



# Le BRGM

(Le Bureau de Recherches Géologiques et Minières  
fête ses 50 ans cette année)

**Etablissement public de référence dans le domaine  
des Sciences de la Terre pour gérer les ressources  
et les risques du sol et du sous-sol**

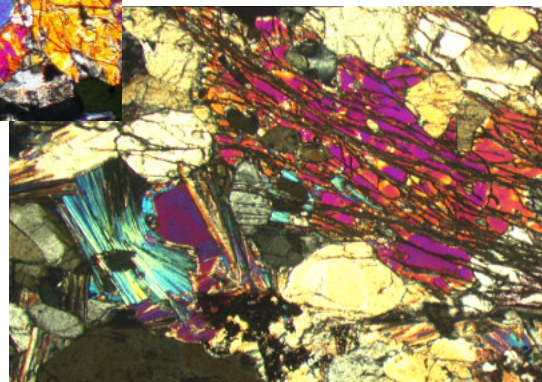
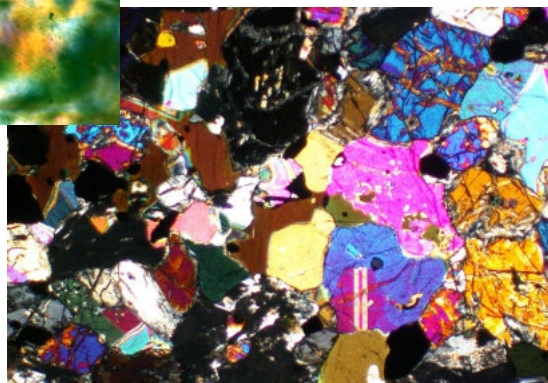
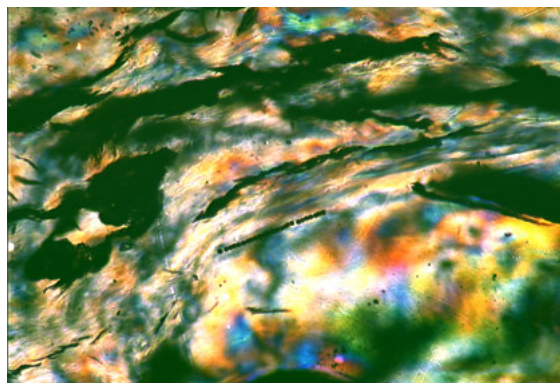


# Le BRGM

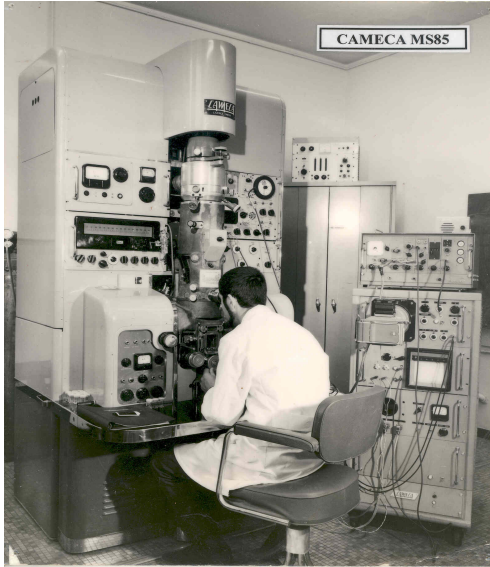
- > **Etablissement Public à caractère Industriel et Commercial (EPIC) sous la tutelle du Ministère délégué à l'Enseignement supérieur et à la Recherche et du Ministère de l'Environnement, du Développement et de l'Aménagement durables**
  
- > **Effectif 1008 agents**
  
- > **Services et départements :**
  - 2 Départements :
    - Géothermie
    - Prévention et Sécurité Minière
  
  - 8 Services :
    - Géologie
    - Ressources minérales
    - Risques naturels et Sécurité du stockage du CO<sub>2</sub>
    - Eau
    - Environnement industriel et procédés innovants
    - Métérologie, Monitoring, Analyses
    - Systèmes et technologies de l'information
    - Actions régionales
  
- > **Filiales et participations**



# Microscopies et microanalyses dans les géosciences



# La microscopie électronique et le BRGM, une longue histoire



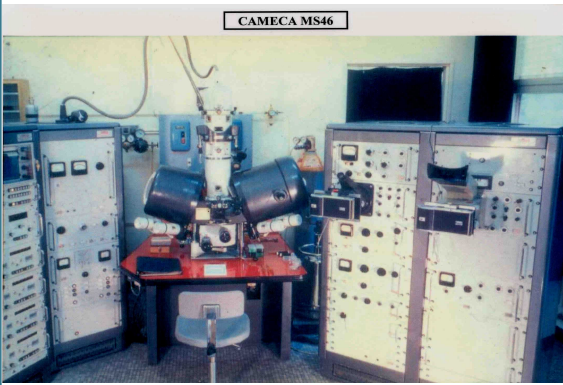
**MICROANALYSEUR A SONDE ÉLECTRONIQUE**  
de Monsieur le professeur CASTAING  
★  
Modèle MS. 85  
**CNRS - BRGM**  
1959 - 1970

Cet appareil, le quatrième mis en service par la Société CAMECA, fut le premier à être adapté aux Sciences de la Terre.

Il a servi à la plupart des mises au point couramment utilisées aujourd'hui et des centaines de chercheurs se sont initiés, grâce à lui, à la microanalyse ponctuelle.

Depuis les premiers travaux réalisés en 1959, la microsonde permet de fructueuses recherches conduisant à une meilleure connaissance du monde minéral.

*Mise au repos le 4 janvier 1971 après 30.000 heures de bons et loyaux services.*



# Un large éventail de techniques

## > Imagerie

- Microscope électronique à balayage conventionnel
- Microscope électronique à balayage FEG
- Microscope électronique à balayage environnemental ou en pression contrôlée
- Microscope électronique en transmission

## > microanalyse

- EDS
- WDS (microsonde électronique)
- EBSD
- Couplage avec d'autres techniques ( $\mu$ -fluorescence X,  $\mu$ -Raman, ...)



**L'éventail des besoins et des échantillons conduit à s'intéresser au plus large panel de techniques en microscopie électronique**



Géosciences pour une Terre durable

**brgm**

# Géosciences, matériaux d'hier, d'aujourd'hui et de demain

## > Hier, formation de la Terre

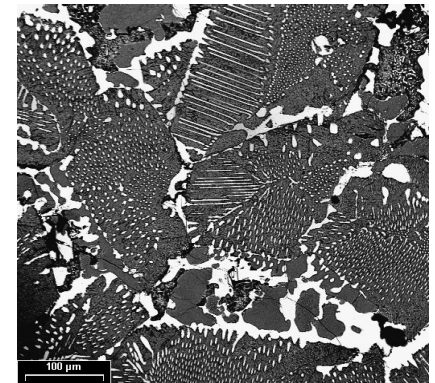
- Formation de la Terre : - 4,5 milliards d'années
- Reliques icartiennes : - 2 milliards d'années
- Massif central : - 500 millions d'années

## > Aujourd'hui, l'homme et la Terre

- Ressources minérales
- Risques naturels
- Pollution du sol et du sous-sol

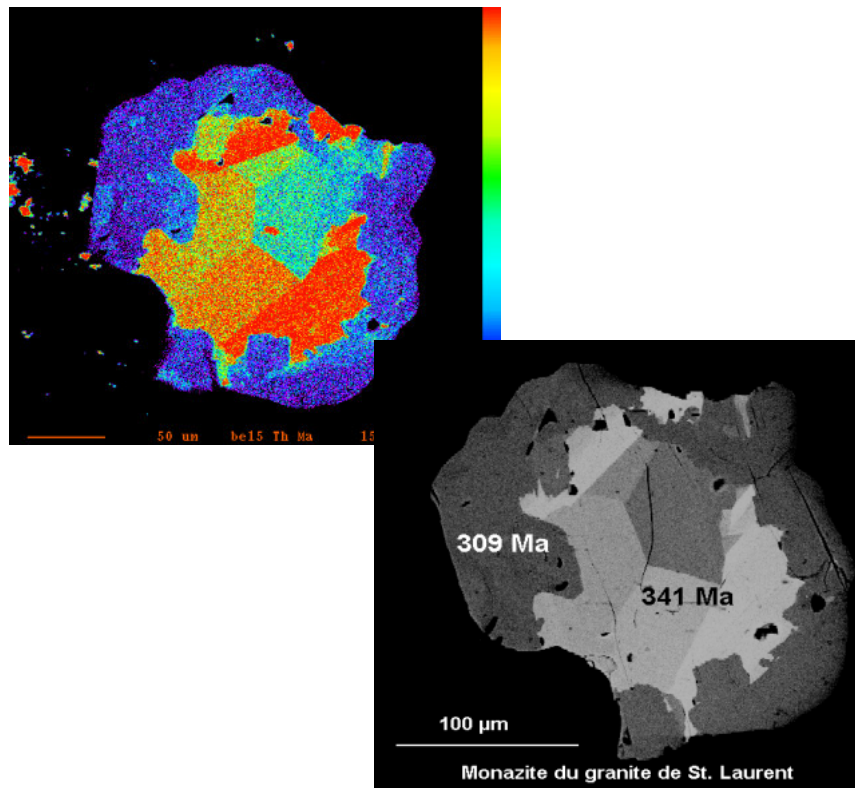
## > Demain, protection de l'environnement

- Stockage du CO<sub>2</sub>, Gestion des déchets
- Après-mine
- Ressources (eau, minerais, sols)



*Laitier d'aciérie*

# Géochronologie Datation des roches par microsonde électronique



# Méthode U-Th-Pb sur minéraux

> Trois familles de désintégration :

Périodes négligeables des éléments radioactifs intermédiaires : équilibre séculaire.

>  $^{238}\text{U} \text{ ----> } ^{206}\text{Pb}^*$  ( $\lambda = 1.55125 \cdot 10^{-10} \text{ an}^{-1}$  ; T : 4.47 Ga)

>  $^{235}\text{U} \text{ ----> } ^{207}\text{Pb}^*$  ( $\lambda = 9.8485 \cdot 10^{-10} \text{ an}^{-1}$  ; T : 0.7 Ga)

>  $^{232}\text{Th} \text{ ----> } ^{208}\text{Pb}^*$  ( $\lambda = 0.49475 \cdot 10^{-10} \text{ an}^{-1}$  ; T : 14.0 Ga)

> Bilan pour un minéral riche en U, Th et pauvre en  $\text{Pb}_0$



# Principe : datation des évènements magmatiques ou métamorphiques

## > Datation absolue

- Chronologie des évènements métamorphiques ou magmatiques
- Méthodes résultat de l'association d'un système isotopique naturel et d'un milieu chimique solide

## > Critères de choix

- Minéraux réfractaires peu sensibles à l'altération thermique et chimique, riches en U et Th, pauvres en Pb
- Réseau cristallin (conservation du Pb formé)

## > Minéraux d'intérêt pour la datation

- Monazite (phosphate de terres rares)
- Xenotime ( $YPO_4$ )
- Baddeleyite ( $ZrO_2$ )
- Thorianite ( $ThO_2$ )



**Système isotopique fermé de la cristallisation du minéral à la date de mesure**

# Différentes méthodes de datation

## > Spectrométrie de masse

- Analyse des rapports isotopiques
- Domaines analysés d'environ 20  $\mu\text{m}$  de diamètre

## > Microsonde électronique

- Analyse in-situ sur un domaine de l'ordre du  $\mu\text{m}^3$
- Adapté pour certains minéraux (monazite, xenotime) à teneur en U /Th élevée et teneur initiale en Pb faible
- Permet de s'affranchir des imperfections du minéral (fissures, inclusions)
- Permet d'étudier les grains à histoire complexe (zonation)

# Méthode de datation de monazites par MSE

## > Travail préparatoire (séparation de grains)

- Séparation par broyage puis identification au MO et vérification éventuelle au MEB/EDS
- Réalisation d'une section polie des grains
- Images MEB/BSE des grains, repérage zonations, préparation des traversées

## > Travail préparatoire (lame mince)

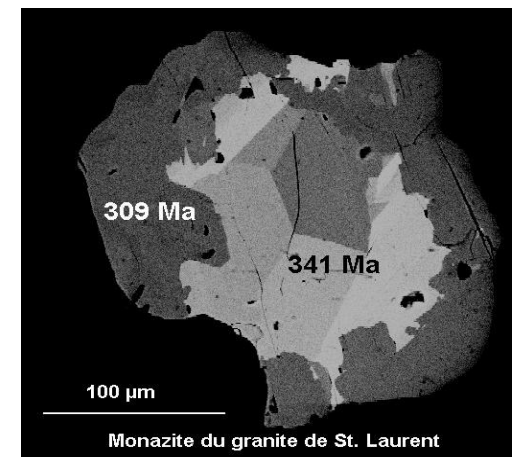
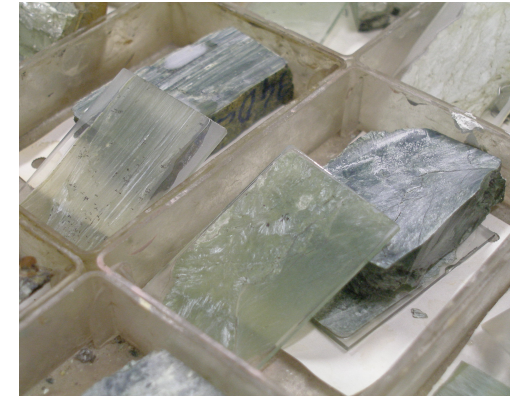
- Réalisation d'une lame mince
- Observation au MO puis au MEB pour localisation et identification des monazites

## > Analyse quantitative (MSE)

- Dosage de U, Pb, Th

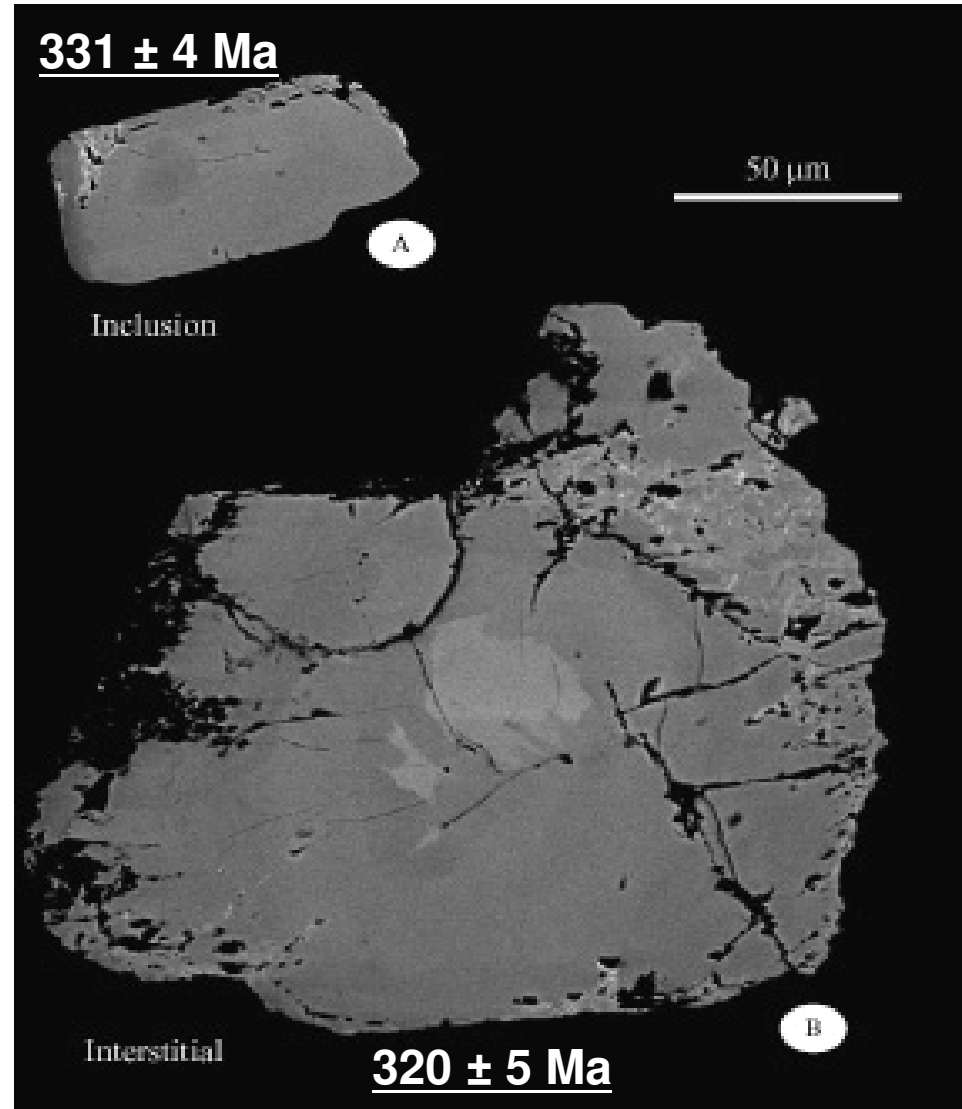
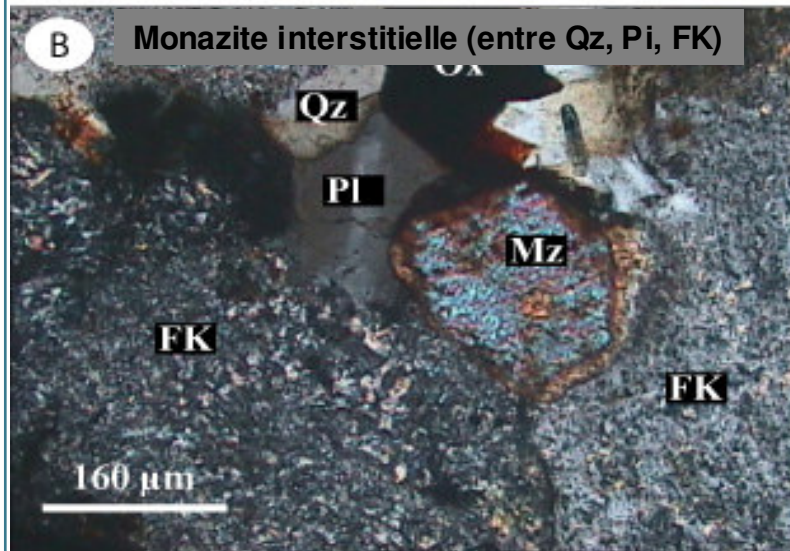
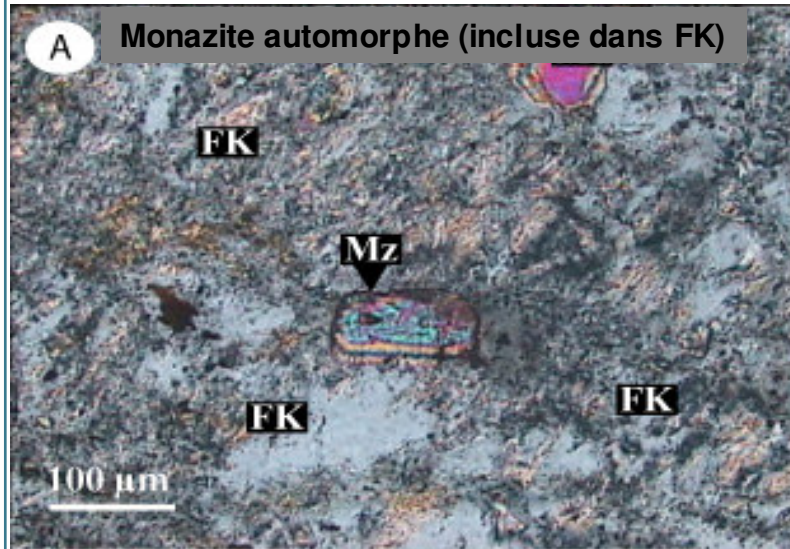
## > Traitement des données

- Calcul de  $Pb_{\text{initial}} / \text{formé}$
- Détermination de l'âge de la monazite



# Exemple : monazites sur lame mince

MEB : électrons rétrodiffusés



# Quelques références

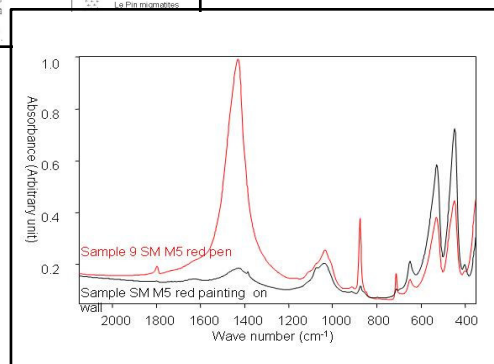
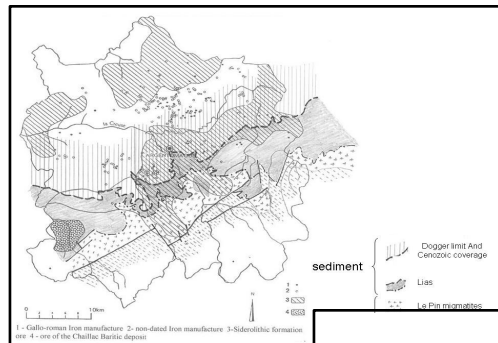
## > Méthodologie et évolutions

- Cocherie A., Legendre O. – Lithos 93 (2007) 288-309
- Cocherie et al. – American Mineralogist 90 (2005) 607-618
- Cocherie A., Albarede F. – Geochimica et Cosmochimica acta 65 no.24 (2001) 4509-4522
- Cocherie et al. - Geochimica et Cosmochimica acta 62 No.14 (1998) 2475-2497

## > Articles

- Récents développements de la géochronologie isotopique : application à l'orogène varisque – A. Cocherie et P. Rossi – Géochronique 105 (2008) 56-58
- Datation des évènements magmatiques ou métamorphiques – A. Cocherie – L'actualité chimique (août-septembre 2003) 5154

# Caractérisation de pigments magdaléniens des grottes de la Garenne (moyenne vallée de la Creuse)



# Les grottes de la Garenne



## > Grottes de la Garenne

- Ensemble de sites d'occupation au Magdalénien (17000-10000 av. JC), surplombant la vallée de la Creuse
- Présence de nombreux objets + dans la grotte Blanchard, de gravures et peintures (Cheval, traits, 4 ponctuations)



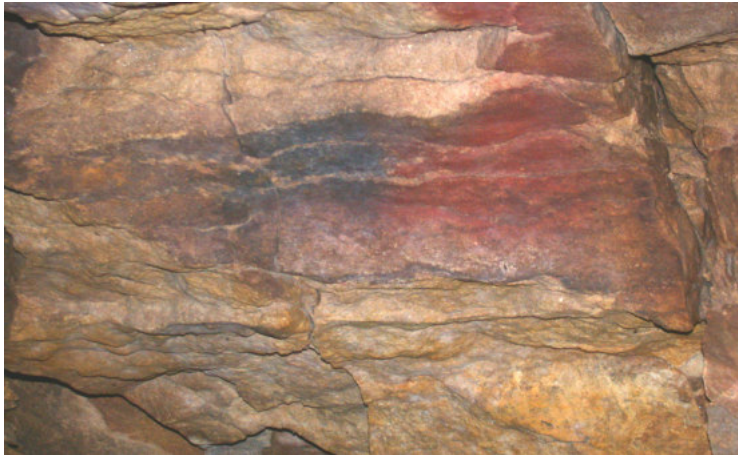
**Utiliser la géologie et les méthodes de caractérisation minérales pour la connaissance de matériaux archéologiques**



Géosciences pour une Terre durable

**brgm**

# Les pigments



## > Echantillons

- Pigments rouges et noirs sur fresques murales
- « crayons » trouvés sur le sol de la grotte
- Bois de renne peints

## > Objectifs

- Identifier la nature des pigments
- Identifier les crayons utilisés pour réaliser les fresques
- Déterminer les sources d'approvisionnement en pigments

# Pigments rouges

## > Analyse cristallographique par DRX

- Identification des minéraux des fresques et des crayons

**Hématite + gehlenite + Quartz + microcline + amorphes**

**Composition identique des fresques et des crayons**

## > Analyse vibrationnelle par IRTF / Raman

- Présence de matière carbonée en proportions variables dans les crayons

**Plusieurs crayons**

**Les crayons sont plus probablement un mélange que de l'hématite pure**

## > Analyse des éléments traces par ICP/MS

- Les fresques et certains crayons ont une origine commune

**Les crayons ont été utilisés pour la réalisation des fresques murales**



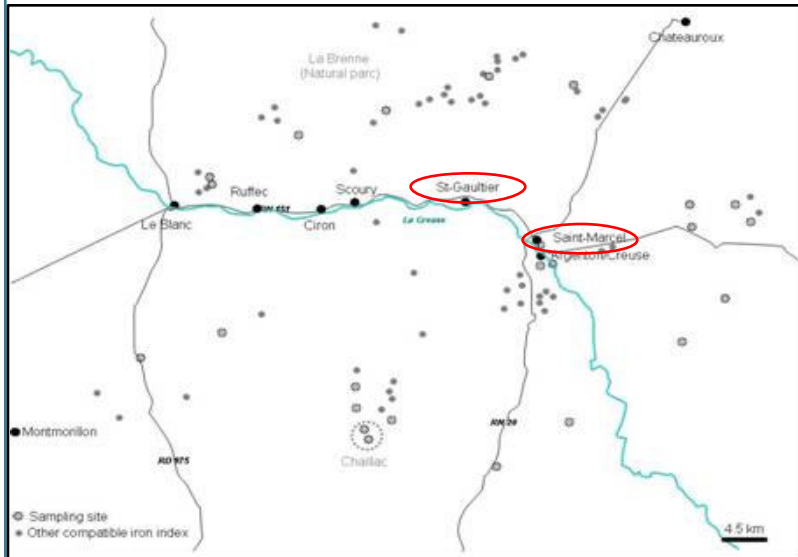
**D'où viennent les pigments contenus dans les crayons et les fresques ?**



# Origine des pigments rouges

## > Une origine locale

- Contexte géologique cohérent
- Argentomagus : importante activité métallurgique à l'époque gallo-romaine



## > Identification du site d'extraction

- Echantillonnage autour des grottes
- Comparaison des analyses ICP



**Localisation d'un site probable d'extraction proche de Saint-Marcel**

# Pigments noirs

## > Analyse cristallographique par DRX

- Identification des minéraux des fresques et des crayons

**Cryptomelane + Pyrolusite + Quartz**

**Composition identique des fresques et des crayons**

## > Analyse vibrationnelle par IRTF / Raman

- Présence de carbonates en proportions variables dans les crayons
- Présence importante de matière carbonées dans la peinture
- Variation de fréquence de la raie principale du cryptomelane

**Indice d'une substitution dans le cryptomelane**

## > Analyse des éléments traces par ICP/MS

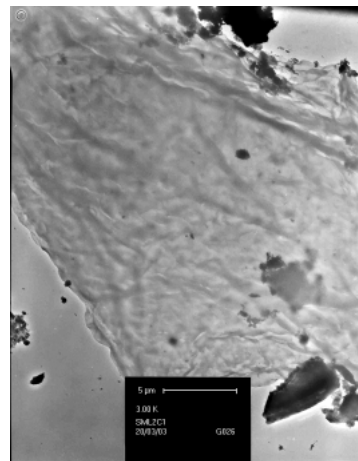
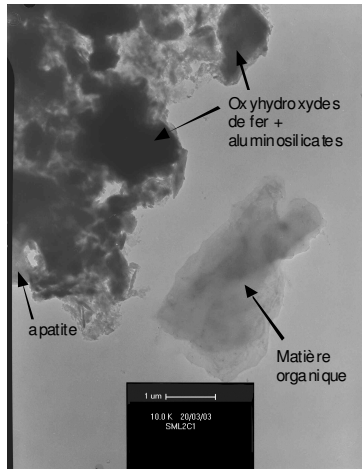
- Les fresques et certains crayons ont une origine commune
- Anomalie en Thallium et Cerium sur le spectre de terres rares



**Analyse des pigments par MEB / MET/ EDS**

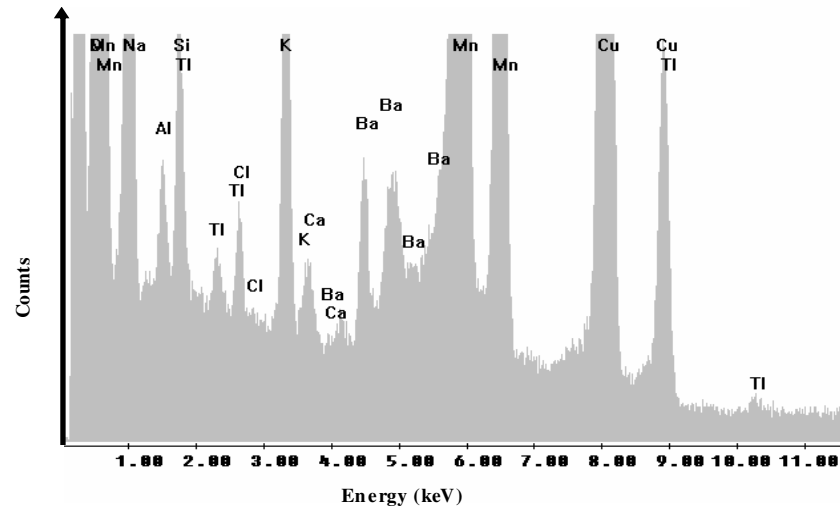


# Analyse MET-EDS des pigments noirs



## > Analyse EDS

- Présence de traces de Ba dans le cryptomelane (substitution Mn/Ba)
- Association TI/cryptomelane
- Absence de fer

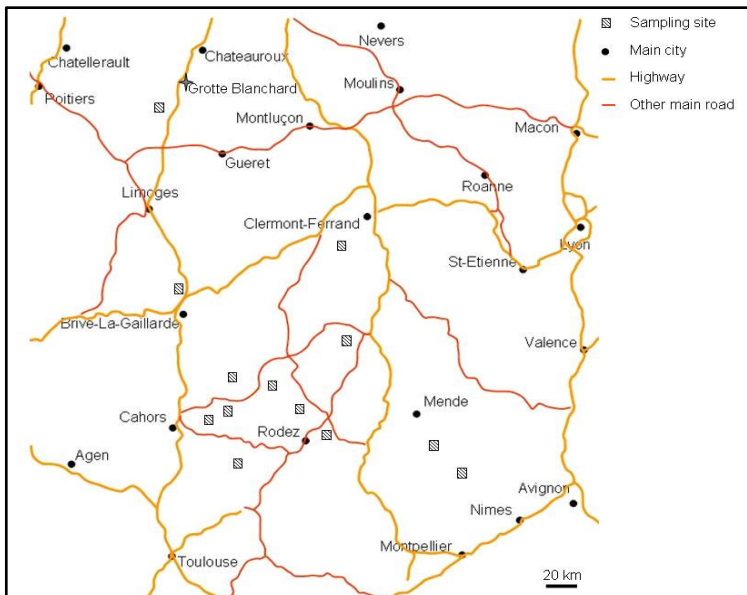


Recherche d'un site probable d'extraction  
proche de Saint-Marcel ?

# Origine des pigments noirs

## > Une origine locale ?

- Localement : association cryptomelane avec Ba + Fe
- Pigments : association cryptomelane avec Ba sans Fe



## > Identification du site d'extraction ?

- Aucun site favorable jusqu'à plus de 100 km autour de St Marcel
- Comparaison des analyses ICP



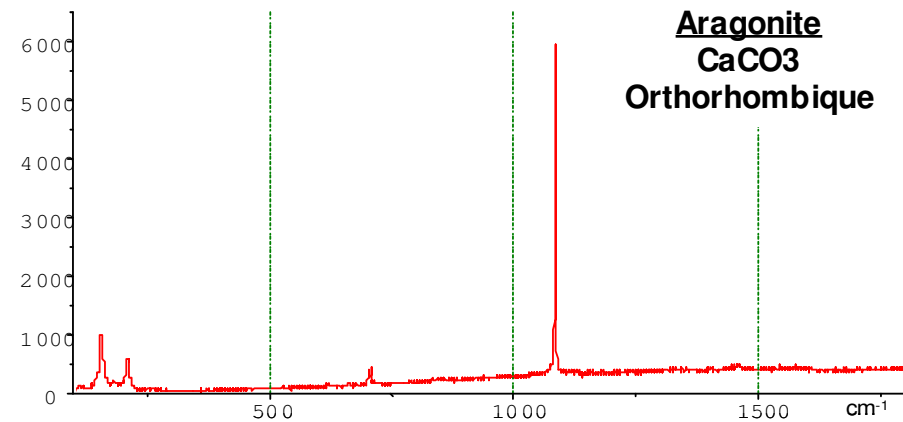
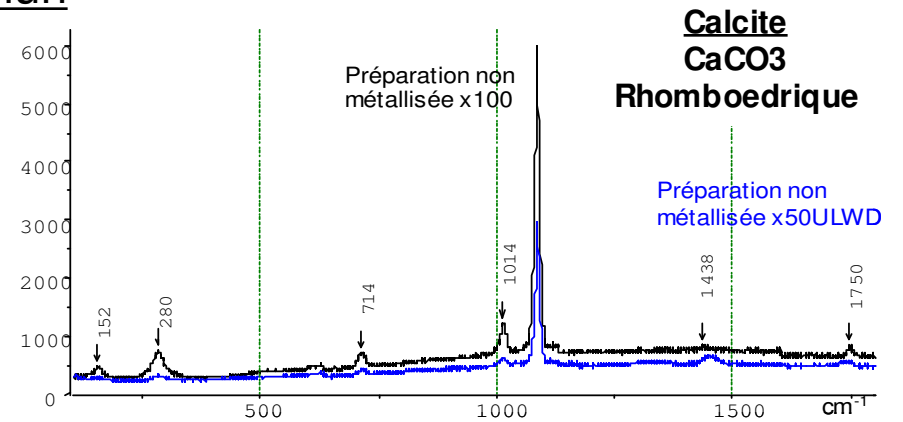
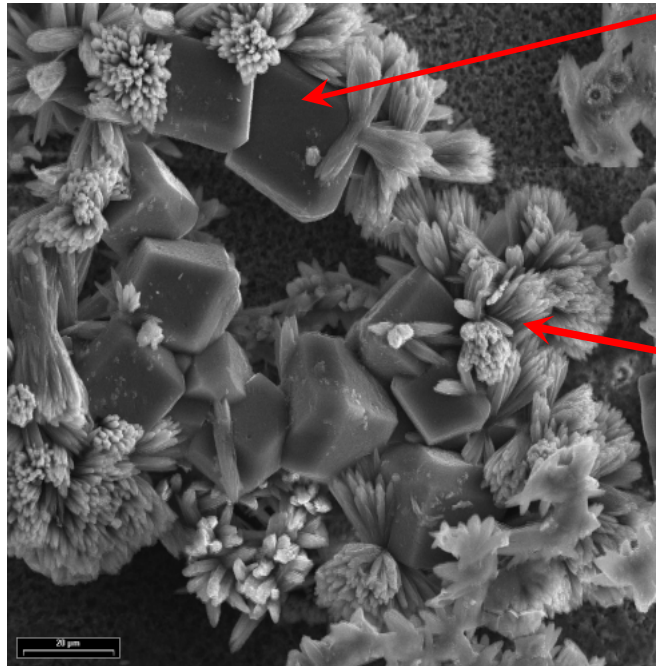
**Origine allochtone des pigments noirs ?**

# Microscopie et géosciences

## Perspectives : Vers l'intégration de nouvelles techniques Le couplage MEB-Raman

# Pourquoi coupler MEB et spectroscopie Raman ?

## Polymorphes de $\text{CaCO}_3$ dans l'eau de Melun



**2 techniques spécifiques,  
2 informations complémentaires**

# Pourquoi coupler MEB et spectroscopie Raman ?

## > MEB + EDS

- Analyse morphologique
- Images en contraste de phases
- Analyse chimique élémentaire
- Cartographies élémentaires

## > Spectroscopie Raman

- Informations structurales
- Informations « moléculaires » sur les groupements chimiques présents (carbonates, sulfates...)
- Cartographies (structurales ou « moléculaires »)



**Le couplage MEB / Raman permet l'obtention au même point d'analyse et à une échelle similaire ( $\mu\text{m}$ ) d'informations complémentaires : élémentaires, « moléculaires », semi-quantitatives, morphologiques et structurales.**

## Typical laboratory configuration



Sputter  
coater

inVia Raman  
microscope  
on optical table

SEM, EDS, and  
SCA interface

Chamberscope

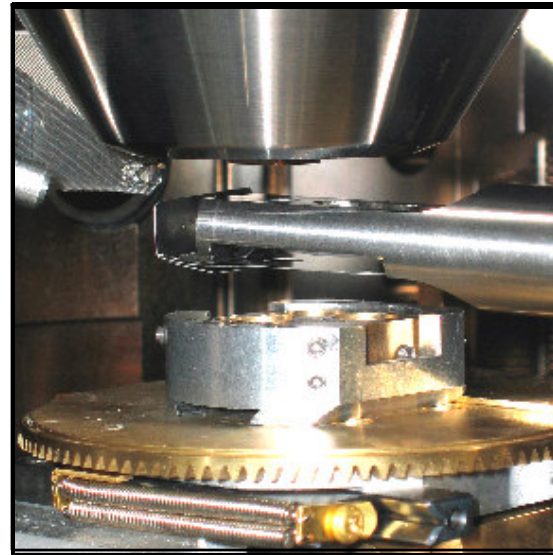
- Versatile room layout
- Raman microscope is connected to the SCA interface with fibre optics
- inVia spectrometer is fitted onto an optical table

© Renishaw plc 2006

## Inside the SEM



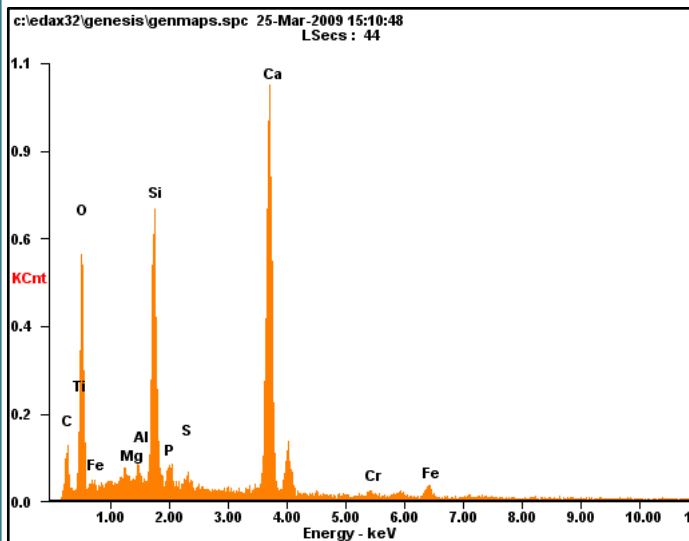
Zeiss EVO®50S



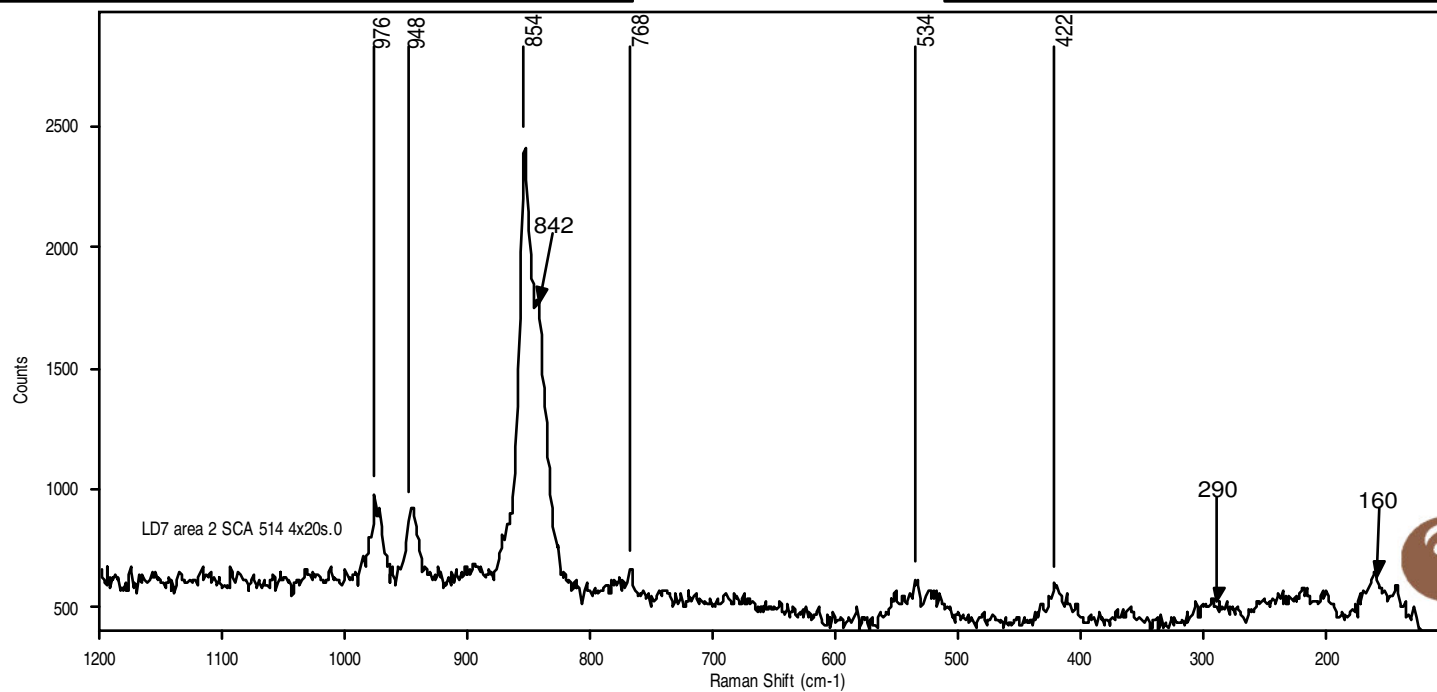
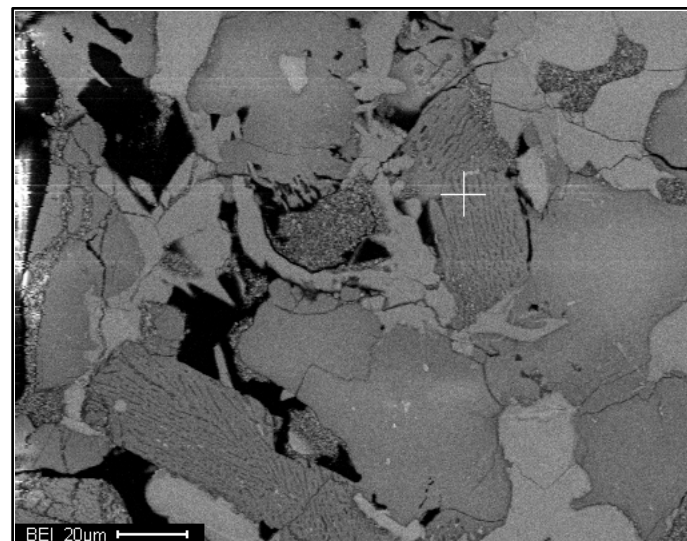
JEOL JSM-6060LV

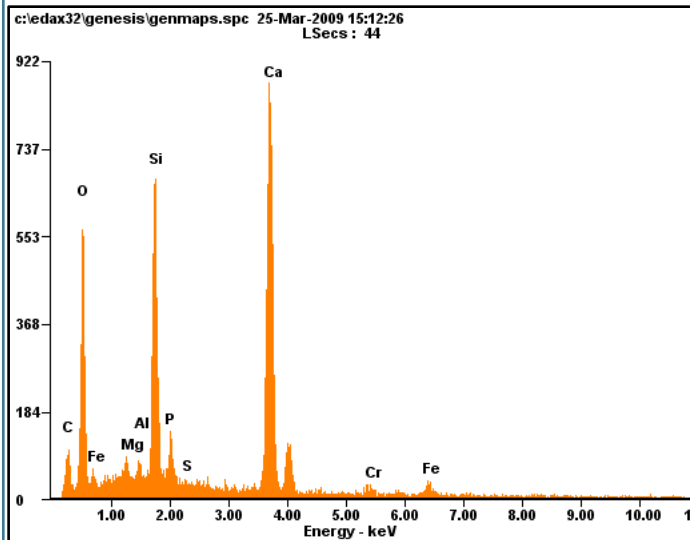
© Renishaw plc 2006

# Analyses MEB-Raman sur une section polie non métallisée de laitier d'aciérie

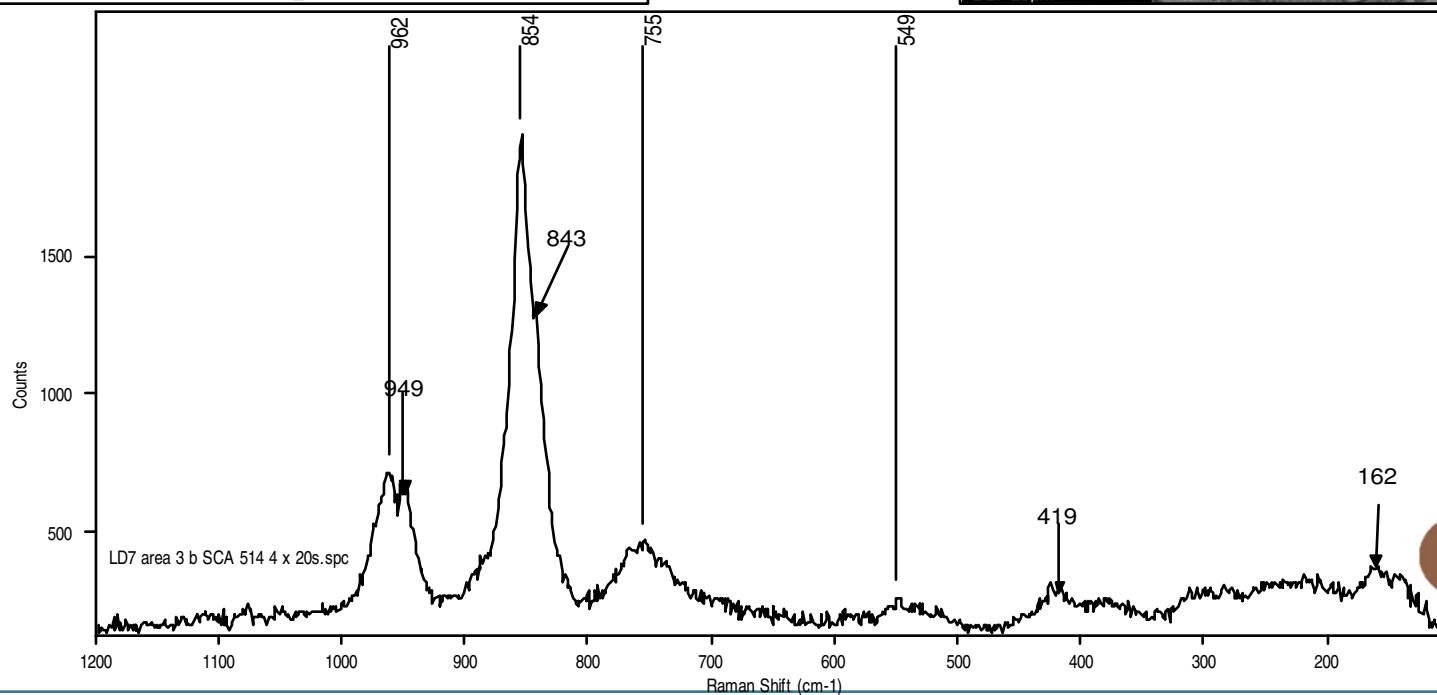
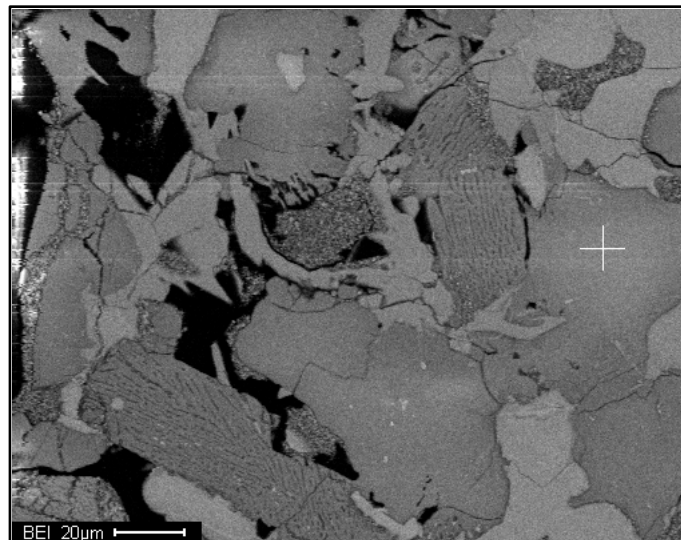


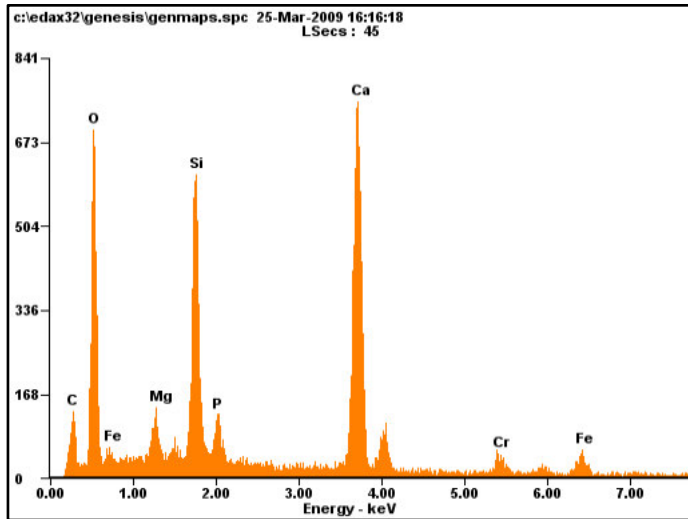
Larnite avec  
très peu de  
phosphore



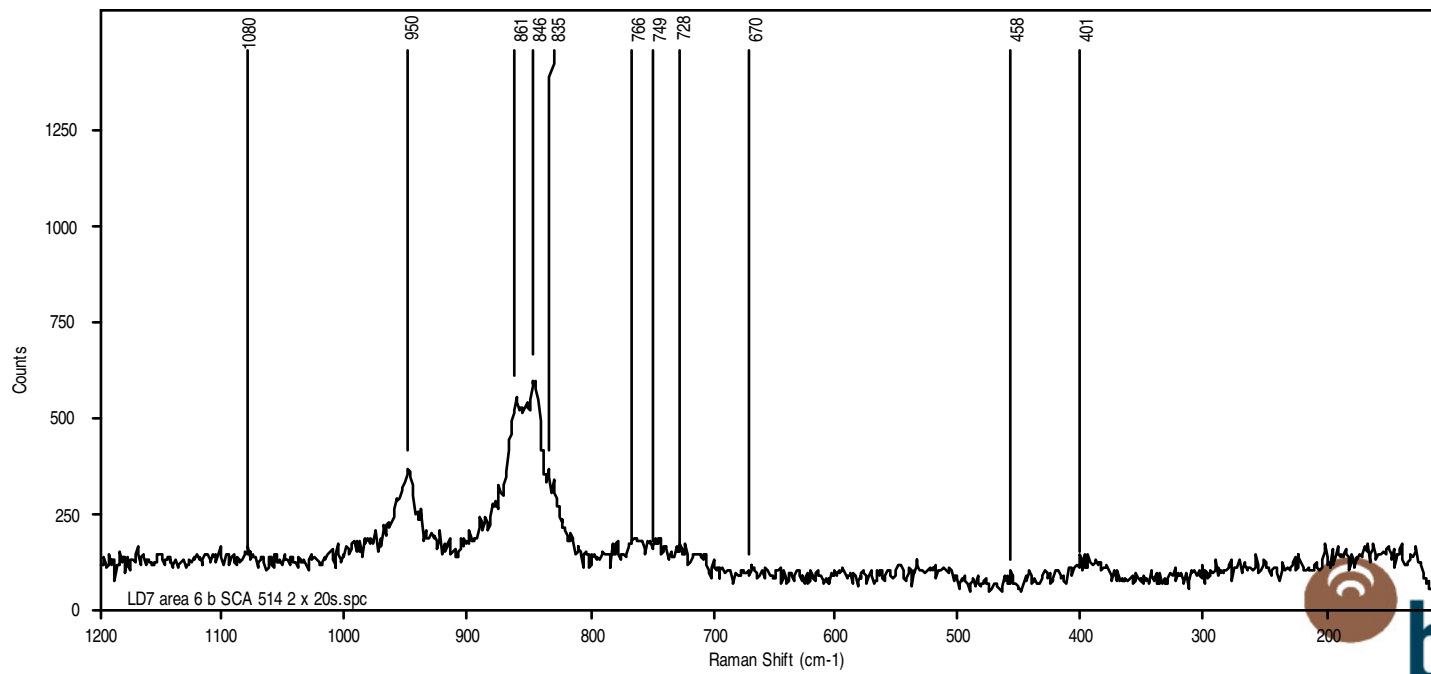
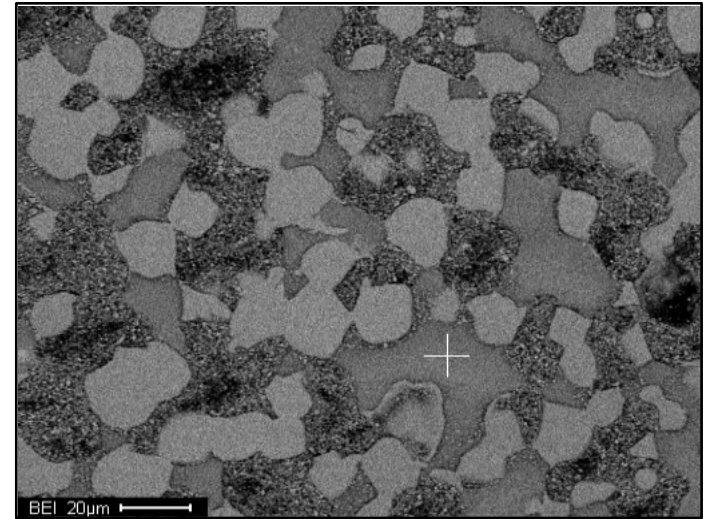


Larnite avec plus de phosphore





Larnite avec plus de phosphore et également de magnésium



# Quelques spectres, parmi les 7030 spectres Raman enregistrés sur cette zone, caractéristiques des différentes phases présentes

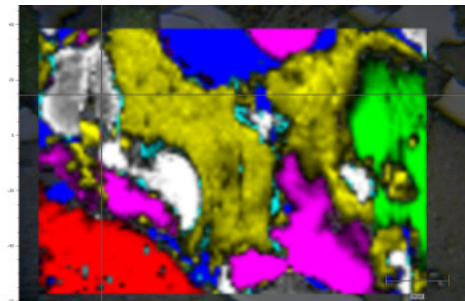
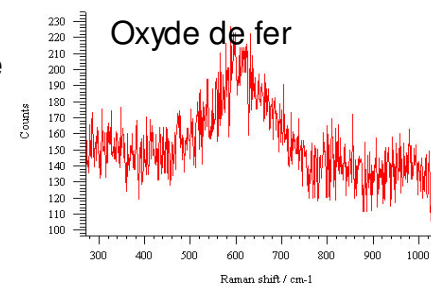
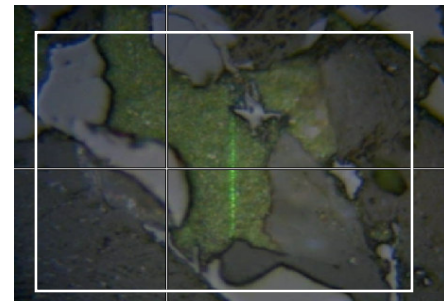
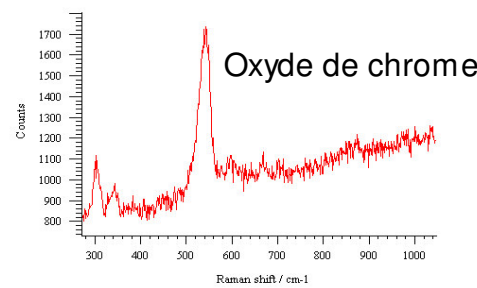
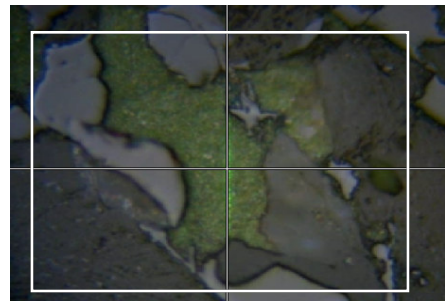
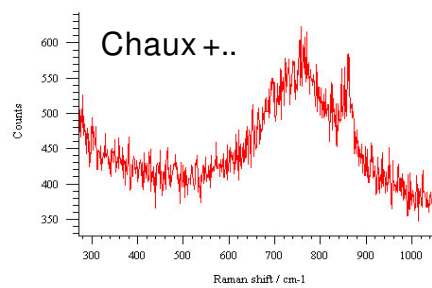
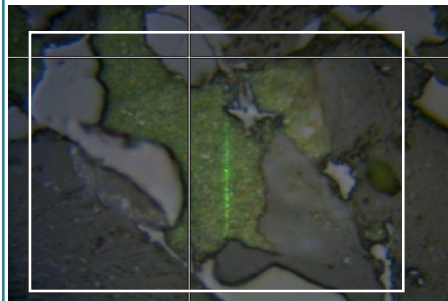
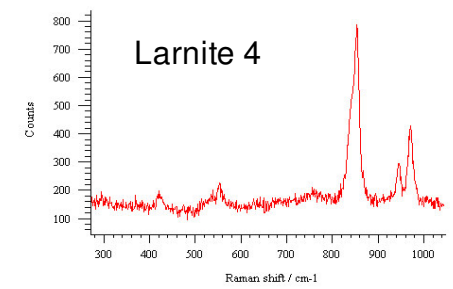
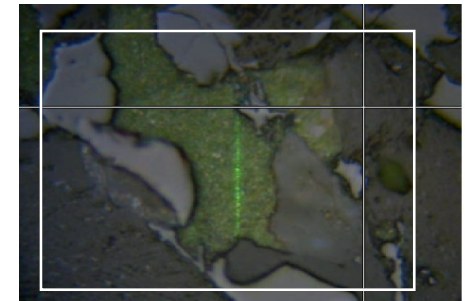
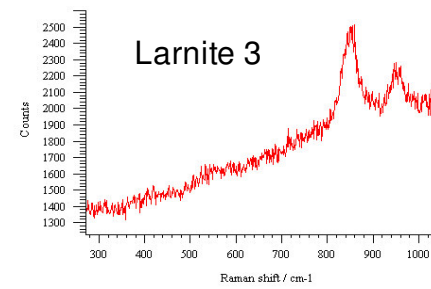
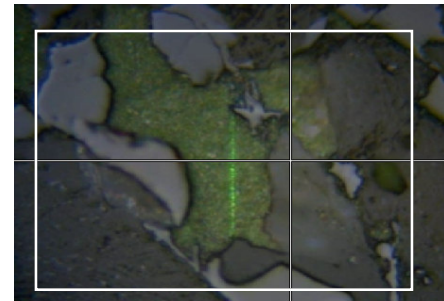
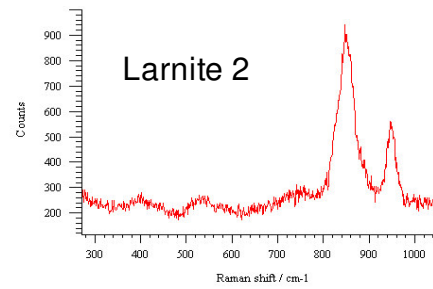
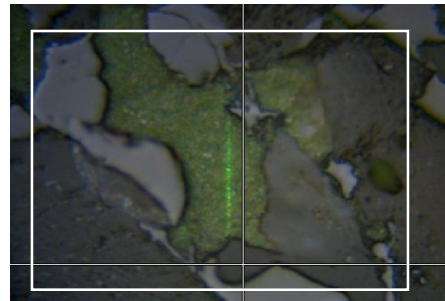
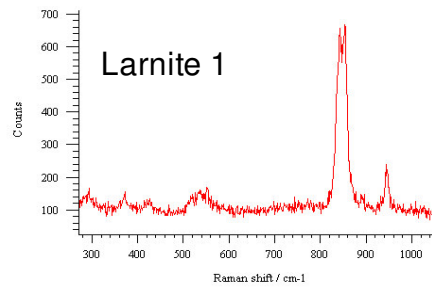
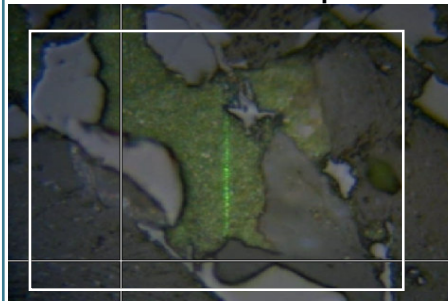
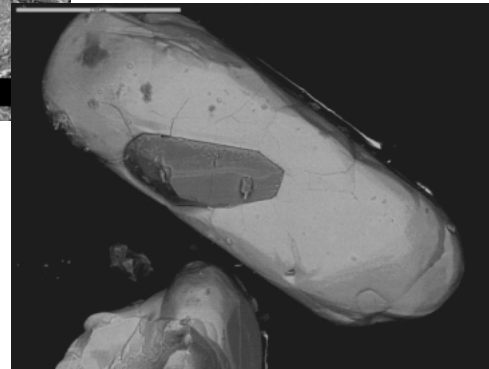
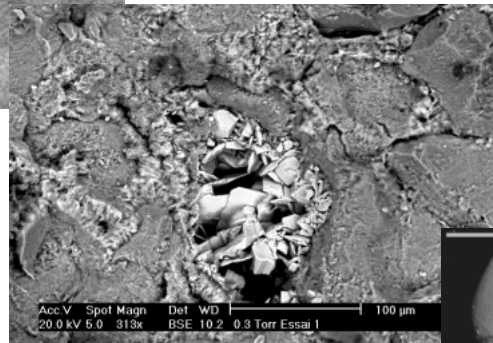
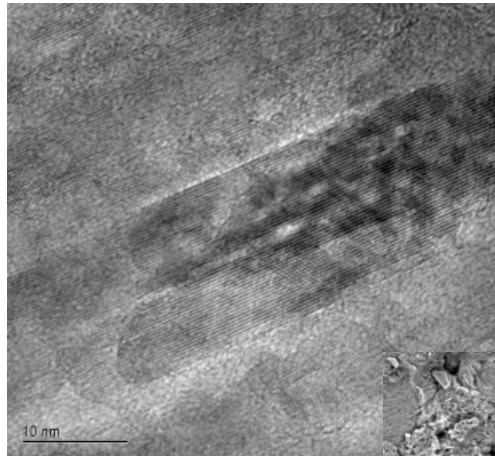


Image Raman



# Microscopie et géosciences

## Conclusion



# Microscopies électroniques et microanalyses

## > De nombreuses informations à l'échelle du $\mu\text{m}$

- Informations morphologiques (SE, BSE, cathodo...)
- Analyse chimique qualitative et quantitative (EDS, WDS)
- Caractérisation structurale (diffraction électronique)

## > Des outils adaptés aux contraintes spécifiques des échantillons et besoins en géosciences

- Échantillons variés (forme, taille...)
- Méthode d'analyse ou de travail préparatoire
- Parfaite intégration dans une stratégie de caractérisation de géomatériaux

## > Cependant

- Défauts d'informations sur échantillons hydratés, hydroxylés,
- Défauts d'informations sur l'organisation des échantillons

# Microscopies électroniques et microanalyses

## > De nouveaux besoins

- Nouveaux matériaux et nouveaux sujets d'étude exigeant des performances accrues (résolution, analyse),
- Disposer au même point d'informations complémentaires : couplage avec autres méthodes d'analyse tel que la spectrométrie Raman



**Le microscope électronique est à la fois un outil de caractérisation «ancien» et un outil d'avenir pour les géosciences**

# Remerciements

- Claire Bény (BRGM / MMA / MIN)
- Alain Cocherie (BRGM / MMA / ISO)
- Françoise Bodénan (BRGM / EPI / DES)
- Monique Tegye
  
- Michel Belleil, Alan Brucker (RENISHAW)



Merci pour votre attention