

Université Frères Mentouri Constantine 1
Faculté des Sciences de la Terre, de la Géographie et de l'Aménagement du Territoire
Département Sciences Géologiques

Cours de Kacimi M.

Master 1 : Ressources Minérales, Géomatériaux et Environnement.

Matière : Analyses physico-chimiques (Cours, TD et TP)

Contenu de la matière.

1. Première partie :
 - Microscopie optique
 - Diffraction par rayon X (XRD)
 - Spectrométrie d'absorption atomique (AAS).
 - Spectrométrie de fluorescence X (XRF)

2. Deuxième partie :
 - Analyses thermiques.

Références bibliographiques.



- **Marmelin M. (1968).** La thermo-analyse. P.U.F. Collection que sais-je ?
- **Voinovith I.A (1971).** L'analyse minéralogique des sols argileux. Eyrolles, Paris.
- **Eberhart J.P. (1976).** Méthodes physiques d'étude des minéraux et des matériaux solides. (Éditeur Doin). Paris
- **Ouahas R. (1984).** Éléments de radiocristallographie. OPU. Alger.
- **Collection technique de l'ingénieur,** analyses chimiques et caractérisations. Volume A5. Fr.

Objectifs pédagogiques.

Les analyses physico-chimiques, parmi tant d'autres, sont nécessaires à la résolution des différentes problématiques liées au domaine des sciences des ressources naturelles et des géomatériaux.

Sans viser à remplacer les cours spécialisés qui recouvrent chacune des méthodes, les présents cours seront utiles aux étudiants en master ressources minérales, géomatériaux et environnement à s'initier à la pratique de quelques analyses physico-chimiques (entre autre AAS, XRD). Je ne donnerai que des notions de bases essentielles et des TD à traiter.

A la fin des cours, les étudiants seront en mesure d'identifier des substances minérales à partir d'analyses physico-chimiques et d'interpréter des résultats. Ils pourront étendre leur compréhension pour mieux appréhender des techniques d'identifications importantes pour la prospection de substances utiles.

Cours de Kacimi M.

Analyse minéralogique par diffraction des rayons X

A. Notions sur les rayons X

I/. Généralités- Domaines d'applications - Historique

Les méthodes physiques d'analyse des matériaux solides consistent pour la plupart, dans leur principe, à exciter le matériau étudié par une source d'énergie donnée, atteignant souvent la structure atomique et à en analyser la réponse.

Plusieurs sources d'excitation existent ; parmi elles, il y en a qui utilisent un rayonnement électromagnétique (I. R., L. V., U. V., RX, R γ ,) ou des faisceaux de particules chargés : (électrons, ions, etc...), d'autres utilisent des sources thermiques [(ATD) ou thermo-luminescentes], spectrales [émission / absorption atomiques, émission de plasma,] etc..

1) Échelles des différents rayonnements électromagnétiques.

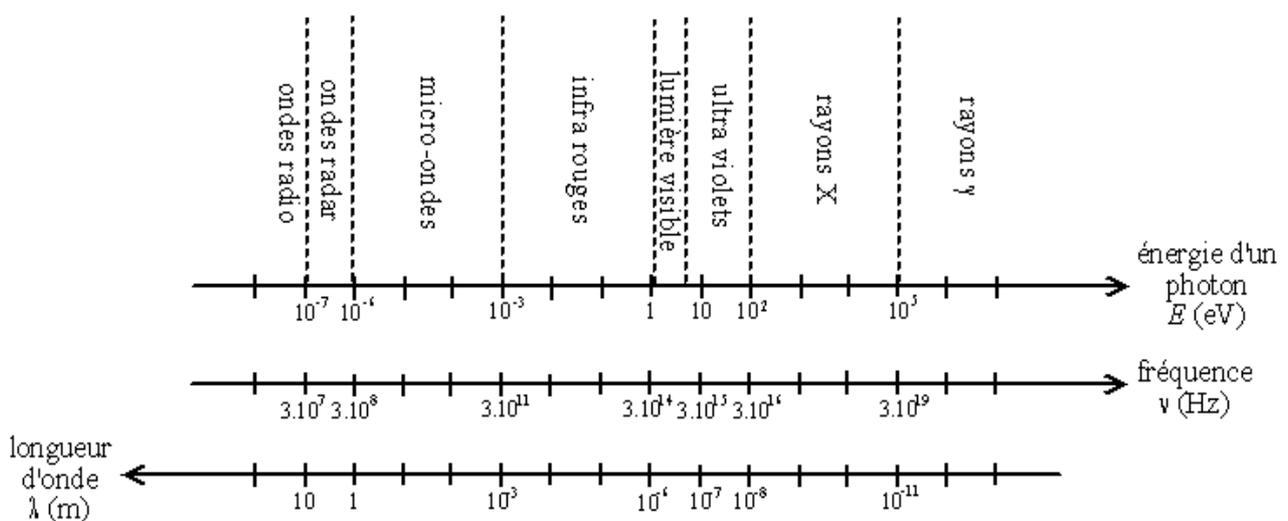


Figure 1 : le classement des ondes électromagnétiques par longueur d'onde, fréquence et énergie des photons

Les rayons X ont été découverts par **Wilhelm Röntgen** en 1895. D'importantes contributions sont dues respectivement à **Max von Laue**, **Henry Moseley** et **Bragg** (père et fils).

C'est grâce à la puissance de leur énergie par rapport aux radiations visibles que les RX connaissent de nombreuses applications (Tous les milieux ont pour eux, un indice de réfraction voisin de 1).

2) Applications.

Des propriétés des rayons X découlent un certain nombre d'applications qui en font l'importance pratique.

- **En géologie** : méthodes couramment utilisées pour les déterminations minéralogiques, radiocristallographiques (*XRD*), et pour les analyses chimiques, la Spectrométrie de fluorescence X (*XRF*) ;
- En médecine : radiologie ;
- En physique des matériaux et leurs applications : étude des structures, des déformations, des défauts... des réseaux ;
- En chimie moléculaire et biologie : recherche des structures moléculaires.

NB : Les méthodes aux RX sont **précises, non-destructives** et permettent des **micro- analyses**.

Recommandation.

Attention au danger face à une exposition durable. Mettre une protection (généralement au plomb) sinon il y aura de graves lésions type brûlures graves.

II/. Définition des rayons X.

Il s'agit de radiations électromagnétiques qui peuvent être considérées sous deux aspects :

- L'un ondulatoire : c'est-à-dire que ce sont des ondes électromagnétiques sinusoïdales de fréquence [ν (nu)] et de longueur d'onde [λ (Lambda)] se propageant dans le vide à la vitesse $c \approx 300\,000\text{ Km / s}$.
- L'autre corpusculaire : c'est-à-dire que ce sont des rayons avec une énergie qui se propagent sous forme de photons avec : $E = h \cdot \nu$ (la relation Planck. Einstein) = $h \cdot c / \lambda$ avec $\nu = c / \lambda$.
Où h : constante de PLANCK, c : vitesse de lumière, λ : longueur d'onde (en Å) et
 E : énergie en électron- volt (ev).

$1\text{ e v} = 1.602 \cdot 10^{-19}\text{ Joules}$.

Pour les rayons X, dans les applications géologiques:

$$0,5 \text{ \AA} < \lambda < 100 \text{ \AA} \text{ et } E_{\text{ev}} \text{ varie de } 10^3 \text{ \AA} \text{ \AA } 10^5 \text{ ev}$$

III/. Production des rayons X

Le tube de COOLIDGE : c'est un tube constitué d'une enceinte de verre dont l'intérieur est placé sous vide. Dans ce tube, un filament de tungstène (W), chauffé par un courant de basse intensité, constitue la source d'électrons (e^-) qui sont accélérés sur l'anticathode (anode) par une tension (ou DDP) élevée (20 à 50 KV) appliquée entre la cathode (filament) et l'anticathode.

L'interaction des électrons accélérés par rapport au métal de l'anticathode génère des RX qui sortent du tube par des fentes à faible absorption.

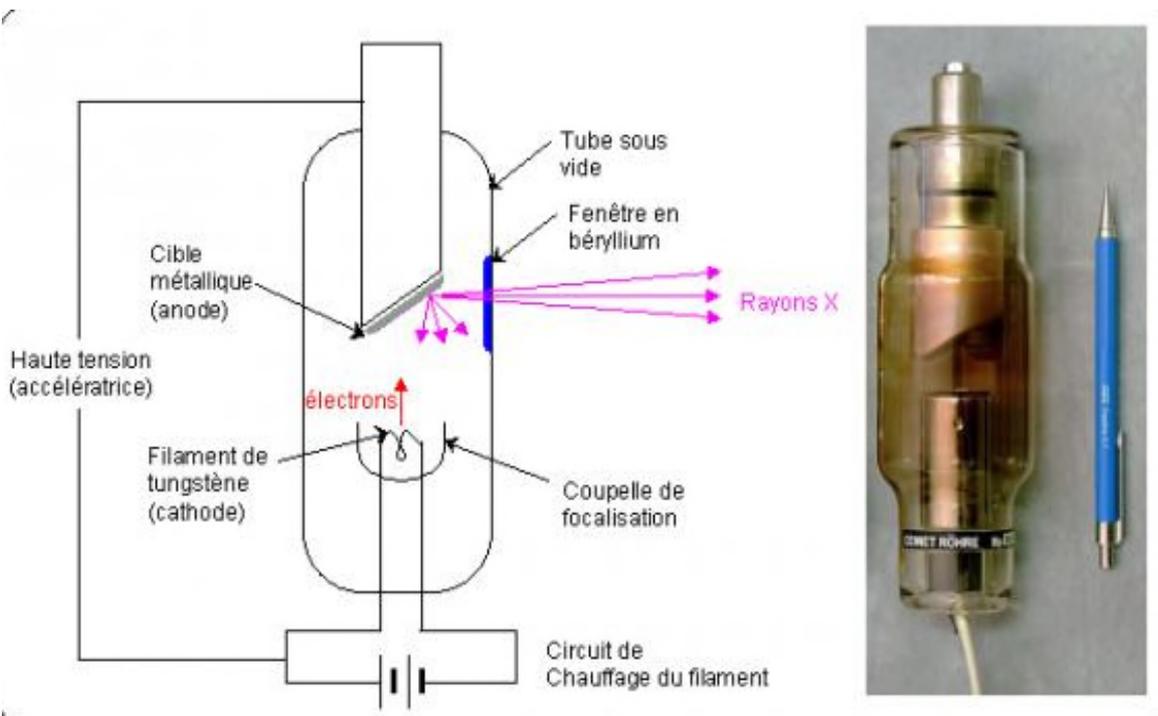


Figure 2 : Tube à rayons X (Photographie H. Umland).

En fait, on obtient les rayons X lors des émissions de photons qui accompagnent les transitions électroniques [L--- K] dans certains métaux (Cu, Fe, Co, ...).

Dans un premier temps on excite (ionisé) le métal du filament pour éjecter des électrons (e^-) des couches K. Au cours du réarrangement électronique lors du retour à l'état stable, les transitions L---K se produisent.

NB : Le rendement de production des RX est très faible (1 % seulement). L'énergie cinétique des électrons ($E = mv^2 / 2$) est surtout transformée en chaleur (d'où un système de refroidissement).

IV/. Propriétés des RX

1) Propriétés dues à l'aspect ondulatoire.

a) Diffusion cohérente ou élastique

Dans ce cas, il y a interaction des rayons X avec la matière sans changement de λ = diffusion cohérente : base de la diffraction X.

b) Réfraction :

Elle est négligeable ou presque pour les rayons X.

2) Propriétés dues l'aspect corpusculaire (quantique). Il y a surtout :

- Émission ;
- Absorption.

3) Autres effets : Diffusion inélastique et autres :

- Effet COMPTON ;
- Effet PHOTOELECTRIQU ;
- Effet AUGER.

Lors de l'émission des rayons X, le spectre sortant du tube est formé de la superposition de deux types d'émission :

- Un fond continu de rayonnement polychromatique. Il s'appelle aussi rayonnement blanc. Il ne dépend pas de l'anticathode mais de la **tension d'accélération (V) des e-**. Les e- arrêtés au premier impact sur l'anticathode donnent des photons d'énergie maximum, c'est-à-dire de λ minimum.
- Un rayonnement caractéristique (monochromatique). Il apparaît lorsque la tension appliquée au tube dépasse un seuil donné, celui qui permet l'éjection de l'électron de la couche K. Il dépend de la nature de cette anticathode. Le métal de celle-ci, excité, présentera une lacune d'électrons dans sa couche K. Il tend à revenir à un état stable par des transitions électroniques depuis les couches externes vers les couches internes ; d'où production des raies caractéristiques. Elles forment diverses séries appelées K, L, M, ... dans l'ordre des longueurs d'ondes (λ) croissantes. Seules les plus intenses sont utilisées : ce sont $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$ et $K_{\beta 1}$. Souvent $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ sont confondues.

Application des discontinuités d'absorption : LES FILTRES

On a généralement besoin d'un rayonnement monochromatique. Les raies L sont généralement complètement absorbées par la fenêtre du tube. Afin d'éliminer la raie $K\beta$, on utilise un filtre tel que sa discontinuité d'absorption se trouve entre les (λ) relatives à $K\alpha$ et à $K\beta$ caractéristiques de l'anticathode. Un tel élément a un numéro $Z <$ de 1 à 2 unités de celui de l'anticathode.

Tableau 1 : quelques anticathodes avec filtres et (λ) correspondants.

Filtre	Anticathode	Z	λ Anticathode		
			$K\alpha 1$	$K\alpha 2$	$K\alpha$
V	Cr	24	2.290	2.294	2.291
Mn	Fe	26	1.936	1.940	1.937
Fe	Co	27	1.789	1.793	1.791
Co	Ni	28			
Ni	Cu	29	1.540	1.544	1.542
Zr	Mo	42	0.7093	0.7135	0.710
46	Ag	47	0.497	0.5638	
	W	74	0.1844	0.2138	

B. Diffraction X et applications

I/. Aspects théoriques. Loi de Bragg

La diffraction des RX par la matière cristalline est le résultat :

- d'une interaction élastique RX / matière avec conservation de l'énergie et de la longueur d'onde et ;
- d'une interférence constructive des ondes diffusées par les atomes du cristal.

L'atome peut être considéré comme une source secondaire, émettait d'une onde sphérique de même fréquence que l'onde incidente.

Lorsque le faisceau de RX atteint un cristal, chaque atome du cristal se comportera comme un centre diffusant. L'intensité de l'onde diffusée dans une direction donnée est la résultante des intensités d'ondes élémentaires provenant d'atomes individuels.

Lorsque ces ondes élémentaires sont en accord de phase, l'intensité résultante doit être suffisamment élevée pour être détectée. Cet accord de phase n'est obtenu qu'avec de la matière cristalline.

LOI DE BRAGG

Le **cristal**, répartition régulière et périodique d'atomes, peut être tout aussi bien considéré comme un empilement de plans équidistants (hkl). I, II, III, ...

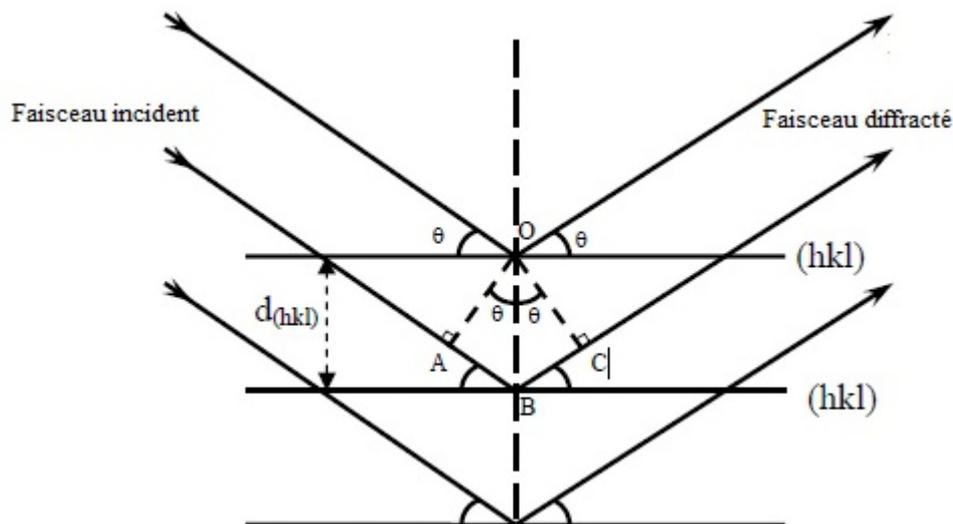
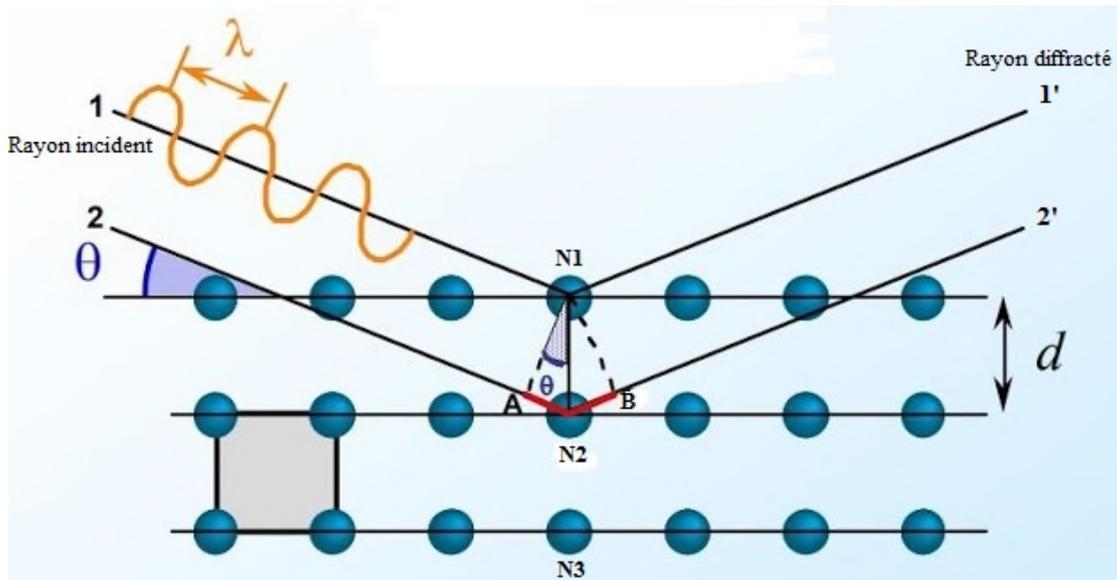


Figure 3 : Schéma illustrant la loi de Bragg.

Considérons un faisceau de RX rectiligne (rôle des fentes) et monochromatique (λ unique) qui tombe sur cette famille de plans sous l'incidence θ (θ , **angle de Bragg**).



Puisqu'il y a accord de phase entre les rayons (1) et (2), il faut que leur **différence de marche soit un multiple de (λ)**. C'est-à-dire : **$AN_2 + N_2B = n\lambda$**

A et B étant les projections orthogonales de N1 sur le rayon (2) et sur le rayon (2')

$AN_2 / d = AN_2 / N_1 N_2 = \sin\theta$ et $N_2B / N_1N_2 = N_2B / d = \sin\theta$ d'où :

$$AN_2 + N_2B = d \sin\theta + d \sin\theta = 2d \sin\theta$$

$AN_1N_2 = N_2N_1B = \theta$ (angles de droites ayant des côtés perpendiculaires)

$$\boxed{2d \sin\theta = n\lambda}$$

Dans cette équation, λ est la longueur d'onde de la source, d est l'espacement entre deux plans parallèles successifs du réseau cristallin, θ est l'angle entre le faisceau incident et le réseau de plans et n est l'ordre de la diffraction.

Les réflexions d'ordre n sur un plan réticulaire (hkl) sont considérées comme les réflexions d'ordre **1** sur le plan d'indices (nh, nk, nl). $\rightarrow \boxed{2d \sin\theta \approx \lambda}$

Attention puisque $\sin\theta \leq 1 \rightarrow \boxed{\lambda \leq 2d}$

II/. Applications : méthode des POUDRES

1) Préparation de l'échantillon.

L'échantillon est broyé à une granularité très fine (généralement $\leq 40 \mu\text{m}$) pour qu'un grand nombre de plans réticulaires soient exposés et diffractent les ondes de manière constructives. (La probabilité d'interférences constructives est ainsi plus grande).

Deux possibilités de préparations :

- a) Les poudres sont **orientées** : c'est-à-dire qu'elles séjournent assez longtemps dans une solution (eau et / ou éthyl- glycol) pour permettre aux plans constitutifs de s'empiler, de se disposer en feuillets (qui pourraient éventuellement s'espacer par gonflement sous l'effet de l'éthyl-glycol ou autre). Cette technique permet de caractériser les minéraux argileux.

- b) Les poudres sont disposées n'importe comment sur le porte- échantillon (poudres désorientées) et ceci dans le cas général des analyses.

NB : Il existe d'autres méthodes (métallurgie, cristallographie) parmi elles la méthode du cristal tournant, méthode Debye-Scherrer (montage dans une chambre cylindrique)....

Nous nous intéressons au cas général d'analyse, c'est-à-dire celui de la diffraction sur des poudres désorientées.

2) Réalisation de l'enregistrement

L'échantillon exposé au faisceau de RX (issu d'une anticathode choisie de λ donnée) tourne sur lui-même au moyen d'un goniomètre et effectue ainsi une rotation de 60 à plus de 90° (selon le produit soumis à l'analyse) durant 30 à plus de 45 minutes.

Il y a diffraction lorsque la relation de Bragg est vérifiée. Cette diffraction se produit uniquement pour certaines valeurs angulaires (2θ) « angles de Bragg », dépendant du produit ; angles qui peuvent être connus et/ou enregistrés avec leurs intensités respectives sous forme de raies ou pics. L'ensemble de ces pics caractérise le produit qui peut être mono ou polyphasé (un ou plusieurs minéraux). Ces résultats peuvent être consignés sous forme graphiques ou numérisés selon que l'interprétation se fasse manuellement ou automatiquement.

Dans le dépouillement manuel, deux fichiers complémentaires sont utilisés. Ils sont édités par : Joint Committee on Powder Diffraction Data for Minerals (Pennsylvania USA)...

Ce sont :

- JCPDS search Manual
- JCPDS Selected Powder Diffraction Data for Minerals: Data Book.

Ces fichiers sont incorporés dans des logiciels de dépouillement pour la recherche automatique.

3) Le diffractogramme et son interprétation manuelle : objet de TD.