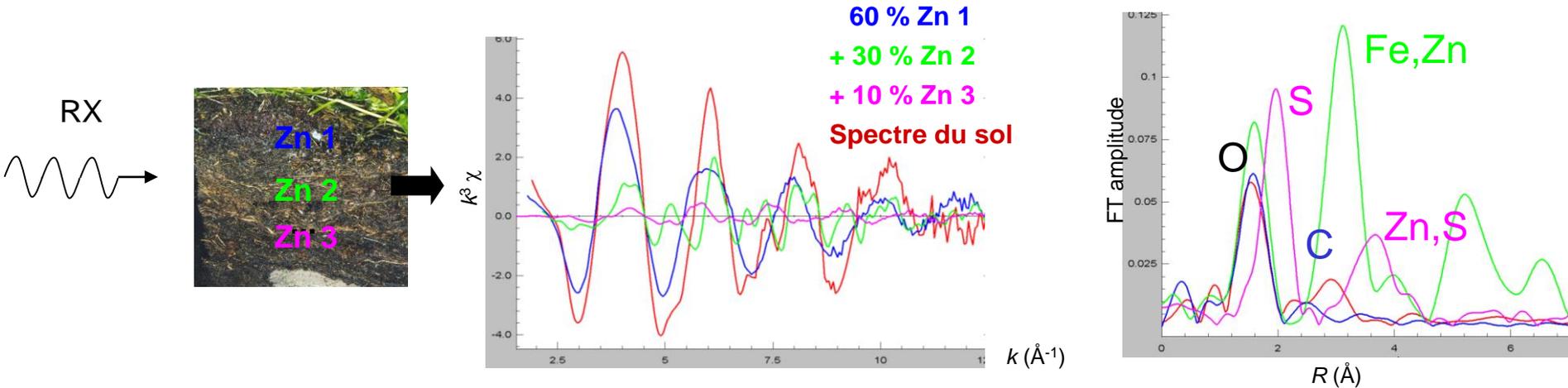
Paramètre de désordre: σ_i^2
 Distance à l'atome central: R_i
 Nature des atomes de la couche i : $\phi_i(\pi, k)$
 Nature de l'atome central: $\delta_c(k)$
 Nombre d'atomes: N_i



Transformée de Fourier



Cas des échantillons naturels complexes



L'approche classique est difficile à appliquer car mélange d'espèces

⇒ Approche par combinaisons linéaires

Nécessité d'une base de données de composés de référence exhaustive

Hypothèse sur le nombre d'espèces présentes

⇒ Approche par analyse en composantes principales

Analyse en composantes principales et combinaisons linéaires

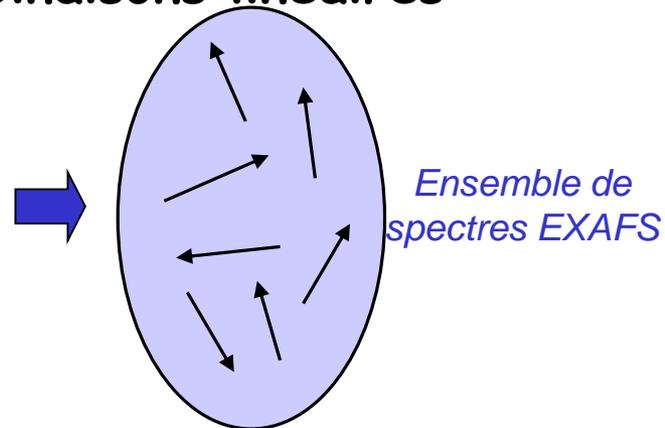
Différents échantillons d'un même système



Ex pour un sol:

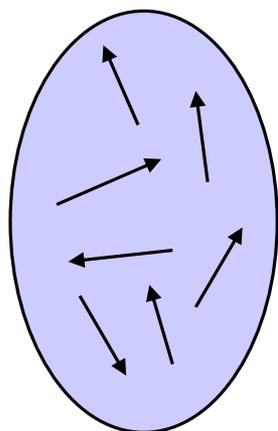
Fractions de sol après traitements chimiques ou physiques

Spectres μ EXAFS sur lames minces de sol

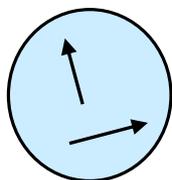
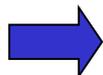


Combinaisons linéaires

Analyse en composantes principales

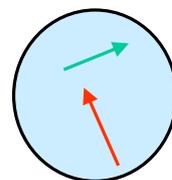
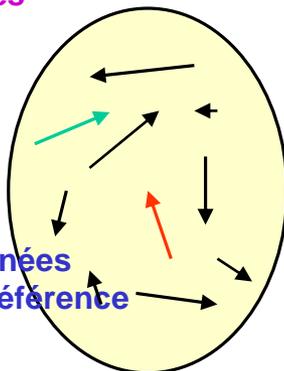


Spectres EXAFS

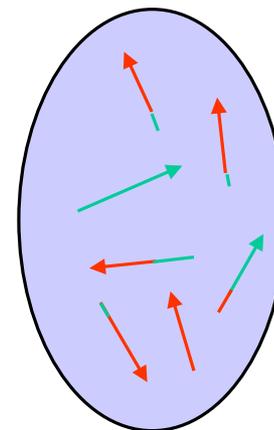


- Nombre d'espèces du métal étudié (composantes principales)

Base de données de spectres de référence



Identification Des espèces (target transformation)



Quantification des espèces (combinaison linéaires)

Utilisable si $N_{\text{spectres}} \gg N_{\text{espèces chimiques}}$

Hypothèse: Chaque espèce a un spectre unique et indépendant des autres espèces

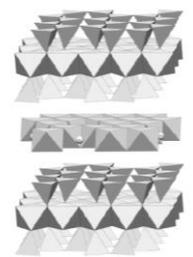
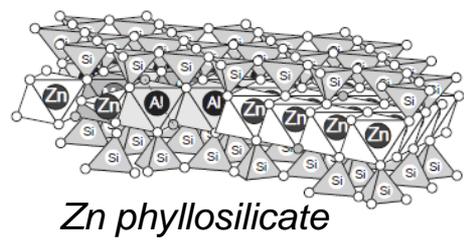
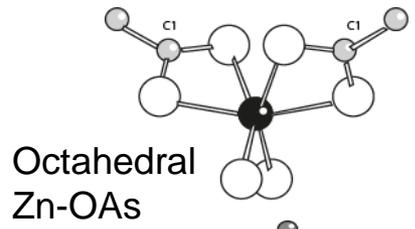
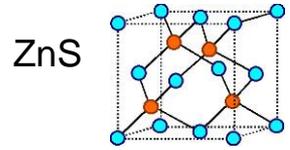
Exemple (PCA EXAFS): Zn dans un système sol-plante



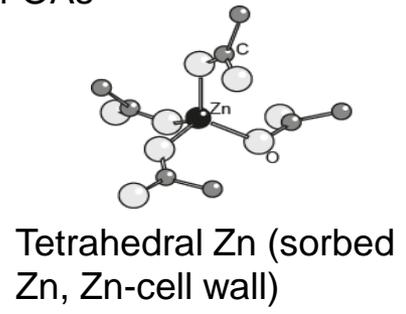
Phalaris arundinacea
Racines, tige, feuilles,
feuilles mortes, litière

Sol ($2000 \text{ mg kg}^{-1} \text{ Zn}$)
Avant/après extraction DTPA
Fractions granulométriques

Quelques composés modèles



Zn hydroxy interlayered mineral (Zn-HIM)



Procédure à suivre

- Déterminer le nombre de composantes principales
- Identifier les espèces par target transformation
- Eventuellement regrouper les espèces par famille
- Déterminer la proportion de chaque espèce ou famille par comb. Lineaire

Données à sauvegarder et présenter dans les articles

FIGURES

- Spectres bruts
- Composantes
- Target transformations
- Combinaisons linéaires

DATA

- Eigenvalues
- Résidus Target transform
- Résidus Comb lineaires

Référence

Manceau, A., Marcus, M.A., Tamura, N., 2002. Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques, in: Fenter, P., Rivers, M., Sturchio, N., Sutton, S. (Eds.), *Applications of Synchrotron Radiation in Low-Temperature Geochemistry and Environmental Science. Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, Mineralogical Society of America, Washington, DC., pp. 341-428.