

Apport des techniques par rayons X à la caractérisation des encroûtements cobaltifères océaniques

J. Etoubleau, M. Bohn*, Y. Fouquet, P. Cambon et R. Le Suavé

IFREMER, Département Géosciences Marines, BP. 70, 29280 Plouzané, France
* UMR 6538 du CNRS, Microsonde Ouest, BP. 70, 29280 Plouzané, France

Résumé . Les techniques d'analyse par rayons X sont des outils particulièrement bien adaptés à la caractérisation minéralogique et géochimique des encroûtements d'oxydes de fer et de manganèse enrichis en cobalt. La diffraction X sert à identifier la faible cristallinité du matériau. La caractérisation géochimique des encroûtements est faite globalement par fluorescence X avec la détermination précise des teneurs moyennes d'une trentaine d'éléments majeurs et d'éléments traces. On utilise la microsonde électronique pour cartographier quantitativement la répartition des éléments dans les phases oxydes à l'intérieur des encroûtements et pour connaître la composition chimique des micro-sphérules d'origine cosmique qu'ils renferment.

Abstract . A range of X-ray analytical techniques contributes particularly well to the mineralogical and geochemical characterisations of cobalt-rich iron and manganese oxides crusts. X-ray diffraction is used to identify the weak crystallinity of the material. Bulk geochemical characterisation of the crusts is done by X-ray fluorescence for the precise determination of *ca.* thirty major and trace elements. Fine scale analysis is carried out by electron microprobe to quantitatively map the distribution of elements in oxide phases within the crusts. Microprobe work is essential to obtain the chemical composition of the embedded metallic micro-meteorites.

1. INTRODUCTION

Les encroûtements d'oxydes de fer et de manganèse sont largement répandus sur les zones topographiques élevées du fond des océans [1]. On les trouve en abondance dans la zone économique exclusive de la Polynésie Française. Ils sont aussi nommés encroûtements cobaltifères à cause de leur concentration en Co qui marque un net enrichissement par rapport aux nodules polymétalliques des bassins profonds. Ces dépôts sont principalement constitués de l'association intime d'oxydes de Fe-Mn (δ -MnO₂), d'hydroxydes de Fe hydratés amorphes aux rayons X et de minéraux ferro-alumino-silicatés (figure 1). Formés sur des substrats solides par lentes précipitation et déposition dans le milieu marin, ils peuvent atteindre plusieurs centimètres d'épaisseur en un temps estimé à quelques dizaines de millions d'années. Par analogie aux nodules de manganèse, la caractérisation géochimique des encroûtements s'articule autour du couple d'éléments majeurs Fe-Mn et des teneurs en éléments valorisants Co, Ni et Cu. Les teneurs moyennes en Fe+Mn sont comprises entre 35 et 40%, la somme Co+Ni+Cu varie de 1.5 à 2%. On y trouve également Si, Al, les alcalins et alcalino-terreux, P et S. Le taux d'humidité est compris entre 15 et 20%. En ce qui concerne les éléments traces, Pb, Zn, Mo et V sont présents à des teneurs de plusieurs centaines de $\mu\text{g g}^{-1}$. La composition en terres rares est largement dominée par Ce, La et Nd; parmi les métaux précieux, on note une anomalie positive en Pt parfois au-delà du $\mu\text{g g}^{-1}$ [2] reliée à la présence en leur sein de micro-sphérules ferronickélifères d'origine cosmique [3].

La caractérisation géochimique globale et locale des encroûtements a pour objectifs :

- D'identifier ceux enrichis en Co et Pt qui les désignent comme une ressource minière potentielle,
- De cartographier la zonation des éléments au travers des dépôts pour aider à la reconstitution des évènements qui ont contribué à leur formation.

Pr10- 364

JOURNAL DE PHYSIQUE IV

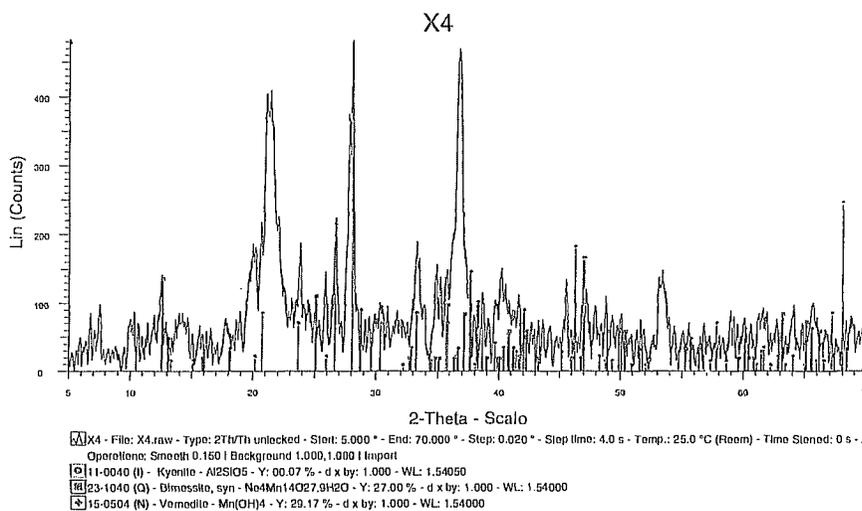
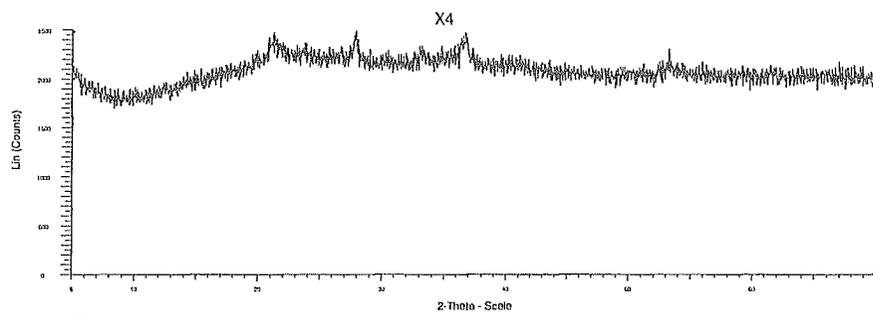


Figure 1: Diffractogrammes de la partie interne d'un encroûtement
Diffractograms of the inner part of a crust

L'examen approfondi des diffractogrammes montre que la cristallinité des encroûtements est très faible; on note cependant quelques pics indiquant la présence probable d'espèces aluminosilicatées (kyanite), de composés hydratés du Mn (birnessite) et d'hydroxydes de Mn (vernadite) à l'état de traces.

2. PARTIE EXPERIMENTALE

2.1 Equipements

2.1.1 Diffraction X

La caractérisation est effectuée à l'aide d'un diffractomètre à rayons X à poudre SIEMENS équipé d'un tube à anode de Cu. L'appareil est piloté par le système DACO-MP. Le dépouillement des spectres s'effectue avec le logiciel DIFFRACT+.

2.1.2 Fluorescence X

Les analyses sont réalisées avec un spectromètre séquentiel de fluorescence X à dispersion de longueur d'ondes SIEMENS SRS 303, équipé d'un passeur à dix positions et d'un tube Rh à anode frontale. L'ensemble est interfacé à un micro-ordinateur supportant le logiciel d'analyse SPECTRA 3000.

2.1.3 Microsonde électronique

L'instrument analytique est une microsonde CAMECA SX 50 équipée de cinq spectromètres à dispersion en longueur d'onde et d'un porte-échantillon pouvant supporter trois lames.

2.2 Préparation des échantillons

Les encroûtements sont des matériaux poreux et friables qu'il convient de manipuler avec précaution. Les dépôts épais représentatifs sont mis en tranches par sciage; ils sont le cas échéant sous-échantillonnés en fonction des phases et des couches morphologiques identifiées macroscopiquement. Les entités sélectionnées sont ensuite séparées en deux parties. L'une est réduite en poudre fine par broyage et sert aux analyses par diffraction X et fluorescence X, l'autre est imprégnée dans la résine et positionnée pour la réalisation d'une lame mince destinée à l'étude pétrologique et à l'analyse par microsonde. Le polissage de finition de la lame s'effectue au $\frac{1}{4}$ μm , puis la lame est recouverte d'un dépôt de carbone d'épaisseur de 300 à 400 Å.

Pour l'analyse globale, une fraction aliquote de 4g de la poudre fine est intimement mélangée avec 0.4g de cire (type C, HOESCHT), pressée et pastillée. Une fraction aliquote de 0.5g de la poudre séchée à 105°C durant une nuit est mélangée avec 9g de flux composé de 90%Li₂B₄O₇-10%LiF (Flux 120A, JOHNSON MATTEY) pour la confection d'une perle à la PERL'X. Enfin 1g de poudre séchée à 105°C et pesée précisément sert à la détection du Pt et du Bi selon une méthode décrite précédemment [4].

2.3 Mesures

Les mesures par fluorescence X sont effectuées sous vide dans des porte-échantillons dorés à l'or fin ($\phi = 30$ mm). La mesure des intensités des pics et fonds est répétée deux fois. Les paramètres analytiques sont détaillés dans le tableau 1. La puissance du tube pour l'analyse du Fe et du Mn sur pastille est sensiblement réduite afin de ne pas saturer les compteurs.

Tableau I: paramètres analytiques utilisés en fluorescence X
X-ray fluorescence analytical parameters

Éléments	Pastille/Perle/litre	Raie analytique		kV	mA	Cristal	Déecteur	Collimateur	2θ (°)	2θ (°)	2θ (°)	Temps de comptage	raie inforéante
		pic	lond droit						lond gauche				
Na	Pastille/Perle	Kα	45 60	OVO55	FG	0°40	25.66	22.93	27.40	40			
Mg	Pastille/Perle	Kα	45 60	OVO55	FG	0°40	21.26			40			
Al	Pastille/Perle	Kα	45 60	PET	FG	0°40	145.30			40			
Si	Pastille/Perle	Kα	45 60	PET	FG	0°40	109.28			40			
P	Pastille/Perle	Kα	45 60	Ge	FG	0°40	140.99			40			
K	Pastille/Perle	Kα	45 60	PET	FG	0°15	50.73			20			
Ca	Pastille/Perle	Kα	45 60	LIF200	FG	0°15	113.17			20			
Sc	Pastille/Perle	Kα	45 60	LIF200	FG	0°15	97.75	97.00		40			
Ba	Pastille/Perle	Lα1	45 60	LIF200	FG	0°15	87.19	86.76	87.90	40	Ti Kα		
Ti	Pastille/Perle	Kα	45 60	LIF200	FG	0°15	86.19			40			
La	Pastille/Perle	Lα1	45 60	LIF200	FG+SCI	0°15	82.95	82.46	83.69	40			
V	Pastille/Perle	Kα	45 60	LIF200	FG+SCI	0°15	76.98	76.00	78.00	40	Ti Kβ		
Ce	Pastille/Perle	Lβ1	45 60	LIF200	FG+SCI	0°15	71.64	71.00	72.60	40			
Cr	Pastille/Perle	Kα	45 60	LIF200	FG+SCI	0°15	69.37	68.41	70.41	40			
Mn	Pastille/Perle	Kα	45 60	LIF200	FG+SCI	0°15	62.99			20			
Fe	Pastille/Perle	Kα	45 60	LIF200	FG+SCI	0°15	57.73			20			
Co	Pastille/Perle	Kα	45 60	LIF200	FG+SCI	0°15	52.78	52.61	53.41	40	Co Kβ		
Ni	Pastille/Perle	Kα	45 60	LIF200	FG+SCI	0°15	48.65	47.96	49.90	40			
Cu	Pastille/Perle	Kα	45 60	LIF200	FG+SCI	0°15	45.00	44.65	45.52	40			
Zn	Pastille/Perle	Kα	45 60	LIF200	FG+SCI	0°15	41.78	41.48	42.17	40			
Tl	pastille/litre	Lα1	55 45	LIF200	FG+SCI	0°15	34.85	34.60	35.70	40			
As	pastille	Kα	55 45	LIF200	FG+SCI	0°15	33.94	33.20	34.60	40	Pb Lα		
Pb	pastille	Lβ1	55 45	LIF200	SCI	0°15	28.25	27.70	26.75	40			
Rb	pastille	Kα	55 45	LIF200	SCI	0°15	26.59	26.21	27.01	40			
Sr	Pastille/Perle	Kα	55 45	LIF200	SCI	0°15	25.09	24.90	25.42	40			
Y	pastille	Kα	55 45	LIF200	SCI	0°15	23.74	23.09	24.31	40	Rb Kβ		
Zr	Pastille/Perle	Kα	55 45	LIF200	SCI	0°15	22.47	21.73	23.09	40	Sr Kβ		
Nb	pastille	Kα	55 45	LIF200	SCI	0°15	21.34	20.91	21.69	40			
Mo	pastille	Kα	55 45	LIF200	SCI	0°15	20.28	17.83	20.50	40			
Cd	pastille	Kα	55 50	LIF200	SCI	0°15	15.26	14.95	15.72	60			
Sb	pastille	Kα	55 50	LIF200	SCI	0°15	13.40	13.11	13.73	60	Cd Kβ		
Bi	litre	Lα1	50 50	LIF200	FG+SCI	0°15	32.97	32.59	33.54	40			
Pt	litre	Lα1	50 50	LIF200	FG+SCI	0°15	38.036	36.27	38.80	40	Bi Li		

Le programme analytique mise en oeuvre par microsonde concerne dans cette étude 19 éléments. Les éléments majeurs sont analysés en utilisant une tension d'accélération du faisceau électronique incident de 15 kV, une intensité du courant sonde de 15 nA; le temps d'analyse est 6 secondes. Pour les éléments traces: Ba, Co, Pb, Ni, Cu, l'intensité du courant sonde est élevée à 100 nA et le temps d'analyse porté à 20 secondes. Les comptages s'effectuent conjointement sur le pic et un fond adjacent au pic. Les analyses sont réalisées en allant de la partie externe vers le coeur de l'échantillon en quatre points alignés avec un pas de 1 mm avec le faisceau défocalisé ($\phi = 30 \mu\text{m}$). La nature poreuse et hygroscopique de ce type d'échantillon sont à l'origine de dégazages importants nécessitant parfois de longs moments de pompage pour l'obtention d'un vide secondaire suffisant.

2.4 Etalonnage et calibration

En fluorescence X, les droites d'étalonnage sont réalisées avec des matériaux de référence internationaux [5]. Pour la plupart d'entre eux, les compositions sont en rapport avec les teneurs recherchées dans les encroûtements. Il s'agit des références de nodule de manganèse A1, P1 (United State Geological Survey), OOPE601, OOPE602, OOPE603, OOPE604 (Research Institute of Applied Physics of the Irkutsk University), GSPN2, GSPN3 (Institute of Rock and Mineral Analysis, Chinese Academy of Geological Sciences), et de la série « IRON FORMATION » FER1 à FER4 (Canadian Certified Reference Materials Project).

Tableau 2: Standards utilisés pour la calibration en microsonde électronique
Standards used to calibrate electron microprobe measurements

Eléments (raies)	Standards
Na (K α) , Si (K α)	Albite
K (K α)	Orthose
Fe (K α)	Fe2O3
Ca (K α)	Wollastonite
Mg (K α)	Forstérite
Al (K α)	Al2O3
P (K α)	Apatite
Mn (K α) , Ti (K α)	MnTiO3
Co (K α) , Cu (K α) , Ni (K α)	Métaux purs
Ba (L α)	BaSO4
Pb (M α)	PbS
S (K α)	FeS2

3. RESULTATS ET DISCUSSION

3.1 Analyse globale

3.1.1 Comparaison perle-pastille

Par fluorescence X les éléments majeurs des roches silicatées sont déterminés communément sur des perles de dilution dont le rapport échantillon/fondant est voisin de 1/10 (m/m). Dans cette étude, il a été nécessaire de doubler cette dilution afin de faciliter la fabrication des perles des échantillons les plus enrichis en Cu. Les perles sont réalisées avec 0.5g de la poudre de roche séchée à 105°C et 9g de fondant.

Les éléments traces sont analysés sur pastille de poudre compactée devant satisfaire aux exigences de l'épaisseur infinie. Il faut 4 à 6 g minimum de l'échantillon broyé pour la fabrication d'une pastille.

Les corrections d'effet de matrice sont effectuées via la mesure de l'intensité du pic Compton Rh K α pour les éléments traces dont la longueur d'onde d'analyse est supérieure à celle de la discontinuité d'absorption K du Fe, et par la méthode des paramètres fondamentaux pour les autres éléments.

L'imprécision liée à la mesure sur pastille dépend principalement de la reproductibilité de l'état de surface (effet de grain) et de son homogénéité. Pour comparer dans les meilleures conditions possibles, les échantillons inconnus et les étalons devraient avoir la même distribution granulométrique. Les inhomogénéités sont compensées en maintenant en rotation le porte-échantillon pendant la mesure. Les précisions analytiques absolues obtenues pour les étalonnages sont comparées : tableau 3 et figure 2. Ces étalonnages concernent les éléments majeurs et les éléments mineurs. Ils sont réalisés respectivement sur pastille et sur perle en utilisant les mêmes standards et des conditions de mesures identiques. L'allure générale de la courbe, montre que dans le cas présent, la précision analytique est cinq à six fois meilleure sur perle que sur pastille pour les radiations de grande longueur d'onde (raies K α de Mg, Al), et s'équilibre pour les radiations de faible longueur d'onde (raies K α de Sr, Zr).

Tableau 3: Droites d'étalonnages : gammes de concentration et précisions analytiques sur pastille et perle.
 Calibration curves : concentration range and analytical precision on pressed pellet and glass-disk

Eléments	Gamme de concentration		Précision sur	
			Pastille	Perle
MgO	%	0.3-13	0.55	0.09
Al ₂ O ₃	%	0-15	0.88	0.17
SiO ₂	%	4-73	1.48	0.42
P ₂ O ₅	%	0-2.4	0.134	0.03
K ₂ O	%	0-4	0.095	0.045
CaO	%	0.8-15.4	0.43	0.27
Ba	µg g ⁻¹	10-2400	129	63.8
TiO ₂	%	0-1.9	0.099	0.03
V	µg g ⁻¹	10-550	34.5	32.6
MnO	%	0-42	0.28	0.33
Fe ₂ O ₃	%	7-40	0.53	0.35
Co	µg g ⁻¹	0-4700	129	102
Ni	µg g ⁻¹	5-15500	200	85.2
Cu	µg g ⁻¹	0-13600	166	116
Zn	µg g ⁻¹	25-3500	38.6	32.9
Sr	µg g ⁻¹	30-1370	30.4	29.2
Zr	µg g ⁻¹	0-620	9.1	9.1

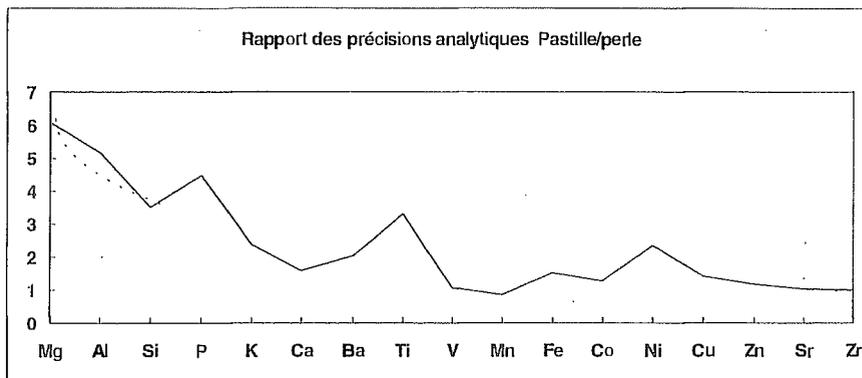


Figure 2

Un échantillon de référence de nodule de manganèse, JMn-1, préparé et distribué par le Geological Survey of Japan (GSJ) a été analysé en perle et en pastille. Les résultats analytiques sont consignés dans le tableau 4. Chaque valeur du tableau de résultats est la moyenne de trois déterminations indépendantes; l'intervalle de confiance sur le résultat est donné par l'écart type (2σ). Pour tous les éléments, Les concentrations trouvées sur pastille peuvent être comparées aux concentrations déterminées sur perle dans la fourchette des précisions analytiques. Elles sont par ailleurs en bon accord avec les données préliminaires publiées [6]. Ces résultats vont contribuer à la certification de ce nouveau geostandard.

Tableau 4 : résultats analytiques de JMn-1
JMn-1 analytical results

m/m %	Ce travail /this work				Terashima [6]
	Pastille		Perle		
	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type	
SiO ₂	13.93	0.11	14.06	0.08	14.08
Al ₂ O ₃	4.05	0.05	3.61	0.03	4.35
Fe ₂ O ₃	14.61	0.16	15.05	0.08	14.27
MnO	32.82	0.16	33.46	0.20	32.76
MgO	3.18	0.04	3.10	0.03	2.88
CaO	3.03	0.01	2.89	0.02	2.80
Na ₂ O	2.58	0.06	-	-	2.84
K ₂ O	0.88	0.01	0.80	0.004	0.94
TiO ₂	1.06	0.01	1.11	0.01	1.08
P ₂ O ₅	0.47	0.01	0.45	0.005	0.54
$\mu\text{g/g}^{-1}$					
Se	11	2			
V	427	3	399	3	458
Cr	27	1			28
Co	1708	35	1691	16	1740
Ni	12451	87	12610	127	12500
Cu	9923	101	9994	95	10500
Zn	1020	11	1003	8	1090
As	65	3			80
Rb	10	1			16
Sr	753	11	741	7	808
Y	97	5			
Zr	341	8	357	2	
Nb	26	0			
Mo	279	8			
Ba	1695	7	1654	27	
La	109	2	119	3	
Ce	216	12	186	20	
Pb	414	8			455
Cd	16	1			
Sb	34	1			

3.2 Microanalyse

Plusieurs types d'analyse sont menées localement par microsonde électronique. On va d'abord s'intéresser aux phases oxydes qui constituent environ 90% des encroûtements. A cause des hétérogénéités ponctuelles et de la micro-porosité du matériau il est nécessaire de défocaliser le faisceau. Les analyses sont menées selon une stratégie de maillage: de front, en quatre points alignés et distincts. La séquence d'analyse est répétée tous les mm sur un profil radial au travers de l'échantillon. A titre d'exemple, la figure 3 montre les variations de concentration des éléments majeurs et des éléments mineurs au travers d'un encroûtement. En abscisse sont portés les numéros des points d'analyse, en ordonnée la moyenne des concentrations des quatre déterminations. Les corrections des effets inter-éléments sont réalisées avec le nouveau programme PAP. En raison de la porosité et du taux d'hydratation des échantillons, les concentrations mesurées sont des concentrations relatives. Les rapports de concentration des éléments établis avec l'analyse globale sont vérifiés et les corrélations inter-éléments sont conservées.

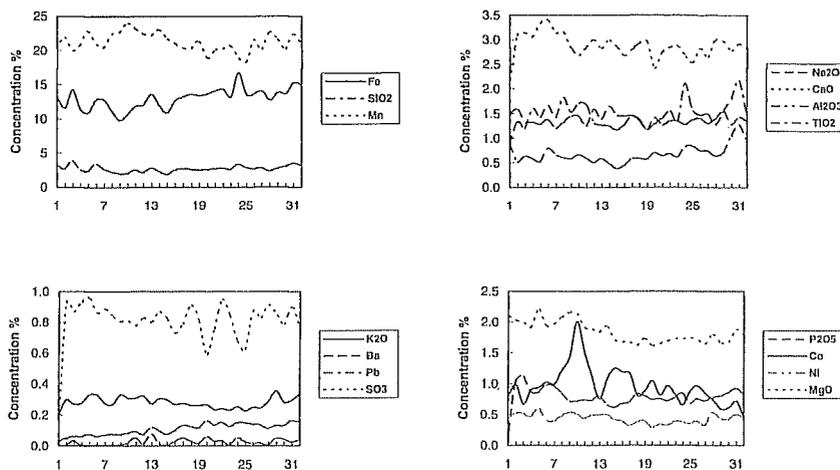


Figure 3 : Distribution des éléments au travers d'un encroûtement en allant de l'extérieur au contact de l'eau de mer (point N°1) vers le coeur de l'échantillon (point N°32).

Distribution of elements through a crust from the exterior in contact with seawater (point N°1) to interior of the sample (point N°32).

Des analyses complémentaires sont effectuées transversalement à une concrétion de Mn afin de mettre en évidence la distribution des éléments à cette échelle. Les résultats montrent que les teneurs en Co varient considérablement (de 0.25 à 1.5%) sur des distances très faibles de l'ordre du μm à quelques dizaines de μm . Les variations de la concentration du Co sont anti-corrélées aux variations de concentration du Ni et du Cu. Les teneurs en Mn (de 27 à 35%) sont plus élevées que celles obtenues en analyse globale et sont anti-corrélées aux variations du Fe.

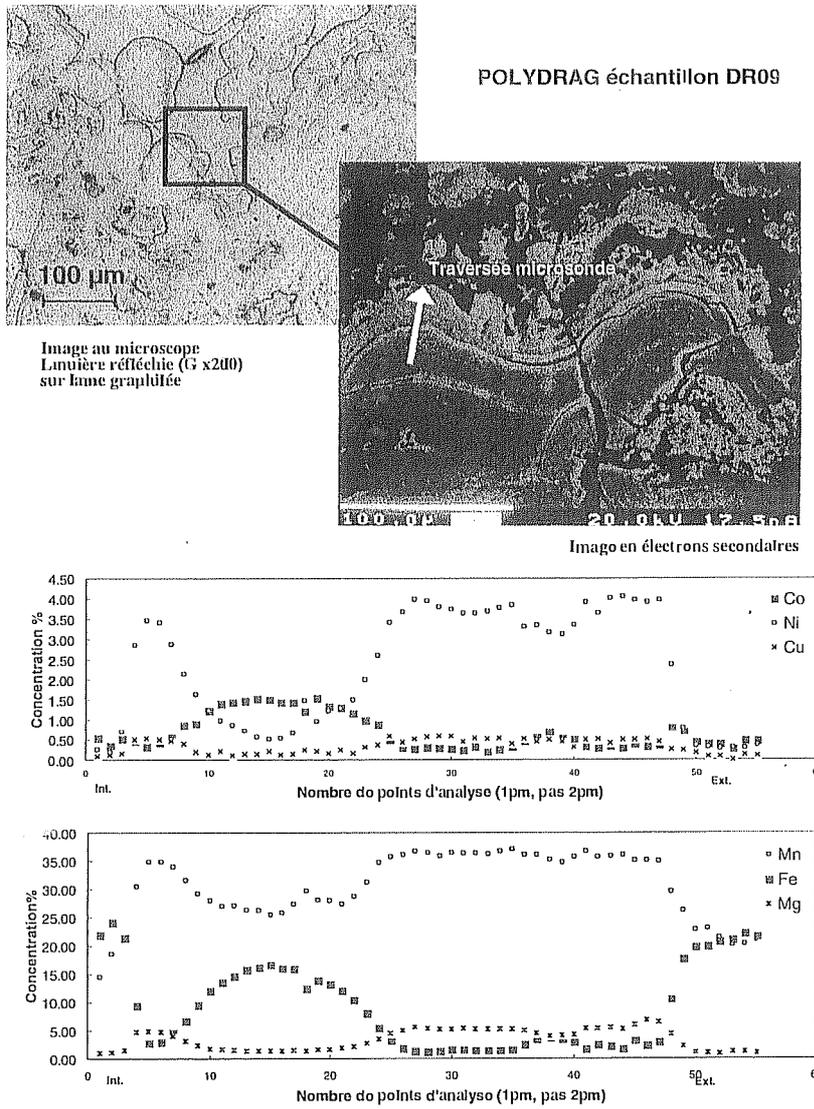


Figure 4 : Profil de composition chimique au travers d'une concrétion de Mn. Un point d'analyse est effectué tous les deux µm le long de la flèche blanche.
Chemical composition profile through a Mn concretion. An analytical point is taken into account all the two µm along the white arrow.

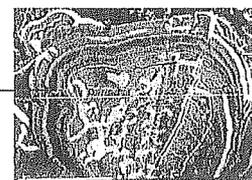
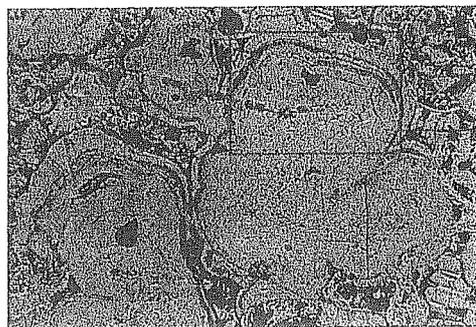
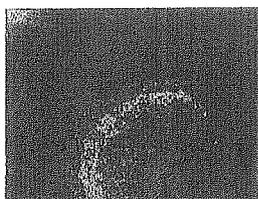


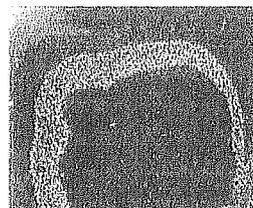
Image en électrons secondaires

Image au microscope; lumière réfléchie (grossissement 250) sur lame graphitée

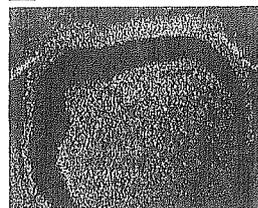
Cobalt



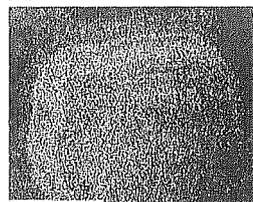
Nickel



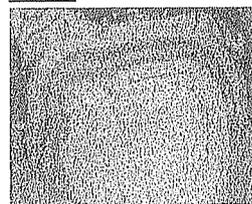
Fer



Manganèse



Calcium



Silice

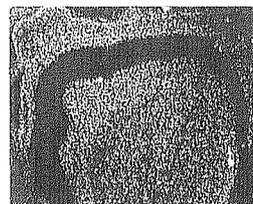


Figure 5: Images X de répartition des éléments à l'intérieur d'une concrétion de Mn
X-ray mapping of element repartition within a Mn concretion

Les analyses ponctuelles des sphérules et fragments de sphérules (figure 6 et tableau 5) révèlent des compositions variables. Concernant cet exemple, les teneurs en Fe (62 et 90%) permettent d'identifier deux groupes principaux. Le premier est essentiellement constitué d'oxyde de Fe (cercle 1), les teneurs en Ni y sont faibles. Le deuxième est constitué d'un alliage à 90% Fe et 5%Ni (cercle 3).

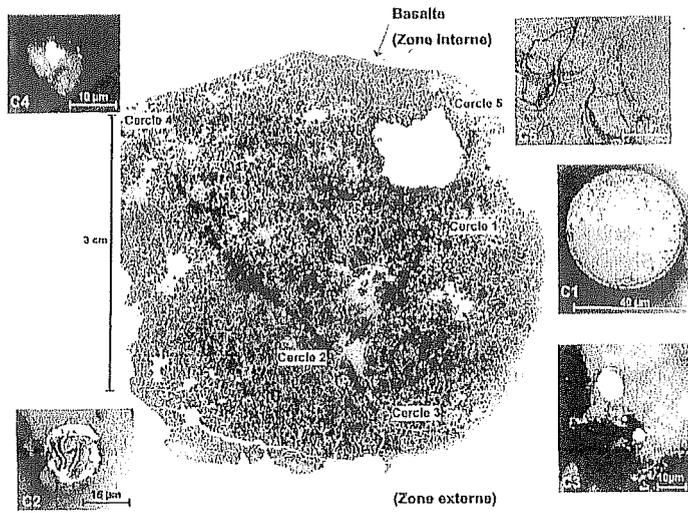


Figure 6 : Observation au microscope des sphérules d'origine cosmique
Cosmic spherules are visible under microscope

Tableau 5 : Résultats d'analyse des sphérules cosmiques par microsonde électronique
Electron microprobe analytical results of cosmic spherules.

Analyse des sphérules par microsonde électronique				
Standards	Pt	Ni	Fe	TOTAL
Std Pt	101.181	0	0	101.18
Std Ni	0.00	99.64	0.00	99.64
Std Fe2O3	0.07	0.00	60.46	60.53
Samples				
Cercle 1	0.03	0.24	62.50	62.77
Cercle 2	0.06	0.82	41.65	42.54
Cercle 3	0.07	4.72	92.17	96.96

4. CONCLUSION

Les techniques d'analyse par rayons X sont particulièrement bien adaptées à la caractérisation des encroûtements cobaltifères. L'étude par diffraction des rayons X montre la quasi-absence de cristallinité commune à la plupart des croûtes de Mn océaniques. L'analyse quantitative globale par fluorescence X menée conjointement sur perle et sur pastille intéresse une trentaine d'éléments. Les résultats obtenus sont comparables à l'intérieur des précisions analytiques. Les analyses ponctuelles réalisées par microsonde électronique à différentes échelles démontrent la variété et la complexité de la distribution des éléments au sein des dépôts.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Le Suavé R., Hoffert M. et Pautot G., *Oceanol. Acta*, **10**, (1990) 269-279.
- [2] Amossé J., Rapport du contrat JFREMER 87/2/248, (1987).
- [3] Kosakevitch A. and Disnar J.R., *Geoch. and Cosmoch. Acta*, **61**, (1997) 1073-1082.
- [4] Etoubleau J., Cambon P., Fouquet Y., Henry K. et Moal S., *Journal de Physique IV*, Colloque C4, supplément au *Journal de Physique III*, vol.6, (1996) C4-843 C4-852.
- [5] Govindaraju K., *Geostandard Newsletter*, XVII, special issue, (1994).
- [6] Terashima S, Usui A. and Imai N., *Geostandard Newsletter*, **19**, (1995) 221-229.