

**FAME +**

# **Analyse en composantes principales des données XAS**

**Géraldine Sarret, ISTERre Grenoble**

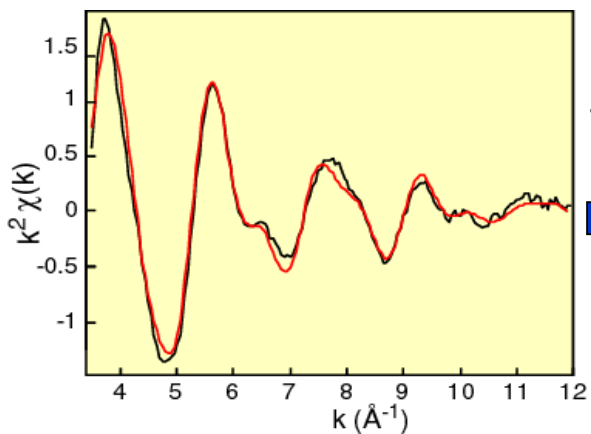
**Vendredi 22 Mai 2015**

# Traitement classique

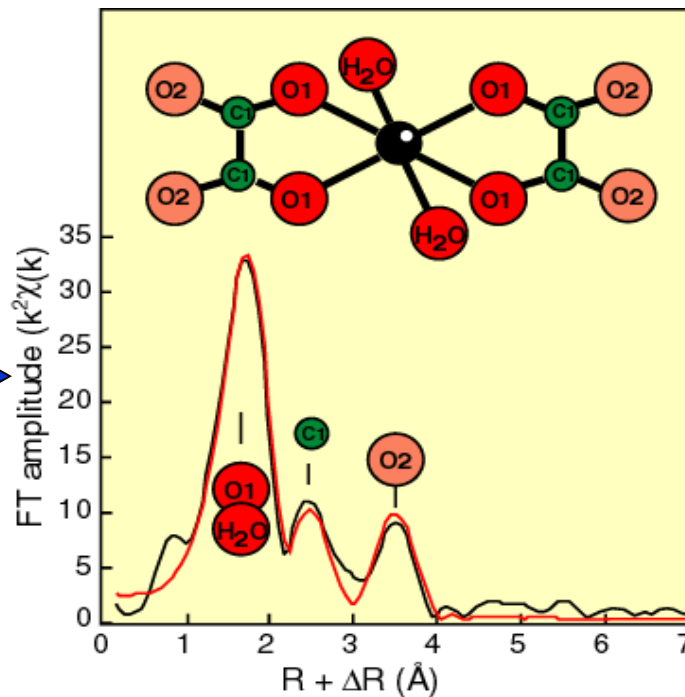
## simulation des couches atomiques (shell fitting)

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

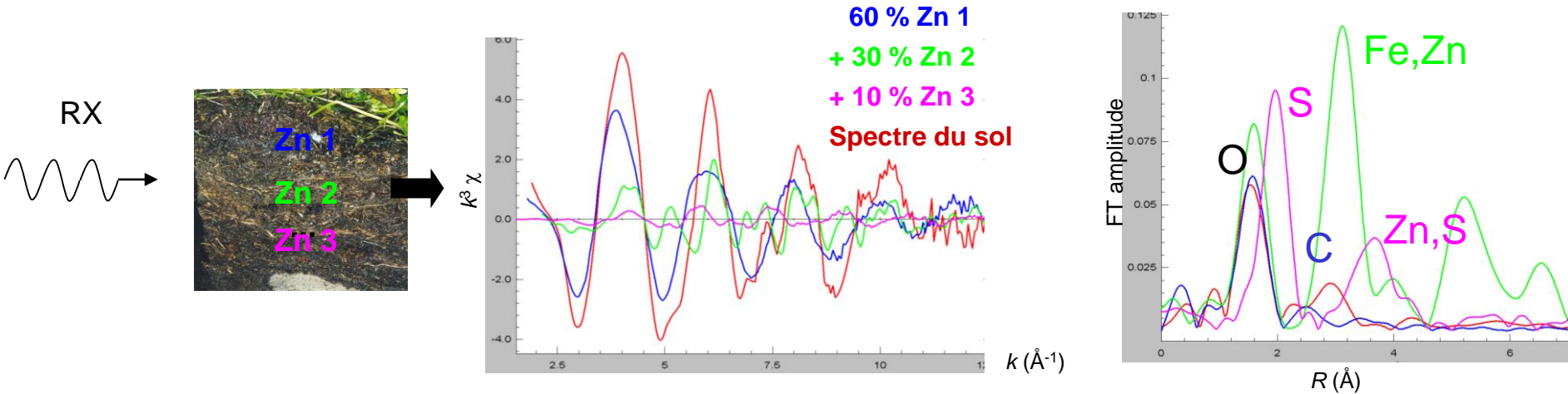
Paramètre de désordre:  $\sigma_i^2$   
 Distance à l'atome central:  $R_i$   
 Nature des atomes de la couche  $i$ :  $\phi_i(\pi, k)$   
 Nature de l'atome central:  $\delta_c(k)$   
 Nombre d'atomes:  $N_i$



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

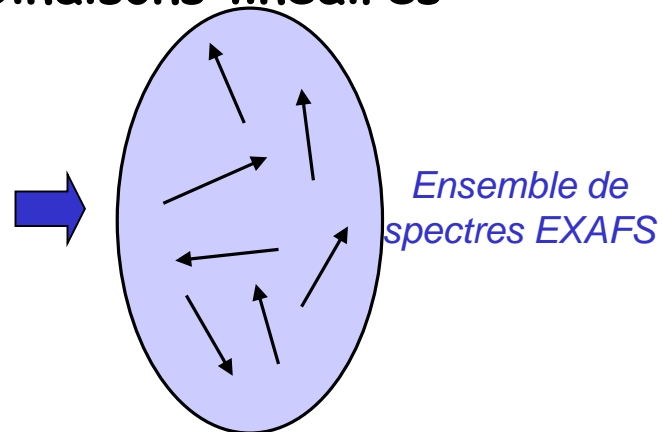
Différents échantillons d'un même système



Ex pour un sol:

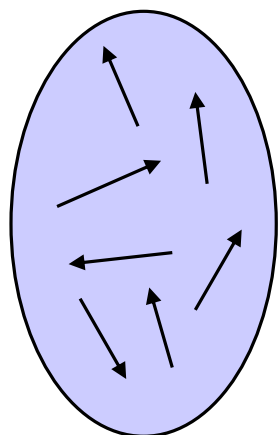
Fractions de sol après traitements chimiques ou physiques

Spectres  $\mu$ EXAFS sur lames minces de sol

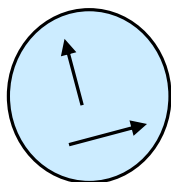
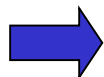


Combinaisons linéaires

Analyse en composantes principales

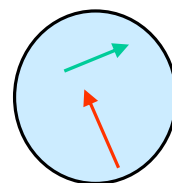
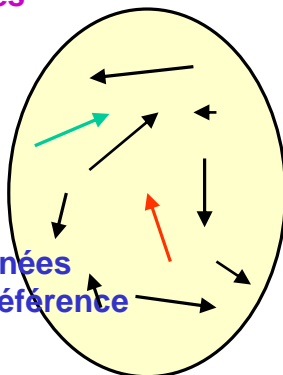


Spectres EXAFS

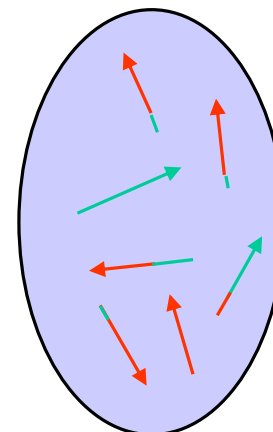


- Nombre d'espèces du métal étudié (composantes principales)

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

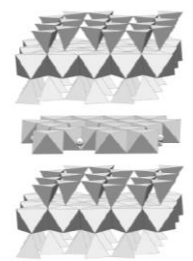
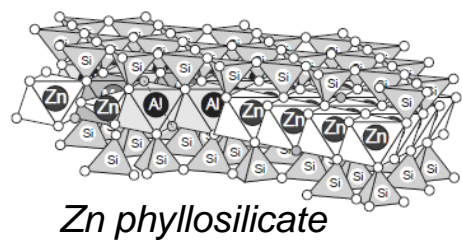
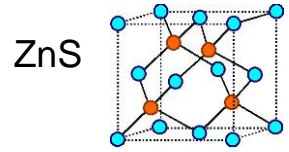


*Phalaris arundinacea*  
Racines, tige, feuilles,  
feuilles mortes, litière

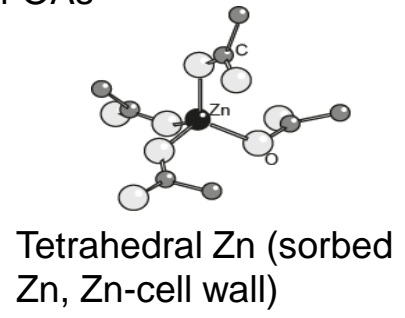
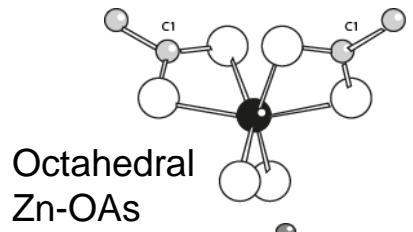
Sol ( $2000 \text{ mg kg}^{-1} \text{ Zn}$ )  
Avant/après extraction DTPA  
Fractions granulométriques

Entrée d'eau, contenant des colloïdes

# 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.