



وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة باجي مختار - عنابة
Université Badji Mokhtar – Annaba



كلية علوم الأرض
Faculté des Sciences de la terre

DEPARTEMENT DE GEOLOGIE

قسم الجيولوجيا

Master1 Ressources minérales ,Géomatériaux et environnement-Semestre 2

Les Techniques d'analyse

Dr L SAYAD

sayadlamine@yahoo.fr

Année universitaire 2019-2020

Intitulé du Master : Ressources minérales ,Géomatériaux et environnement

Semestre : 02

Intitulé de l'UE : Techniques de forage et d'Analyse

Intitulé de la matière : Techniques d'Analyse

Crédits : 04

Coefficients :02

Objectifs de l'enseignement

L'objectif de ce module est de donner un aperçu sur l'ensemble des techniques analytiques pratiquées en géosciences.

Connaissances préalables recommandées

Notions de bases de chimie, physique, géochimie et minéralogique.

Contenu de la matière:

Cours I :exemples pratiques

I- Méthodes d'échantillonnage et de préparation des échantillons pour l'analyse géochimique.

Cours -II- Analyses par diffractométrie des rayons X :

2-principe de la méthode, interaction RX – matière, loi de Bragg, méthode des poudres. Notions sur l'appareillage (visite sur site), description des diffractogrammes , fiches ASTM.

- **Exposés (aux étudiants) sous forme de ppt**
(20 Diapo max)
- III- Analyses par spectrométrie de fluorescence X :
Principe de la méthode, appareillage, préparation des échantillons, applications et interprétations d'exemple de données.
- IV- Analyses par spectrométrie ICP-ES :
Principe de la méthode, appareillage, préparation des échantillons, applications et interprétations d'exemple de données

V- Analyses par spectrophotométrie d'absorption atomique :

Principe de la méthode, appareillage, préparation des échantillons, applications et interprétations d'exemple de données.

VI- Analyses à la microsonde électronique :

Principe de la méthode, appareillage, préparation des échantillons, applications et interprétations d'exemple de données.

VII- Analyses au MEB (Microscope électronique à balayage) :

Principe de la méthode, appareillage (visite sur site), préparation des échantillons, applications et interprétations d'exemple de données.

- **TD** : Lecture, traitement numérique et graphique de données obtenues par différentes méthodes (Le diffractogramme).
- **Sorties pédagogiques**
- Visite du Diffractomètre du Dept Géologie/ou dept métallurgie
- Visite du MEB Ecole supérieure des mines et métallurgies -Annaba
- **Mode d'évaluation** : Epreuves écrites

I- Méthodes de préparation des échantillons pour analyses géochimiques

- ***Définitions***
- a) Échantillon: Partie d'un ensemble choisi pour représenter une ou plusieurs propriétés caractéristiques de cet ensemble.
- b) Teneur: La valeur relative d'un élément ou d'un minéral. La teneur en soi n'indique pas la valeur économique d'une roche.
- c) Minerai: minéraux ou roches dont les teneurs en un ou plusieurs éléments et les accumulations sont suffisantes pour être exploitées, concentrées, traitées et raffinées avec profit.

- Méthodes habituelles de noter la teneur:
- Pourcentages: 0.8% Zn, 0.4% CuS, 0.3% CuO
- Parties par million: 30 ppm Ba, 10 ppm Th
- Gramme par tonne métrique = ppm (1 once troy = 31,1g)

- ***Deux types d'erreur différents***
- Deux grands types d'erreur :
- ✓ ***L'erreur d'échantillonnage*** : Lorsque le volume de l'échantillon prélevé est trop grand, on se doit de le sous-échantillonner pour n'analyser qu'une portion infime de l'échantillon (quelques grammes).

Chaque étape de sous-échantillonnage implique une erreur. Ces erreurs se cumulent. La teneur obtenue à l'analyse est donc nécessairement différente de la vraie teneur de l'échantillon.

✓ ***L'erreur d'estimation*** : On est rarement intéressé à la teneur d'un échantillon en soi. L'échantillon est nécessaire pour, ultimement, « estimer » la teneur d'un volume de roche très supérieur à celui de l'échantillon.

Ce faisant, on effectue une « extrapolation » qui implique aussi une erreur (la valeur extrapolée ou estimée diffère nécessairement de la vraie valeur)..

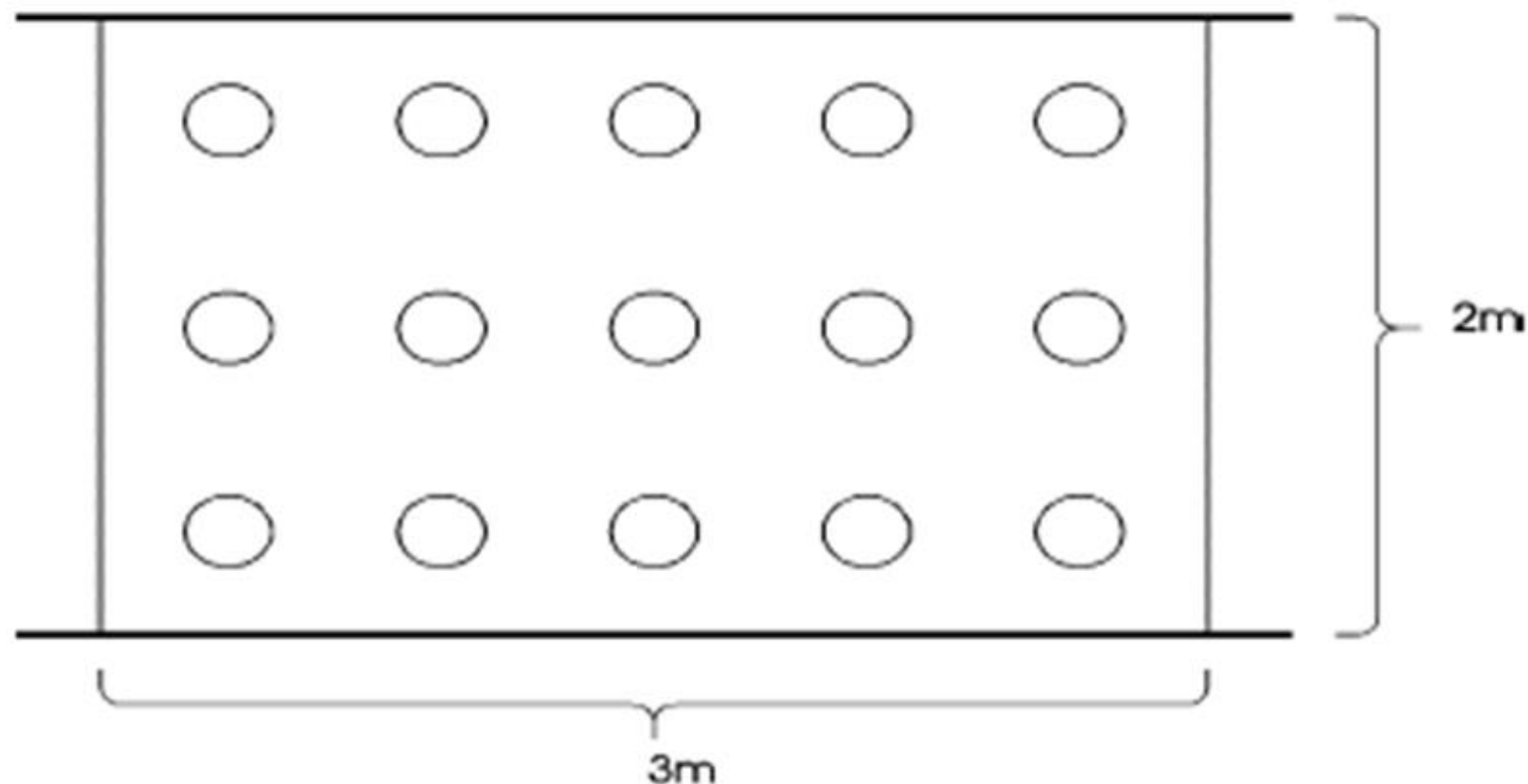
- ***Méthodes d'échantillonnage***

- L'objectif de l'échantillonnage est de prélever une partie représentative d'un ensemble ou d'un lot de minerai pour déterminer avec la plus grande précision possible la teneur moyenne en divers éléments de cet ensemble.
- Tout échantillonnage, même le plus simple est sujet à plusieurs causes d'erreur reliées à la structure, la texture, la distribution du minerai; à la technique d'échantillonnage, à la façon l'instrument d'échantillonnage utilisé.

- **Types d'échantillonnage**
- **1. Échantillonnage par écaille**
- Prélèvement d'une série d'écailles, le long d'une ligne, sur une surface, à l'intérieur d'un quadrillage, etc. afin d'estimer la teneur de l'ensemble.
- L'échantillonnage par écaille est généralement destiné à une première évaluation préliminaire à une étude plus détaillée.

- L'échantillonnage par écaille peut s'imposer là où un minerai dur et uniforme rend le prélèvement par cannelure (baguette, moulure ,,,,) impossible ou difficile.
- Dans ce cas, il faut briser des écailles de même grosseur sur des points uniformément distribués, horizontalement et verticalement.

Surface étudiée: 6 mètres carrés, de façon systématique;
avec un marteau ou un ciseau, prélever des écailles suivant le plan



Méthode d'échantillonnage par écaille

2.Échantillonnage par cannelure

- Prélèvement d'une cannelure (baguette,,,),à travers une veine, un lit minéralisé, le long d'une tranchée,,,,, etc.

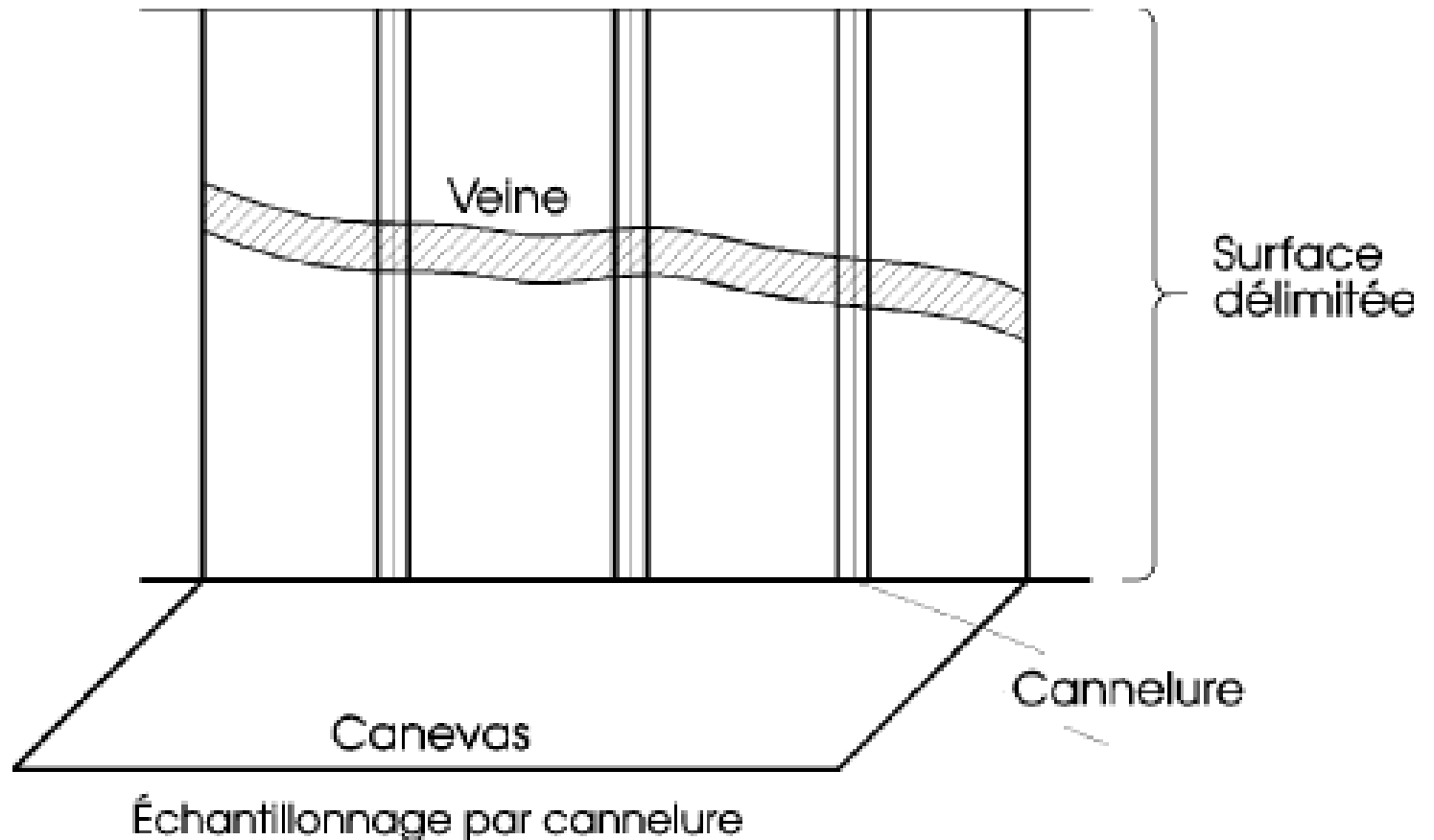
Le géologue utilise généralement un marteau et un ciseau et dans certains cas un marteau pneumatique pour faire un rainurage d'environ 1/2" à 4" de largeur par 1" de profondeur.

L'ampleur de l'échantillon peut varier selon la difficulté du rainurage (dureté des matériaux), mais la largeur et la profondeur doivent être constantes.

Dans certaines mines, les bords de la cannelure sont coupés avec une scie à diamant pour assurer une largeur uniforme.

- NB: Nettoyer la surface à échantillonner. Étendre par terre un canevas très propre pour recueillir les fragments.

Dans du minerai homogène: cannelures espacées.
Dans du minerai riche mais irrégulier: cannelures rapprochées.



- **3.Échantillons de forage**

La carotte de forage sert d'échantillon pour déterminer la teneur du minerai, mais aussi apporte des informations géologiques importantes au géologue de mine.

Les carottes de plus gros diamètre fournissent de meilleures informations et plus de matériel pour l'analyse. Deux types d'échantillons dans les carottes

- a) Écailles (très peu utilisé)

Les écailles ou fragments de carottes seront prélevées surtout aux endroits où la minéralisation n'est pas apparente (la chalcosine dans des schistes noirs, passerait inaperçue.)

- b) Demi-carottes (courant)

En faisant son journal de sondage (*logging*), le géologue indique les intervalles à échantillonner en faisant une trace le long de la carotte. Les carottes sont sciées en deux parties .Le géologue décrit soigneusement l'échantillon, notant les changements lithologiques et les changements de teneur. Chaque échantillon est placé dans un sac accompagné d'une étiquette portant un numéro (ex. n° 0101) et indiquant les analyses désirées.

- Une partie de la même étiquette est placée dans la boîte de carotte et une autre demeure dans le livret d'étiquettes.

- **4. Forage de production**

- *a) Foreuses à percussion*

L'échantillonnage peut aussi être fait par la cueillette d'une quantité représentative de fragments provenant des

foreuses à percussion.

- Erreurs: Certains fragments dont les densités varient peuvent atteindre la surface avec des retards relatifs, d'autres
- peuvent provenir des murs, d'autres peuvent se perdre ou s'accumuler dans les fissures et remonter à la surface à contretemps.

- Exemple : Récupérateur de Cuttings
- Cet appareil peut être construit sur le chantier. Il comprend:
 - un collier adaptateur fixé au tubage de la foreuse,
 - - un récupérateur dont le volume est environ 10 fois celui de l'échantillon,
 - - un tuyau flexible transparent reliant la tête du tubage au récupérateur.
- Mode de fonctionnement:
 - - Les cuttings et l'air arrivent dans le récupérateur dans la partie supérieure du cylindre.
 - - Une plaque interne semi-circulaire ralentit le cyclone d'air et de cuttings et permet la sédimentation des matériaux
 - au fond du récupérateur
 - - L'évacuation de l'air (sec ou humide) se fait par une cheminée en forme de tube partant en dessous du niveau
 - d'entrée du cyclone d'air.

- b) *Prélèvement sur les trous de mine*

Pour les minerais de métaux de base, il est préférable de prélever des échantillons sur les boues sortant des trous de mine forés à front de taille.

Avantages:

- - Retarder au minimum l'avancement de la galerie
- - Donne des échantillons de poids faible à granulométrie fine qui dispensent de l'utilisation du concasseur.
- Ex. Sur une section de 3.5 à 5 m², on fait 25 à 40 trous de 1.5 m de profondeur. L'ensemble des *cuttings* donne 150 à 200 kg d'échantillon.

5.Échantillonnage systématique de la production

L'échantillonnage peut s'effectuer au chargement, à la pelletée ou au wagonnet.

- - Une pelletée mise de côté à toutes les n pelletées
- minerais: homogène: $n = 50$ pelletées
- moyen: $n = 10$ pelletées
- hétérogène: $n = 3$ pelletées
- Pour une section de galerie de 4 m^2 , le poids de roche par mètre d'avancement serait d'environ 10 à 15 tonnes (selon la densité), ce qui représenterait pour un minerai moyen ($n=10$) 1 à 1,5 t (1000 à 1500 kg).

- Les wagonnets sélectionnés (généralement $n < 10$) sont sortis et vidés sur l'aire réservée à l'échantillonnage.
- La méthode ne gêne pas le travail d'exploitation.
- Les risques d'erreurs: le matériel d'un tir se répand au sol sans se mélanger de façon homogène de sorte que la différence de teneur d'un minerai peut être appréciable d'un wagonnet à l'autre.

- **6. Échantillonnage de convoyeur (Transporteur)**
- Plusieurs instruments ont été conçus pour échantillonner le minerai présent sur une courroie. Il s'agit d'une méthode permettant un échantillonnage très représentatif. Le problème est que la provenance exacte de l'échantillon est très difficile, voir impossible, à établir.
- Peut être utile pour connaître les teneurs sur de très gros volumes de roches

- **7. Échantillonnage en vrac**
- Échantillon pris au hasard, par exemple dans les bennes, ou aux points de soutirage.
- Cette méthode d'échantillonnage présente de forts risques en raison de la ségrégation des particules (les fragments les plus fins se retrouvent préférentiellement au fond de la benne).

Exemple.1:Sables des plages

METHODOLOGIE

La récolte des données s'est effectuée en deux étapes principales :

- Des travaux de terrain (choix du site, échantillonnage...)
- Des travaux de laboratoire (analyse granulométrique, minéralogique, chimique...et autres).

- **1 TRAVAUX DE TERRAIN**
- **1.1. Choix du site**
- Le but de cette opération est de localiser les plages à sable de couleur sombre. La couleur sombre du sable reflète souvent la présence de minéraux sombres qui sont généralement des minéraux lourds tels que **le grenat**, la **staurotide**, la **tourmaline** et autres.

- **1.2. Echantillonnage**

Deux types d'échantillons ont été prélevés dans notre zone d'étude :

- ✓ Des échantillons de roches représentatifs de la lithologie affleurant au niveau de chaque plage.
- ✓ Des échantillons de sable.

- **A - Prélèvement des échantillons de roches**
- Dans le but d'assurer la représentativité lithologique des affleurements côtiers, la taille des échantillons de la roche fraîche est en moyenne de 20x15cm avec un poids minimal de 2Kg.
- Chaque échantillon a été découpé en trois (03) parties destinées respectivement à l'analyse chimique, à la fabrication de lames minces et comme témoin.

- **B - Prélèvement des échantillons de sable**
- Les échantillons de sable ont été prélevés dans les zones suivantes : El Nasr, Plage-Militaire et Ain Achir).
- Le prélèvement s'est fait avec une tarière manuelle selon une maille régulière recouvrant toute la surface de la plage. Chaque échantillon a été prélevé à une profondeur de 0-25 cm (Fig.1) et suivant une maille tenant compte de la superficie de la plage

- Le prélèvement s'est effectué le long de 03 profils : 1) près de l'affleurement rocheux côtier, 2) près de la ligne du rivage et 3) entre les deux précédents profils.
- Chaque échantillon, d'un poids approximatif de 4-5 Kg, a été mis dans des sachets étiquetés. Le pas de prélèvement est en fonction de la taille de la plage :
 - Plage X: La taille de la plage est en moyenne 275x30m. Dix-huit (18) échantillons ont été prélevés à un intervalle moyen de 20m.
 - Plage Y : Dans cette plage de dimension similaire à la précédente (236x20m), 17 échantillons ont été prélevés à un intervalle moyen de 15m.
 - Plage Z : Neuf (09) échantillons de sable ont été prélevés sur cette plage.



Fig.I. 1 : Photo de terrain montrant un point de prélèvement des échantillons de sable.

TRAVAUX DE LABORATOIRE

- Cette étape consiste à préparer les échantillons de roches et de sables aux différents essais et analyses.
- **I.2.1. Analyses chimiques des affleurements rocheux et du sable**
- Les analyses des éléments chimiques ont été réalisées au laboratoire. Les éléments majeurs ont été analysés par un spectromètre à fluorescence X automatique sur des pastilles préparées avec Spectromelt A12 (Merck).
- Les éléments traces et les terres rares ont été déterminées par ICP-MS (Plessen, 1997; Grabe-Schönberg, 1993) et ICP-AES (Zuleger et Erzinger, 1988).

- **A- Les échantillons consolidés**

- ***Les lames minces*** : Une lame mince a été confectionnée à partir de chaque échantillon de roche.
- ***Analyse minéralogique*** : Chaque lame mince a été étudiée au **microscope polarisant** dans le but de déterminer sa composition minéralogique.

- **B- Les échantillons meubles**
- ***B.1. Etude granulométrique***
- ***B.1.1-Préparation des échantillons pour la granulométrie***
- L'analyse granulométrique permet de déterminer la nature du sable à partir de l'étude des différentes fractions granulométriques. L'analyse consiste à séparer et à classer à l'aide des tamis les grains de sable selon leur diamètre.
- Pour effectuer une analyse granulométrique il est nécessaire d'avoir *un échantillon représentatif de chaque échantillon prélevé.*

- L'étude granulométrique passe par plusieurs étapes
- **Homogénéisation** : cette opération consiste à bien mélanger le sable et à le mettre
- sous forme de cône (Fig.2).



Fig.1. 2 : Homogénéisation du sable

- **Aplatissement** : consiste à aplatir à une épaisseur homogène le sable préalablement homogénéisé



Fig.1. 3 : Photo montrant l'aplatissement du sable

Le Quartage

- **Quartage** : cette opération a pour but d'avoir, à partir de 1 Kg d'échantillon initial,
- 250 g de sable destiné à subir les opérations de tamisage. On divise le sable en quatre
- (04) parties égales (Fig.4a) et on prend les deux (02) parties opposées (Fig.4b).



a)



b)

Fig.I. 4 : Photo montrant le quartage.

- **Séchage** : s'effectue dans une étuve à une température de 80°C, pendant 35 minutes. L'échantillon est considéré comme sec, lorsque la différence de poids après deux essais est constante.
- **Tamissage** : le tamisage a été fait à partir de 250 g de sable sec. Pour chaque échantillon nous avons utilisé une colonne de 8 tamis de la série AFNOR dont les mailles sont: 4mm - 2mm - 1mm - 500µm - 250µm - 125µm - 63µm - 45 µm.
- Chaque échantillon a fait l'objet d'un tamisage pendant 15 minutes avec une tamiseuse électrique à vibration horizontale et verticale (Fig.5). Les refus récoltés sur chaque tamis sont pesés sur une balance dont la précision est de 0.01 g.

Exemple 2

Etude lithologique, géochimique et minéralogique des formations géologiques de la ligne de chemin de fer Annaba-Skikda (cas de la région d'Azzaba)

- L'objectif de ce chapitre est la caractérisation minéralogique, chimique et physique des formations géologiques de la région d'Azzaba. Pour atteindre notre objectif, une démarche a été adoptée (**Fig. 2**) et porte essentiellement sur les travaux de terrain ainsi que les travaux de laboratoire.

- **TRAVAUX DE TERRAIN**

- La première partie des travaux de terrain consiste à faire une observation générale et à sélectionner les sites pour échantillonnage.
- Les levés de terrains ont été effectués sur une distance de 30 Km, depuis Ain Charchar jusqu'à Ramdane Djamel englobant quatre sites, à savoir Ain Charchar (ACH), Menzel El Abtal (MEA), Azzaba (AZZ), Hellala (HELL) et Guessaba (GUESS).

- **.1. ECHANTILLONNAGE**
- L'échantillonnage s'est fait au niveau des points de sondages à la pelle et sondages profonds. L'échantillonnage a été basé sur la variabilité des matériaux ; on a sélectionné des argiles sous numidienne d'âge Tertiaire et des argiles alluvionnaire d'âge Quaternaire, selon des profondeurs variant entre 1 et 5 m pour les sondages à la pelle et entre 12 et 46 m pour les sondages profonds. Pour les formations argileuses de Hellala et Guessaba on a échantillonné à des profondeurs qui correspondent au niveau d'excavation des tunnels.

TRAVAUX DE TERRAIN

Exploration générale

Sondages profonds

Sondages à la pelle

Echantillons bruts de matériaux argileux et gréseux

Substrat : les formations numidiennes :

Argiles

Grès

Les formations superficielles
(Quaternaire)

- ✓ Argiles alluvionnaires
- ✓ Sables alluvionnaire

- **LOCALISATION ET DESCRIPTION LITHOLOGIQUE DES FORMATIONS GEOLOGIQUES DANS LES SITES ETUDIES**

Depuis Mekassa jusqu'à Ain Charchar, les formations géologiques rencontrées sont constituées essentiellement d'alluvions argileux et des blocs de grès qui reposent sur les formations numidiennes. La nature de ces dernières est le résultat de la désagrégation et l'altération des roches sous-jacentes, en particulier les argiles et les grès du numidien. Les alluvions argilo-sablonneuses déposées le long des cours d'eau résultent de l'altération et de l'érosion des roches en amont.



Photo 1 : Photo satellite montrant la position des sondages d'Ain Charchar, Menzel El Abtal et Azzaba



Photo 2: Photo satellite montrant la position des deux tunnels. T1 : tunnel 1, T2 : tunnel 2



Photo 3 : Photo satellite montrant la position des sondages de Hellala et Guessaba

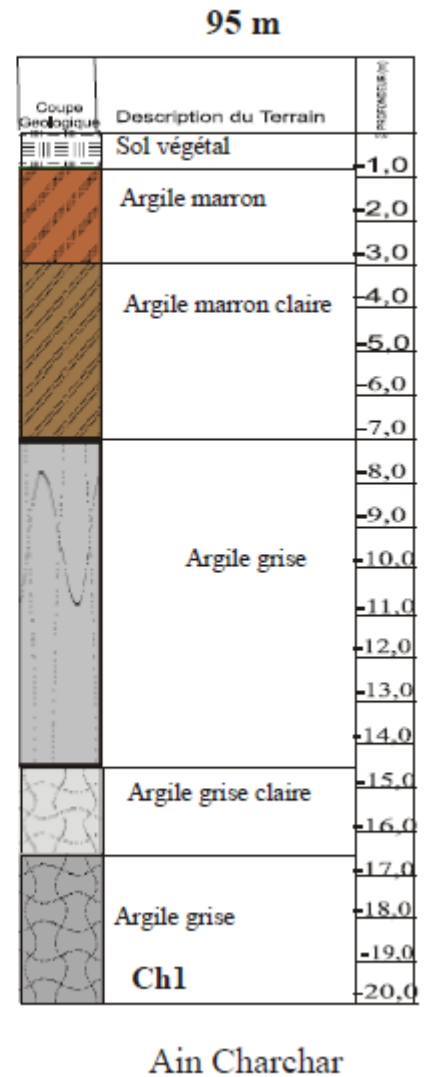
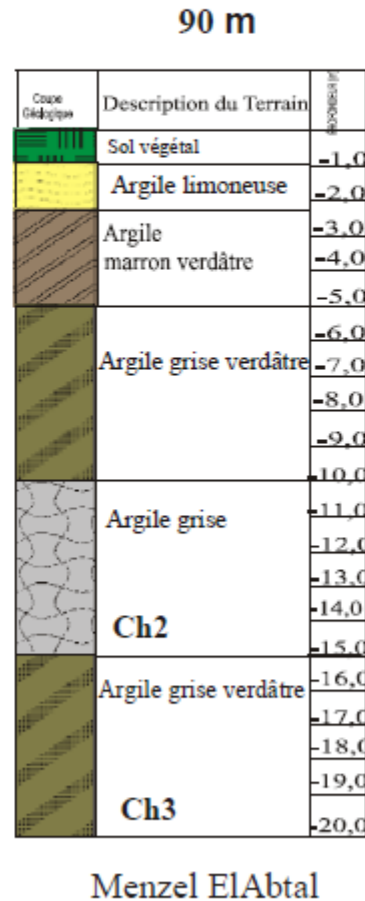
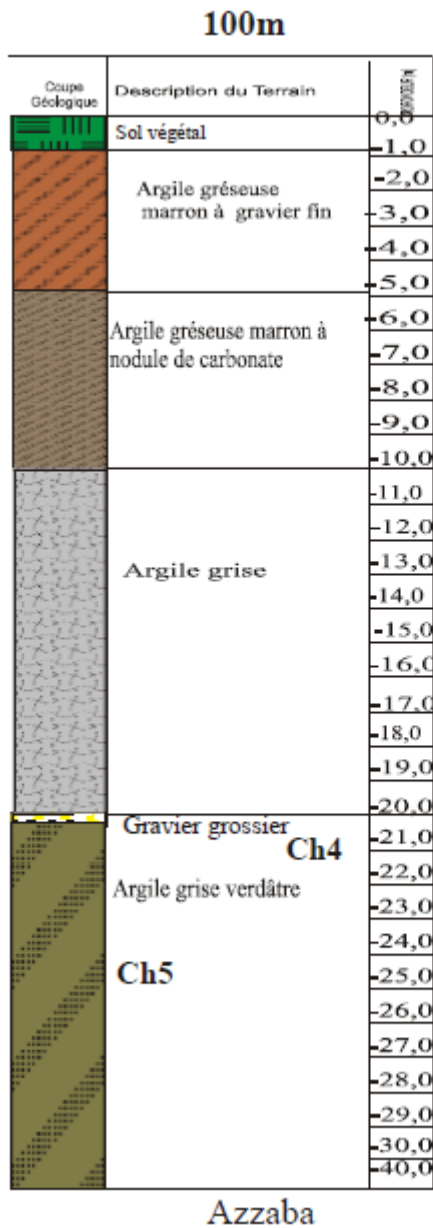


Figure : Logs de sondages à Ain Ch archar, M e nz el El A btal et Azzaba
logsdessondagesdelazonel

Exemple 3 Le Kaolin des massif de Petite Kabylie (NE Algérien)

- **Echantillonnage**
- Les échantillons sur lesquels est basée cette étude proviennent de trois sites kaolinisés: Le site de Tamazert (25 échantillons) avec une maille de prélèvement de cinq mètres (fig. 8a), dont six échantillons ont été choisis pour analyse chimique (profil médian du corps central) ; le site de Hadj Ali (cinq échantillons),

- la distance entre les échantillons est de trois mètres (fig. 8b) ; le site de Chekfa (trois échantillons), avec une maille de cinq mètres (fig. 8c). Les échantillons ont été prélevés depuis la roche mère (saine) jusqu'au manteau de surface (fortement kaolinié) suivant des profils de direction N-S. L'ensemble des échantillons ont subi des prétraitements avant qu'ils ne soient analysés.

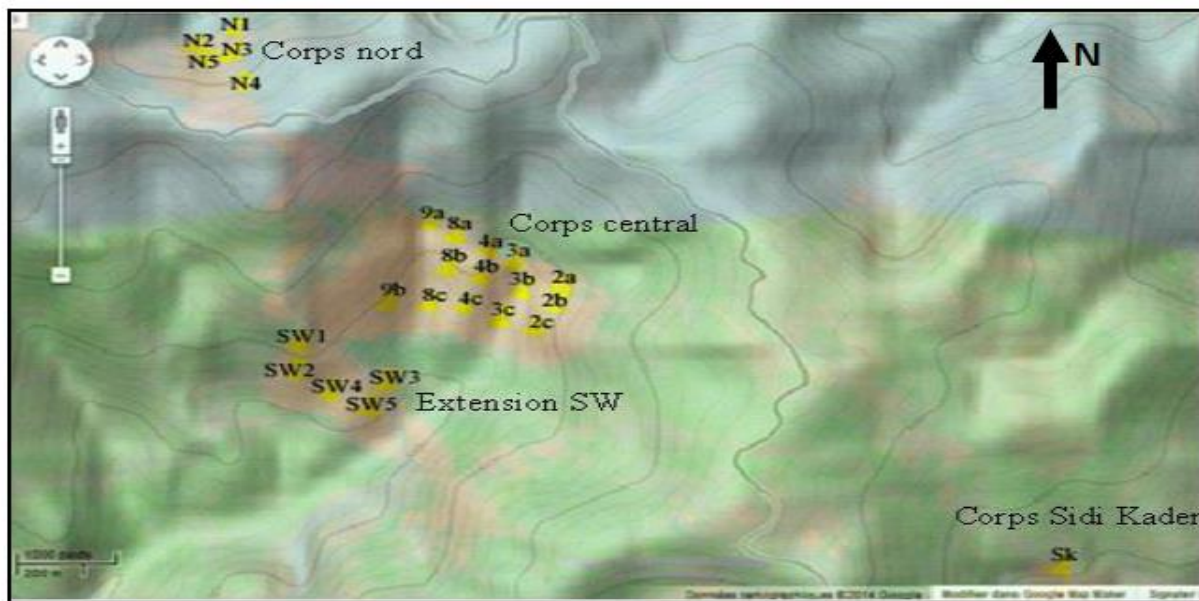


Fig. 8a. Profils d'échantillonnage du site de Tamazert (Source : Google Earth)

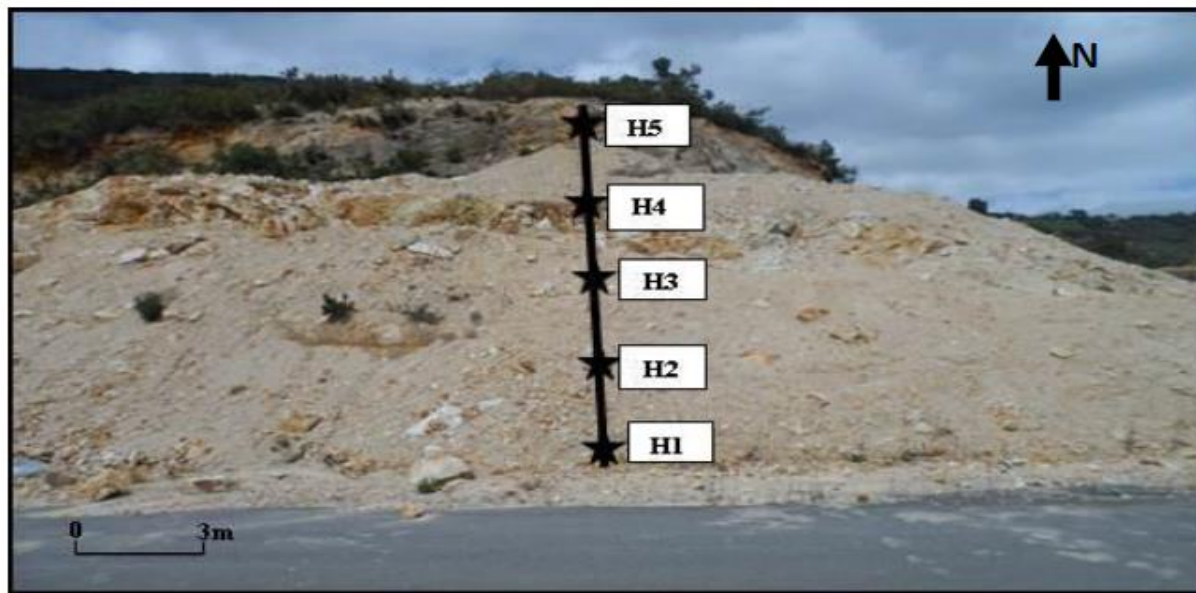


Fig. 8b. Plan d'échantillonnage du profil de Hadj Ali



Fig. 8c. Profil d'échantillonnage du site de Chekfa (Source : Google Earth)

Exemple 4
plage Fellah Rachid-
Annaba (NE Algérien)

**Exemple 5 La Bentonite de
la région de Hammam
Boughrara(NW Algérien)**

II- Analyses par diffractométrie des rayons X

Partie1

- Principe de la méthode,
- Interaction RX – matière,
- Loi de Bragg, méthode des poudres.

Partie2

- Notions sur l'appareillage (visite pédagogique sur site), description des diffractogrammes, fiches ASTM (applications).

Partie1

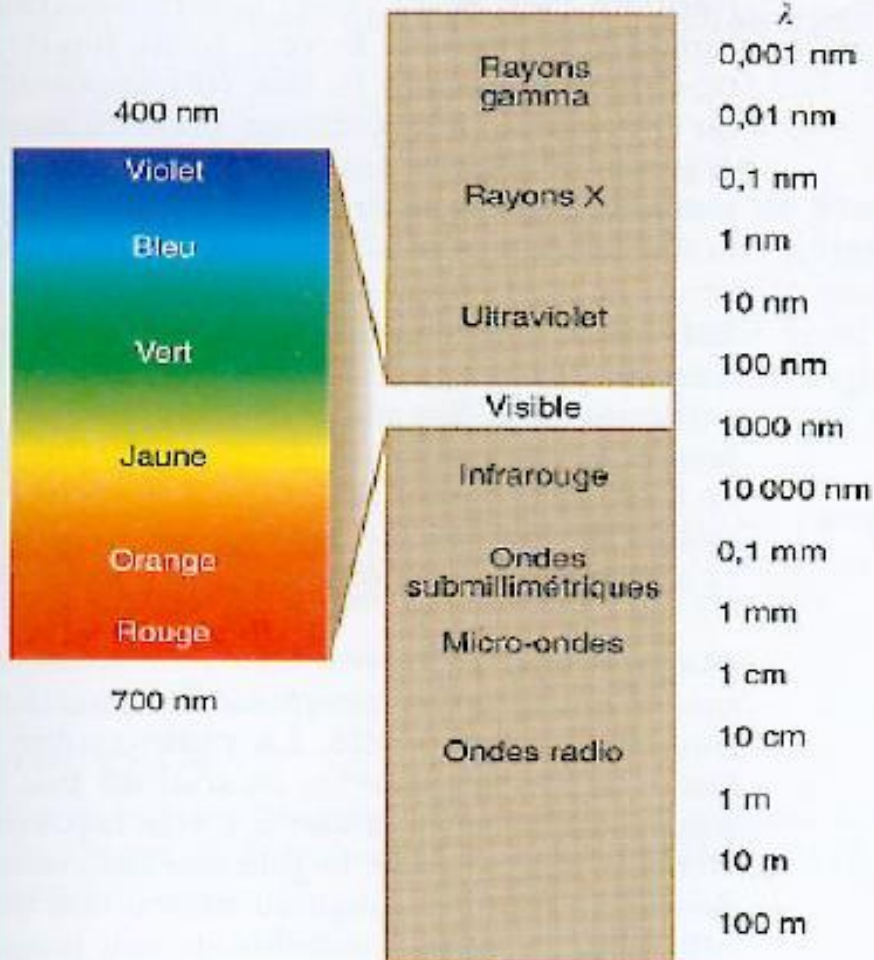
- Principe de la méthode,
- Interaction RX – matière,
- Loi de Bragg, méthode des poudres.

1. Principe de la méthode

1.1 Rappel sur les RX

- Les rayons X sont **des ondes électromagnétiques** dont les longueurs d'onde sont comprises approximativement entre 0,1 Å et 100 Å ($1\text{Å} = 10^{-10}\text{ m}$).
- Ils font partie du spectre électromagnétique qui comprend également les ondes lumineuses dont nos yeux sont sensibles (les différentes longueurs d'ondes des radiations lumineuses nous paraissent comme des couleurs différentes). Etant donné que la longueur d'onde des rayons X est du même ordre de grandeur que la dimension des atomes, ils peuvent être utilisés pour explorer l'intérieur des cristaux.

Petite longueur d'onde
Haute fréquence
Photons de haute énergie



Grande longueur d'onde
Petite fréquence
Photons de faible énergie

Les rayons X:
varient entre 0,1 Å et 100 Å

Longueur d'onde comprise
entre 0,5 et 2,5 Å pour la
cristallographie



*Une des
premières
radiographies :
la main de
Bertha
Röntgen*

II- Analyses par diffractométrie des rayons X

- **Rappel2**
- Analyse quantitative: dosage, rendement, % relatif.
- Analyse quantitative : caractérisation, détection, identification.
- On distingue deux méthodes d'analyse
- Méthodes physiques : basées sur les propriétés physiques (Teb, viscosité, indice de réfraction
- Méthodes Spectroscopiques: basées sur l'interaction matière /lumière.

Les principales techniques utilisant l'interaction rayonnement-matière sont :

- Le microscopie :
- **Microscope optique** : la simple et traditionnelle observation à l'échelle microscopique ;
- **RX** : diffraction des rayons X, fluorescence X, radiographie ;
- **Rayon de neutrons** : diffraction de neutrons, neutronographie et activation neutronique.
- **Microscopie Electronique à Balayage (MEB)** : elle est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière,
- **Microscopie Electronique en Transmission (MET)** : on bombarde d'un faisceau d'électrons un échantillon mince principalement pour en obtenir la figure de diffraction,

- En ce qui concerne les techniques faisant appel à la thermodynamique, l'analyse thermique, on retrouve **la calorimétrie différentielle à balayage (DSC)** et **l'analyse thermogravimétrique (ATG)**. Et **l'Analyse thermomécanique (TMA)** .

Définition de la DRX:

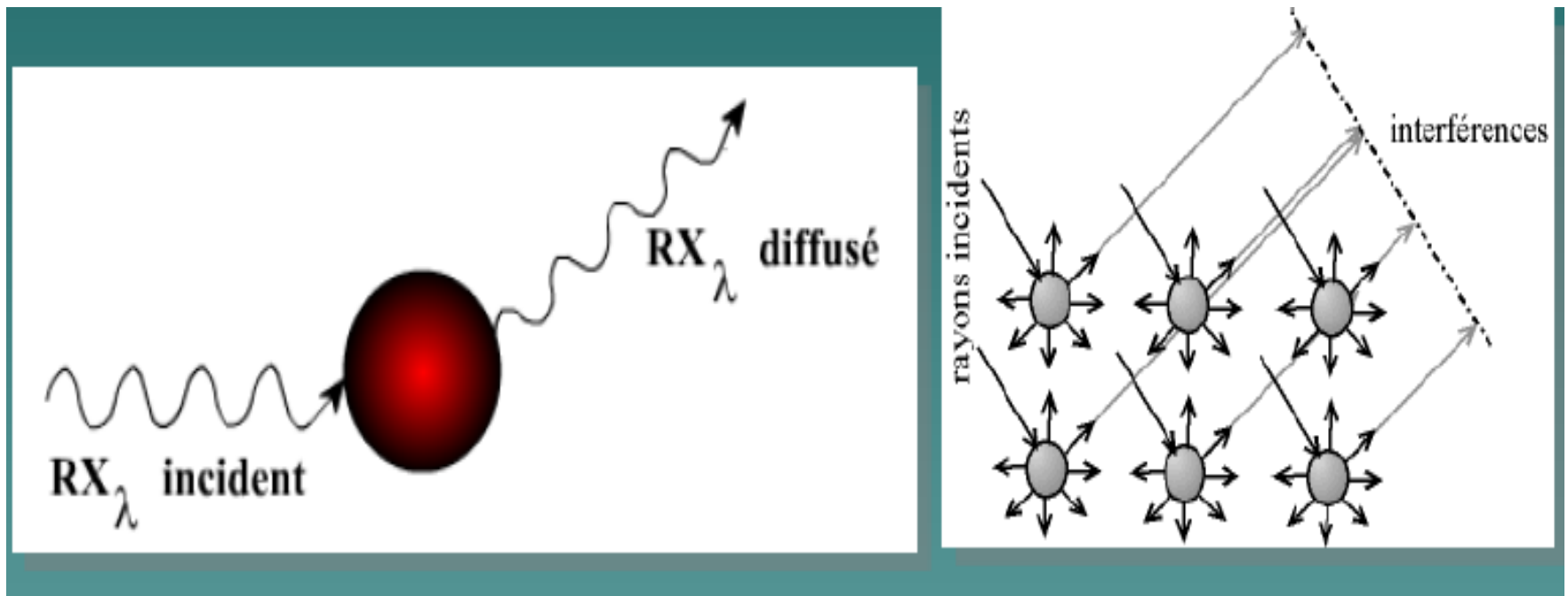
- La diffraction des rayons X (DRX) est une technique d'analyse qui permet d'étudier les différentes phases de matières et matériaux cristallins. Elle permet d'accéder à de nombreuses informations contenues dans l'arrangement même des éléments au sein d'un matériau.
- L'analyse qualitative permet ainsi d'identifier le/ou les composés cristallisés présents dans un matériau ainsi que leurs formes cristallographiques.

- Cette méthode consiste à appliquer un rayonnement de la longueur d'onde des rayons X ($0.1 < \lambda < 10 \text{ nm}$) sur un échantillon orienté ou non.
- Le rayonnement pénètre le cristal, avec absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émission de radiations dans toutes les directions.

Diffusion des rayons X et phénomène de diffraction

diffraction des rayons X

Tout atome de matière atteint par une onde X voit ses électrons entrer en vibration à la même fréquence que l'onde



- **La Diffraction est une propriété des ondes qui se manifeste par un changement des directions de propagation de l'onde, lorsque celle-ci rencontre une ouverture ou un obstacle, sans changement de la valeur de la longueur d'onde λ .**

En 1912 le physicien Von Laüe détermine grâce à un réseau cristallin la longueur d'onde de rayons X.

Il devint donc possible de faire l'inverse, c'est-à-dire de déterminer les distances entre les atomes grâce à ces mêmes rayons.

- Depuis ce temps-là, l'utilisation de la diffraction des rayons X s'est développée, elle est considérée maintenant comme une de la plus puissante et de la plus souple technique analytique pour l'identification et la détermination quantitative des phases cristallines des solides et des échantillons en poudre
- Les premières applications de la diffraction des rayons X pour l'analyse des matériaux polycristallins par Debye et Scherrer, (1916)

L'importance du phénomène de diffraction d'une onde progressive sinusoïdale est mesurée par l'écart angulaire θ de diffraction, angle entre la direction de propagation de l'onde en l'absence de diffraction, et la direction définie par le milieu de la première extinction.

- Les radiations émises par des plans atomiques qui sont en phase vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté. La condition pour que les radiations soient en phase s'exprime par la loi de Bragg :

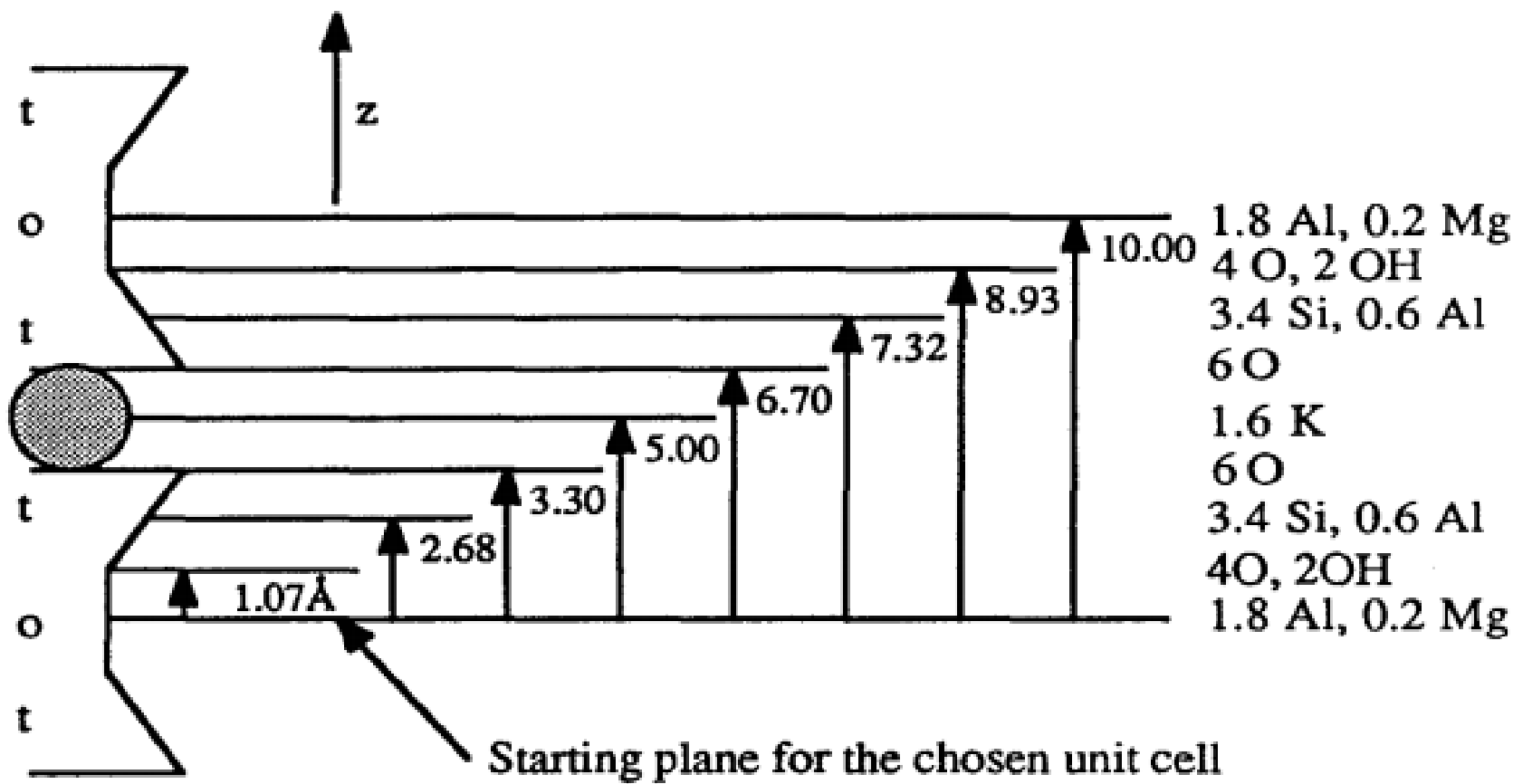
$$n \lambda = 2d \sin \theta$$

- n : Nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction
- λ : Longueur d'onde du rayonnement utilisé
- θ : Angle de diffraction
- d : Espace basal, en angströms (Å).

Chaque cristal sera caractérisée par sa valeur de d (**Fig.**) (**Moore & Reynolds, 1989**). La relation de Bragg , montre qu'il suffit de mesurer les angles de Bragg (θ) pour déterminer les dimensions et la forme de la maille élémentaire du cristal.

- Les amplitudes des ondes réfléchies permettent de déterminer la structure atomique du motif

- A l'échelle atomique, la diffraction des rayons X permet une exploration fine de la matière.
- L'ordre de grandeur des distances interatomiques, de quelques dixièmes du nanomètre, est proche de la longueur d'onde des rayons X.
- L'arrangement des atomes dans un réseau cristallin se déduit des différentes figures de diffraction



A stylized illite unit cell showing the separation of each plane of atoms in Ångstroms. The contribution of each plane to the amplitude of the beam diffracted from the unit cell will be related to its fractional position in relation to the 10 Å spacing.

Illite : espace basal = 10 Angströms

Définition de l'espace basal à 10Å pour une illite (Moore & Reynolds, 1989)

Principe de la diffraction:

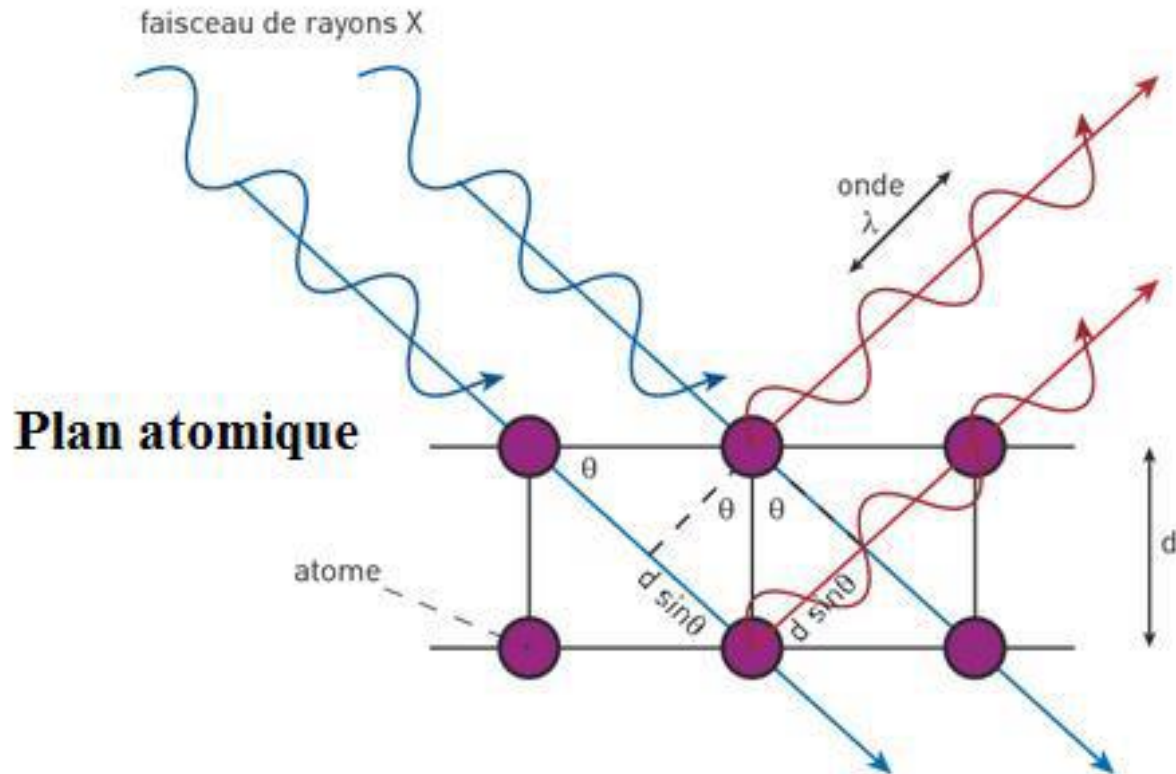
- Lorsque le rayonnement X rencontre des électrons, il est dispersé dans toutes les directions selon des fronts d'onde qui se propagent (**Fig.89**) (**Eslinger & Peaver, 1988**). Les rayons vont interférer entre eux et le faisceau diffracté mesuré constitue la résultante des interférences constructives.
- Des centres de dispersion (par exemple des atomes) régulièrement disposés vont engendrer des interférences constructives à des endroits particuliers et destructives à d'autres endroits.

- Les fronts d'onde résultant de points d'interférences constructives vont engendrer des cônes de diffraction. Les interférences entre les différents cônes de diffraction produisent à nouveau des interférences constructives.
- Pour une rangée d'atomes, le rayon diffracté se produit selon un angle θ , identique à l'angle d'incidence.

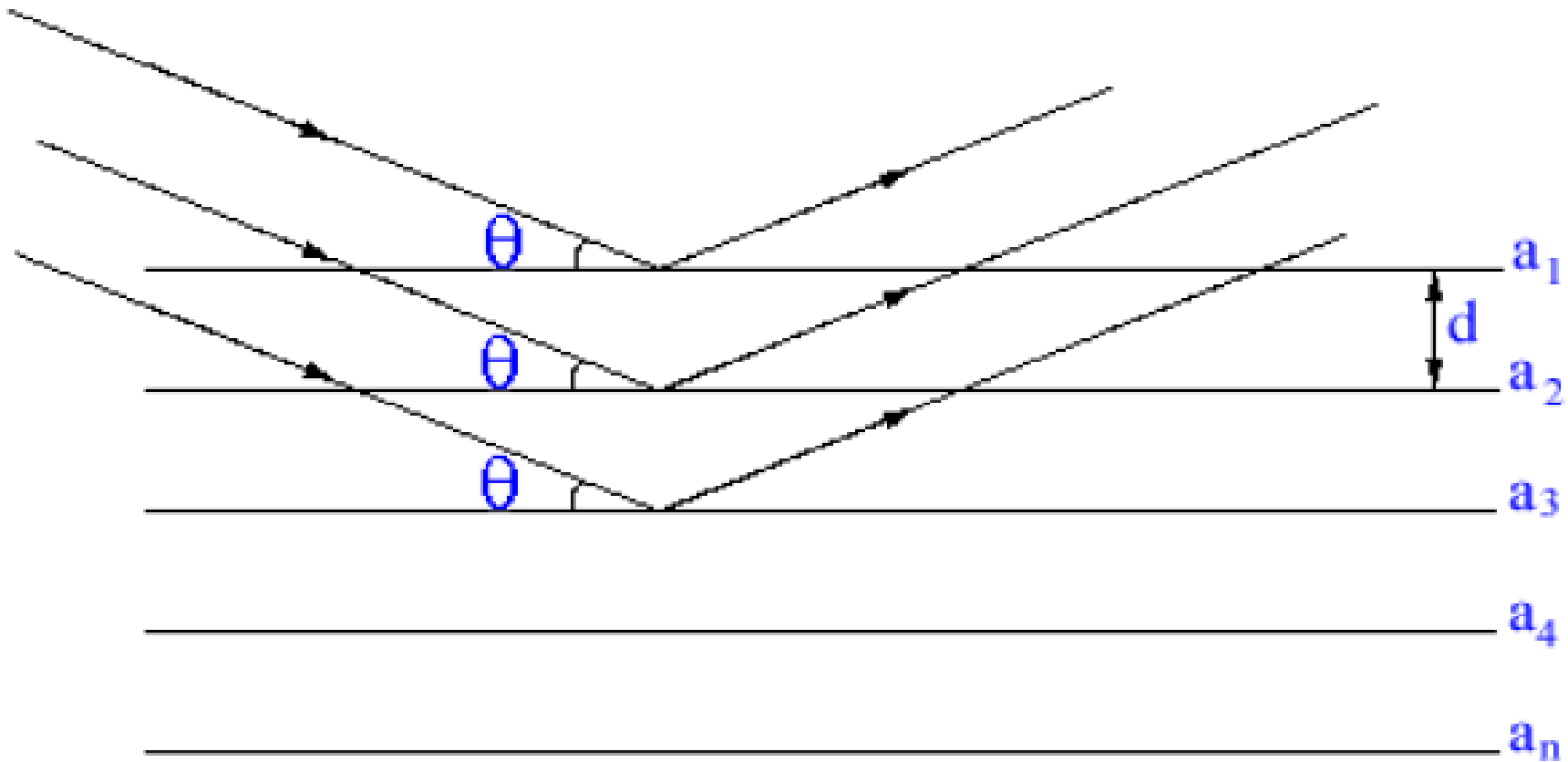
- Le rayonnement est dispersé dans toutes les directions. Tous les rayons émis par les atomes d'un même plan sont en phase et contribuent au faisceau diffracté. Ceci est valable pour toutes les rangées d'atomes. La différence de chemin entre le faisceau incident qui arrive sur la 1ère ou la 2ème rangée est équivalente à $2d \sin \theta$.
- Par conséquent, les rayons dispersés seront en phase et se renforceront si la différence de chemin parcouru est égale à un nombre entier de la longueur d'onde du rayonnement incident λ .

Loi de Bragg:

$$n \lambda = 2d \sin \theta$$

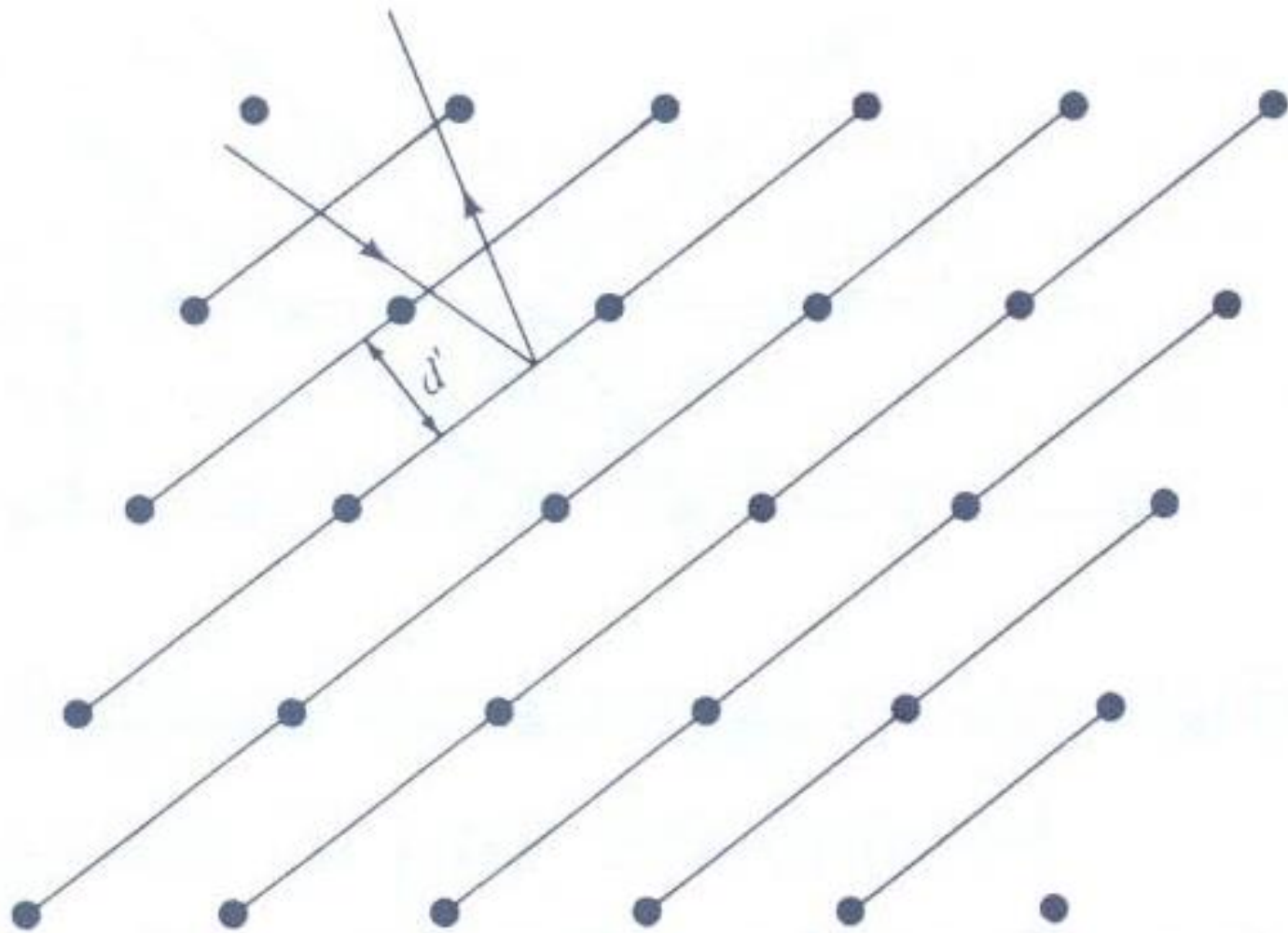


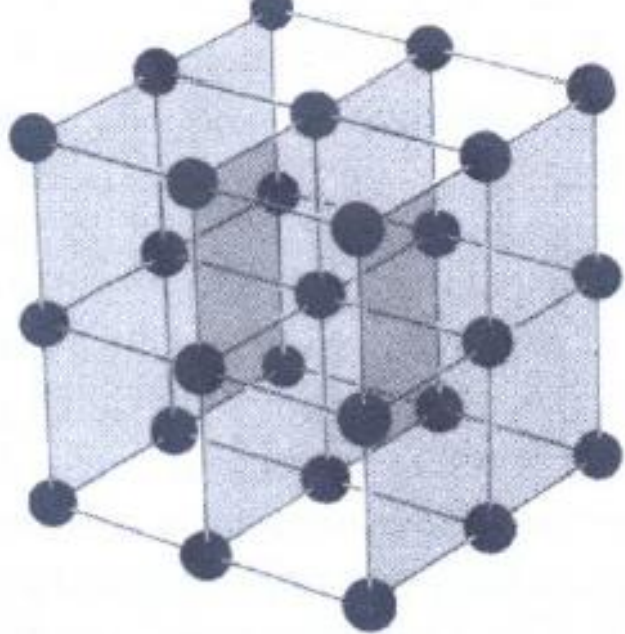
Principe de la diffraction et illustration de la Loi de Bragg (Eslinger & Peaver, 1988).



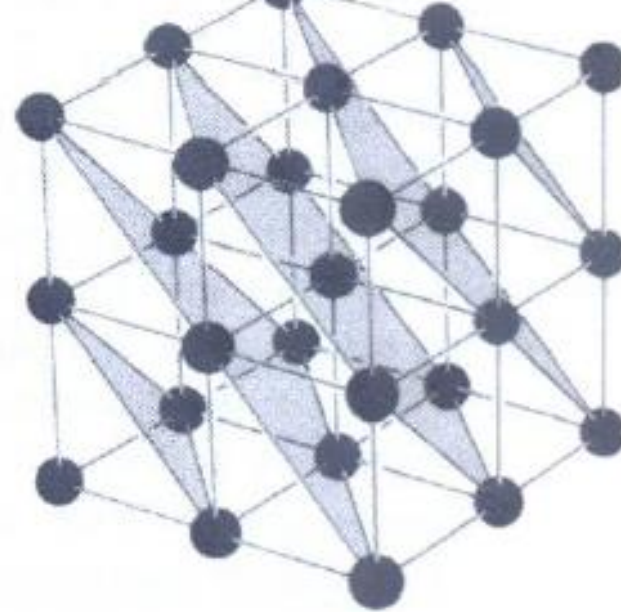
a = plan réticulaire
 d = distance réticulaire

Figure1 : Principe de la loi de Wulff-Bragg





(a)



(b)

(a) et (b) montrent deux manières différentes de représenter le réseau en tant que famille de plans réticulaires.

Pour un faisceau donné on peut non seulement observer des réflexions d'ordre plus élevé à partir d'un ensemble donné de plans, mais il faut savoir qu'il existe de nombreuses façons de décomposer le cristal en plans chacune d'elles produisant de nouvelles réflexions.

INTÉRÊT DES RAYONS X POUR L'ÉTUDE DES CRISTAUX

- Reconnaître la symétrie du cristal,
- Déterminer les paramètres de son réseau
- Déterminer la structure du cristal
- Identifier un cristal

II.2 Méthode des poudres

- Elle tire son nom du fait que l'échantillon examiné est réduit en une fine poudre constituée de particules orientées au hasard.
- **La poudre se définit de façon plus précise en cristallographie comme un échantillon polycristallin qui par définition est formé d'un grand nombre de cristallites orientées aléatoirement les unes par rapport aux autres.**
- Le faisceau de rayons X est monochromatique et il n'y aura diffraction que lorsque ce faisceau fait un angle θ (loi de Bragg) avec une famille de plans cristallins pouvant donner lieu à diffraction.

Diffraction des RX sur poudres

La méthode de diffraction X sur poudre a été inventée par DEBYE et SCHERRER.

Elle consiste en l'étude de diffraction des rayons à l'état de poudre (la quantité nécessaire du poudre conforme à cette technique varie entre 0.2 et 700mg), cette méthode permet de caractériser des matériaux étudiés qualitativement par :

a- **détermination de la structure de la phase (s) contenue dans la poudre en comparant le spectre obtenu avec ceux contenus dans une base de données ou déduire d'un modèle original proposé.**

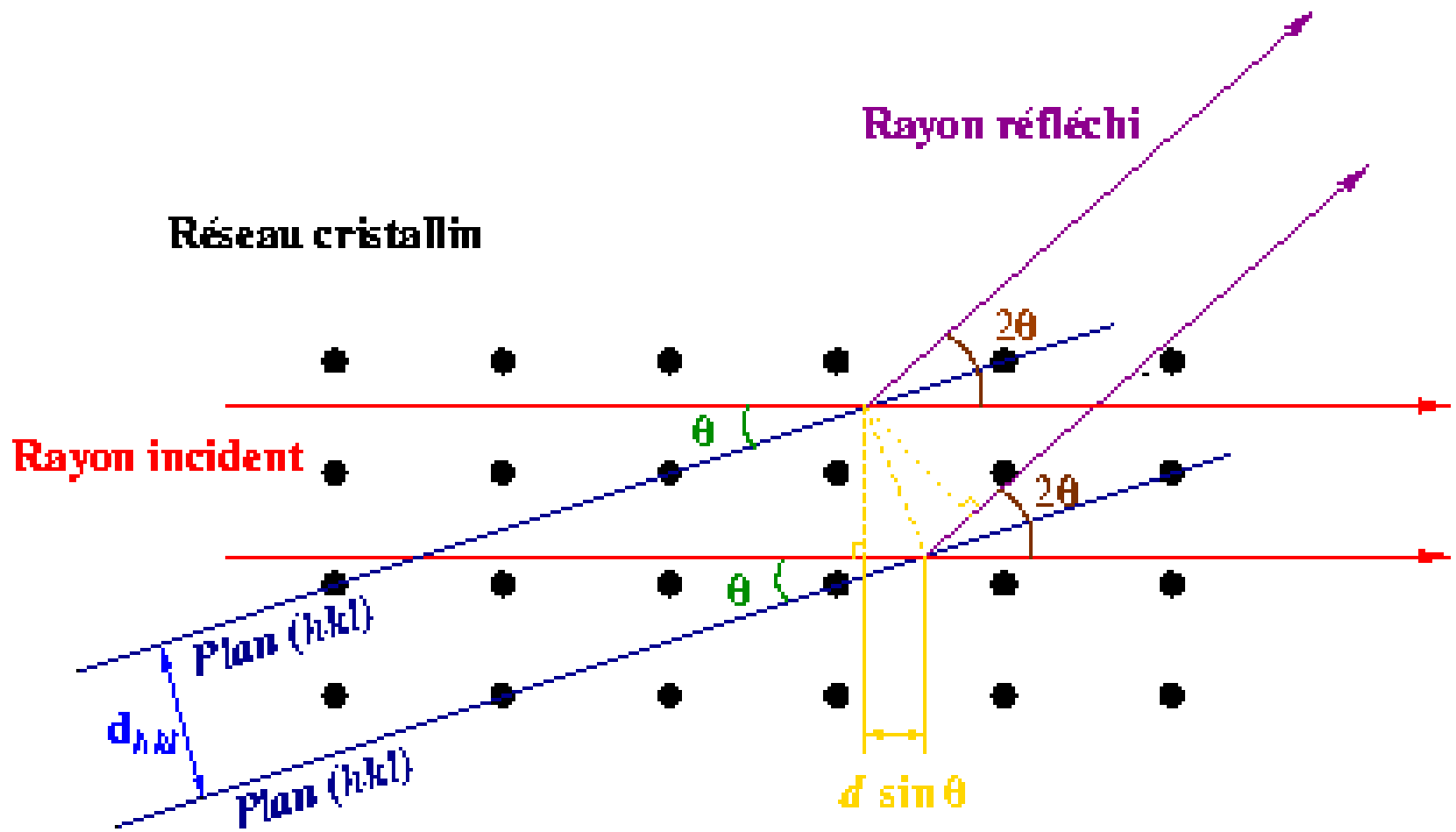
On pourra affiner avec une bonne précision **les paramètres cristallins et les positions atomiques** dans un certain nombre de cas.

b- Détection de la présence d'impuretés.

c- Test de la cristallinité des matériaux.

- **Dans la méthode poudre on utilise un rayonnement Monochromatique**, ce rayonnement sur un échantillon composé d'un grand nombre de **micro cristaux de tailles de l'ordre de 0.01 à 0.001 mm.**
- Pour chaque plan réticulaire (hkl) il se trouve forcément dans l'échantillon des micro cristaux en position de réflexion, alors ils donnent des faisceaux diffractés déviés de 2θ par rapport aux faisceaux primaires. **L'ensemble de ces faisceaux réfléchis forme une ouverture 2θ tels que l'angle θ est défini par la relation de BRAGG :**

- **Dans la méthode poudre on utilise un rayonnement Monochromatique**, ce rayonnement sur un échantillon composé d'un grand nombre de **micro cristaux de tailles de l'ordre de 0.01 à 0.001 mm.**
- Pour chaque plan réticulaire (hkl) il se trouve forcément dans l'échantillon des micro cristaux en position de réflexion, alors ils donnent des faisceaux diffractés déviés de 2θ par rapport aux faisceaux primaires. **L'ensemble de ces faisceaux réfléchis forme une ouverture 2θ tels que l'angle θ est défini par la relation de BRAGG :**



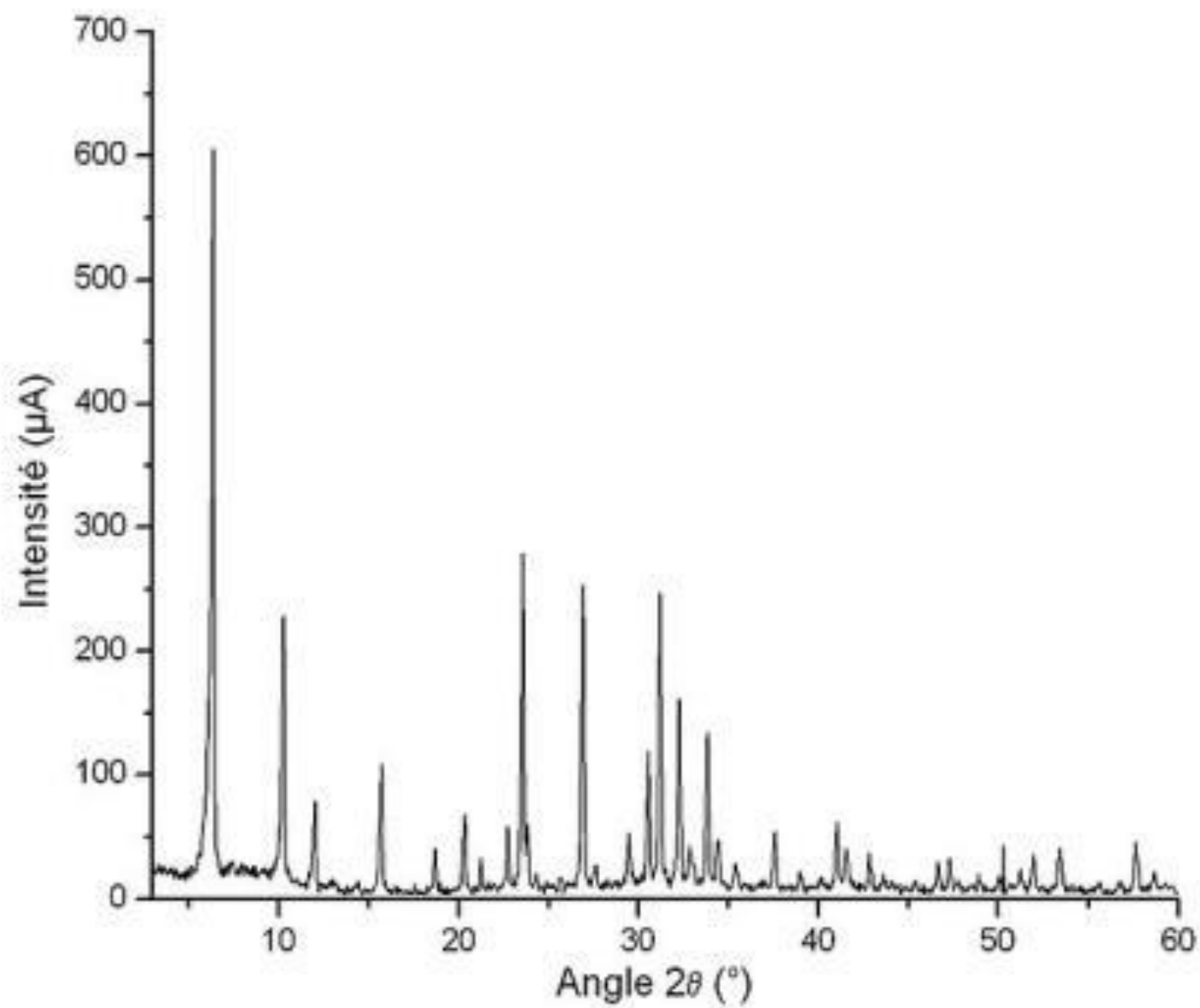
Applications de la DRX sur poudres

Identification de phases cristallines

Après avoir enregistré le diagramme de diffraction X, on procède comme suit :

On compare les valeurs observées aux valeurs classées du **fichier ASTM** (voir TD) ou publiées dans les articles en commençant d'abord par les dhkl correspondantes aux intensités les plus élevées.

- **Indexation du diagramme de diffraction** qui consiste à définir les plans auxquels correspond chaque réflexion, on obtient ainsi une liste des valeurs observées $dhkl$ associées à leurs intensités.
- Affinement des paramètres de maille et du décalage d'origine par **la méthode des moindres carrés en utilisant le programme CELREF .???**
- Affinement du profil total en utilisant la méthode de Rietveld ???.



- Les particules étant orientées au hasard, il y aura toujours une famille de plans {xyz} donnant lieu à diffraction, de telle sorte que l'on obtiendra simultanément tous les faisceaux susceptibles de diffracter :
- ces faisceaux forment des cônes de demi angle au sommet 2θ (Figure).

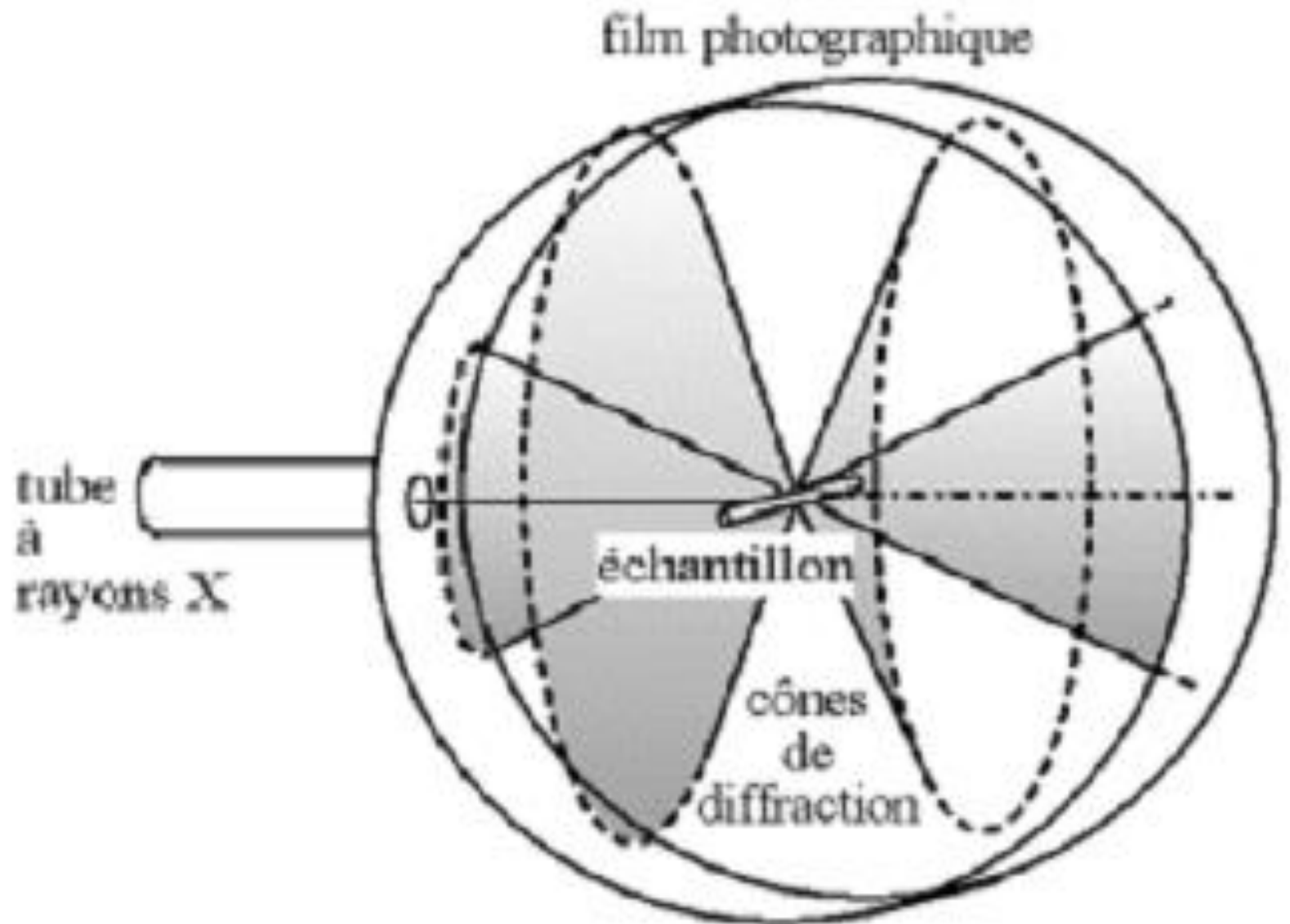


Figure : Cône de diffraction et anneaux de Debye dans une chambre de Debye Scherrer.

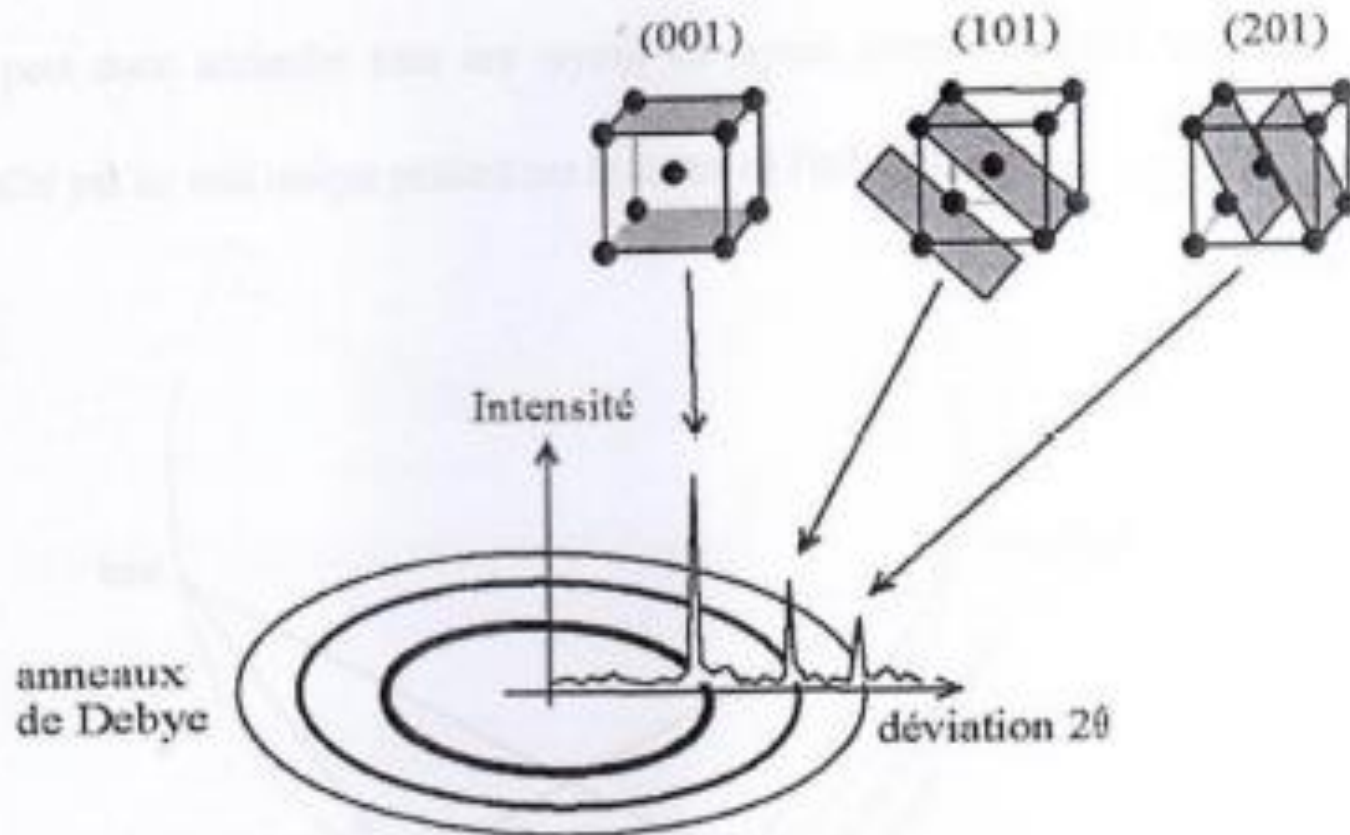


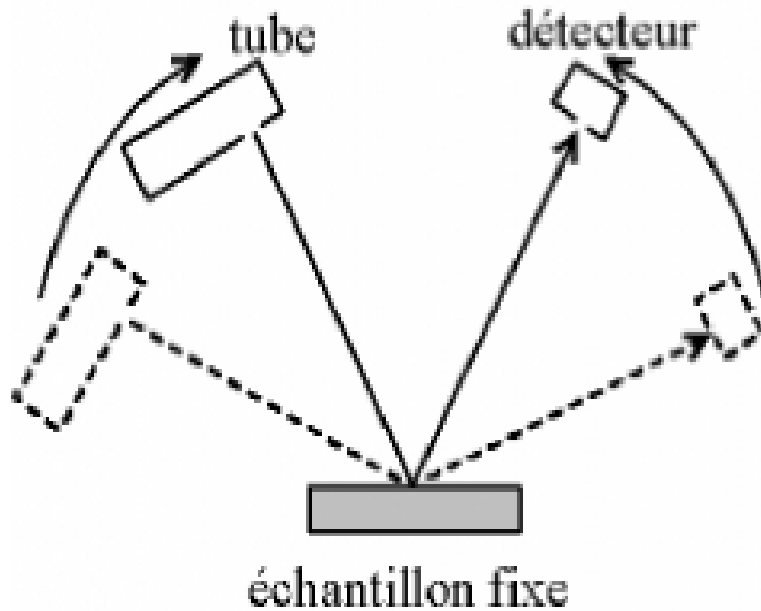
Figure : Indexation des pics : association d'un pic de diffraction et d'un plan (hkl) note : forme du faisceau incident.

Partie2

- **Notions sur l'appareillage; (*visite pédagogique sur site*)**
- **Description des diffractogrammes;**
- **Fiches ASTM (applications).**

Appareillage de la DRX:

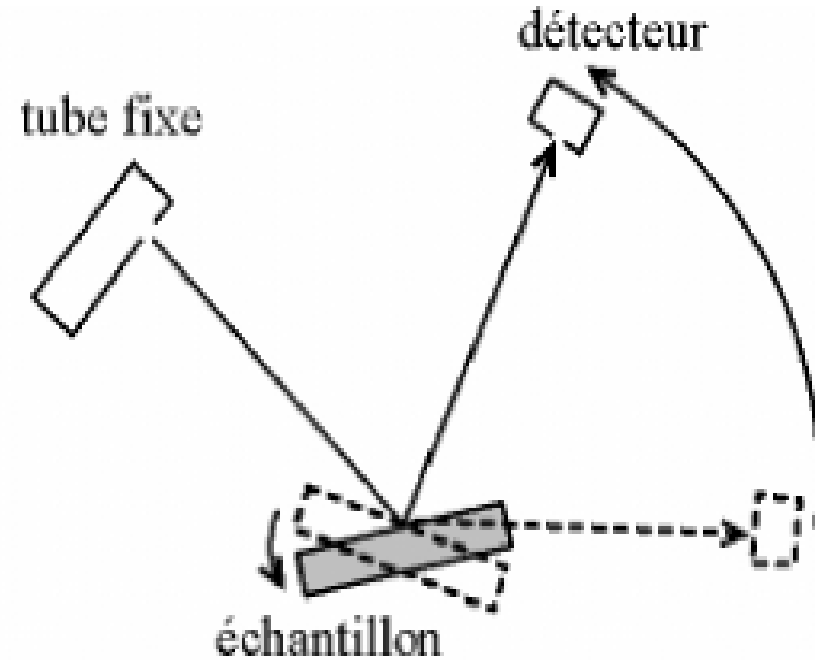
Différents types de montage pour acquérir un diffractogramme



montage θ - θ

Montage θ - θ

- Source RX mobile ($-\theta$)
- détecteur mobile ($+\theta$)
- échantillon fixe



montage θ - 2θ

Montage θ - 2θ

- Source RX fixe
- détecteur mobile (2θ)
- échantillon mobile (θ)

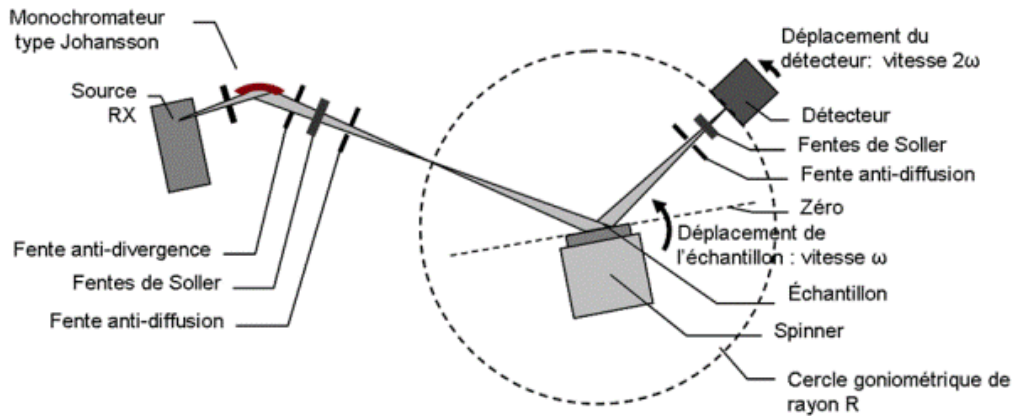


Figure A : Schéma diffractomètre theta – 2theta géométrie Bragg-Brentano avec monochromateur avant

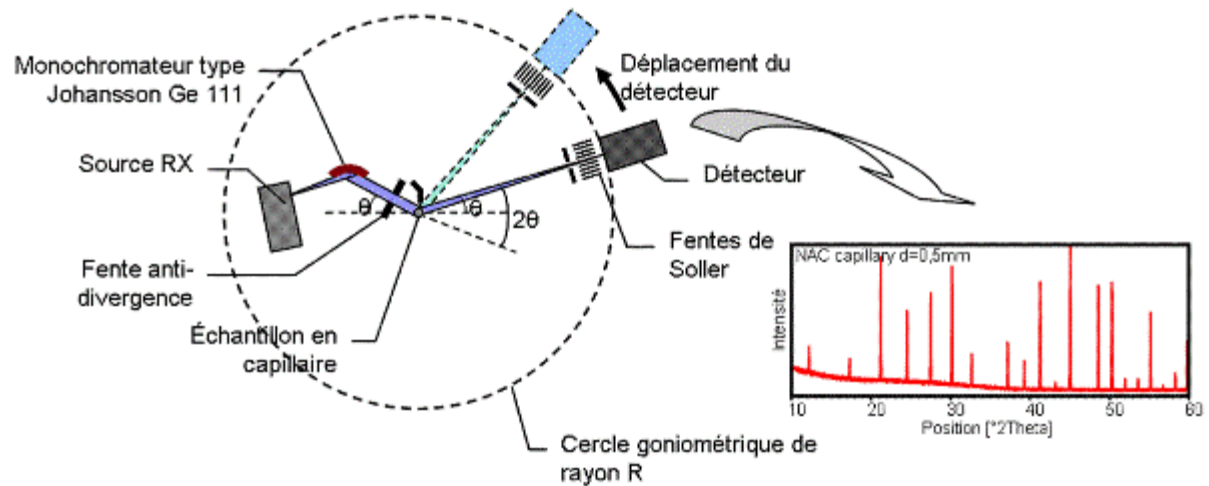


Figure B : Schéma descriptif d'un diffractomètre de poudre en géométrie Debye – Scherrer et diagramme de diffraction d'un capillaire de NAC, obtenu à l'aide d'un tel dispositif.

- **1 diffractomètre de type Brucker D8-Advance** utilisant le rayonnement $K\alpha_1$ du Cuivre ($\lambda = 1.5418\text{\AA}$). La tension d'accélération est de 40Kv, l'intensité de 30mA, la vitesse de mesure du goniomètre est de 0.6s/pas, vitesse de rotation $2^\circ 2\theta/\text{min}$, induisant un temps d'analyse de plusieurs minutes pour couvrir une gamme angulaire " 2θ " allant de 2° à 45° , selon les cas :



Diffractomètre de type Brucker D8-Advance du laboratoire AGEs à l'ULG

Diffraction des rayons X par poudre

Diffractomètre à compteur

- L'équipement entièrement automatisé comprend
 - un goniomètre,
 - un détecteur de rayonnement,
 - un dispositif de comptage
 - et des logiciels de traitement et de contrôle.
-
- Il permet l'enregistrement quantitatif des spectres **de diffraction $I(\theta)$** des échantillons polycristallins.

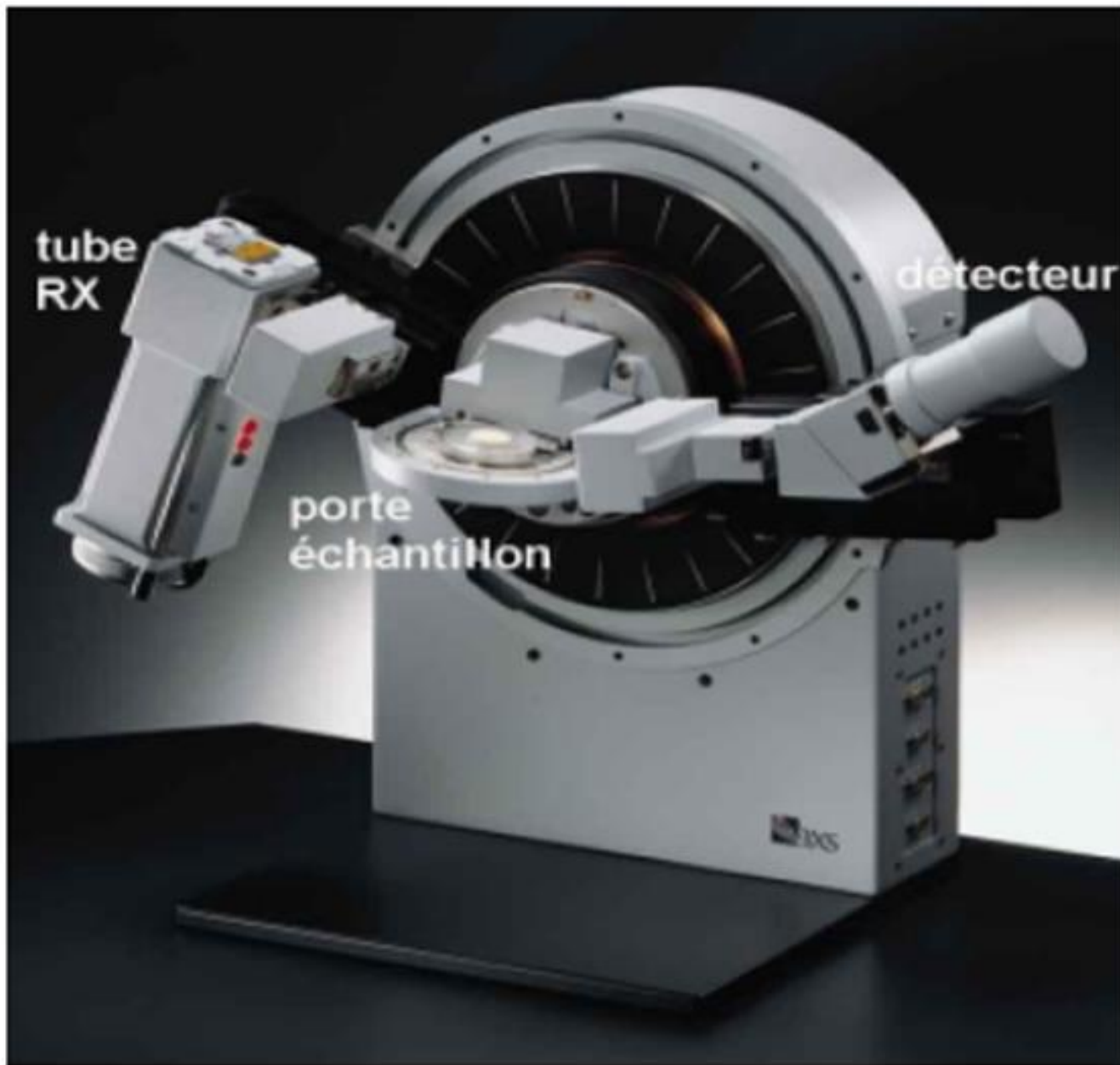


Figure : Goniomètre de la marque Bruker-AXS, type D8.

- Nous donnons dans le tableau ci-dessous, les longueurs d'ondes des raies K^α des principaux éléments chimiques utilisés comme cible dans les tubes à rayons X.

Anode	λ (K_α)
Mo	0,7107
Cu	1,5418
Co	1,7902
Fe	1,9373
Cr	2,2909

Tableau Longueurs d'ondes (\AA) des raies K^α des principaux métaux utilisés comme anode

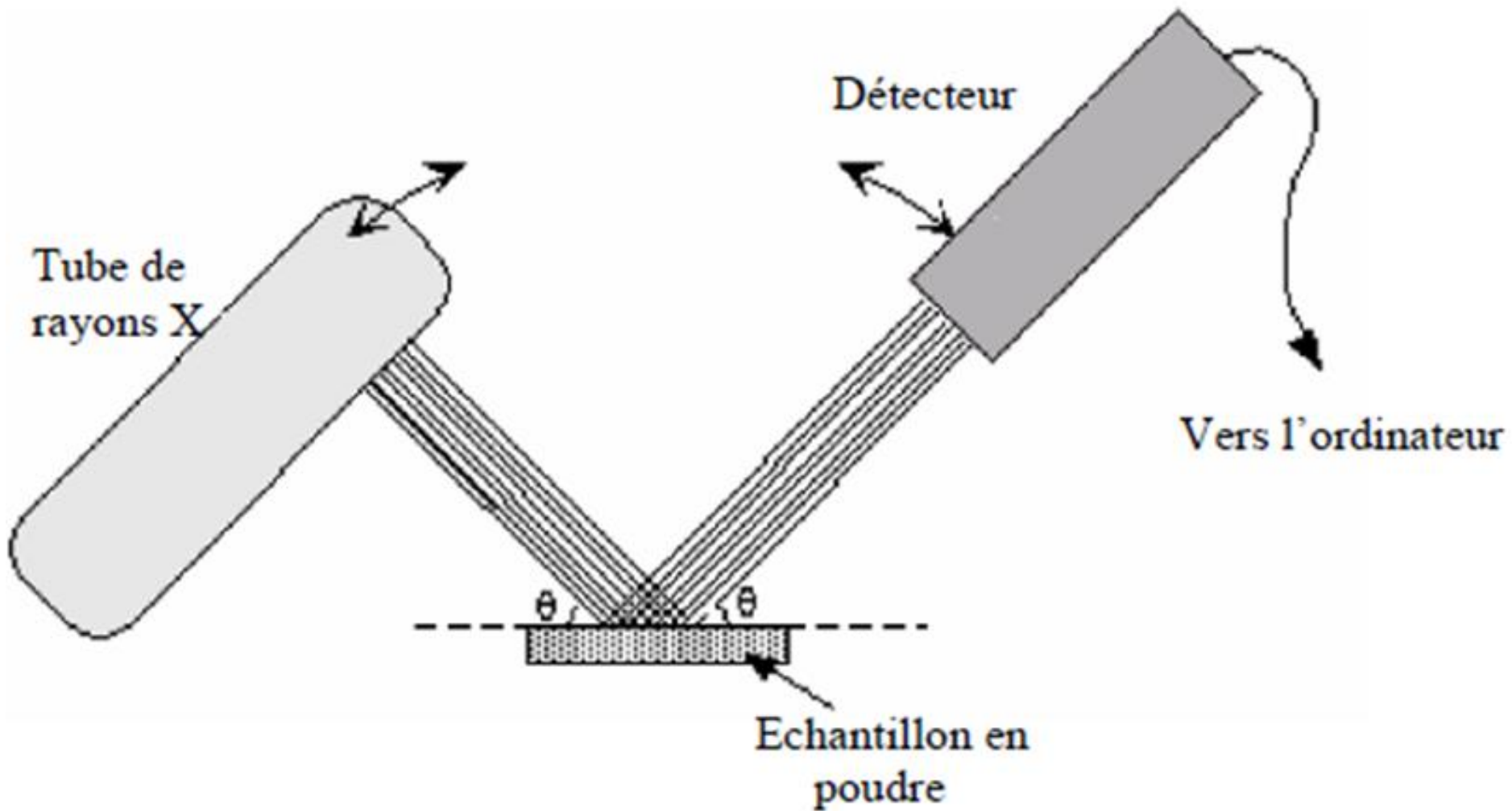


Figure 5 : Schéma simplifié d'un diffractomètre à compteur

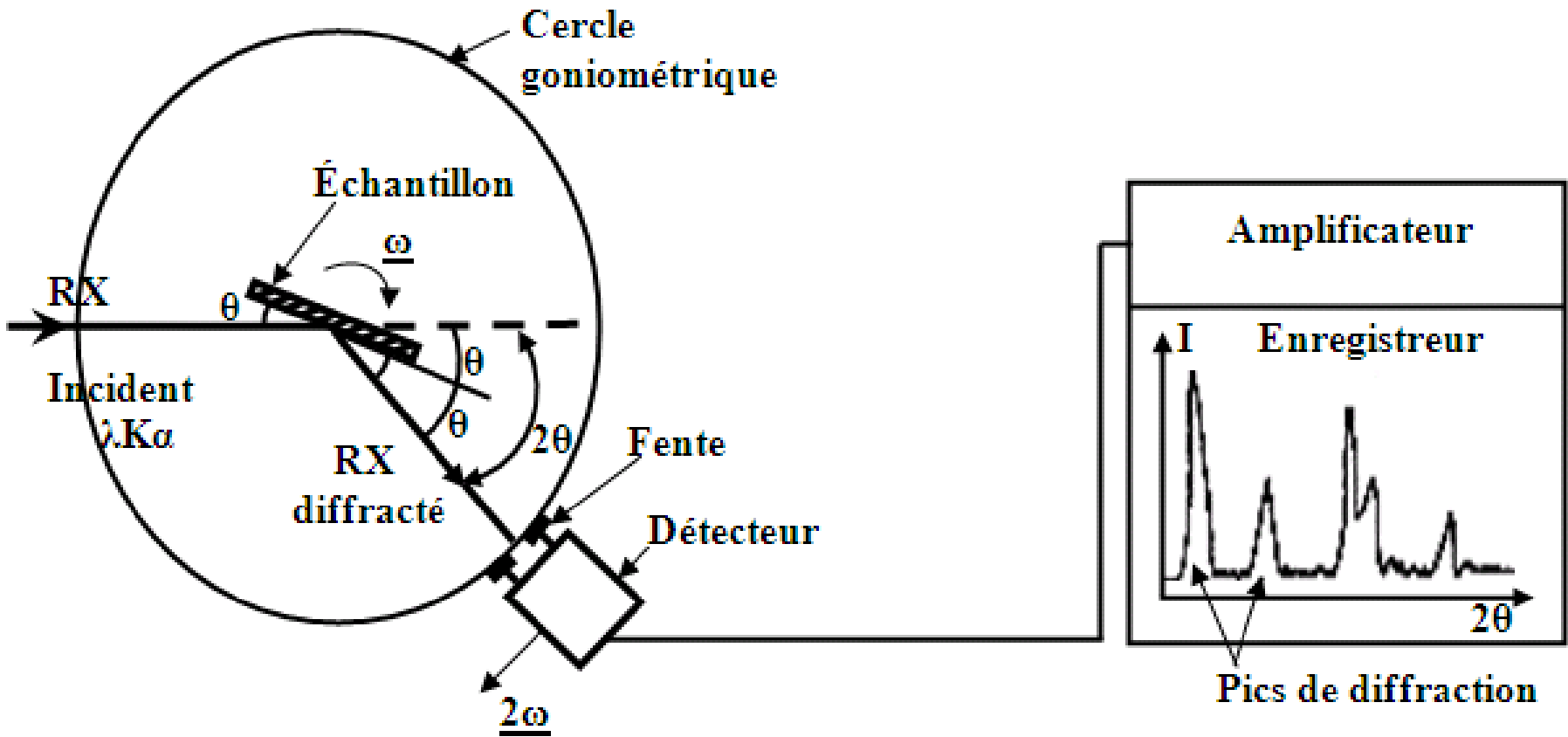
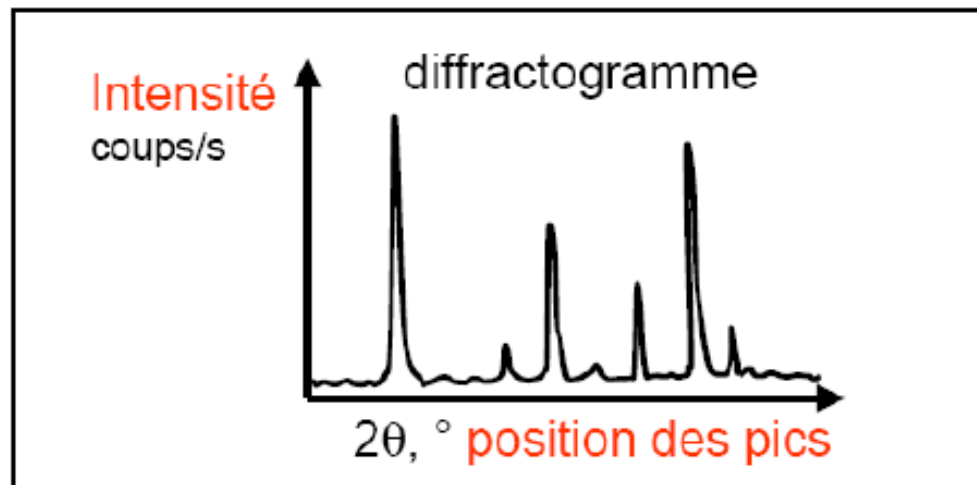


Figure 4 : Schéma d'un diffractomètre à compteur

Le diagramme de diffraction



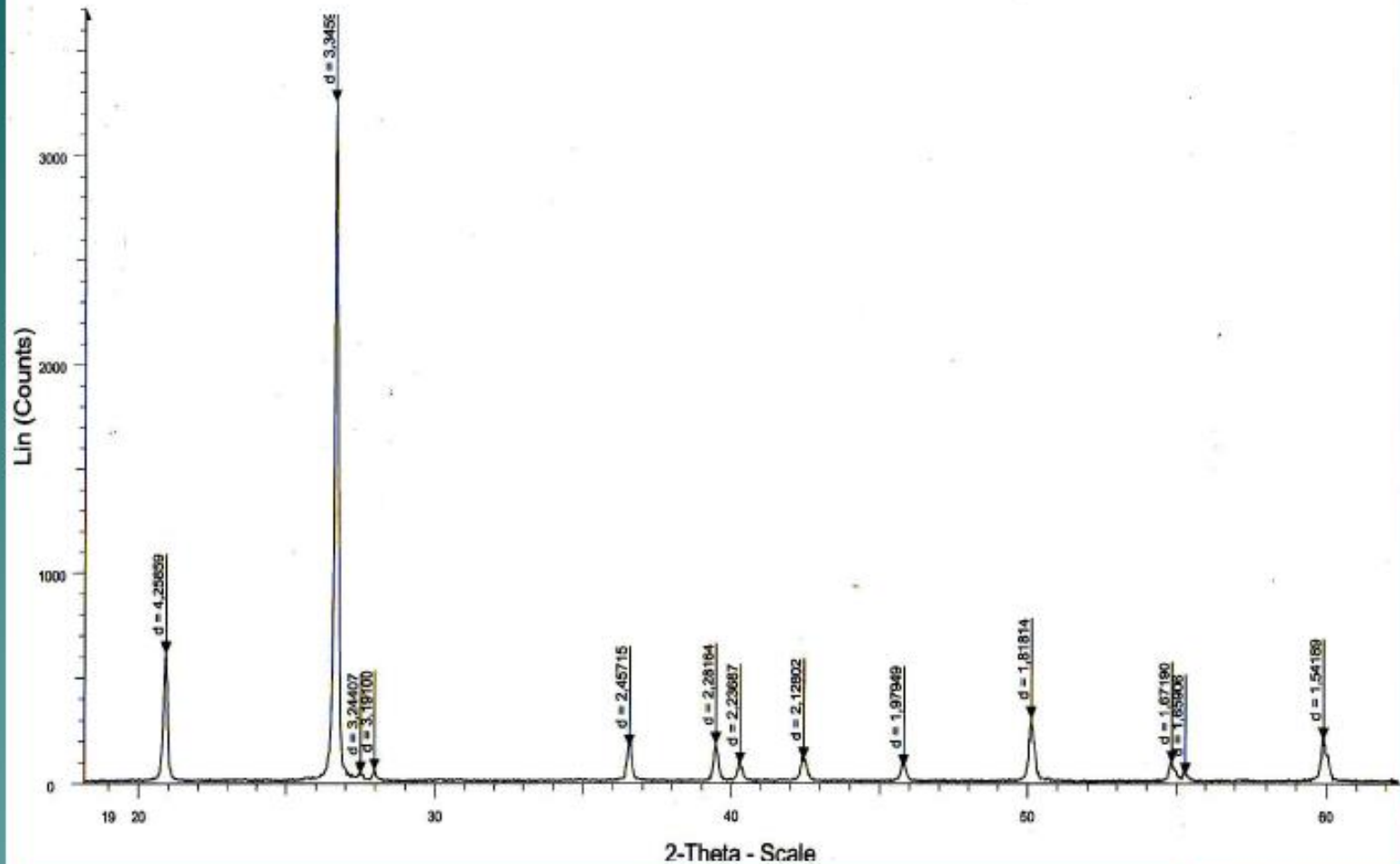
Position des pics (ou des tâches)

Image du réseau réciproque

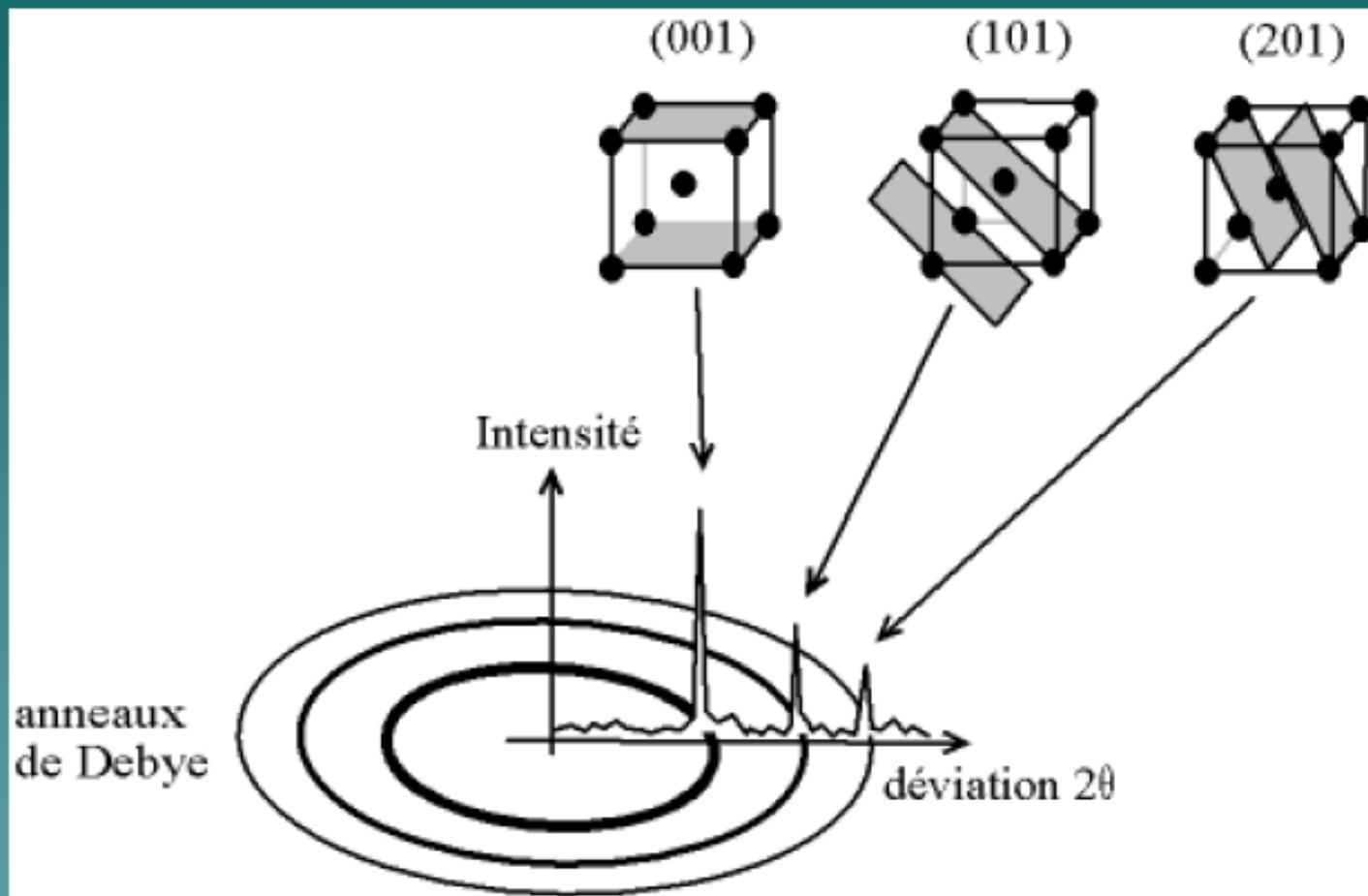
Paramètres
du réseau direct

Intensités

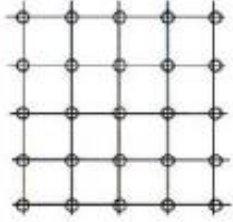
$|F_{hkl}|$,
Vers la structure de la maille ?



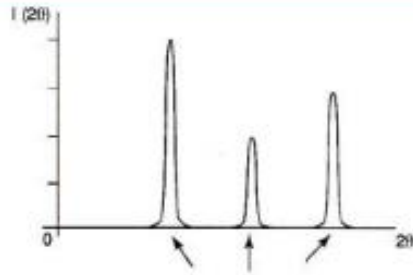
On a plusieurs θ car dans le cristal, on a plusieurs familles de plan.



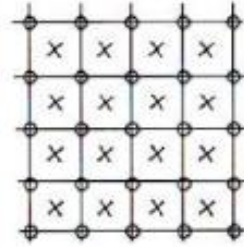
Indexation des pics : association d'un pic de diffraction et d'un plan (hkl)



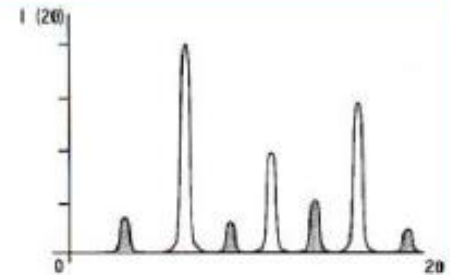
état parfaitement ordonné



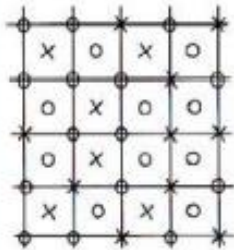
raies de Bragg très fines



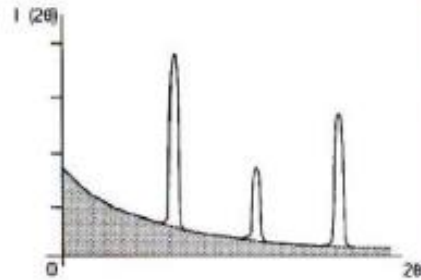
alliage AB ordonné



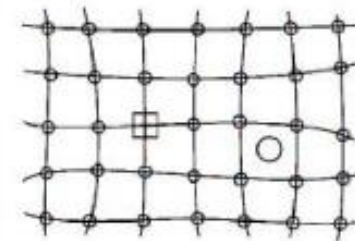
- raies de structure



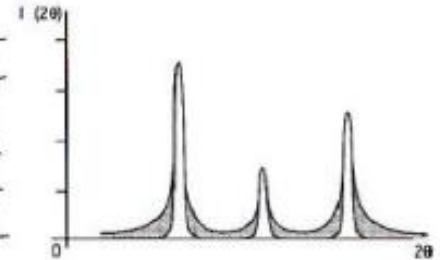
désordre de composition dans un alliage AB



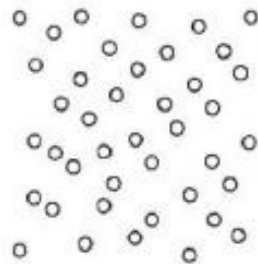
- raies de la structure moyenne et
- diffusion diffuse (diffusion de Laue)



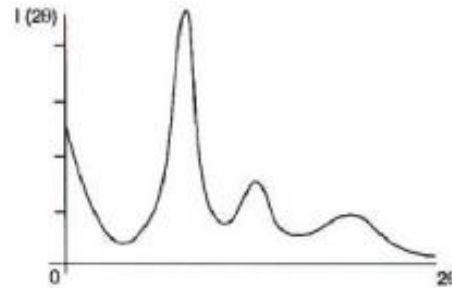
désordre de position
□ lacune
○ atome en position interstitielle



- atténuation et élargissement des raies de Bragg
- fond continu (diffusion de Huang)



corps amorphe / liquide



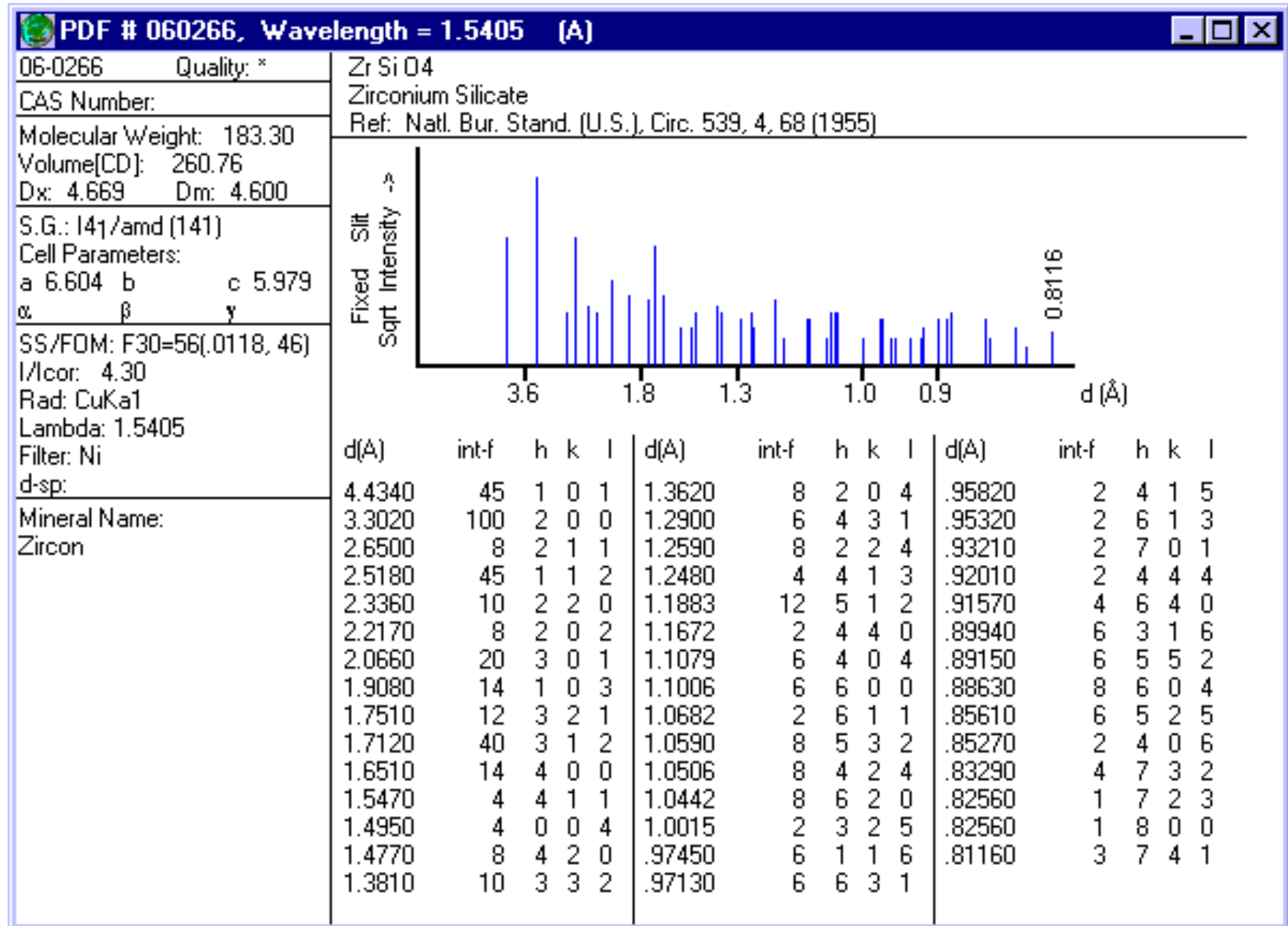
disparition de la structure moyenne

- L'enregistrement réalisé représente la courbe de l'intensité des rayons X diffractés en fonction des angles de diffraction. Cet enregistrement est appelé : diffractogramme. On obtient une succession de « pics » correspondant à des angles précis : chacun de ces pics correspond à une distance réticulaire

- Les angles 2θ pour chaque pic de diffraction peuvent alors être converti en distances entre plans réticulaires d , en utilisant la formule de Bragg.
- La position des pics de diffraction permet l'identification des structures ou phases cristallines présentes et donc la détermination de la composition cristallographique de l'échantillon analysé. On peut associer à chaque pic de diffraction un plan réticulaire avec les indices de Miller qui lui correspondent.

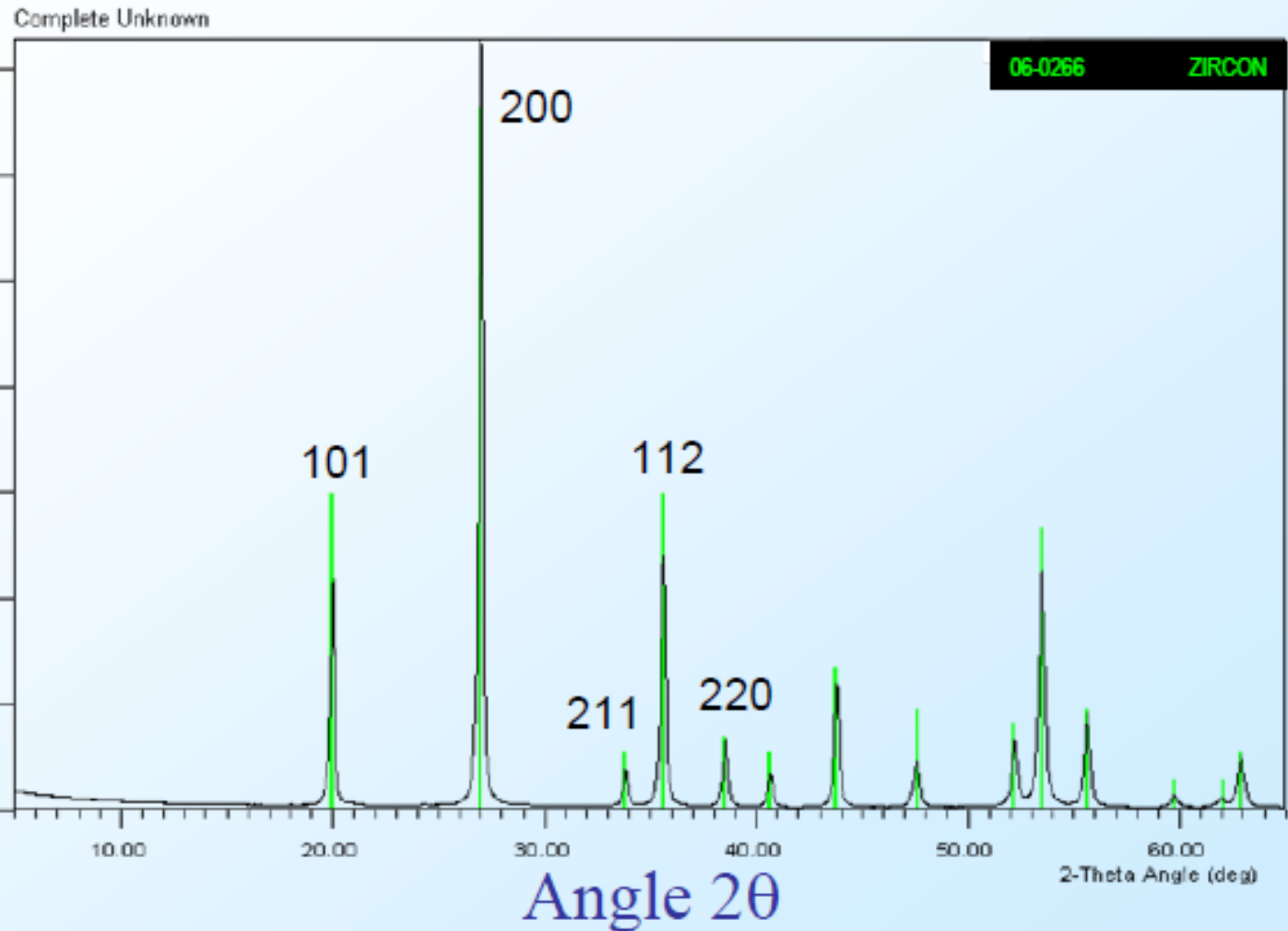
- Le traitement des diffractogrammes ou spectres s'effectue à l'aide d'un logiciel basé sur les données des fiches **ASTM** (American Society for Testing and Materials), faisant correspondre les distances interréticulaires « **d** » aux angles **2θ** enregistrés.
- **Des diffractomètres standards** pour des milliers de minéraux sont régulièrement donnés par un comité international de standardisation pour la diffraction en poudre (JCPDS)

- La position des pics et leur intensité relative (I) permet de remonter à la nature du minéral grâce à des bases de données



Echantillon avec une seule phase minérale

Nombre de photons X détectés (Intensité)



- Structure cristalline :
- •Groupe d'espace
- •Paramètres de maille



Nature des atomes et positions
Pics de diffraction à des angles
bien précis

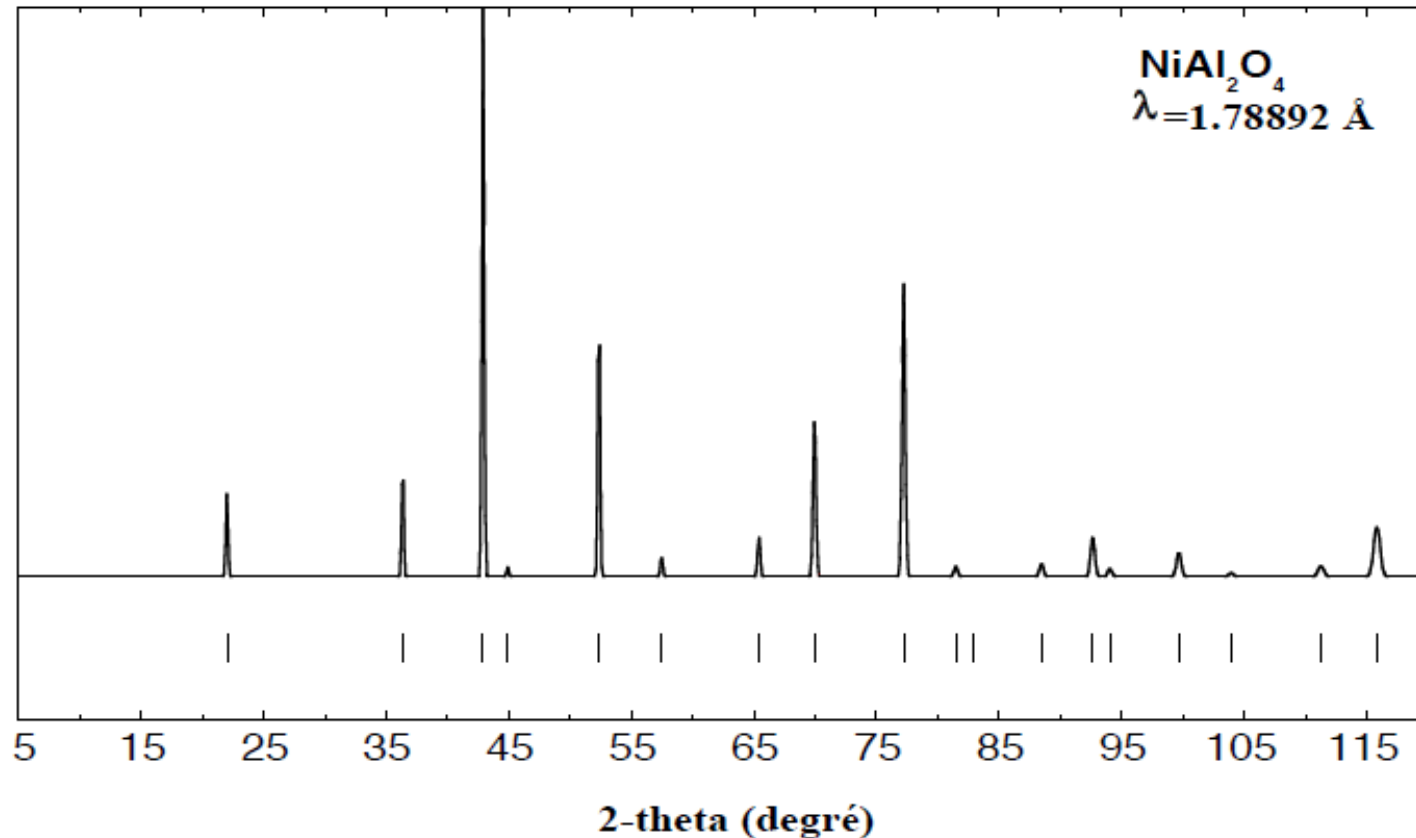
- Nature des atomes
et position

Intensité relative des pics de
diffraction C'est le nuage
électronique des atomes
constituant le cristal qui diffuse les
rayons X

- En théorie : une maille élémentaire = structure ⇔ un diagramme

- L'analyse d'un diffractogramme à l'aide de la relation de Bragg et de la cristallographie géométrique permet de déterminer la géométrie de la maille élémentaire.
- L'analyse des intensités relatives des faisceaux diffractés peut permettre, sous certaines conditions, de remonter à la position des atomes dans la maille élémentaire (résolution structurale).

NiAl₂O₄
 $\lambda = 1.78892 \text{ \AA}$



h	k	l	2θ	I	h	k	l	2θ	I
1	1	1	22.026	108177	3	3	3	69.931	65970
2	2	0	36.353	136956	4	4	0	77.202	537703
3	1	1	42.912	719499	5	3	1	81.458	20342
2	2	2	44.922	12447	6	2	0	88.459	28327
4	0	0	52.356	344813	5	3	3	92.642	96000
3	3	1	57.468	27997	6	2	2	94.038	19342
4	2	2	65.409	60381	4	4	4	99.656	65510
5	1	1	69.931	197910					

Diffractogramme expérimental et données correspondantes (dhkl, 2θ, I) pour NiAl₂O₄

• Références :

- BOUKOFFA Méchati (2018) Les phénomènes d'altération (superficielle ?) des roches silicatées alumineuses (granitiques et gneissiques) des massif de Petite Kabylie (NE Algérien) : Conséquences au point de vue minier et hydrogéologique.thèse de doctorat UBM Annaba 205p
- CANTLE J. E. (1982)- Atomic absorption spectrometry- Elsevier.
- ECHLIN P. (2009)- Handbook of Sample Preparation for Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. Springer
- FRANSEN Martijn, (2002) Faster X-ray powder diffraction measurements, P : 42-49.
- GRAVEREAU Pierre (2012) Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres ICMCB-CNRS
- BOUABSA Lakhdar cours de la Diffraction par rayon X (DRX) notions de base et applications ,UBM Annaba

- CHEMAM Asma (2019) : Les sables sombres côtiers à minéraux lourds de la région de Annaba / Algérie : Caractéristiques et provenance Thèse de doctorat 3 cycle UBM Annaba 277p
- DASSAMIOUR : Cours de Techniques d'analyse – Master Ressources minérales université Ferhat Abbes Sétif format pdf
- GANA Saida (2020) : Etude Géologique Minéralogique Et Géochimique Des Formations Argileuses (Bentonite) De La Région De Hammam Boughrara Wilaya de Tlemcen. Thèse de doctorat 3 cycle UBM Annaba 183p
- WOOLFSON M.M(1970) , An introduction to X ray crystallography, Cambridge University Press, London.
- Fiches ASTM
- Sites internet