



## Journées thématiques 2014 – BRGM Orléans

### **MEB - Matériaux naturels et Environnement**

**Jeudi 12 Juin 2014**

**09h00 - 10h20** Accueil

**10h20 - 11h00** Grande et petite(s) histoire(s) de la microanalyse appliquée aux géosciences (Guillaume WILLE - BRGM, Orléans et Jacky RUSTE - GN-MEBA))

*Lorsque A. Guinier propose à R. Castaing, alors jeune "ingénieur de petites études" à l'ONERA, de travailler sur le développement d'une technique de microanalyse élémentaire en se servant du faisceau du microscope électronique, celui-ci est un peu surpris. L'idée semble tellement simple que celui-ci ne voit que 2 solutions: soit l'appareil existe déjà dans quelque labo à l'autre bout du monde, soit, pour une raison quelconque, elle est irréalisable. Et pourtant, 60 ans plus tard, la microanalyse élémentaire EDS ou WDS est devenue le complément indispensable de l'imagerie au MEB.*

*Et, dans le domaine des géosciences, la microsonde électronique, ou plutôt, "l'analyseur à sonde électronique du Professeur Castaing", comme on appelait alors cette curieuse machine, a très vite trouvé sa place. En effet, une roche ou un sol, ces objets d'étude favoris du géologue, sont des assemblages de "briques" appelées minéraux, dont les dimensions sont parfois millimétriques, plus rarement centimétriques, mais le plus souvent, micrométriques. Par rapport aux techniques existant à l'époque, la microsonde apportait donc l'analyse chimique "locale" qui allait permettre de répondre à 2 caractéristiques majeures du minéral : composition chimique et homogénéité. Tout ceci in situ, dans leur contexte au sein de la roche.*

*C'est cette histoire, depuis le labo de R. Castaing à l'ONERA jusqu'à l'utilisation associant "analyse de routine" et développement de méthodes, qui fait aujourd'hui de la microsonde électronique l'instrument analytique incontournable du géologue, que nous allons vous présenter.*

**11h00 - 11h30 Cartographie élémentaire des mineurs et traces pour comprendre la cristallisation des assemblages minéralogiques des roches métamorphiques** (Benoît DUBACQ, Alexis PLUNDER, Vincent de ANDRADE, Michel FIALIN et Philippe AGARD- Institut des Sciences de la Terre, Institut de Physique du Globe, Paris)

*Notre connaissance de la dynamique des zones de subduction, expression majeure de la tectonique des plaques, repose en bonne partie sur l'étude de roches métamorphiques enfouies à grandes profondeurs le long de gradients thermiques dits « froids » (10-15°C/km) puis remontées à la surface terrestre pour se trouver désormais à l'affleurement. La présence de minéraux indicateurs, leurs compositions et leurs relations texturales permettent de quantifier les conditions de pression et de température auxquelles ils ont cristallisé, et ainsi de connaître le trajet de la roche au sein de la lithosphère, en conjonction avec la modélisation thermodynamique du comportement des éléments majeurs portés par la roche. Toutefois pour certaines phases minérales, et en particulier pour les phyllosilicates cristallisant à moins de 500°C, les modèles thermodynamiques se heurtent à des incertitudes plurielles, difficiles à quantifier et à réduire : ainsi les reconstructions des chemins pressions-températures des roches sont parfois très incertaines car l'histoire de la cristallisation de ces phases est difficile à modéliser.*

*Cette présentation montrera comment la cartographie micrométrique à des éléments mineurs et traces, classiquement négligés dans ce type de roches, permet de lever certaines incertitudes et de mieux comprendre l'histoire de la cristallisation des roches métamorphiques, en remontant aux interactions fluides-roches ayant lieu dans les zones de subduction et lors de la remontée des roches vers la surface.*

11h30 - 12h00 Pause

**12h00 - 12h30 Modélisation d'un procédé de traitement d'un gisement à l'aide d'un MEB couplé au logiciel Qemscan** (Simon BLANCHER - ERAMET Research, Service minéralogie - 78190 Trappes)

*Le logiciel Qemscan permet de contrôler/piloter un MEB et de multiples détecteurs EDS en vue de réaliser la cartographie minéralogique d'un échantillon.*

*Avec un pas choisi, une série d'analyses EDS rapide va être réalisée (environ 200 analyses à la seconde), et chaque analyse ponctuelle sera comparée à une base de données préalablement établie. Cette base de données comprend de multiples critères : le nom des minéraux, leurs densités, leurs compositions chimiques... A la fin de la séquence analytique, les données recueillies permettent d'évaluer de manière statistique et fiable la proportion des différentes phases, la répartition d'un élément d'intérêt, la taille des grains par phase minéralogique (et donc la maille de broyage à atteindre pour libérer un minéral), mais aussi les associations avec les autres phases présentes (accès aux données microtexturales).*

*En connaissant la répartition élémentaire et les propriétés physiques des minéraux, il devient possible de prédire précisément les rendements de séparations physiques : magnétiques, granulométriques, densimétriques, ou par flottation.*

*Ce type d'étude, préalablement à la mise en œuvre d'un traitement, permet de gagner un temps considérable en développement des procédés, pour guider la valorisation optimale des ressources.*

**12h30 - 13h00 Couplage de techniques microscopiques et spectroscopiques pour l'étude de l'histoire thermique d'un contexte géologique (Abdeltif LAHFID - BRGM, Orléans)**

Après le programme de la carte géologique de la France, le nouveau programme de connaissance géologique du territoire mis en place par le BRGM est le Référentiel Géologique de la France (RGF). Ce programme vise à établir une information géologique 3D.

Les données de thermicité font partie des données clés à déterminer dans le cadre du RGF. En effet, l'analyse des événements thermiques des contextes géologiques est un axe fondamental des géosciences. Des méthodes conventionnelles sont utilisées pour estimer les températures des roches notamment, la minéralogie, les inclusions fluides, la cristallinité de l'illite sans oublier celles utilisées pour caractériser le degré de maturité de la matière organique (Pouvoir Réflecteur de la Vitrinite, Rock-Eval...). Chaque méthode s'appuie sur un ou plusieurs outils d'analyse microscopique et/ou spectroscopique. Parmi ces outils analytiques, nous citerons le microscope optique, le Microscope Electronique à Balayage (MEB), le Microscope Electronique à Transmission (MET), la microsonde (MSD), le spectromètre Raman.

Cette présentation a pour objectif d'illustrer l'apport incontournable, de la combinaison de plusieurs techniques analytiques pour la production de données plus fiables nécessaires pour la compréhension de processus géologiques.

13h00 - 14h30 Déjeuner libre

**14h30 - 15h00 FIB et matériaux naturels (Imène ESTEVE - IMPMC, Paris)****15h00 - 15h30 Etude morphologique de matériaux biosourcés en vue d'applications industrielles (Tatiana BUDTOVA, Suzanne JACOMET - CEMEF, Mines ParisTech, Sophia-Antipolis)**

Les polymères sont devenus incontournables dans notre vie quotidienne. Ils sont en majorité encore élaborés à partir du pétrole. Face à une diminution des ressources pétrolières et à une prise de conscience par les populations de l'impact des matériaux plastiques sur notre environnement, le contexte de « développement durable » est apparu entraînant une politique de valorisation de la biomasse. Celle-ci se base sur les principes suivants : le respect de l'environnement et des hommes, la réduction des déchets et des matières polluantes, le remplacement partiel ou total des dérivés pétrochimiques par des ressources renouvelables et le développement de nouveaux matériaux avec de nouvelles fonctions. Les matériaux biosourcés reçoivent un intérêt grandissant auprès du monde académique et industriel.

Deux axes de recherche seront présentés :

1) Les Bio-aérogels comme nouvelle génération de super-isolants thermique.

La cellulose et la pectine sont utilisées comme matière première et les aérogels sont obtenus par leur dissolution, gélification, coagulation et séchage en condition supercritiques. La structure poreuse a été caractérisée et corrélée avec les propriétés thermiques. Les aérogels à base de pectine ont la conductivité thermique plus faible que l'air grâce à la nanostructuration de la matrice.

2) Compréhension et amélioration de propriétés des bioplastiques.

*Les polymères thermoplastiques comme PLA (acide polylactique) obtenu à partir de glucose, PHA (polyhydroxyalcanoate) produit par certains microorganismes à partir de sources carbonées et les dérivées de cellulose (cellulose acétate butyrate, CAB) ont beaucoup de potentiel pour remplacer les polymères issus du pétrole, ou encore pour être utilisé dans le domaine biomédical (implant vasculaire, fils de suture, vis broches, ligaments artificiels). Après élaboration des mélanges, la dispersion d'une phase dans l'autre, la distribution de tailles des nodules, la surface de contacts entre différents composants ont été évalués et corrélés avec les propriétés mécaniques. Par exemple, la transition fragile->ductile de CAB a été obtenue en contrôlant la taille de phase dispersée et la distance entre les nodules.*

*Remerciements : les études sur les bio-aérogels sont effectuées dans le cadre de projets ANR « CarboCel » et « Nanocel », et en collaboration avec le centre PERSEE de MINES ParisTech. Les travaux sur les bioplastiques sont réalisés dans le cadre de la Chaire Industrielle Bioplastiques soutenue par Arkema, L'Oréal, Nestlé, PSA Peugeot Citroën et Schneider Electric. Les résultats présentés sont issus des thèses de : Cyrielle RUDAZ, François BESSON, Thibaut GERARD et Romain SESCOUSSE.*

**15h30 - 16h00** **Caractérisation de microparticules environnementales par MEB-EDS automatisé** (Karine DEBOUDT –Université du Littoral Côte d'Opale, Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère -LPCA, EA 4493- 59140 Dunkerque)

*L'analyse individuelle de particules par microscopie analytique (MEB-EDS) apporte une information unique sur la taille, la morphologie et la composition chimiques des particules environnementales. Pour obtenir une information représentative des particules collectées, il est nécessaire d'analyser plusieurs centaines de particules par échantillon, ce qui requiert une analyse en mode automatisé. Cette dernière nécessite d'une part une bonne reconnaissance des particules déposées sur leur substrat et d'autre part une quantification élémentaire juste et précise, sans que la composition chimique des particules soit a priori connue. Les méthodes de quantification conventionnelles sont adaptées aux échantillons plans polis, mais aboutissent généralement à une quantification élémentaire erronée des microparticules due aux effets de géométrie.*

*Dans ce cadre, une méthodologie combinant l'utilisation de substrats en bore et une quantification élémentaire par simulation inverse de Monte-Carlo sera présentée pour des particules atmosphériques de tailles comprises entre 0,25 et 10µm.*

**16h00 – 16h10** **Présentation du nouveau Forum GN-MEBA**

**16h10** **Visite des laboratoires**

## Vendredi 13 Juin 2014

**09h00 - 09h30** **Application du MEBE-EDS au ciment dentaire. Réflexion sur les appositions annuelles en tant qu'archive biologique et sur les perspectives en anthropologie** (Benoît BERTRAND, Lucile GEANT-CAPARROS - Laboratoire d'Analyses Physiques et de Caractérisation des Matériaux, Direction de l'Archéologie, Communauté d'Agglomération du Douaisis, Douai ; Thomas COLARD, Unité de Taphonomie Médico-Légale - Institut de Médecine Légale de Lille, Université de Lille 2)

*L'estimation de l'âge au décès à partir de restes humains est un sujet fondamental de la recherche en anthropologie, avec pour finalité l'expertise, que ce soit dans un contexte archéologique ou médico-légal. La cémento-chronologie basée sur l'observation d'un tissu dentaire particulier - le ciment - s'avère être une technique performante. Cette méthode se fonde sur l'observation des dépôts annuels caractérisés en microscopie optique par des alternances claires et sombres. Même si l'organisation structurale du ciment reste une question ouverte, suivre les éléments chimiques à travers la matrice cimentaire reviendrait à fournir une méthode objective pour identifier les alternances annuelles.*

*Au moyen d'un Microscope Electronique à Balayage Environnemental équipé en EDS, le ciment a été étudié sur un échantillon de dents issues d'individus d'âge connu. Les teneurs en éléments majeurs constituant l'hydroxyapatite qui forme ces anneaux ont été mesurés sur des profils pour vérifier la position des maximums et minimums et leur nombre afin de les comparer aux dénombrements faits en microscopie optique. Ces profils suggèrent un lien entre composition chimique et alternances annuelles. Des analyses ponctuelles ont été réalisées dans le but de discuter la variation inter-anneaux et révèlent des différences significatives des teneurs en calcium.*

*Considérant que certains auteurs ont corrélé en microscopie optique des anneaux anormalement larges à des événements physiologiques tels que des traumatismes osseux ou des grossesses, nous discuterons les perspectives qu'offre la Microscopie Electronique à Balayage Environnemental équipée en EDS au domaine de l'anthropologie et de l'intérêt de cette archive biologique.*

**09h30 - 10h00 Spéciation de l'uranium dans des particules micrométriques par spectrométrie micro-Raman et microscopie électronique à balayage** (Fabien POINTURIER, Olivier MARIE - CEA DAM DIF, Arpajon)

*Les laboratoires d'analyse de traces du CEA / DAM – Ile de France (Arpajon, France) mesurent la composition isotopique de l'uranium présent dans des particules micrométriques, dans le cadre des programmes de surveillance de l'environnement des centres CEA et de lutte contre la prolifération nucléaire. Cependant, la détermination de la forme chimique sous laquelle se trouve l'uranium (spéciation) représente également une information précieuse, qui définit la capacité de l'uranium à migrer plus ou moins rapidement dans l'environnement ou qui permet d'identifier le procédé industriel mis en œuvre dans une installation nucléaire (raffinage, conversion, fabrication du combustible, retraitement, etc.).*

*La spectrométrie micro-Raman fournit des informations moléculaires et structurales sur des micro-objets avec une résolution spatiale de l'ordre du micromètre. Bien que les composés de l'uranium, hautement fluorescents, sensibles à la chaleur produite par le laser, et caractérisés par un système U-O particulièrement complexe, soient difficiles à analyser en spectrométrie Raman, des bandes Raman spécifiques pour les principaux composés de l'uranium utilisés dans l'industrie ont pu être mises en évidence. Nous avons montré que ces signatures caractéristiques sont retrouvées pour des particules micrométriques. Ces dernières sont déposées sur un disque de carbone et sont repérées à l'aide d'un microscope électronique à balayage (XL30, FEI) équipé d'un logiciel de recherche automatique des particules par seuillage de numéro atomique (GSR – Gun Shot Residue). Le disque est ensuite transféré dans le spectromètre Raman (InVia, Renishaw), les particules relocalisées à l'aide d'un algorithme de repositionnement puis analysées. Pour des particules de taille inférieure à 3 µm, trop petites pour être relocalisées avec*

*une précision suffisante, nous utilisons un dispositif de couplage entre le MEB et le spectromètre micro-Raman (SEM-SCA, Renishaw) qui permet d'effectuer l'analyse Raman à l'intérieur du MEB.*

*Au cours de cet exposé, nous décrivons les techniques mises en œuvre, leurs performances et limitations et présentons plusieurs applications de la spectrométrie micro-Raman, hors et avec couplage avec le MEB, à des microéchantillons de matière nucléaire.*

**10h00 - 10h30 La pollution atmosphérique et les plantes; intérêt de la microscopie électronique à balayage couplée à la microanalyse X** (Didier LETHIEC – INRA Lorraine - UMR EEF 54280 Champenoux)

*Les plantes comme les hommes sont soumis aux changements climatiques et font face depuis le début de l'ère pré-industrielle à des agressions venant de l'atmosphère.*

*Au cours de cet exposé nous présenterons les effets de l'ozone et de l'augmentation du dioxyde de carbone sur le fonctionnement des surfaces foliaires, à travers des études sur les cires cuticulaires et les cellules stomatiques. Nous aborderons aussi le rôle des plantes comme bio-indicateur de la pollution atmosphérique; les techniques de récupération des dépôts foliaires à des fins de caractérisation élémentaire par microanalyse X seront présentées.*

*Des études de cas précis seront développées.*

10h30 - 11h00 Pause

**11h00 - 11h30 Microanalyse X de l'azote dans les tissus végétaux** (Christophe ROSE –INRA Lorraine - UMR EEF - PTEF 54280 Champenoux)

*Après le stress hydrique, l'azote est le deuxième facteur limitant dans le développement des plantes. L'abondance de cet élément dans la plante est un bon indicateur de son activité physiologique et l'analyse des concentrations en azote au sein de tissus élaborés tout au long de la vie du végétal peut permettre une étude a posteriori de l'impact des modifications environnementales sur le végétal étudié : mesure des concentrations en azote dans les cernes d'accroissement annuels des arbres par exemple.*

*Mais l'analyse de cet élément dans les tissus des végétaux supérieurs (arbres) présente au réel de nombreuses difficultés analytiques, en partie dues aux propriétés chimiques propres de cet élément et à son abondance (faible) dans les plantes. La microanalyse X de l'azote dans des tissus végétaux placés sous le faisceau d'un MEB apparait comme une technique possible (dans son principe) pour réaliser des analyses élémentaires à une échelle tissulaire. Cependant, c'est une méthode qui a été jusqu'à présent peu utilisée dans l'étude quantitative des nutriments contenus dans les matières biologiques et qui nécessite par conséquent des approches de calibration très adaptées dans le but principal de minimiser les effets complexes des matrices et pour permettre des microanalyses fiables et interprétables.*

*Nous présentons dans cet exposé une démarche d'élaboration d'un protocole du dosage de l'azote par microanalyse X en spectrométrie WDS (spectromètre à dispersion de longueur d'onde) dans différents tissus végétaux.*

**11h30 - 12h00** **Quand un chirurgien-dentiste rencontre un MEB** (Anne-Sophie VAILLANT-CORROY - Université de Lorraine, Faculté d'Odontologie, CHU Nancy - Doctorante Institut Jean Lamour, Nancy)

*Durant cette séance, nous vous proposerons une immersion au cœur de la vie d'un chirurgien-dentiste qui, parallèlement à son exercice hospitalier, a entrepris de mieux comprendre les matériaux qui l'entourent dans son univers professionnel.*

*Une atteinte carieuse, une dent à restaurer, que faire ? Proposer dans un premier temps un matériau de restauration plastique : les résines composites. Que contiennent-elles ? Sont-elles fiables ? Existe-t-il des porosités impactant la qualité et la pérennité de nos restaurations ?*

*Quand la dent est plus délabrée, il faut passer à une restauration coronaire périphérique, une couronne. Mais quel matériau utiliser ? Uniquement de la céramique ? Une restauration céramo-métallique ? Et quels alliages utiliser ? Un alliage noble ? Un alliage à base prédominante ? Qu'en est-il des réutilisations de masselottes, habituelles dans les laboratoires de prothèse dentaire ? Lors de la conception de nos prothèses, nous sommes parfois amenés à couper puis braser les infrastructures métalliques. Quel impact sur la qualité de nos restaurations ?*

*Toutes ces réponses, et d'autres, à travers les images MEB de nos équipes.*

**12h00 - 12h30** **Amiantes S.L. et amiantes S.S. - Apports du MEB dans la caractérisation des fibres asbestiformes** (Didier LAHONDERE, Guillaume WILLE - BRGM, Orléans)

*L'amiante est une substance minérale naturelle qui correspond à six variétés de silicates asbestiformes. Ces six silicates appartiennent à deux groupes d'espèces minéralogiques, les serpentines et les amphiboles, et correspondent au chrysotile (amiante blanc), à la crocidolite (ou riébeckite-amiante ou amiante bleu), à l'amosite (ou grunérite-amiante ou amiante brun), à l'anthophyllite-amiante, à la trémolite-amiante et à l'actinolite-amiante. Cette liste constitue une définition commerciale de l'amiante, reprise dans la directive européenne 2009/148/CE.*

*L'EPA (Environmental Protection Agency) a proposé une définition précise d'un minéral asbestiforme, intégrant des critères morphologiques pour les fibres individuelles et pour les faisceaux fibreux dont ces fibres sont issues. Pour sa part, l'OMS (Organisation Mondiale de la Santé) définit une fibre (minérale) comme une particule allongée présentant les caractéristiques dimensionnelles suivantes :  $D < 3 \mu\text{m}$ ,  $L > 5 \mu\text{m}$ ,  $L/D > 3 \mu\text{m}$ . Ce sont ces critères qui sont pris en compte pour déterminer la concentration en fibres d'amiante dans l'air, le comptage étant réalisé par microscopie électronique à transmission selon la norme NFX 43-050. Ces seuls critères dimensionnels sont pourtant insuffisants pour différencier les fibres asbestiformes (amiante s.s.) et non asbestiformes (amiante s.l.).*

*L'utilisation d'un MEB permet de déterminer les dimensions mais aussi de préciser la morphologie des fibres et celle des faisceaux fibreux. Les critères de l'EPA correspondant aux fibres asbestiformes, en particulier l'existence de fibres parallèles regroupées en faisceaux, de terminaisons effilochées, d'agglomérats de fibres enchevêtrées et de longues fibres courbes ( $L/D > 20$ ), peuvent facilement être mis en évidence par imagerie MEB.*

**12h30 - 13h00** **Dégâts d'irradiation : conséquences sur la microanalyse des fluor-apatites** ( Ida DI-CARLO - ISTO-CNRS, Orléans)

*Les apatites sont des phosphates de formule générale  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{Cl}, \text{F})$ . Elles sont surtout présentes comme minéral accessoire dans le milieu géologique volcanologique et jouent un rôle très important dans le stockage des halogènes, sulfates, carbonates, Strontium et terres rares.*

*Notre étude s'est focalisée sur l'espèce fluor-apatite, le groupe riche en F. L'analyse des fluor-apatites est rendue difficile par les conséquences des dégâts d'irradiation causés par l'impact du faisceau d'électrons sur le minéral, en particulier pour le dosage du fluor qui montre une variation d'intensité au cours de l'analyse. Cette variation dépend principalement de 2 facteurs : orientation cristallographique du minéral et conditions de faisceau.*

*Au cours de cet exposé, nous présenterons différents aspects des dégâts d'irradiation sur le minéral et les difficultés engendrées sur la microanalyse des éléments majeurs et des traces dans les apatites.*

13h00 - 14h30 Déjeuner libre

**Fin des Journées thématiques**