



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
Université Abbès Laghrou -khenchela
FACULTÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
Département sciences de la matière



Mémoire de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme de Master (L.M.D)

Spécialité; chimie

Option: chimie analytique

*Les different type d'argile dans
le gisement de SIER
KHENCHELA*

Réalisé par:

HARRAT Rafik

Dirigé par:

Mr.BAKHA Hani

Membre de jurys:

M^{me}.Hezil Naouel

MCA Univ. Khenchela

M^{me}.Hammadi Fouzia

MAA Univ. Khenchela

Année Universitaire:2018/2019

Remerciement

JE tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué au succès de mon stage et qui m'ont aidée lors de la rédaction de ce mémoire. Je voudrais dans un premier temps remercier, mon directeur de mémoire Mr BAKHA HANI, pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter ma réflexion.

Je remercie également toute l'équipe pédagogique de l'université de abbés Lghrour et le intervenants, pour avoir assuré la partie théorique de celle-ci.

Je remercie mes chers parents, qui ont toujours été la pour moi. Je remercie mes sœurs, et mon frère, pour leurs encouragements.

Enfin , je remercie mes amis qui ont toujours été la pour moi. Leur soutien inconditionnel et leurs encouragement ont été d'une grande gratitude.

Rafik

Dédicaces

**A mes chers parents, pour tous sacrifices,
leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs
prières tout au long de mes études,
A mes chères sœurs pour leurs encouragements,
permanents, et leur soutien moral,
A mes chers frères,
pour leur appui et leur encouragement,
A toute ma famille pour leur soutien tout au
long de mon parcours universitaire,
Que ce travail soit l'accomplissement de vos
vœux tant allégués, et le fruit de votre soutien
infaillible,
Merci d'être toujours là pour moi.**

Rafik

CHAPITRE I

I.1 INTRODUCTION

I.2 Les argiles.....	01
I.2.1 Origine.....	01
I.2.2 Définition.....	02
I.3 Les minéraux argileux.....	02
I.3.1 Edifices phylliteux.....	03
I.3.1.1 Structure des feuillets.....	03
I.4 Classification des minéraux argileux.....	07
I.5 Structure des principaux minéraux argileux	08
I.6 Utilisations des argiles.....	15
I.7 Les minéraux à pseudo-feuillets et à faciès fibreux.....	16
I.8 Organisation texturale des matériaux argileux	17
I.8.1 Organisation multi-échelle de la phase solide.....	17
I.8.2 Empilements des feuillets.....	19
I.8.3 Organisation des espaces poreux.....	20
I.9 Propriétés physico-chimiques des argiles.....	21
I.9.1 Charge des surfaces argileuses.....	21
I.9.2 La surface spécifique.....	24
I.10 Hydratation et gonflement des minéraux argileux.....	28
I.11 Propriétés colloïdes des argiles.....	30

CHAPITRE II.....	34
II.1 INTRODUCTION.....	34
II.2 Essai au bleu de méthylèn	34
II.2.1 Appareillage.....	34
II.2.2 Préparation des prises d'essai.....	34
II.2.3 Préparation de la solution de titrage.....	35
II.2.4 Méthode conventionnelle - Norme LC-21-255.....	35
II.2.5 Méthode au spectrophotomètre.....	36
II.2.6 Détermination de la valeur au bleu (VB).....	36
II.3 Diffraction des rayons X (DRX).....	36
II.3.1 Introduction.....	36
II.3.2 Théorie de la diffraction des rayons X.....	37
II .3.3 Interaction des rayons X avec la matière.....	37
II .3.3.1 Production des rayons X pour la diffraction.....	37
II .3.3.2 Diffraction des rayons X.....	39
II.3.3.2.1 La loi de Bragg.....	39
II.3.3.2.2 Réseau cristallin et réseau réciproque.....	40
II.3.3.2.3 Conditions de Laue.....	41
II .3.4 Les techniques de diffraction des rayons X.....	43
II .3.4.1 Nature de l'échantillon.....	43
II .3.5 Détermination structurale dans le cas d'un monocristal	44
II .3.5.1 Les monocristaux.....	44
II .3.5.2 La technique.....	45
II .3.5.3 La résolution de structure.....	46
II .3.5.4 La diffraction sur poudre.....	50
II.3.5.5 Diffractomètre sur poudre	51
II .3.5.6 Taux de cristallinité	53
II.3.5.7 Étude des paramètres de maille.....	53
II.3.5.8 Taille des cristallites et micro-déformations.....	53
II.3.5.9 Résolution et affinement de structure.....	53
II.3.5.10 Autres applications.....	53

II.4 Spectrométrie de fluorescence des rayons X.....	55
II.4.1 Physique de la fluorescence X.....	57
II.4.1.1 Bruit de fond.....	58
II.4.1.2 Effets de matrice.....	59
II.4.1.3 Mesure et sources d'erreur.....	60
II.4.1.4 Source de rayonnement primaire.....	61
II.4.1.5 Préparation des échantillons.....	62
II.4.1.6 Élaboration de la recette d'analyse.....	63
II.4.1.6.1 Choix des raies mesurées.....	63
II.4.1.6.2 Choix des conditions de mesure.....	65
II.4.2 Étalonnage.....	66
II.4.2.1 Étalonnage d'usine (méthodes dites « semi-quantitatives » ou « sans étalon »).....	66
II.4.2.2 Étalonnage spécifique.....	67
II.4.2.3 Facteurs de mérite.....	68
II.4.2.4 Estimation des éléments légers.....	68
II.4.2.5 Expression des résultats.....	69
II.4.3 Analyse SFX sur filtre.....	70
II.4.4 Principe de la FX en réflexion totale.....	71
II.4.5 Microfluorescence (MicroXRF).....	71
II.4.5.1 Définition.....	71
II.4.5.2 Application.....	72
II.4.6 Techniques de Spectrométrie de fluorescence X à source primaire autre que les rayons X.....	72
Chapitre III.....	75
III.1 Préparation de l'échantillon argileux	76
III.1.1 Source.....	76
III.1.2 Caractérisations physico-chimiques de l'argile de SIER.....	76
III.2 Analyses chimiques des trois argiles.....	76
III.2.1 Analyse par Fluorescence X.....	80

III.3 Diffraction RX.....	80
III.3.1 Diffraction des rayons X	83
III.3.2 Conclusion SUR DRX.....	83
III.4 Essai au bleu de méthylène.....	85
III.4.1 Méthode conventionnelle - Norme LC-21-255	85
III.4.2 Principe de dosage.....	85
III.4.3 Détermination de la valeur au bleu (VB).....	87
III.4.4 Valeur au bleu par la méthode conventionnelle.....	87
III.4.4.1 Résultats.....	87
III.4.4.2 Problèmes de précision.....	90
III.4.4.3 Comparaison de résultats des méthodes de détermination de la valeur au bleu	92
III.4.4.4 Détermination de la surface spécifique Ss à partir de la valeur au bleu..	92
Conclusion générale.....	95

Liste Figure

Figure 1 Altération des silicates [2]

Figure 2 Schème général de formation et d'évolution de roches [2]

Figure 3 Représentation des tétraèdres et des octaèdres [4].

Figure 4 Représentation schématique des deux types de couches octaédriques :

(a) = trioctaédrique ; (b) = dioctaédrique [5].

Figure 5 Assemblages de couches tétraédriques et octaédriques :

le feuillet argileux [6]

Figure 6 Allures typiques des particules de minéraux argileux [7]

Figure 7 Représentation schématique de la structure de kaolinite [11] ?

Figure 8 Représentation schématique de la structure de l'illite [11] ?

Figure 9 Représentation schématique de la structure de chlorite [11] ?

Figure 10 Représentation schématique de la structure de vermiculite [30] ?

Figure 11 Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite [4].

Figure 12 Schéma de la structure des minéraux argileux fibreux: (a) palygorskite et (b) sépiolite montrant des rubans formés de pseudo-feuillets 2/1 (ou TOT) de deux couches tétraédriques (T) prenant en sandwich une couche octaédrique (O). Les rubans sont connectés par les oxygènes apicaux des couches tétraédriques [11].

Figure 13 Structure multi-échelle d'une smectite (exemple de la montmorillonite) [7].

Figure 14 Modes d'associations supposés des feuillets de montmorillonite en suspension : (a) dispersion, (b) agrégation face-face, (c) association bord-face, (d) association bord-bord (d'après Van OLPHEN , 1964) [4].

Figure 15 : Les différents types d'empilement dans les argiles [1]. ?

Figure 16 Différents modes de succession des feuillets au sein d'une unité inter stratifiée [8].

Figure 17 Les différents types d'espaces poraux [9].

Figure 18 Adsorption à l'équilibre et échange ionique [16].

Figure 19 Charge variable de minéraux argileux. Influence de pH sur le silanol (Si-OH) et aluminol (Al-OH) en fonction des bords interrompus d'une kaolinite [5].

Figure 20 Sites de surface aluminols, $>Al-OH$, et silanols, $>Si-OH$, en bordure de feuillet pour une kaolinite, et sites de surface silanols pour une smectite [18].

Figure 21 Variation du rapport surface/volume en fonction du diamètre des particules [20].

Figure 22 Influence de la forme de la particule sur la surface spécifique [2].

Figure 23 Surface des particules argileuses: interne et externe [21].

Figure 24 Techniques de détermination de la surface spécifique.

Figure 25 Localisation de l'eau dans les particules argileuses [20].

Figure 26 Schématisation de l'hydratation des argiles au niveau de l'espace interfoliaire de 1 à 3 couches d'eau [4].

Figure 27 Représentation schématique de la double couche électrique et de l'évolution du potentiel électrique en fonction de la distance à la particule [27].

Figure 28 Représentation schématique de la chute du potentiel de surface et de la contraction de la double couche électrique, dues à une augmentation de la force ionique [25].

Figure 29 Schéma représentatif du phénomène de diffraction des rayons X

Figure 30 Transitions électroniques responsables de la production de rayons X

Figure 31 Tube de Coolidge

Figure 32 Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance d

Figure 33 Maille cristalline ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$)

Figure 34 Vecteurs des réseaux direct et réciproque d'un système hexagonal

Figure 35 : Image obtenue lors d'une exposition d'un monocristal à un faisceau de rayons X

Figure 36 Image obtenue lors d'une exposition d'une poudre cristalline à un faisceau de rayons X

Figure 37 Transmission de la lumière naturelle par un monocristal

Figure 38 Transmission de la lumière polarisée par le même monocristal placé entre deux polariseurs croisés

Figure 39 Monocristal monté sur un lasso

Figure 40 Monocristal monté sur de la pâte à modeler sur le diffractomètre

Figure 41 Vue d'ensemble du dispositif

Figure 42 Sphère d'Ewald et vecteur diffusion K Le monocristal est représenté par le rectangle au centre.

Figure 43 : Formation des taches de diffraction lors de la rotation du monocristal. Animation « Résolution de structure - formation des taches de diffraction »

Figure 44 Structure complète d'une molécule de type résorcinol complexant un picolinium

Figure 45 Échantillons de poudres sur différents supports

Figure 46 Échantillons sous atmosphère inerte

Figure 47 Diffractogrammes sur poudre : (a) d'un composé pur et (b) d'un mélange

Figure 48 Diffractomètre de Rayons X modèle Phillips Xpert-pro II-3

Figure 49 Angle de Bragg

Figure 50 Exemple plus moderne de spectre.

Figure 51 Spectromètre de fluorescence X (Philips PW1606) à manutention automatique d'échantillons, dans le laboratoire de contrôle d'une cimenterie.

Figure 52 Représentation schématique de la fluorescence X.

Figure 53 Transitions électroniques

Figure 54 Spectre typique de fluorescence X par dispersion d'énergie

Figure 55 diffraction RX argile bassin de SIER 11/06/2018

Figure 56 Principe de dosage

Figure 57 Principe de dosage tache de BM

Liste Tableau

Tableau 1 Classification des minéraux argileux selon la charge globale du feuillet et de la composition de sa couche octaédrique [9].

Tableau 2 Les différents types de smectites [14].

Tableau 3 montre l'importance de l'argile et leur application et utilisation dans différents secteurs [23].

Tableau 4 Surface spécifique et C.E.C. de quelques minéraux argileux [22].

Tableau 5 Appareillage nécessaire pour l'essai d'adsorption de bleu de méthylène

Tableau 6 Prises d'essais.

Tableau 6 Bulletin d'analyse (échantillon N°1) Argiles rouges de SIER

Tableau 7 Bulletin d'analyse (échantillon N°2) Argiles verts de SIER

Tableau 8 Bulletin d'analyse (échantillon N°3) Argiles NOIR de SIER

Tableau 9 Résultats d'analyse par rayon X de l'argile brute de SIER

Tableau 10 Valeur au bleu des MG-20 selon la méthode conventionnelle (VB PF)

Tableau 11 Valeur au bleu des particules inférieures à 400 µm des MG-20 à partir de la méthode conventionnelle et pour deux laboratoires différents

Tableau 12 Valeur au bleu des particules inférieures à 400 µm (VB PF <400µm) calculées pour deux quantités différentes de bleu de méthylène adsorbé sur un même matériau.

Tableau 13 Valeur au bleu des MG-20 à partir de la méthode spectrophotomètre (VB s).

Tableau 14 Surface spécifique des MG-20 à partir de la méthode du spectrophotomètre.

Introduction Générale

Introduction

Le mot argile aurait deux origines, l'une grecque par le mot Argos qui veut dire blanc, l'autre latine par le mot argilla (*caillère et al. 1982*). L'argile est un matériau naturel qui a été utilisé par l'homme depuis très longtemps, notamment dans l'antiquité. Pour la poterie. Son intérêt est considérable dans divers domaines en raison, à la fois de son abondance et de ses propriétés en agriculture, étant donné que tous les sols cultivés en contiennent plus au moins mais parfois en grand quantités. On sait depuis longtemps que les sols argileux sont fertiles mais souvent difficiles à travailler en raison de leurs propriétés mécaniques. Ces mêmes propriétés font des roches argileuses des substrats difficiles pour le génie civil. Ce sont aussi des matériaux très utilisés dans l'industrie de la céramique, en particulier. Tous ces domaines très différents les uns des autres font que de nombreux spécialistes de plusieurs disciplines se sont intéressés aux argiles, chacun avec ses connaissances et son vocabulaire. Cela se traduit par une abondante littérature qui relate une grande quantité de travaux de diverse nature mais aussi l'existence d'une certaine confusion dans les langages utilisés. Aussi, est-il utile de préciser dès maintenant le vocabulaire approprié pour le sujet qui nous préoccupe ici.

Argiles, matériaux argileux, substrat argileux, roches argileux ces mots et expressions sont des synonymes et désignent un matériau naturel qui se trouve sous forme de gisements mais aussi en quantités plus au moins grandes dans les sols et les sédiments.

Ce matériau est soit constitué par un seul minéral soit, le plus souvent, par un mélange de minéraux appelés minéraux des argiles. Parmi ces minéraux, certains sont des minéraux argileux, ou encore argiles minéralogiques, d'autres sont des minéraux sont argileux comme des oxydes métalliques, des carbonates, des feldspaths et le quartz par exemple. Par ailleurs, ces minéraux des argiles se trouvent essentiellement sous forme de très petites particules généralement inférieures à 2 μm . L'ensemble de ces petites particules est appelé argiles granulométrique [1].

L'objectif principal de ce travail, est la détermination par différentes méthodes spectrométriques et de caractérisation des propriétés physicochimique des différent argile de SIER (W de KHANCHELA) telles que la détermination du taux d'humidité, pH, indice de

gonflement, colloïdalité , perte au feu , capacité d'échange cationique et compositions chimiques et minéralogique

Ce mémoire s'articule autour de trois chapitres.

- *Une synthèse bibliographique qui englobe*
 - de ce mémoire sera consacré à une étude bibliographique approfondie des argiles. Les minéraux étudiés dans ce mémoire, les minéraux argileux. Nous nous attachons à décrire leur structure, leurs propriétés physico-chimiques et leurs propriétés colloïdes et nous introduisons la notion d'organisation des matériaux argileux.
- *Différentes méthodes de caractérisation et traitement des argiles.*
- *Résultats expérimentaux et leurs discussions*

I.1 Introduction

En tant que matière première brute, l'argile est un mélange de minéraux argileux cristallins et d'impuretés sous forme de débris rocheux de compositions infiniment diverses de formule générale (Al_2O_3 , X SiO_2 , YH_2O) [3]. Le terme « argile » n'aura pas le même sens pour les roches et en mécanique des sols, ou en physique du sol; il désigne, selon les cas, un ensemble d'espèces minérales, une famille de roche, une catégorie de sols ou encore une classe granulométrique comprenant des particules minérales [4].

I.2 Les argiles

I.2.1 Origine

L'origine des argiles peut être reliée à différents processus, tels que l'altération physique et/ou chimique (i.e. transformation primaire d'autres matériaux), la déposition in situ (i.e. redéposition après le transport de "détritits") et les processus hydrothermal et/ou diagenèse. La figure 1, présente les degrés d'altération des divers silicates. On remarque que si la plupart des minéraux sont attaqués, le quartz est particulièrement résistant et ne sera que très peu touché par l'altération. Il est également à signaler que les minéraux tels que le quartz, la muscovite, le feldspath, la biotite, l'amphibole et les plagioclases sont les principaux constituants du granité, tandis que le basalte est constitué par le pyroxène, l'olivine et le plagioclase calcique. Voilà pourquoi le granité résiste mieux que le basalte aux différents processus d'altération [2].

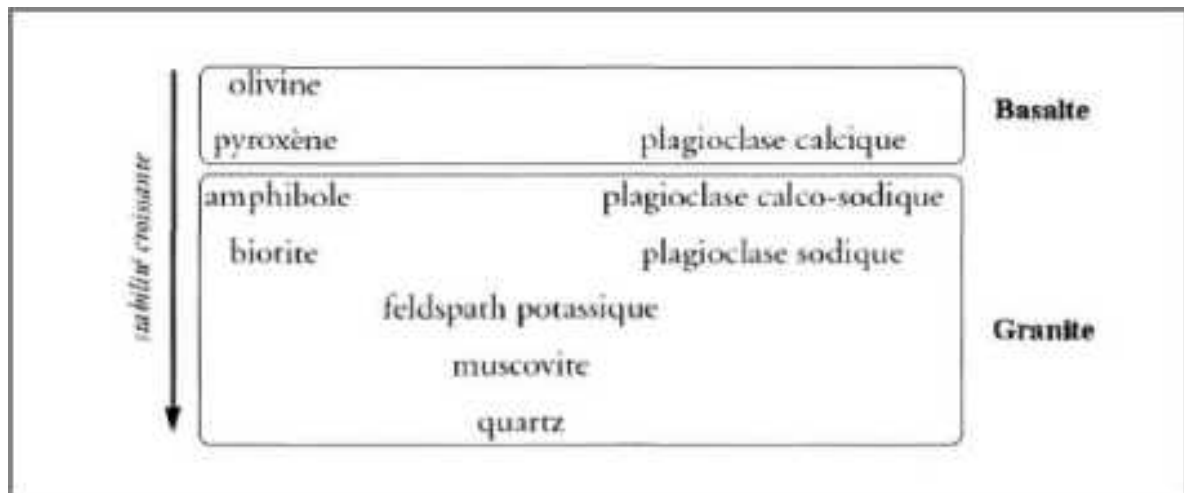


Figure 1 Altération des silicates [2]

Un exemple de l'altération du granité est montré sur la figure 2. On peut observer que le granité se décompose en un mélange de sable (quartz très peu altérable) et d'argiles. En effet, les minéraux silicates autres que le quartz sont altérés progressivement en minéraux argileux.

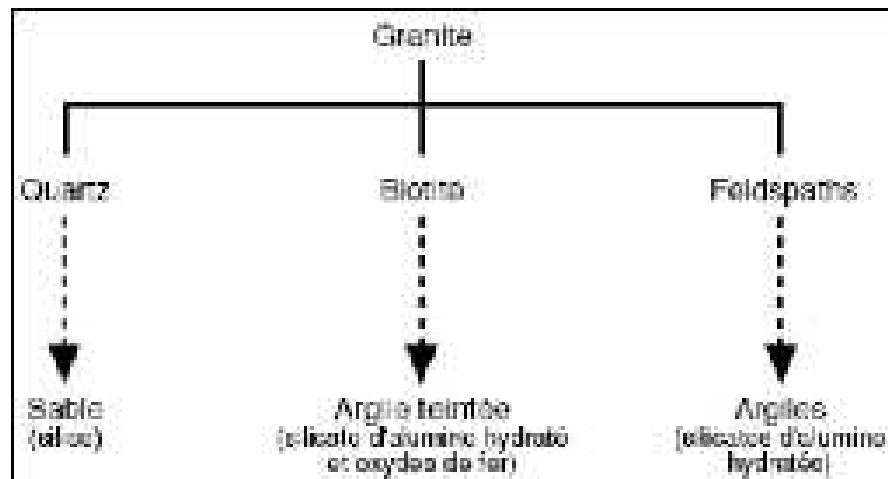


Figure 2 Schème général de formation et d'évolution de roches [2]

I.2.2 Définition

De manière générale, le mot argile(s) sert à désigner l'ensemble des particules dont la taille est inférieure à 2 μm . En termes de taille de grain, le mot argile a deux sens. Il désigne d'abord les particules faites des minéraux argileux dont les cristaux excèdent parfois 2 μm . Les minéraux argileux proviennent essentiellement de l'altération chimique de certains minéraux composant la roche. Cette altération chimique agit de façon que certains minéraux silicates, comme les micas ou les feldspaths sont transformés en d'autres espèces minérales (kaolinite, illite, Montmorillonite), souvent de granulométrie plus fine. Les minéraux argileux sont surtout de la famille de silicates, formés à base de silice (Si) et d'oxygène (O), tels que le quartz et les feldspaths. Le mot minéral argileux comprend les minéraux qui font partie du groupe des phyllo silicates, appelés aussi silicates de structure lamellaires.

Le terme argile désigne ensuite les débris les plus fins de la désagrégation-altération physique des roches appelés la farine de roche ($d < 2 \mu\text{m}$). Cette farine peut contenir une proportion de minéraux argileux plus ou moins importante [2].

I.3 Les minéraux argileux

Selon *J. MERING (1963)* le caractère argileux d'un minéral repose sur quatre caractéristiques : - la petite dimension des particules de minéraux, inférieure à 2 μm ;
- la dissymétrie des particules de forme généralement lamellaire ce qui rend compte de propriétés mécaniques comme la plasticité et de propriétés physico-chimiques comme la rétention de molécules d'eau.

- la possibilité, pour ces particules, de pouvoir donner des suspensions aqueuses plus ou moins stables
- leur composition chimique ; ce sont des silicates ;

Ces caractéristiques sont celles des phyllo silicates qui se définissent ainsi : « Les minéraux argileux appartiennent à la famille des phyllo silicates et sont constitués par une couche tétraédrique bidimensionnelle de composition T_2O_5 , T pouvant être Si^{4+} , Al^{3+} ou Fe^{3+} . Ces tétraèdres sont liés dans un même plan par trois de leurs sommets, le quatrième étant orienté dans une autre direction. Les couches tétraédriques sont liées dans la structure à des couches octaédriques ou à des groupes de cations coordonnés ou indépendants » [1].

I.3.1 Edifices phylliteux

I.3.1.1 Structure des feuillets

Les minéraux argileux sont des aluminosilicates présentant une structure en feuillets, d'où leur appellation de phyllo silicates (terme formé d'un morphème "phillon" issu du grec signifiant: qui a l'aspect de feuille). Ces feuillets sont bidimensionnels et constitués de deux types de couches [3] :

? *La couche tétraédrique* (figure 3) est formée de silice tétraédrique, c'est-à-dire d'un cation Si^{4+} entouré de quatre anions O^{2-} , qui constituent les sommets du tétraèdre. Chaque tétraèdre partage trois atomes d'oxygène avec les tétraèdres adjacents. Ces atomes d'oxygène partagés sont arrangés en réseau hexagonal qui forme la base de la couche. Le bilan des charges positives et négatives présentes dans cette structure n'est pas neutre. En effet, chaque tétraèdre est formé d'un cation Si^{4+} et de trois anions O^{2-} qui forment la base du feuillet et qui appartiennent aussi à un tétraèdre adjacent, et d'un quatrième anion O^{2-} qui lui n'est pas partagé. Le bilan des charges est alors : $4 + 3 \times (-2)/2 + (-2) = -1$.

L'électro-neutralité de la couche est obtenue par la liaison avec une couche chargée positivement, par la présence d'ions compensateurs à la surface de la couche, ou par ajout d'un proton H^+ sur certains O^{2-} . L'épaisseur de cette couche tétraédrique est de 4,63 Å.

? *La couche octaédrique* (figure 3) est formée de cations Al^{3+} ou Mg^{2+} entourés de six groupements hydroxyle OH^- . Ces octaèdres sont reliés entre eux par des anions communs, et forment une couche plane. Le bilan des charges présentes dans le feuillet est de +3 pour le cation Al^{3+} et -1 pour le groupement hydroxyle, mais chaque OH^- est

partagé avec trois cations, ce qui donne : $+3 + 6 \times (-1)/3 = +1$. Pour atteindre l'électroneutralité, seulement deux sites octaédriques sur trois sont occupés par un cation Al^{3+} ; on parle alors de couche di-octaédrique de gibbsite. Dans le cas du cation Mg^{2+} , lorsque tous les sites sont occupés, la couche est neutre ; c'est la structure tri-octaédrique de brucite. La couche octaédrique a une épaisseur de 5,05 Å.

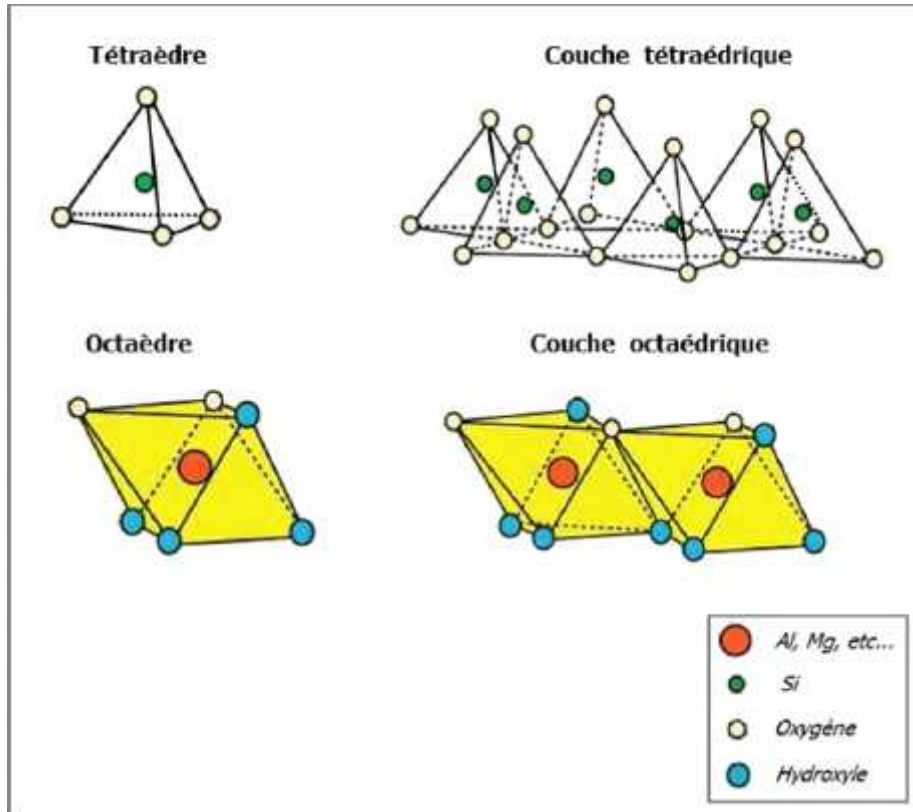


Figure 3 Représentation des tétraèdres et des octaèdres [4].

Ces couches tétraédriques ou octaédriques sont donc formées par la superposition de plans d'oxygènes délimitant des cavités de forme tétraédrique ou octaédrique. La stabilité du feuillet est assurée par la présence de cations à l'intérieur de ces cavités. Dans la couche tétraédrique, le cation dominant est Si^{4+} mais de fréquentes substitutions ont lieu avec Al^{3+} et, plus rarement, avec Fe^{3+} . Les sites octaédriques, quant à eux, sont généralement occupés par les cations Al^{3+} , éventuellement substitué par Fe^{2+} et surtout Mg^{2+} , pour les couches de type dioctaédrique et Mg^{2+} pour les couches trioctaédriques [4].

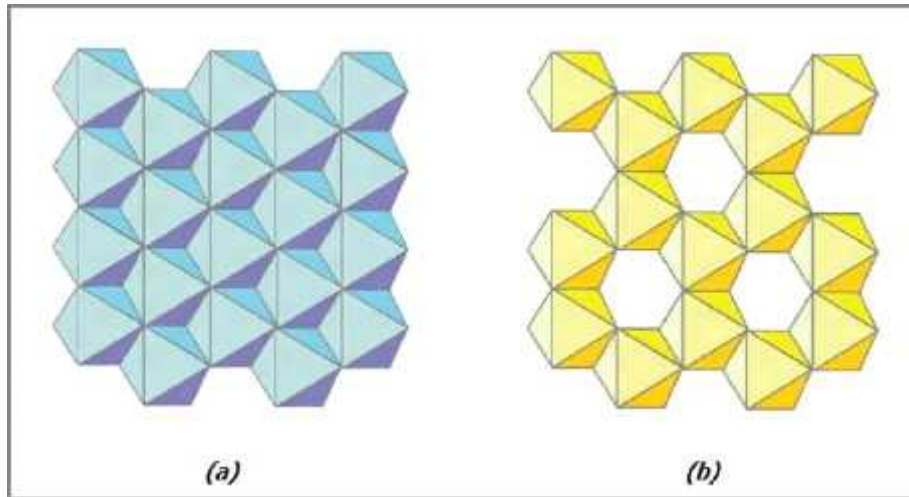


Figure 4 Représentation schématique des deux types de couches octaédriques : (a) = trioctaédrique ; (b) = dioctaédrique [5].

Des couches tétraédriques (T) et des couches octaédriques (O) forment des feuillets, séparés les uns des autres par des espaces interfoliaires pouvant contenir des molécules d'eau et des ions (figures 5). L'ensemble d'un feuillet et d'un espace interfoliaire est une unité structurale. Ces unités s'agencent alors entre elles pour former des particules argileuses. La liaison entre une couche tétraédrique et une couche octaédrique se fait par l'intermédiaire du quatrième oxygène de la silice tétraédrique, qui appartient aussi à un octaèdre du feuillet octaédrique [3].

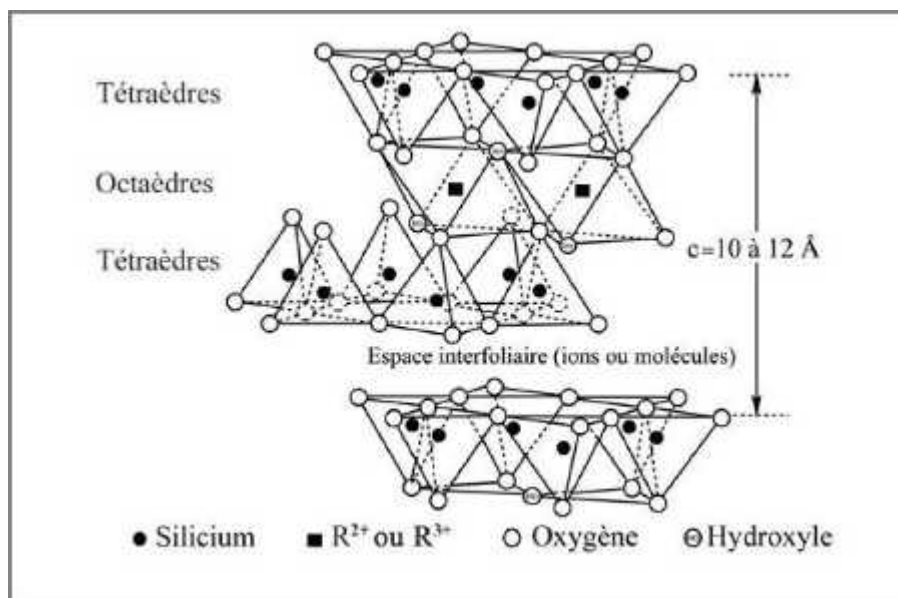


Figure 5 Assemblages de couches tétraédriques et octaédriques : le feuillet argileux [6]

Type de feuillet	Eléments dans l'espace interfoliaire	Groupe minéral	Caractère de la couche octaédrique	Espèces
1/1	Aucun ($x \sim 0$)	Serpentine Kaolin	Diocatédrigue	Kaolinite, dickite, nacrite, halloysite
			Triocatédrigue	Lizardite, berthierite, amesite, kellyite, cronstedtite, nepouite, fraipontite, brindleyite
		Di triocatédrigue	Odinite	
2/1	Aucun ($x \sim 0$)	Talc Pyrophyllite	Diocatédrigue	Pyrophyllite, Ferripyrophyllite
			Triocatédrigue	Talc, willemseite, kerolite, pimelite
	Cations hydratés échangeables ($x \sim 0,2$ à $0,6$)	Smectite	Diocatédrigue	Montmorillonite, beidellite, nontronite, volkonskoite
			Triocatédrigue	Saponite, hectorite, saumonite, stevensite, swinefordite
	Cations hydratés échangeables ($x \sim 0,6$ - $0,9$)	Vermiculite	Diocatédrigue	Vermiculite Diocatédrigue
			Triocatédrigue	Vermiculite Triocatédrigue
	Cations monovalents non hydratés ($x \sim 0,6$ - $1,0$)	Mica doux	Diocatédrigue	Muscovite, illite, glauconite, celadonite, paargonite, etc.
			Triocatédrigue	Biotite, phlogopite, lepidolite, etc.
	Cations divalents non hydratés ($x \sim 1,8$ - $2,0$)	Mica fragile	Diocatédrigue	Margarite
			Triocatédrigue	Clintonite, kinoshitalite, biryite, anadite
Couche hydroxyde ($x = \text{variable}$)	Chlorite	Diocatédrigue	Donbassite	
		Triocatédrigue	Clinocllore, chamosite, pennantite, nimite, baileychllore	
		Di-triocatédrigue	Cookeite, sudoite	

Tableau : classification détaillée des phyllo silicates

Les espaces qui se trouvent entre les feuillets (i.e. espaces inter foliaires) peuvent être vides ou remplis. Ils sont vides lorsque les différents feuillets sont neutres, ou ils sont occupés par des cations dès que l'empilement présente un déficit de charge [2]. Les cations les plus fréquents sont le calcium (Ca^{2+}), le magnésium (Mg^{2+}), le potassium (K^+), le sodium (Na^+) et le lithium (Li^+).

L'ensemble, composé du feuillet élémentaire et de l'espace inter foliaire, représente l'unité structurale dont l'épaisseur constitue une caractéristique fondamentale du minéral argileux et est appelée distance inter foliaire ou distance basale et est notée d_{001} .

La valeur de cette distance basale peut être déterminée à partir de la position angulaire de la réflexion basale correspondant au plan réticulaire (001), résolue par la diffraction des rayons X, et ce en utilisant la loi de Bragg [7]:

$$X = 2 d_{001} \sin(\theta)$$

Avec :

- θ : angle entre le faisceau incident et le réseau de plans (angle de diffraction)
- D : Espacement entre 2 plans parallèles successifs du réseau cristallin
- X : Longueur d'onde du faisceau des rayons X

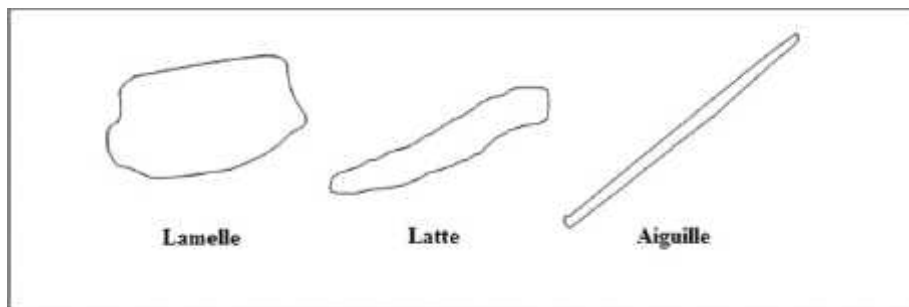


Figure 6 Allures typiques des particules de minéraux argileux [7]

I.4 Classification des minéraux argileux

Les travaux de l'A.I.P.E.A. (*Association Internationale Pour l'Etude des Argiles*) (1966/1972) et plus tard, ceux de PEDRO (1994), ont permis d'aboutir à une classification (Tableau II) qui repose sur l'utilisation des critères suivants [8] :

- Type de feuillets 2/1 ou 1/1;
- Charge globale du feuillet;
- Nature des cations inter foliaires.

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi 4 groupes :

- *Minéraux à 7 Å* : Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T/O ou de type 1/1. Son épaisseur est d'environ 7 Å ;
- *Minéraux à 10 Å* : Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T/O/T ou de type 2/1. Son épaisseur est d'environ 10 Å ;
- *Minéraux à 14 Å* : Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T/O/T et de couches octaédriques inter foliaires ;
- *Minéraux inter stratifiés* : L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus.

La valeur de la charge permanente du feuillet a servi de critère pour établir une classification des phyllo silicates 2/1 (Tableau 1). Cette classification est déduite des travaux de *McKenzie (1975)* et *BRINDELY (1996)* [8].

Tableau 1 classification simplifiée des phyllo silicates [9].

Nature du feuillet	Groupe	Espèces minérales				
1/1	Kaolinite	Kaolinite Halloysite	Berthierine	Amésite	Serpentine (Antigorite) Chrysolite	Cronstedtite
2/1	Talc Smectite Vermiculite Mica	Pyrophyllite Beidellite Illite Vermiculite Muscovite	Minnesotane Montmorillonite Mellite Vermiculite	Saponite Vermiculite Phlogopite	Talc Stevensite Hectorite	Nontronite Glauconite
Éléments majeurs de la structure		Si, Al	Si, Al, Fe, Mg	Si, Al, Mg	Si, Mg	Si, Fe

I.5 Structure des principaux minéraux argileux ?

Structure de la kaolinite :

La kaolinite est constituée d'une succession de couches alternées de feuillets en tétraèdre (Silice) et de feuillets en octaèdre (Aluminium), qui explique donc que l'on considère la kaolinite comme un minéral argileux 1/1. Sa formule théorique est $Si_4Al_4O_{10}(OH)_8$. Les deux feuillets sont liés de telle manière qu'ils forment une seule couche d'épaisseur d'environ 0,7 nm qui s'étend indéfiniment dans les deux autres directions [2].

La liaison entre deux feuillets adjacents est assurée par des liaisons hydrogènes. Ces liaisons s'établissent entre les hydroxyles de la couche octaédrique et les oxygènes de la couche tétraédrique. Elles entraînent un rapprochement des feuillets adjacents, empêchant toute pénétration de molécules d'eau, de molécules organiques ou d'ions minéraux [10]. Il n'existe donc aucune possibilité de gonflement ou de rétraction des feuillets. La faible capacité d'échange des kaolinites est due à des sites de surface amphotères.

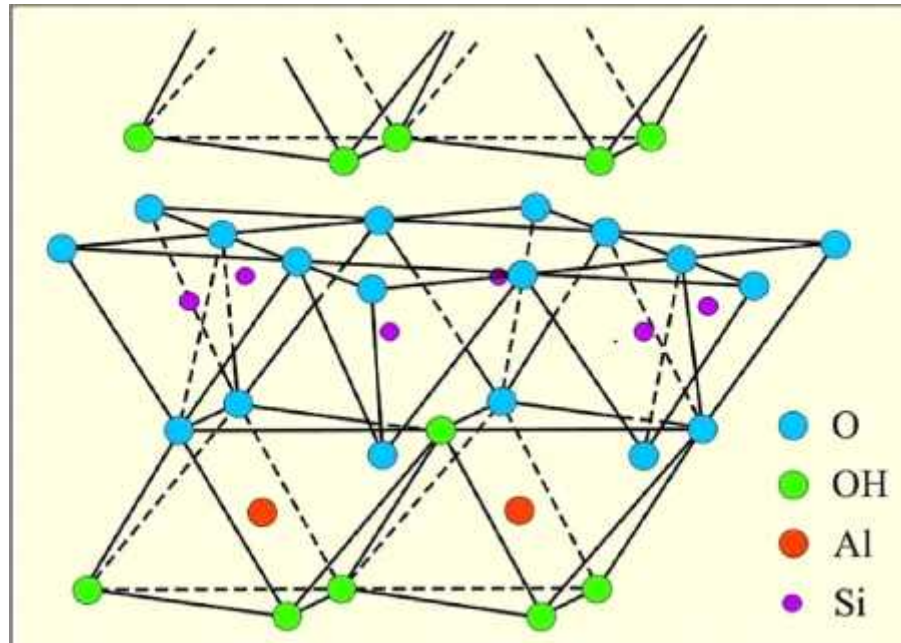


Figure 7 Représentation schématique de la structure de kaolinite [11] ?

Structure de l'illite :

L'illite est constituée d'une couche octaédrique (O) intercalée entre deux couches tétraédriques (T). Sa formule théorique est : $(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)^{(\text{Al}2)}_{\text{O}_{10}}(\text{OH})_2 (\text{K})_x$ avec x voisin de 0,5 [1].

Les illites sont des minéraux argileux à feuillet de type 2/1 et à équidistance basale stable à 10 Å. Elle présente des substitutions fréquentes de Si^{4+} par Mg^{2+} , Fe^{2+} ou Fe^{3+} , les défauts de charge de la maille sont compensés en général par des ions K^+ logés dans les cavités hexagonales des couches tétraédriques [1]. Ces gros cations assurent la liaison ionique des feuillets adjacents et bloquent l'écart réticulaire à 10 Å quelque soit l'état d'hydratation.

L'argile illitique renferme de faibles quantités d'eau zéolithique et par conséquent ne présente pas de phénomène de gonflement [10].

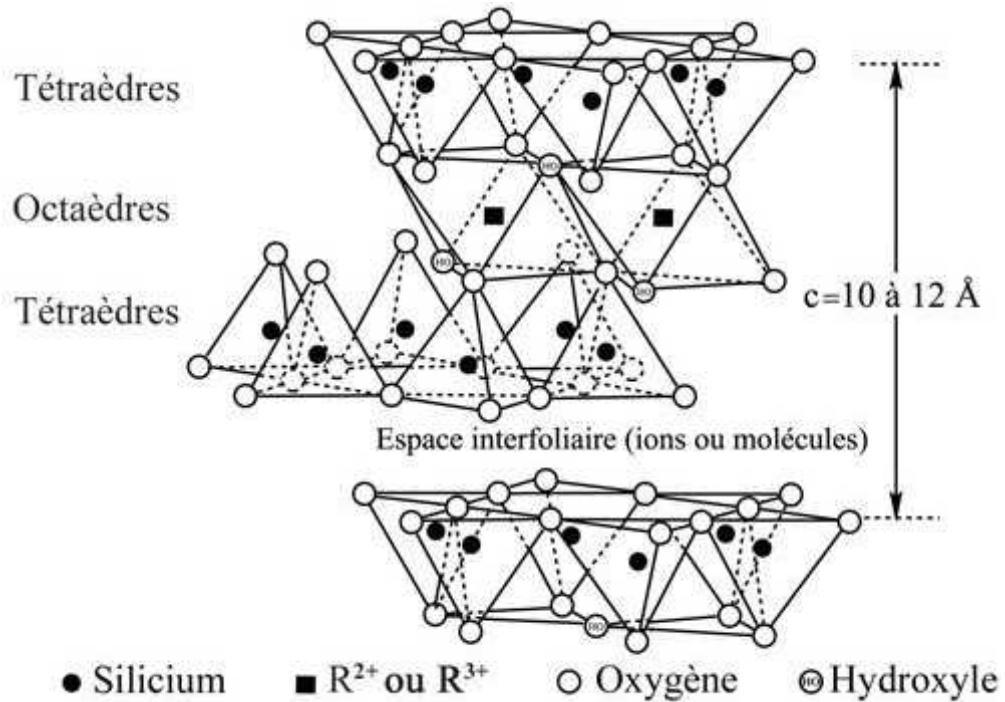


Figure 8 Représentation schématique de la structure de l'illite [11]

Structure de chlorite :

Le chlorite est un terme qui a désigné au début les minéraux phylliteux de couleur verte et riche en fer ferreux [1]. Le feuillet élémentaire est de type 2/1/1, avec en position inter foliaire une couche continue de nature hydroxylique (couche octaédrique) déterminant une équidistance basale très stable à 14 Å. La structure des chlorites correspond donc à l'association d'un feuillet 2/1 de type micacé avec une couche inter foliaire supplémentaire et indépendante, constituée d'hydroxyde de magnésium ou de fer ferreux. Les feuillets 2/1 sont liés entre eux par cette couche hydroxylique : les charges négatives provenant de substitutions diverses dans le feuillet 2/1 sont en effet compensées par les charges positives développées dans la couche octaédrique hydroxylée au sein de laquelle se produisent des substitutions bivalent/trivalent (par exemple : Mg^{2+}/Al^{3+} , Mg^{2+}/Fe^{3+} , Fe^{2+}/Fe^{3+}) [12].

La couche hydroxylique, appelée couche ou feuillet brucitique, a donc une composition mixte, ferromagnésienne ; du fait de la compensation des charges, elle assure à l'édifice cristallin une très grande stabilité [12].

La formule structural de chlorite est : $Mg_5 (Al, Fe) (OH)_8 (Al, Si)_4 O_{10}$

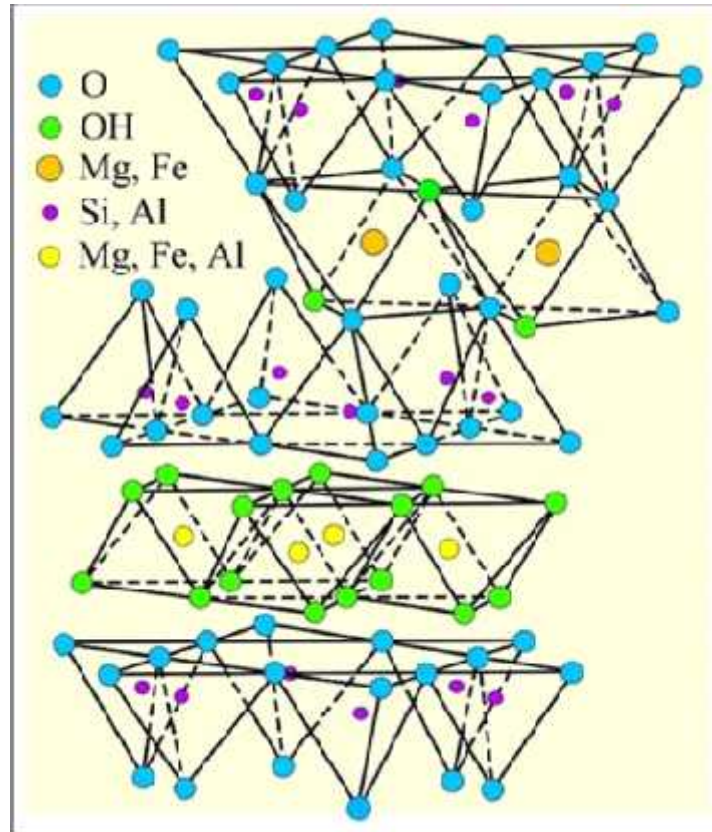


Figure 9 Représentation schématique de la structure de chlorite [11] ?

Structure de vermiculite :

Ce sont des minéraux à aspect de mica et sont proches des illites et chlorites mais avec la propriété d'être gonflants. Ils se caractérisent par la présence de cations hydratés dans l'espace inter foliaire. Le complexe inter foliaire comprend généralement des cations Mg ou Ca et 2 couches de molécules d'eau. Ainsi, si ces minéraux sont chauffés, ils perdent leur eau inter foliaire et leur distance inter-réticulaire rétrécit à 10 Å. Les vermiculites dioctaédriques résultent généralement de l'altération des micas (illite ou muscovite) et sont abondantes dans les sols des zones tempérées. Les vermiculites trioctaédriques sont plutôt issues de l'altération des chlorites ou néoformées [13].

La formule générale des vermiculites est : $(Mg.CaX)_{(Si(8-X).AlX)}^{(Mg,Fe)_6} O_{20} \cdot yH_2O$ avec $X= 1 \text{ à } 1,4$ et y de l'ordre de 8. Mg^{2+} et Ca^{2+} sont les cations compensateurs très facilement échangeables [1].

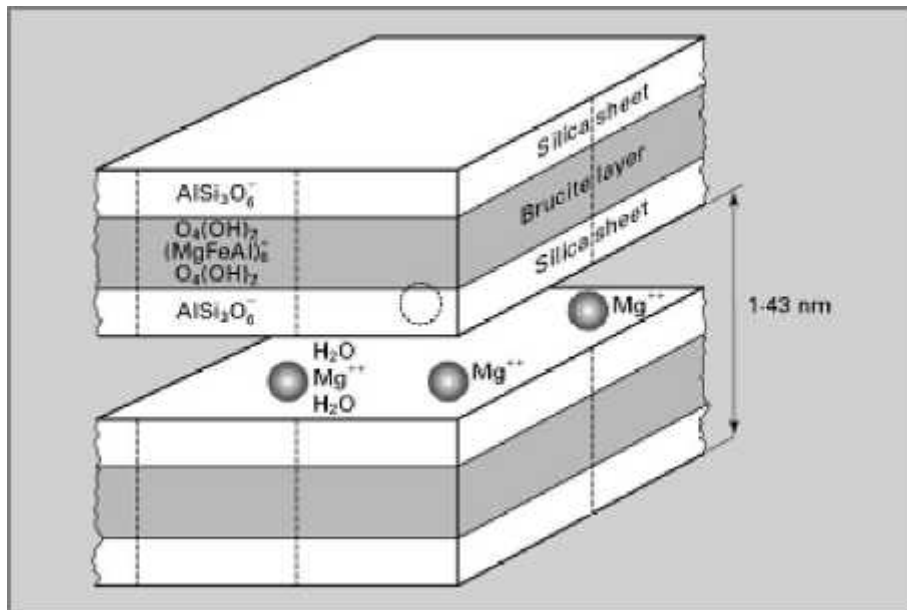


Figure 10 Représentation schématique de la structure de vermiculite [28] ?

Structure de smectite :

Les smectites sont des phyllo silicates de type 2/1 (ou TOT), constituées de deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique. Les minéraux smectites diffèrent selon que les substitutions isomorphiques sont prédominantes dans les couches tétraédriques et/ou octaédriques ainsi que selon la composition chimique de leurs couches octaédriques, autrement dit suivant que si le minéral est dioctaédrique ou trioctaédrique [7].

Le tableau 2 reporte la classification des différents minéraux argileux formant la classe des smectites.

SUBSTITUTIONS TÉTRA SILICATE TÉTRAÉDRIQUE	SUBSTITUTIONS CROISSANTES	
	PAS DE SUBSTITUTIONS	SUBSTITUTIONS Si ⁴⁺ ↔ Al ³⁺ Si ⁴⁺ ↔ $\begin{matrix} \text{Al}^3+ \\ \text{Fe}^{3+} \end{matrix}$
PAS DE SUBSTITUTIONS	SMECTITES DIOCTAÉDRIQUES	
Al ³⁺ ↔ Mg ²⁺	MINÉRALOCHLORITE	BEIDELLITE
Fe ³⁺ ↔ Mg ²⁺		NONTRONITE s.l.
PAS DE SUBSTITUTIONS	SMECTITES TRIOCTAÉDRIQUES	
Mg ²⁺ ↔ □	STÉVENSITE	SAPONITE
Si ⁴⁺ ↔ $\begin{matrix} \text{Al}^3+ \\ \text{Fe}^{3+} \end{matrix}$		
Mg ²⁺ ↔ Li ⁺	FECHORITE	

Tableau 2 Les différents types de smectites [14].

Il existe deux sous-groupes : les smectites trioctaédriques (saponite, stévensite) et les smectites dioctaédriques (beidellite, montmorillonite et nontronite) :

? Les smectites trioctaédriques correspondent aux saponites ou aux stévensites dont la couche octaédrique contient essentiellement Mg²⁺. Les substitutions sont alors majoritairement tétraédriques : Si⁴⁺ remplacé par Al³⁺ ou Fe³⁺ dans la saponite et négligeables dans la stévensite.

? Les smectites dioctaédriques sont les beidellites, les nontronites et les montmorillonites. Dans l'idéal, les beidellites et les nontronites ont un déficit de charge tétraédrique comme les saponites (Si⁴⁺ substitué par Al³⁺), alors que les montmorillonites ont un déficit de charge octaédrique (Al³⁺ substitué par Mg²⁺ essentiellement). En fait, les smectites dioctaédriques possèdent le plus souvent à la fois des déficits de charges

tétraédriques et octaédriques et c'est cette tendance qui les classe parmi les montmorillonites ou les beidellites. Les nontronites sont des beidellites contenant du fer dans la couche octaédrique et éventuellement dans la couche tétraédrique [4]. La montmorillonite est la smectite la plus connue et la plus étudiée; sa structure est schématisée sur la figure 11.

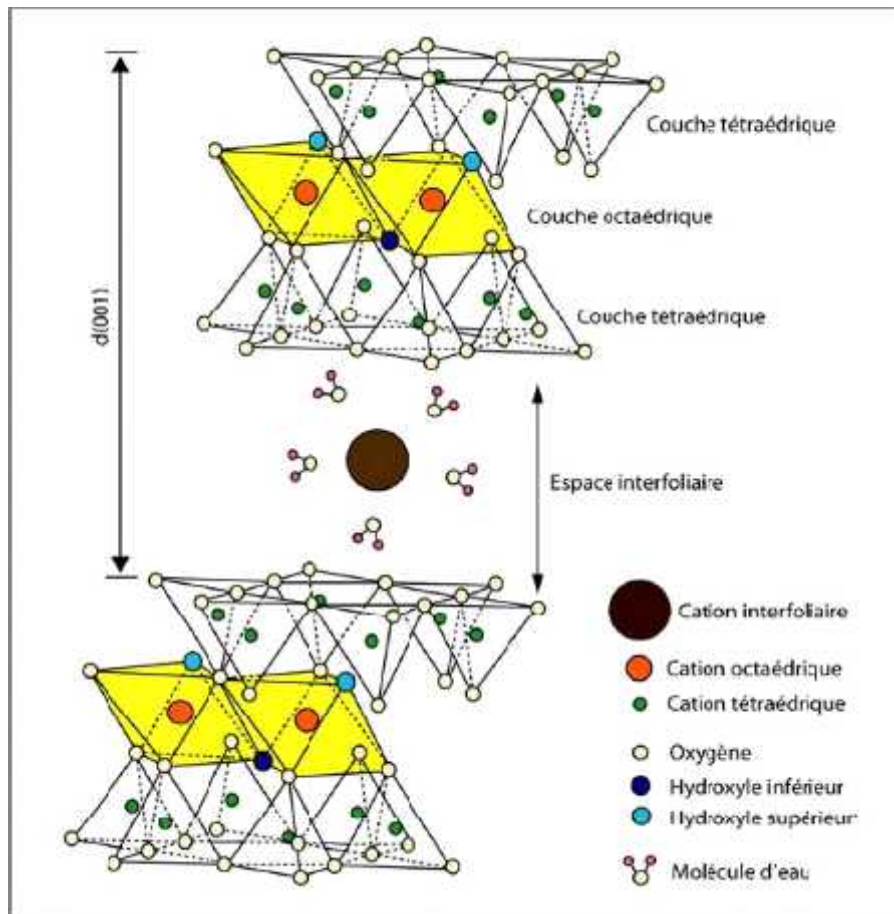


Figure 11 Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite [4].

Les formules structurales sont très variables d'une smectite à l'autre, même au sein d'une même espèce. Il est donc difficile de proposer une formule structurale générale [14]. On peut quand même donner les formules structurales de quelques espèces parmi les plus courantes:

- Montmorillonite $R_x(Al_{2-x}Mg_x)O_{(Si_4)^T}O_{10}(OH)_2, nH_2O$ ($R=Na^+$ ou $1/2Ca^{2+}$, x 0,3-0,7)
- Beidellite $Na_{x+y}(Al_{2-x-t}Fe^{3+}_tMg_x)O_{(Si_4-y}^{Al_y})^T O_{10}(OH)_2, nH_2O$
- Nontronite $K_y(Fe^{3+}_{2-x}Al_x)O_{(Si_4-y}^{Al_y})^T O_{10}(OH)_2, nH_2O$
- Saponite $(Mg)Na_y(Mg_3)O_{(Si_4-y}^{Al_y})^T O_{10}(OH)_2, nH_2O$

Par ailleurs, la couche inter foliaire est également de nature variable (cations mono ou divalents avec 1 ou 2 couches d'eau). Les cations qui assurent la compensation du déficit de charge du feuillet T/O/T. sont principalement Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} et K^+ [7]. Ils se localisent en général au-dessus du centre des cavités hexagonales de la couche tétraédrique, à des cotes variables en fonction de leur taille, de leur sphère d'hydratation et du déficit de charges du feuillet [7].

I.6 Utilisations des argiles

Tableau 3 montre l'importance de l'argile et leur application et utilisation dans différents secteurs [23].

Secteurs d'utilisation	Exemple d'application
Industrie de forage	<ul style="list-style-type: none"> • Liant et enrobage du forage. • Ingrédient minéral du forage.
Industrie alimentaire	<ul style="list-style-type: none"> • clarification et purification des vins. • Décoloration des huiles. • Filtration des bières.
Industries pharmaceutique set cosmétiques.	<ul style="list-style-type: none"> • Liant des pommades. • Adsorbant de matières pharmaceutiques
Industrie	<ul style="list-style-type: none"> • Décoloration des effluents de l'industrie textile.
Industrie des colorants	<ul style="list-style-type: none"> • Vernis et luttethixotropie.
Industrie chimique	<ul style="list-style-type: none"> • Support des pesticides.
Engrais	<ul style="list-style-type: none"> • Additif d'engrais
Production végétale	<ul style="list-style-type: none"> • Amélioration du rendement de sol.
Matériau de construction	<ul style="list-style-type: none"> • Ingrédient du ciment.
Péto chimie	<ul style="list-style-type: none"> • Catalyseur dans le raffinage du pétrole et les lubrifiants • Dessiccation des gaz et des vapeurs.
Industrie de papier	<ul style="list-style-type: none"> • Papier pour impression et productions spéciales.

I.7 Les minéraux à pseudo-feuillets et à faciès fibreux

Les minéraux fibreux sont des espèces à pseudo-feuillets. Leur faciès fibreux résulte d'une discontinuité du feuillet selon l'axe b [15]. Ce pseudo-feuillet est constitué de plans continus d'oxygène. Dans ces plans, les oxygènes sont aux sommets d'un hexagone plus ou moins régulier. Entre deux plans continus d'oxygène, on trouve deux plans discontinus formés d'oxygène et d'hydroxyle. L'empilement des deux plans discontinus forme des octaèdres enchevêtrés créant ainsi un ruban. Cette rupture donne naissance à des lacunes qui forment des canaux structuraux entre des rubans. La largeur de ces rubans est caractéristique de chaque famille. Les oxygènes du plan continu forment la base de tétraèdre dont la pointe est constituée par un oxygène du ruban. Ces tétraèdres sont occupés en leur centre par des ions Si^{4+} . Les ions Mg^{2+} ou Al^{3+} occupent les lacunes octaédriques. Les rubans se terminent par des liaisons entre ces cations et des molécules d'eau. On distingue deux principales familles (Figure 12) [15] :

? *La famille des palygorskites* (appelée aussi attapulgite) où l'empilement des deux plans discontinus fait apparaître un ruban à cinq octaèdres. Les particules ont la forme d'aiguilles rigides.

? *La famille des sépiolites* où l'empilement des deux plans discontinus fait apparaître un ruban à huit octaèdres. Les particules ont la forme de fibres flexibles.

La palygorskite est riche en Mg et Al; sa formule idéale se présente comme : $\text{Si}_8\text{O}_{20}\text{Al}_2\text{Mg}_2(\text{OH})_2 (\text{H}_2\text{O})_4$. En revanche, la sépiolite est purement magnésienne; sa formule idéale est : $\text{Si}_6\text{Mg}_4\text{O}_{15}(\text{OH})_2 6\text{H}_2\text{O}$.

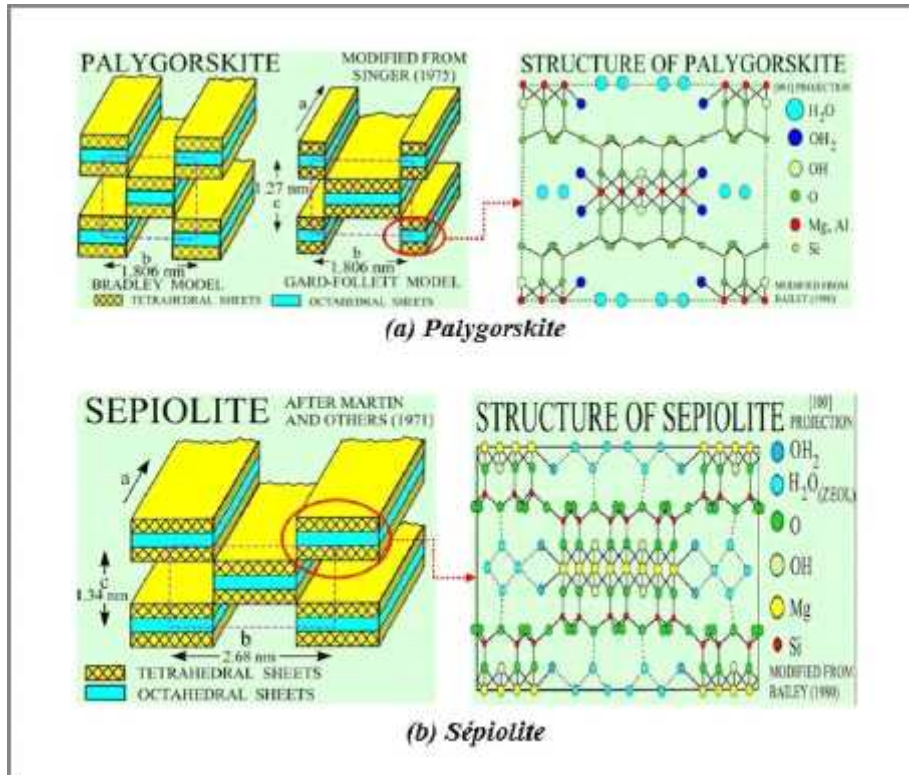


Figure 12 Schéma de la structure des minéraux argileux fibreux: (a) palygorskite et (b) sépiolite montrant des rubans formés de pseudo-feuillets 2/1 (ou TOT) de deux couches tétraédriques (T) prenant en sandwich une couche octaédrique (O). Les rubans sont connectés par les oxygènes apicaux des couches tétraédriques [11].

I.8 Organisation texturale des matériaux argileux

I.8.1 Organisation multi-échelle de la phase solide

La phase solide du système argileux peut-être décrite à partir de trois unités structurales et de l'arrangement mutuel de ces unités : le feuillet, la particule et l'agrégat (Figure 13) [4].

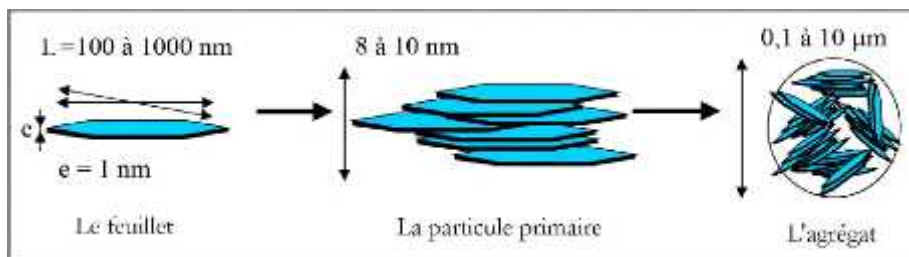


Figure 13 Structure multi-échelle d'une smectite (exemple de la montmorillonite) [7].

? Le feuillet

La première de ces unités est le feuillet. C'est l'unité structurale de base définissant la nature minéralogique, l'appartenance au type d'argile, les propriétés physico-chimiques ainsi que le comportement macroscopique. Selon la composition de ce feuillet, sa forme est très variée. L'épaisseur est d'environ 1 nm pour une extension latérale qui peut aller jusqu'au micron. Cette anisotropie confère à ces feuillets une certaine souplesse [4].

La particule primaire

La particule primaire est constituée de cinq à dix feuillets identiques empilés et parallèles à leurs plans de base, maintenus par les forces électrostatiques attractives entre les ions inter foliaires et les feuillets [4]. Elle fait généralement 8 à 10 nanomètres d'épaisseur. La taille des particules est à peu près constante [7].

L'agrégat

L'agrégat est un ensemble de particules primaires orientées dans toutes les directions. Les agrégats ont une taille qui varie de 0.1 à 10 microns [7].

En prenant pour référence les données d'Oberlin et MERING (1962) et Van OLPHEN (1964) et portant sur les minéraux expansibles, Tessier (1975) a proposé une nomenclature pour nommer les différents modes d'association des particules [4] : bord à bord et face à face. L'agrégat constitué de plusieurs particules primaires a été nommé « unité morphologique ». La figure 14 représente les différents modes d'associations supposés formant l'agrégat.

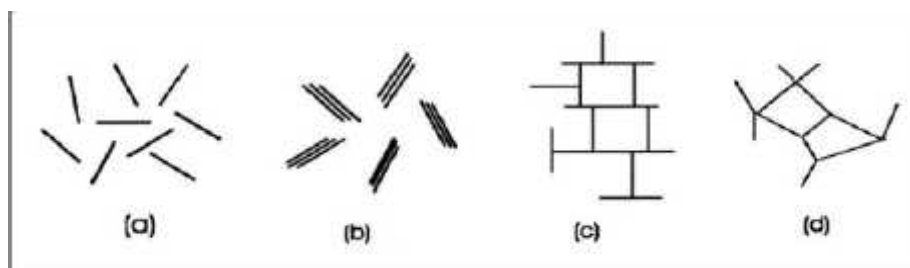


Figure 14 Modes d'associations supposés des feuillets de montmorillonite en suspension : (a) dispersion, (b) agrégation face-face, (c) association bord-face, (d) association bord-bord (d'après Van OLPHEN, 1964) [4].

1.8.2 Empilements des feuillets

Cas des minéraux homogènes :

Si on considère les principales espèces minéralogiques, trois grands types d'empilements sont à considérer (figure 15) [9] :

i) Empilement ordonné : Dans ce cas les feuillets sont empilés les uns sur les autres dans un ordre parfait. C'est le cas des phyllo silicates dont l'espace inter foliaire est vide ou anhydre (kaolinites ou illites).

ii) Empilement semi-ordonné (ou désordre translationnel) : Les feuillets successifs présentent des translations «semi-définies». Les feuillets sont séparés par quelques molécules d'eau, l'épaisseur de la particule est variable et dépend du degré d'hydratation. Ils peuvent glisser latéralement les uns sur les autres.

iii) Empilement désordonné (ou désordre turbostratique) : Dans ce cas d'empilement, des feuillets successifs présentent des translations et/ou des rotations quelconques dans tout l'édifice. Les feuillets sont séparés par un film d'eau permettant une libre rotation autour d'un axe perpendiculaire au plan de la particule.

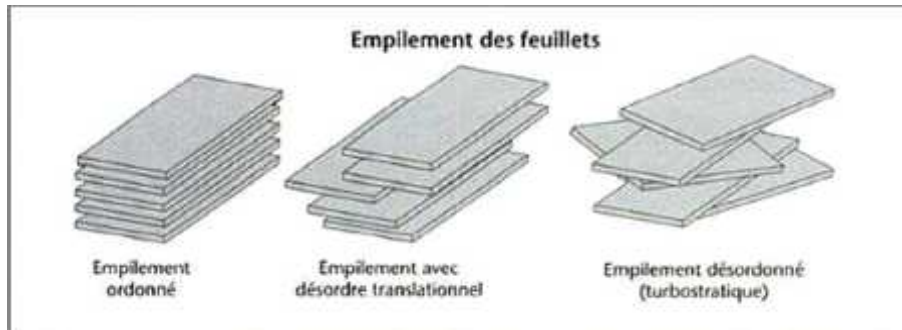


Figure 15 : Les différents types d'empilement dans les argiles [1]. ?

Cas des minéraux inter stratifiés :

Dans le cas des minéraux inter stratifiés, l'empilement se caractérise essentiellement par le mode de succession des feuillets de nature différente suivant la normale à leur plan. Ainsi si on considère un minéral inter stratifié qui contient deux types de feuillets A et B, on peut envisager essentiellement trois types d'inter stratifiés (figure 16) [8] :

i) Ségrégés : une particule donnée présente des séquences AAABBB (Figure 16a). Le diagramme de diffraction X est la superposition des diagrammes produits par chacun des constituants.

ii) **Réguliers** : une particule donnée comporte alors des séquences ABABAB...AB (Figure 16h). Une période de sur structure perpendiculairement au plan des feuillets égale à la somme des épaisseurs des deux feuillets apparaît ($dT=dA+dB$). Le diagramme de diffraction X comporte alors des réflexions basales de sur structure correspondant à dT .

iii) **Aléatoires** : c'est-à-dire tous les cas intermédiaires entre les deux décrits précédemment (Figure 16c). Dans ce cas, les diagrammes de diffraction X présentent des réflexions (001) irrationnelles, et leur interprétation est très délicate.

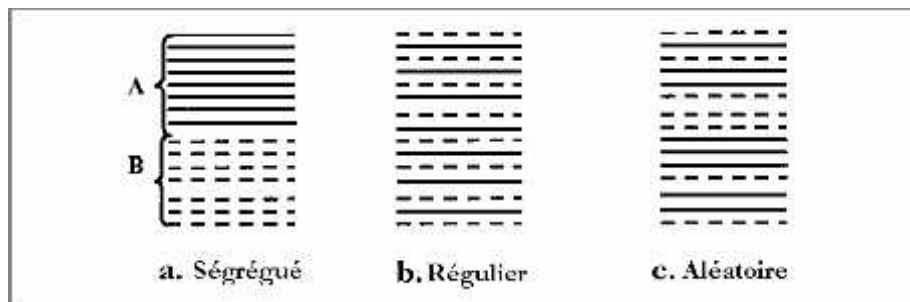


Figure 16 Différents modes de succession des feuillets au sein d'une unité inter stratifiée [8].

1.8.3 Organisation des espaces poreux

L'organisation des matériaux argileux (du feuillet à l'assemblage d'agrégat) ne peut être interprétée que si l'organisation de l'espace poral est prise en considération. La dimension, la forme la distribution des espaces poreux dépendent de la granulométrie du matériau argileux, de son caractère gonflant, du fluide interstitiel et des contraintes. *Touret et Pons (1989)* ont décrit l'existence de trois types d'espace lié à l'organisation de la phase solide (Figure 17)[9].

i) **L'espace interfoliaire** : sépare deux feuillets dans un empilement. Il est généralement occupé par les couches d'eau adsorbée (1 à 4) et des cations échangeables, et son épaisseur moyenne est comprise entre 1,5 et 2,5 nm (figure 17a).

ii) **L'espace inter particulaire** : séparant les particules argileuses qui forment les agrégats. Il est susceptible de diminuer jusqu'à atteindre la valeur de l'espace inter foliaire pour les argiles fortement compactées; dans ce type d'espace la double couche peut se développer. Les micropores lenticulaires sont intérieurs aux particules, à l'échelle de quelques nm (figure 17h).

iii) *L'espace inter agrégat* : a une section moyenne comprise entre 1,6 et 16 nm où l'eau circule librement (eau libre) limitant les effets électrostatiques de la double couche (figure 17c).

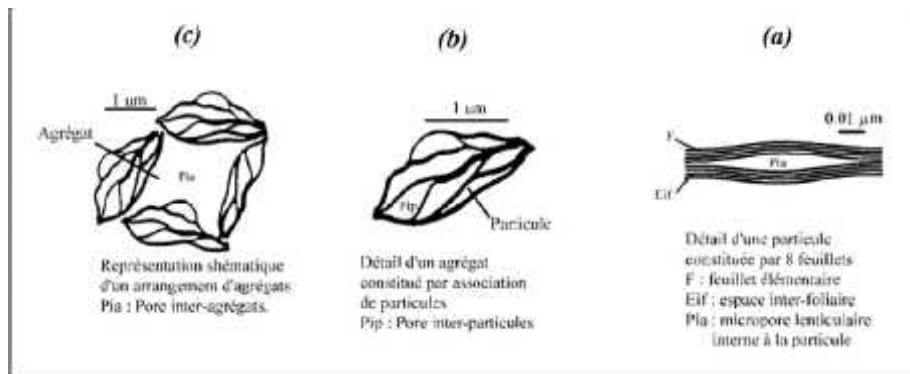


Figure 17 Les différents types d'espaces poreux [9].

1.9 Propriétés physico-chimiques des argiles

Les propriétés donnant aux argiles des spécificités bien définies sont nombreuses, elles peuvent être physiques et chimiques.

1.9.1 Charge des surfaces argileuses

Les minéraux argileux portent une charge électrique nette devant être compensée par l'adsorption d'ions de signe opposé venant de la solution. Selon son origine, cette charge est soit « permanente », c'est-à-dire indépendante de la physico-chimie du milieu, soit « variable » selon la composition de la solution, particulièrement selon le pH [5].

? Charge permanente du feuillet :

La charge permanente peut être définie comme la charge nette résultant des substitutions isomorphes à l'intérieur du feuillet [5].,4+ 3+

L'existence de substitutions isomorphiques dans les couches tétraédriques (Si ? Al

3+		3+	2+	2+	2+ +
Fe			? Mg	, Fe	
) et/ou octaédrique (Al				; ou Mg ? Li) confère un déficit de charge au

feuillet [7]. Afin de rétablir l'électroneutralité, cette charge est compensée par un cation alcalin ou alcalino-terreux plus ou moins hydraté dit cation compensateur et qui vient se loger dans l'espace inter foliaire entre deux feuillets d'argile.

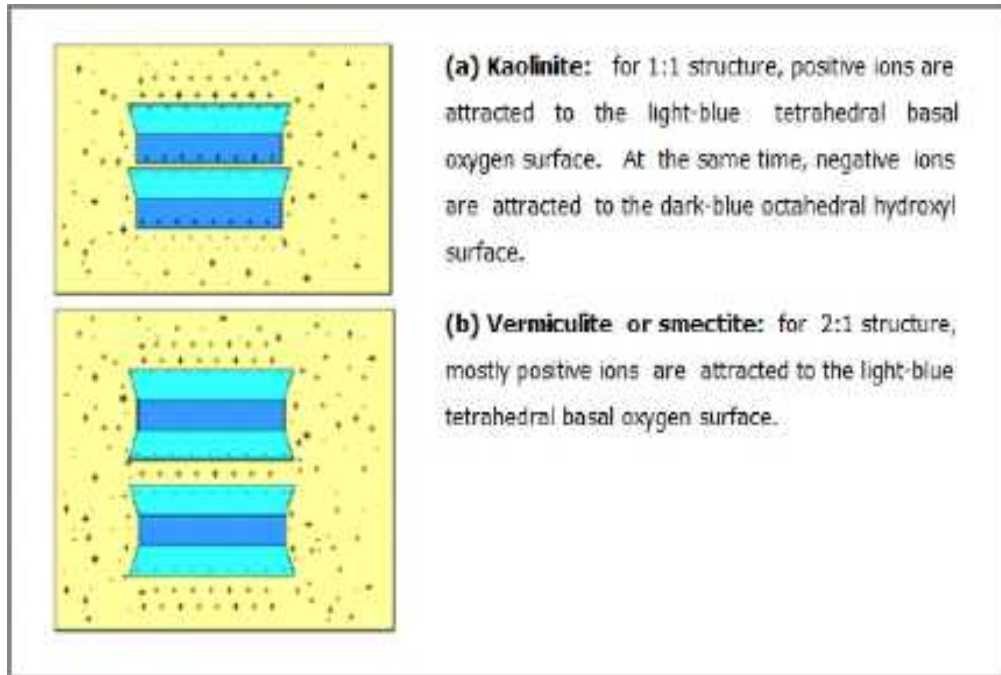
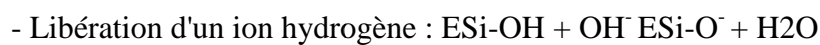


Figure 18 Adsorption à l'équilibre et échange ionique [16].

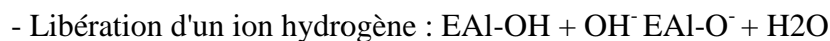
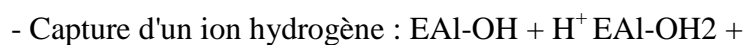
? Charge de bordure de feuillet :

Aux bordures d'un feuillet, les valences du silicium et de l'oxygène en couche tétraédrique d'une part, de l'aluminium et de l'oxygène en couche octaédrique, d'autre part, ne sont pas saturées. Pour compenser ces valences, des molécules d'eau s'hydrolysent et il y a apparition de groupes silanols (Si-OH) ou aluminol (Al-OH) qui en fonction du pH peuvent capter ou libérer des protons. Le nombre et la nature des charges de bordure de feuillet seront donc directement liés au pH. Les réactions mises en jeu sont les suivantes [17] :

? En couche tétraédrique :



? En couche octaédrique :



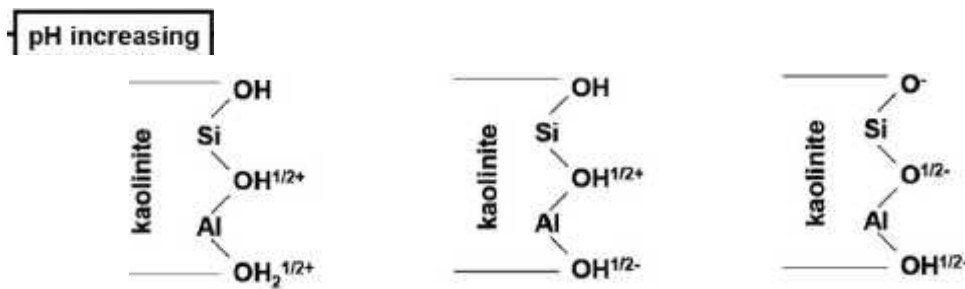


Figure 19 Charge variable de minéraux argileux. Influence de pH sur le silanol (Si-OH) et aluminol (Al-OH) en fonction des bords interrompus d'une kaolinite [5].

Les groupes hydroxyles, présents sur les faces latérales des argiles 1/1 et 2/1 (Figure 20), sont chargés à la surface du minéral, et sont sensibles à la variation du pH de l'eau porale (groupe amphotère). Il existe aussi des réactions d'adsorption spécifique, situées sur les faces latérales, de certains ions de l'eau porale (par exemple le sodium Na^+). Ces adsorptions se produisent sur les sites où les valences des atomes du réseau ne sont pas toujours compensées [18].

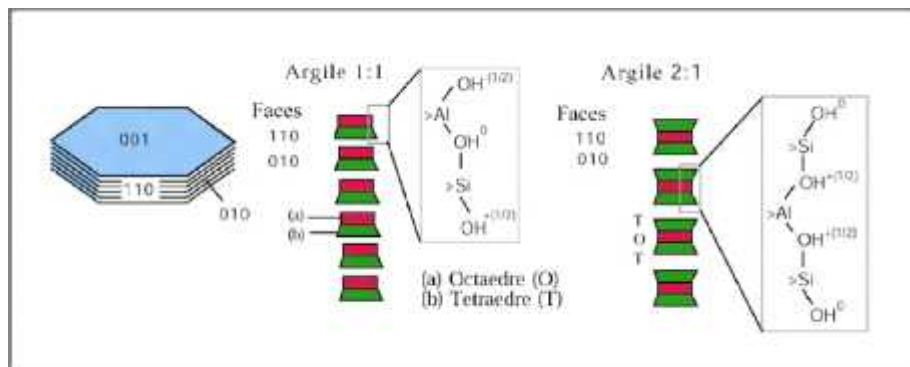


Figure 20 Sites de surface aluminols, $>\text{Al}-\text{OH}$, et silanols, $>\text{Si}-\text{OH}$, en bordure de feuillet pour une kaolinite, et sites de surface silanols pour une smectite [18].

Les deux types de charges des minéraux argileux présentées ci-dessus interviennent dans la Capacité d'Échange Cationique (CEC) [5].

La CEC se définit comme étant le nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour compenser la charge électrique de 100 grammes de minéral calciné et s'exprime en milliéquivalent/100g d'argile calcinée [19]. L'ordre de grandeur de la CEC des minéraux argileux est variable allant de quelques méq/100g pour la kaolinite (charge variable) à 150 méq/100g pour les vermiculites et smectites (importance de la charge permanente) (tableau 4 paragraphe VII.2) [5].

1.9.2 La surface spécifique

Par définition, la surface spécifique (SS) appelée aussi « Aire massique » représente la surface totale (AS) par unité de masse (M) et on l'exprime généralement en m^2/g [2] :

$$S_s = \frac{A_s}{M} \left(\frac{m^2}{g} \right) \quad \text{Équation 1}$$

La fine taille des minéraux argileux leur confère une surface importante par rapport au volume des particules. La surface relative augmente avec la diminution du diamètre (Figure 21) [20] :

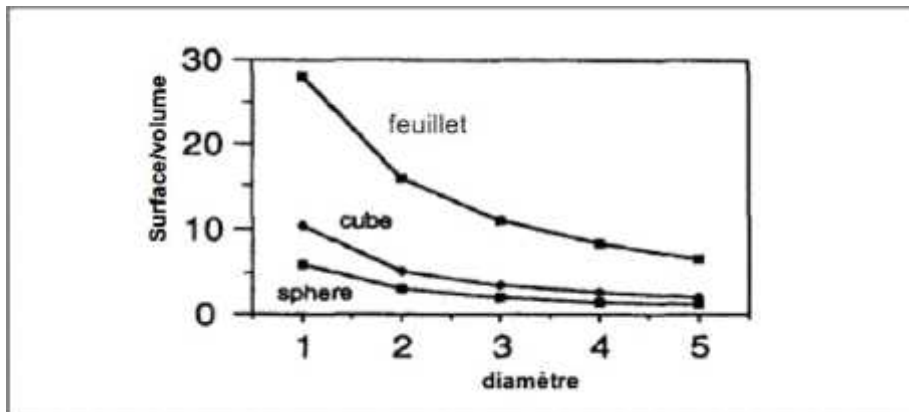


Figure 21 Variation du rapport surface/volume en fonction du diamètre des particules [20].

La surface des minéraux argileux est supérieure à celles de minéraux de même taille mais de forme différente [21]. La figure 22 montre également que la surface spécifique (SS) dépend de la forme de la particule. On peut remarquer que celle-ci a tendance à s'aplatir quand la surface spécifique (SS) augmente.

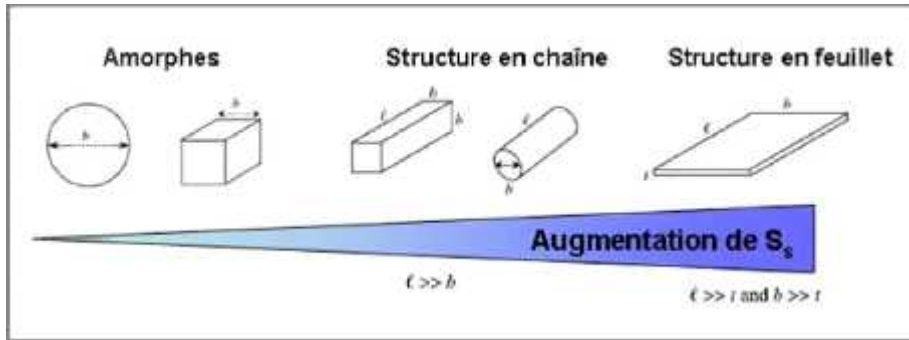


Figure 22 Influence de la forme de la particule sur la surface spécifique [2].

Les propriétés des argiles sont principalement contrôlées par leur surface interne et externe. La surface totale comprend la surface externe, comprise entre les particules argileuses, et la surface interne, correspondant à l'espace interfoliaire (Figure 23) [21].

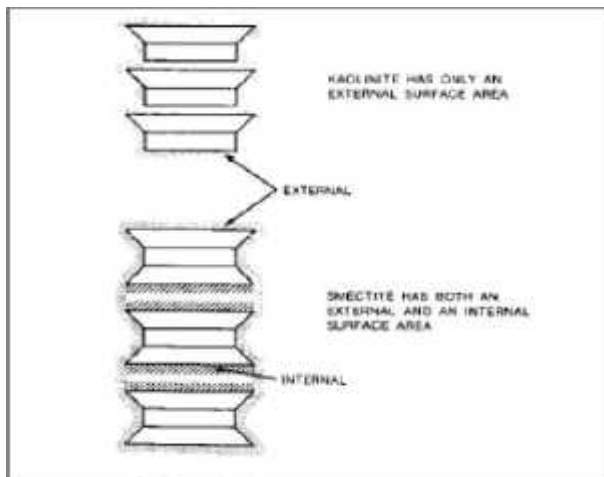


Figure 23 Surface des particules argileuses: interne et externe [21].

? *Composition minéralogique* : Le tableau 4 présente les différentes valeurs de la surface spécifique (SS) des minéraux les plus courants. Il est à noter que la smectite possède les valeurs les plus importantes de surface spécifique en comparaison avec tous les autres minéraux.

Tableau 4 Surface spécifique et C.E.C. de quelques minéraux argileux [22].

Minéral	Surface interne (m ² /g)	Surface externe (m ² /g)	Surface totale (m ² /g)	C.E.C. (milliéquivalent /100g)
Kaolinite	0	10 - 30	10 - 30	5 - 15
Illite	20 - 55	80 - 120	100 - 175	10 - 40
Smectites	600 - 700	80	700 - 800	80 - 150
Vermiculite	700	40 - 70	780	100 - 150
Chlorite	---	100 - 175	100 - 175	10 - 40

Tableau 5 comparaison des propriétés de différentes argiles

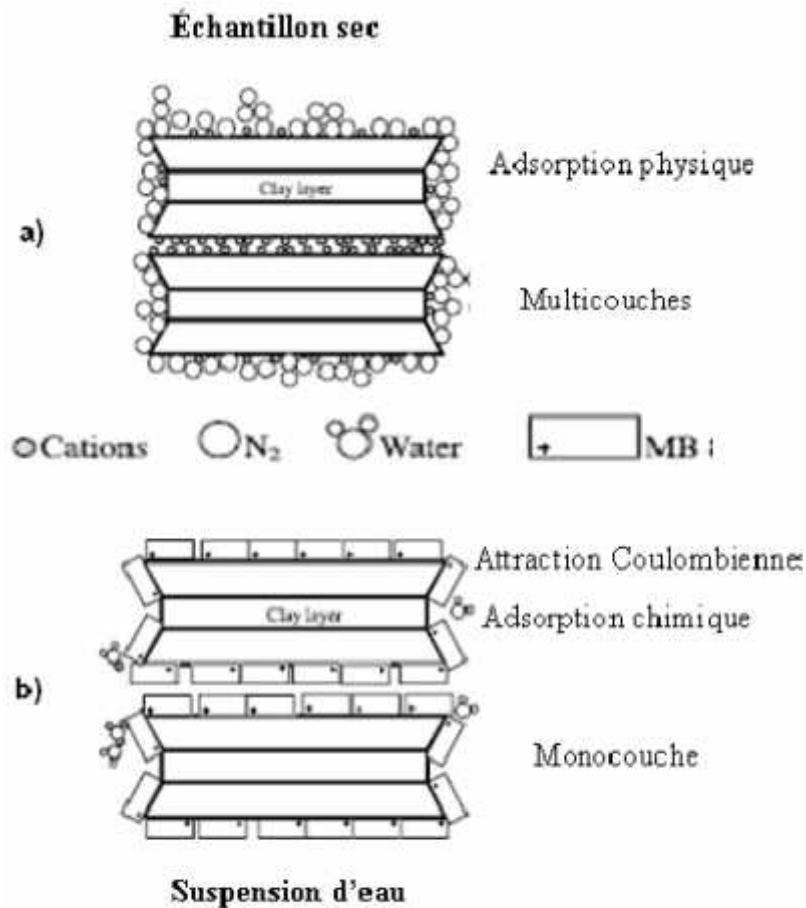
Minéraux	Couches	Épaisseur du feuillet (Å)	Cations adsorbés en compensation	Capacité d'échange cationique en centimole/kg	Expansion à l'humidité	Surface spécifique (en m ² /g)	Charge des couche feuillet
Kaolinites	1:1	7	Sans	4-15	Faible	5-70	Neutre
Smectites	TOT	10-20	Ca ²⁺ , Na ⁺ hydratés entre feuillet et externes	80-150	Élevée	700-800	Négative, forte charge (0,8 à 0,9)
Illites	TOT	10	K ⁺ avec entre feuillet et externes	10-40	Faible	100-300	Négative, forte charge (0,8 à 0,9)
Chlorites	TOT	14,1	Mg ²⁺ externe	10-40	Faible	5-20	Positive

Méthodes de détermination

La surface spécifique d'un sol donné est dépendante de la méthode de mesure. Les méthodes de mesure de la surface spécifique peuvent être groupées dans deux catégories principales (YUKSELEN et Kaya, 2006), à savoir:

1. **L'adsorption de gaz**, qui mesure la surface spécifique externe des particules par l'adsorption des molécules simples, telles que l'azote (N₂) à basse température (BRUNAUER et al., 1938) ou la vapeur d'eau[26].
2. **L'adsorption des molécules**, qui mesure la surface spécifique totale des particules par l'adsorption des liquides polaires, tels que l'éthylène glycol (EG), l'éthylène glycol mono éthylique éther (EGME) (CHURCHMAN et al., 1991, Carter et al., 1986; CERATO et LUTENEGGER , 2002), le bleu de méthylène (Chen et al., 1999; SANTAMARIANA et al., 2002), et plusieurs autres[26].

Dans les méthodes d'adsorption de gaz, la surface spécifique est déterminée à partir de relations entre la pression appliquée et le volume d'un gaz forcé à pénétrer à travers l'échantillon, selon la théorie d'adsorption de gaz de BRUNAUER , EMMETT , and Teller (BET). Cette technique est développée sur un échantillon sec. Cependant, l'azote (N₂) qui est un gaz neutre, ne peut pas pénétrer entre les couches des argiles gonflantes (Dyal et Hendricks, 1950). C'est la raison pour laquelle la valeur de la surface spécifique obtenue par cette méthode se réfère seulement à la surface externe de la particule, tel qu'exposé à la figure 24.a. Toutefois, pour estimer la surface spécifique externe et interne des silicates gonflants, on utilise la rétention des liquides chargés. De plus, cette technique s'applique en suspension d'eau, ainsi les minéraux gonflants peuvent manifester toute leur surface spécifique disponible, comme présenté à la figure 24.b.



(Santamarina, Klein, Wang et Prenecke, 2002)

Figure 24 Techniques de détermination de la surface spécifique [26].

I.10 Hydratation et gonflement des minéraux argileux ?

Description de la séquence d'hydratation :

Les processus d'absorption d'eau dans la structure des argiles sont complexes et peuvent être décrits de l'état sec vers l'état hydraté ou de l'état hydraté vers l'état sec. Mais ces deux séquences ne décrivent pas le même phénomène et il résulte que les mécanismes sont différents lorsque l'on étudie l'hydratation ou la déshydratation. L'étude des isothermes d'adsorption met en évidence l'existence d'hystérésis, qui montrent que les mécanismes d'hydratation et de déshydratation ne sont pas totalement réversibles [23].

Les minéraux argileux sont généralement caractérisés, à des degrés différents suivant la nature de la famille, par leur capacité d'adsorption d'eau. Cette eau existe sous multiples formes: adsorbée sur les surfaces externes ou associée aux cations inter foliaires ou cristalline sous forme d'hydroxyle (OH) dont l'élimination se fait par déhydroxylation (Figure 25) [7].

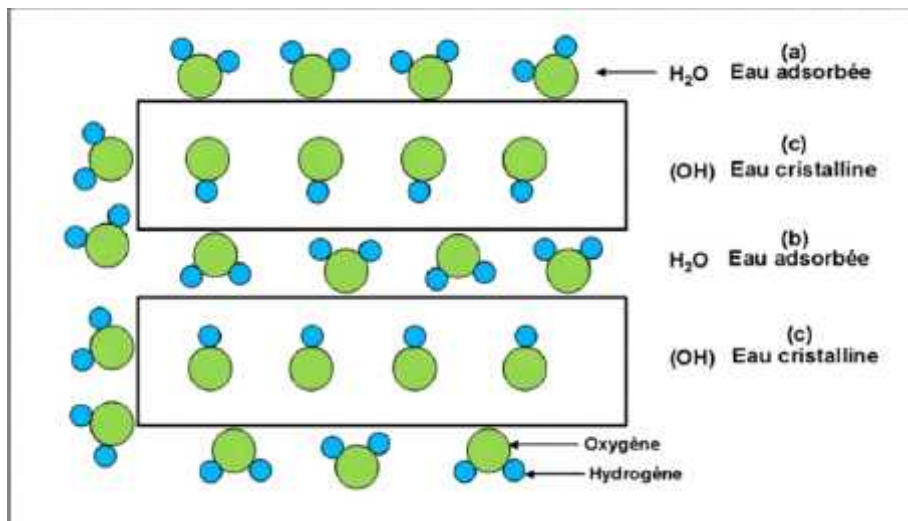


Figure 25 Localisation de l'eau dans les particules argileuses [20].

(a) Molécules d'eau adsorbées sur la surface d'argile,

(b) Molécules d'eau associées avec les cations dans l'espace inter foliaire,

(c) Eau cristalline sous forme d'hydroxyle qui par des hydroxylation forme des molécules d'eau.

? Description de la séquence de gonflement :

Dans la littérature, on trouve une nomenclature bien spécifique à ces deux modes de gonflement qui se distinguent par leur aptitude d'hydratation. Il s'agit des gonflements "cristallin" et "osmotique" [8] :

i) Le gonflement cristallin :

Le gonflement cristallin correspond à la pénétration de molécules d'eau dans l'espace inter foliaire et à la formation d'états hydratés existant sur des domaines précis de pression relative. A l'état sec, la cohésion des empilements de feuillets résulte d'un équilibre entre forces d'attraction de Van der WAALS et forces électrostatiques entre les feuillets chargés et les cations. En présence d'eau, l'énergie d'hydratation des cations permet à l'eau de rompre cet équilibre en provoquant l'écartement des feuillets et de pénétrer dans l'espace inter lamellaire. Chaque palier représente un état d'hydratation de l'espace inter foliaire : état sec, état hydraté à 1, 2 ou 3 couches d'eau (figure I-26) [4].

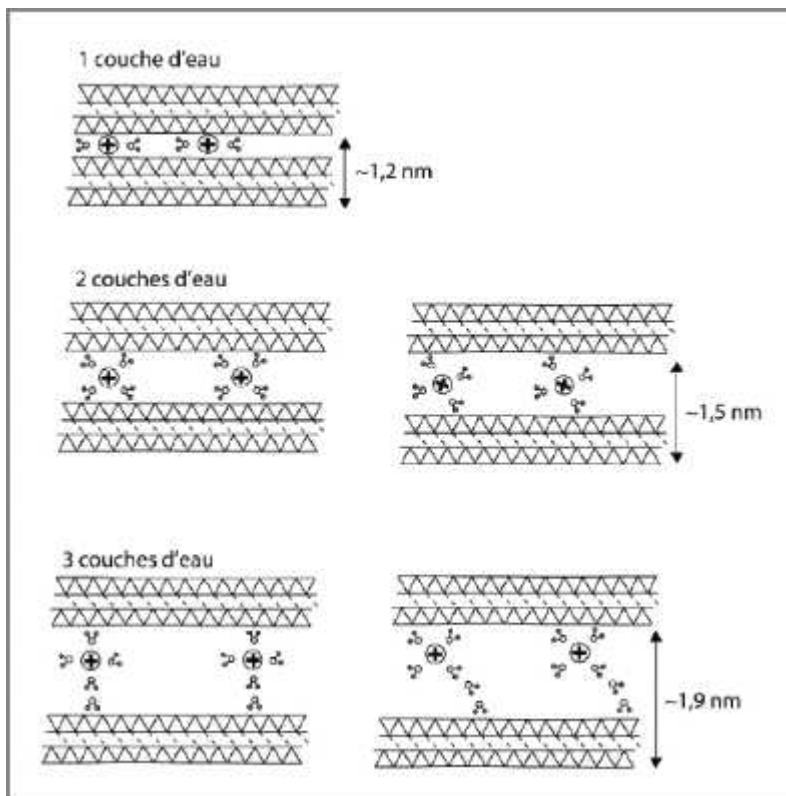


Figure 26 Schématisation de l'hydratation des argiles au niveau de l'espace inter foliaire de 1 à 3 couches d'eau [4].

ii) Le gonflement osmotique :

Le gonflement osmotique, appelé également gonflement "macroscopique" ou gonflement "libre". Il se produit lorsque l'énergie d'hydratation est suffisante pour franchir la barrière de potentiel due aux forces électrostatiques attractives entre feuillets. Au-delà de la deuxième couche d'eau adsorbée à la surface d'un feuillet, l'eau perd ses propriétés d'eau liée et devient de l'eau libre [24].

I.11 Propriétés colloïdes des argiles

Dans la littérature, la stabilité colloïdale des particules chargées se résume, en grande partie, à l'étude de la distribution des charges électriques sur les surfaces des particules argileuses hydratées (*la double couche électrique*) et à l'étude des différentes conditions de stabilité ou d'agrégation à travers la combinaison entre toutes les forces d'attraction et de répulsion dans le système (*la théorie DLVO*) [25].

Théorie de la double couche

Les feuillets des minéraux argileux sont chargés négativement, et les ions compensateurs hydratés sont attirés par la surface négative des feuillets [7].

D'après ISRAELACHVILI [27], la population des cations attirés par la surface pour rétablir l'électro neutralité au voisinage de celle-ci peut être séparée en deux couches. Une couche de cations immobiles liés à la surface, appelée couche de Stern, et une couche de cations mobiles au voisinage de la surface appelée couche diffuse. La limite entre la couche de Stern et la couche diffuse est appelée plan d'HELOTZ ou plan de cisaillement. L'ensemble de ces deux couches constitue la double couche électrique de la particule en suspension. La concentration en ions positifs est donc importante au voisinage de la surface et décroît progressivement lorsqu'on s'éloigne de la particule. Au voisinage de la surface, il y a également un déficit en anions, repoussés de la surface par les forces électrostatiques. Cette différence de concentration entre anions et cations crée un potentiel électrique. Nous avons représenté schématiquement l'évolution de la concentration en ions, et celle du potentiel électrique, en fonction de la distance à la surface de la particule sur la Figure I-27. L'existence de la couche de Stern (ions immobiles à la surface du feuillet) est cependant controversée [24].

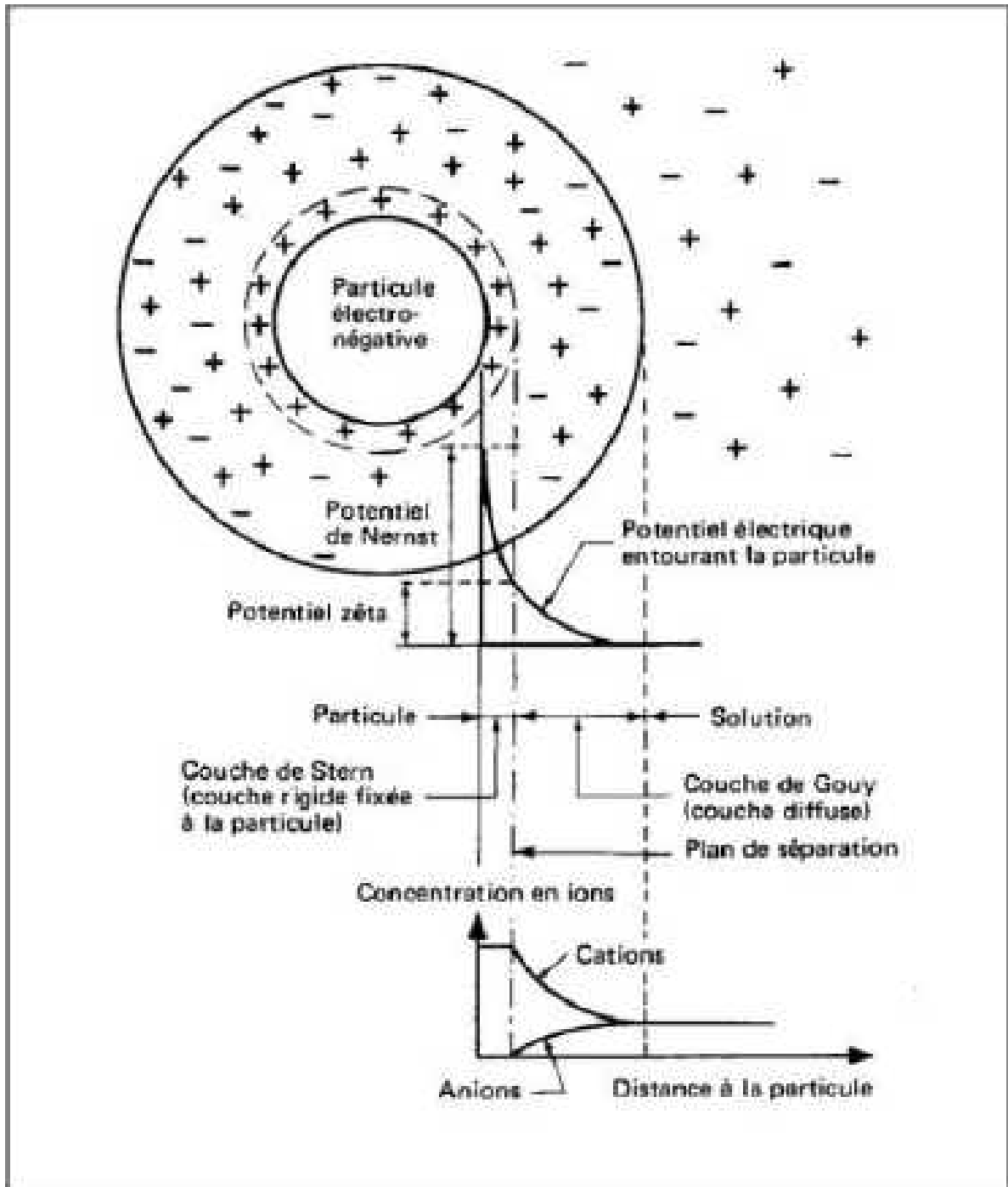


Figure 27 Représentation schématique de la double couche électrique et de l'évolution du potentiel électrique en fonction de la distance à la particule [27].

Le potentiel électrique vaut W_0 à la surface de la particule et décroît linéairement dans la couche de Stern. La valeur du potentiel au plan d'HELOTZ est le potentiel α (potentiel Zêta). C'est la seule valeur accessible expérimentalement selon la théorie de GOUY Chapman à partir de l'équation [7] :

$$W_x = \alpha \exp[-\lambda(x)]$$

Avec :

- W_x : Valeur du potentiel à une distance x du plan d' HELOTZ

- α : Valeur du potentiel au plan d' HELOTZ correspond au potentiel Zêta - λ^{-1} :

Epaisseur de la double couche électrique ou longueur de Debye

A une distance infinie du feuillet, le potentiel s'annule puisque l'électro neutralité est respectée dans la solution. L'épaisseur de la double couche électrique est régie principalement par la concentration en électrolyte de la solution et par la valence des ions présents. Plus la force ionique est élevée, plus la double couche sera comprimée. Cette double couche offre aux particules argileuses leur stabilité en dégageant un effet répulsif lorsque deux particules s'approchent l'une de l'autre. On comprend donc que l'augmentation de la concentration en électrolyte aura tendance à précipiter la floculation de la suspension en réduisant l'épaisseur de la double couche électrique garante de la stabilité des particules. Ce phénomène est schématisé sur la Figure 27.

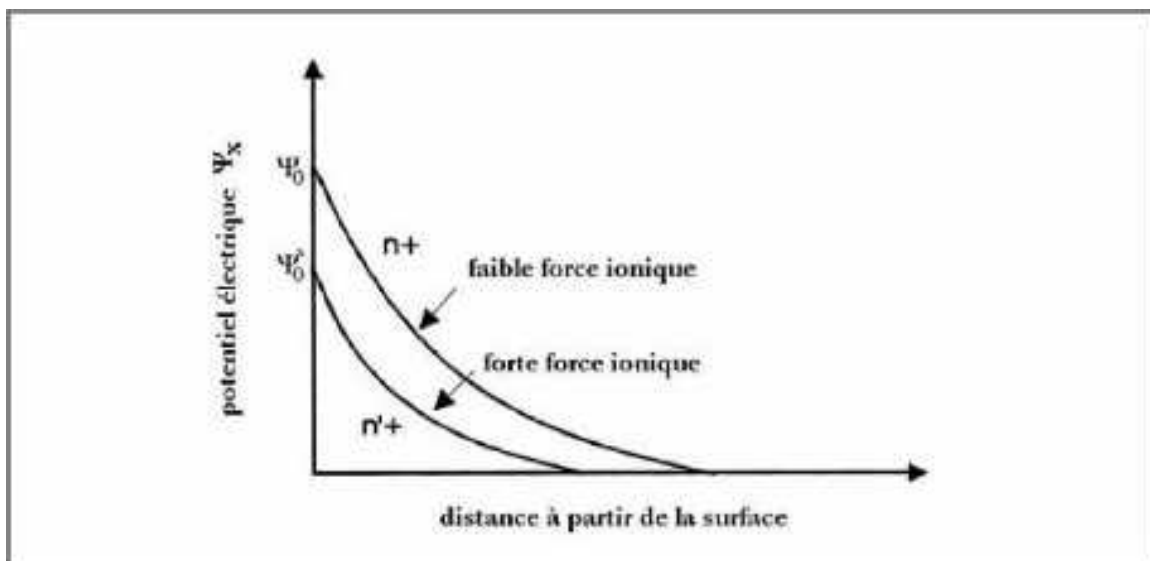


Figure 28 Représentation schématique de la chute du potentiel de surface et de la contraction de la double couche électrique, dues à une augmentation de la force ionique [25].

II.1 INTRODUCTION

Dans ce chapitre, sont représenté les méthodes et les techniques expérimentales utilisées :

- 1-L'adsorption du bleu de méthylène pour déterminer la valeur de VB
- 2-La diffraction des rayons X (DRX) pour déterminer la minéralogie des argiles
- 3-La spectrométrie de fluorescence X (FX) pour estimer leur composition chimique

II.2 Essai au bleu de méthylène

La présente étude porte essentiellement sur l'essai d'adsorption de bleu de méthylène. Les différents matériaux granulaires de fondation MG-20 ont été analysés à l'aide de l'essai au bleu de méthylène conventionnel (suivant la norme «LC 21-255, "détermination de la valeur au bleude méthylène des sols et des granulats» du MTQ»,) et selon l'approche développée à l'université abesslghrorkhanechla (à l'aide d'un spectrophotomètre).

II.2.1 Appareillage

La méthode du spectrophotomètre nécessite les mêmes instruments que celle de la méthode conventionnelle, en plus d'un spectrophotomètre et une centrifugeuse. Le Tableau 1 montre l'appareillage pour les deux méthodes.

Tableau 2 Appareillage nécessaire pour l'essai d'adsorption de bleu de méthylène

Méthode Conventionnelle (LC 21-55MTQ)	Méthode spectrophotométrique
Agitateur, 400rpm	Agitateur, 400 rpm
Béchers, 1000 ml	Béchers, 1000 ml
Tige de verre, D= 8 mm	Tige de verre, D=8mm
Burette, 50 ml ou 10 ml	Burette, 50 ml ou 10 ml
Papier filtre	Centrifugeuse
	Spectrophotomètre

Il faut noter que le papier filtre doit respecter certaines caractéristiques (être à texture moyenne et sans cède (moins de 0,01%), avec un grammage de 95 g/m² et une épaisseur de 0,20 mm).

II.2.2 Préparation des prises d'essai

Avant de commencer les essais d'adsorption de bleu de méthylène, tous les échantillons ont été séchés au four à une température de 110°C pendant 24 heures, ensuite les échantillons

ont été passés dans des tamis ayant des ouvertures de 400 μm , 160 μm , et 80 μm . La masse de la prise d'essai est fonction de la quantité d'argile ou des particules de moins de 80 μm présentes dans l'échantillon. Selon le tableau 6, pour un échantillon ayant un pourcentage de fines élevé (i.e. fraction <80 μm), il est préférable d'utiliser des petites masses (entre 5 g et 15 g), afin de ne pas avoir à injecter une très grande quantité de solution de bleu de méthylène. Pour les autres types de matériaux, à mesure que le pourcentage des fines diminue, la masse de la prise d'essai augmente (entre 25 g et 200 g). Cette situation nous permet de réaliser le dosage au bleu de méthylène avec une précision de 0,25 ml.

Fraction	Ms (g)
<400 μm	50
<160 μm	25
<80 μm	10

Tableau 3 Prises d'essais.

Enfin, chaque fraction de sol doit être mélangée à 100 ml d'eau déminéralisée, et par la suite être laissée dans l'eau pendant 24 h.

II.2.3 Préparation de la solution de titrage

La solution de bleu de méthylène a la même concentration (i.e. 10 g/l) pour les deux méthodes d'adsorption et doit respecter les points suivants: d'abord, il faut peser 10 g de cristaux de bleu de méthylène, lesquels ont été séchés à 110 $^{\circ}\text{C}$ pendant 24 heures et laisser refroidir pendant une heure. Ensuite, il est nécessaire de chauffer un litre d'eau déminéralisé pour la préparation de la solution à 40 $^{\circ}\text{C}$ afin de faciliter la dissolution des cristaux de bleu de méthylène. Finalement, on doit introduire les cristaux de bleu de méthylène et brasser pendant 30 minutes avec l'agitateur à ailettes (en prenant soin d'obtenir une vitesse d'agitation d'au moins égale à 400 tours/minute), afin que les cristaux se dissolvent bien.

À noter que la solution de bleu de méthylène doit être conservée dans un contenant étanche, afin d'éviter l'évaporation de l'eau. Elle peut être utilisée à plusieurs reprises, mais sur une période maximale d'un mois, après quoi la solution doit être changée

II.2.4 Méthode conventionnelle - Norme LC-21-255

Avant de commencer l'essai, l'acidité de la suspension ou prise d'essai doit être évaluée à l'aide du papier pH. Plus l'échantillon est basique (pH \geq 8), plus la valeur au bleu (VB) trouvée risque d'être surestimée par rapport à la réalité. C'est le cas pour un sol peu argileux[29].

II.2.5 Méthode au spectrophotomètre

Cette méthode est semblable à la méthode d'essai conventionnel. Dans cette méthode, un spectrophotomètre est employé pour déterminer la quantité de bleu de méthylène en passant par la détermination de l'absorbance. La méthode du spectrophotomètre a été réalisée afin d'éliminer plusieurs facteurs d'erreur que l'on retrouvait avec la méthode conventionnelle, lesquels seront exposés plus tard[29].

II.2.6 Détermination de la valeur au bleu (VB)

Ainsi, pour connaître la valeur au bleu (VB) de la prise d'essai, on utilise l'équation 1 du chapitre 1 :

$$V = \frac{V_B}{M_S} (m / g)$$

Où : VBM est la quantité de bleu de méthylène adsorbé (ml) et M sol, masse sèche de la prise d'essai (g) [29].

II.3 Diffraction des rayons X (DRX)

II.3.1 Introduction

Découverts en 1895 par le physicien allemand Röntgen, les rayons X sont à la base de différentes techniques d'analyse comme la radiographie, la spectroscopie et la diffractométrie. Ces radiations électromagnétiques ont une longueur d'onde de l'ordre de l'Ångström ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$).

Un cristal est un agencement d'atomes, d'ions ou de molécules, avec un motif se répétant périodiquement dans les trois dimensions. Les distances interatomiques sont de l'ordre de l'Ångström, du même ordre de grandeur que les longueurs d'onde des rayons X : un cristal constitue donc un réseau 3D qui peut diffracter les rayons X.

En 1913, William Lawrence Bragg et son père Sir William Henri Bragg utilisèrent ce rayonnement pour déterminer la structure cristalline de NaCl puis celles de nombreux autres sels métalliques. Ils reçurent conjointement le prix Nobel de Physique en 1915 pour leurs contributions à « l'analyse de la structure cristalline au moyen des rayons X ».

Nous présentons la théorie de base de l'interaction des rayons X avec des structures solides ainsi que la mise en oeuvre d'exemples d'applications : la résolution de structure cristalline sur monocristaux et la reconnaissance de phases dans des solides cristallisés.

II.3.2 Théorie de la diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique puissante pour l'étude des cristaux à l'état solide. Elle permet d'accéder à leur structure cristalline. Elle est indispensable à l'identification des minéraux argileux des argiles naturelles ainsi que les minéraux (« impuretés ») associés. Le principe de cette technique est basé sur la diffusion des rayons X par la matière. Ce phénomène de diffusion est le résultat d'une interaction entre le faisceau de rayons X et la matière. La propriété cristalline de cette dernière exige des directions privilégiées au faisceau de rayons X incident. Ce phénomène a été découvert par Max Von Laue (prix Nobel en 1914).

Le processus de diffraction des rayons X par la matière est interprété par la loi de Bragg qui consiste à déterminer les directions selon lesquelles les interférences des rayons diffusés sont constructives (pics de diffractions). Cette loi est exprimée par l'équation suivante :

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad \text{Équation 1}$$

Avec :

d : Distance inter-réticulaire exprimé en Å.

n : Nombre entier correspondant à l'ordre de réflexion.

λ : Longueur d'onde du rayonnement utilisé (nm) lié à la nature de l'anticathode

θ : Angle

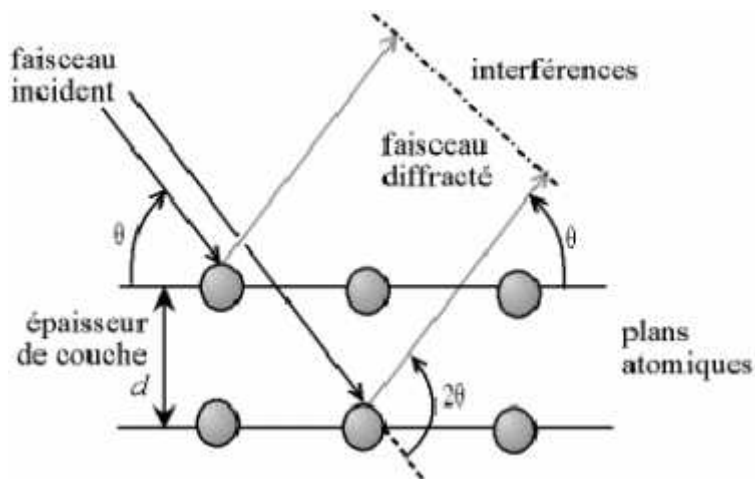


Figure 1 Schéma représentatif du phénomène de diffraction des rayons X

II .3.3 Interaction des rayons X avec la matière

II .3.3.1 Production des rayons X pour la diffraction

La production des rayons X se fait généralement suivant le même procédé que celui

utilisé en imagerie médicale. Des électrons arrachés à un filament de tungstène chauffé électriquement sont accélérés sous l'effet d'un champ électrique intense (tension de 50 kV) pour bombarder une anode (ou anticathode) faite de matériaux différents selon les applications visées. Les rayons X sont émis par l'anode selon deux mécanismes détaillés dans l'article « La radiographie II. Qu'est-ce qu'un rayon X ? Comment en produire ? Quel mécanisme permet d'obtenir une radiographie ? ».

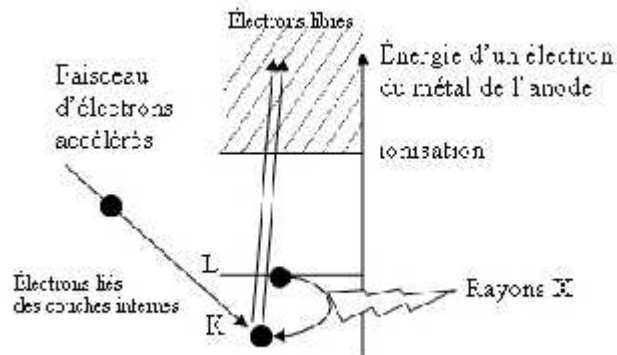


Figure 2 Transitions électroniques responsables de la production de rayons X



Figure 3 Tube de Coolidge

Les deux métaux couramment utilisés pour l'anode sont le cuivre, qui produit des rayons X de longueur d'onde $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ et le molybdène, $\lambda = 0,709 \text{ \AA}$. Comment choisir le matériau ? Pour avoir une diffraction optimale, il faut utiliser un rayonnement de longueur d'onde du même ordre de grandeur que la taille du réseau, ici l'espace inter atomique. C'est

pourquoi les sources à base de molybdène sont adaptées à la résolution de structure sur monocristal de petites molécules. On utilise le cuivre dans le cas des macromolécules (comme une protéine) et pour les analyses de poudres car il permet une meilleure séparation des taches de diffraction.

Une autre source de rayonnement X est le synchrotron. En effet toute particule chargée en mouvement émet un rayonnement électromagnétique continu (le rayonnement synchrotron) couvrant une large gamme de fréquence de l'ultraviolet lointain au rayon X. L'intensité du rayonnement synchrotron dépasse largement celle des autres sources. L'usage d'un tel instrument est réservé aux cas les plus difficiles, pour mettre en évidence des détails très fins ou pour caractériser des cristaux aux dimensions très faibles (de l'ordre de la dizaine de micromètre).

II.3.3.2 Diffraction des rayons X

II.3.3.2.1 La loi de Bragg

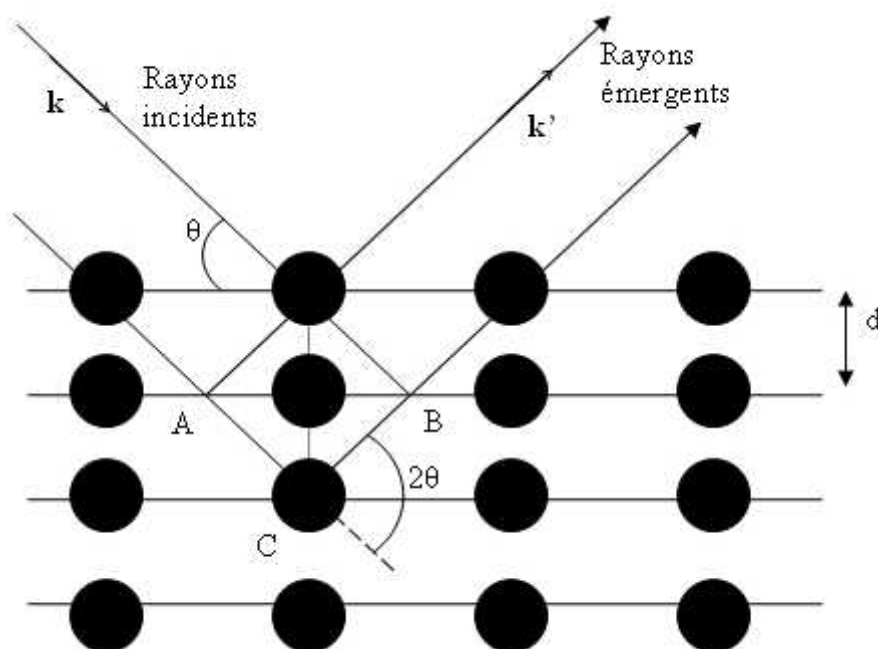


Figure 4 Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance d

Un cristal peut être vu comme la répétition périodique tridimensionnelle d'éléments (atomes ou molécules), appelés nœuds, repérés par des disques noirs sur la figure 32 . Le schéma représente une coupe de plans réticulaires passant par les centres de ces éléments, espacés d'une distance d . L'angle θ (angle de Bragg) détermine l'incidence d'un faisceau parallèle de rayons X sur ces plans réticulaires. Notez que 2θ est le complémentaire de l'angle d'incidence usuel en optique. La différence de chemin optique entre les deux rayons lumineux particuliers représentés vaut $AC + CB = 2 d \sin \theta$. Ils interfèrent de manière constructive lorsque la différence de marche est égale à un nombre entier p de longueur d'onde. C'est la loi de Bragg :

$$2d \sin \theta = p\lambda \quad \text{Équation 2}$$

II.3.3.2 Réseau cristallin et réseau réciproque

Une maille élémentaire d'un cristal est déterminée par un trièdre formé par trois vecteurs de base a , b , c , faisant entre eux les angles α , β , γ (figure 33). Le pavage des nœuds dans l'espace est représenté par les vecteurs rangées définis par $n = u a + v b + w c$ (u , v et w étant des entiers). À ce réseau direct correspond un réseau réciproque : les vecteurs a^* ; b^* ; c^* tels que $a \cdot a^* = 1$, $b \cdot b^* = 1$, $c \cdot c^* = 1$, $a \cdot b^* = 0$, $a \cdot c^* = 0$, $b \cdot a^* = 0$, $b \cdot c^* = 0$, $c \cdot a^* = 0$, $c \cdot b^* = 0$. De la même manière, les vecteurs rangées du réseau réciproque sont : $n^* = h a^* + k b^* + l c^*$ (h , k et l étant des entiers, appelés indices de Miller).

En conséquence, un vecteur rangée du réseau réciproque est normal à un plan réticulaire du réseau direct.

Les différents vecteurs des deux réseaux sont représentés figure 34 pour le cas particulier d'un système hexagonal ($a=b$ c et $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$). On peut vérifier par exemple que le vecteur a^* est perpendiculaire au plan réticulaire (b , c).

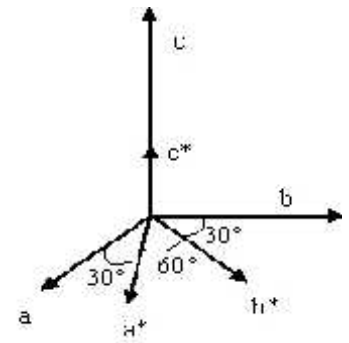
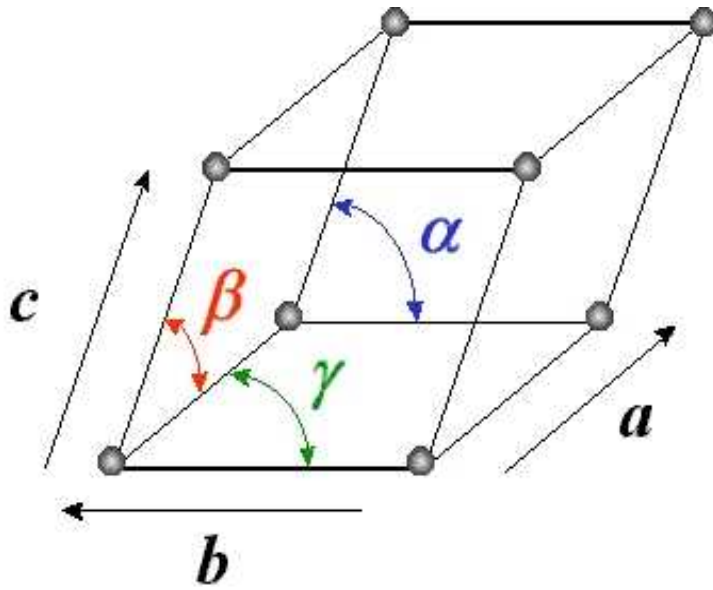


Figure 5 Maille cristalline (a, b, c, , ,)

Figure 6 Vecteurs des réseaux direct et réciproque d'un système hexagonal

II.3.3.2.3 Conditions de Laue

Dans le cas général, on détermine un rayon incident arrivant sur un nœud par son vecteur d'onde k (de norme $1/\lambda$). Le rayon diffusé par ce nœud dans la direction d'observation (vecteur unitaire u) a un vecteur d'onde $k' = k + u$. Comme l'interaction entre un photon X et la particule du nœud est élastique, les photons diffusés sont de même énergie que les photons incidents et les vecteurs d'onde k' et k ont la même norme. Le vecteur de diffusion est défini par $K = k' - k$.

La différence de chemin optique entre deux rayons X émergents après diffusion sur deux nœuds différents localisés en r_1 et r_2 est égale à $K \cdot (r_2 - r_1)$. En remarquant que tous les vecteurs qui ont des nœuds aux deux extrémités r_1 et r_2 constituent justement l'ensemble des vecteurs n du réseau direct, on traduit la condition d'interférences constructives en écrivant que le produit scalaire $K \cdot n$ est un entier.

Autrement dit, il faut que K soit un vecteur n^* du réseau réciproque : $K = h a^* + k b^* + l c^*$.

C'est ce qu'expriment les conditions de diffraction de Laue :

$$\begin{aligned} \vec{K} \cdot \vec{a} &= h \\ \vec{K} \cdot \vec{b} &= k \\ \vec{K} \cdot \vec{c} &= l \end{aligned} \tag{Équation 3}$$

Expérimentalement, la position des pics de diffraction observés nous permet de déterminer les vecteurs du réseau réciproque et donc de décrire la maille cristalline.

4. Analyse de l'intensité des taches de diffraction

L'intensité du signal lumineux diffracté est importante à analyser. En effet, elle dépend de la nature des atomes et de leurs positions suivant le facteur de structure :

$$F_{calc,hkl} = \sum_{\text{atomes } j} f_j\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right) e^{-B_j\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2} e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \tag{Équation 4}$$

Avec x_j, y_j, z_j , les coordonnées de l'atome j dans la maille, $f_j(\sin / \lambda)$, le facteur de forme de l'atome j et B_j le facteur d'agitation thermique. Cette dernière réduit la cohérence de diffraction entre atomes équivalents dans des mailles différentes.

Le facteur $f_j(\sin / \lambda)$ varie en fonction de l'angle de Bragg ; il est égal au numéro atomique Z de l'atome lorsque le faisceau de rayons X n'est pas dévié ($\theta = 0$), car l'ensemble du cortège électronique de l'atome participe à la diffraction. Quand θ augmente, il diminue, du fait de la perte de cohérence entre les ondes diffusées par différentes portions de l'atome. Pour chaque élément chimique, la variation de la fonction $f(\sin / \lambda)$ est modélisée par une superposition de quatre exponentielles :

$$f(\sin \theta / \lambda) = a_1 e^{-b_1(\sin \theta / \lambda)^2} + a_2 e^{-b_2(\sin \theta / \lambda)^2} + a_3 e^{-b_3(\sin \theta / \lambda)^2} + a_4 e^{-b_4(\sin \theta / \lambda)^2} + c \tag{Équation 5}$$

dont les paramètres a_i, b_i et c sont tabulés.

L'intensité mesurée est proportionnelle au carré du module du facteur de structure et permet de

déterminer la nature atomique des éléments chimiques et leur position dans la maille ; il est donc possible de caractériser entièrement le motif cristallin.

II .3.4 Les techniques de diffraction des rayons X

II .3.4.1 Nature de l'échantillon

Nous venons de mettre en place les outils théoriques de description d'un cristal et de ses interactions avec les rayons X. Nous allons maintenant montrer en détail la mise en œuvre expérimentale par deux méthodes différentes, selon la nature de l'échantillon à analyser : soit un monocristal (dimension de l'ordre de 0,1 mm), soit une poudre cristalline (ensemble de cristaux microscopiques). L'exposition d'un monocristal à un faisceau de rayons X produit une image constituée de taches de diffraction bien définies (fig. 35). Les nombreuses orientations des petits cristaux d'une poudre produisent un très grand nombre de taches groupées en cercles concentriques autour du point $= 0$, du fait de la symétrie de révolution autour de la direction du faisceau incident (fig. 36).

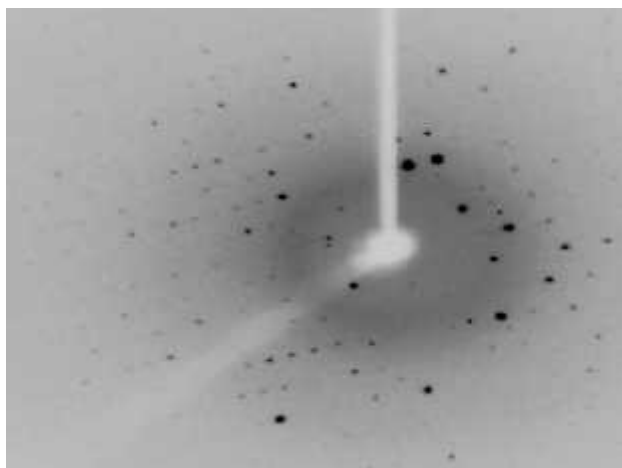


Figure 7 : Image obtenue lors d'une exposition d'un monocristal à un faisceau de rayons X

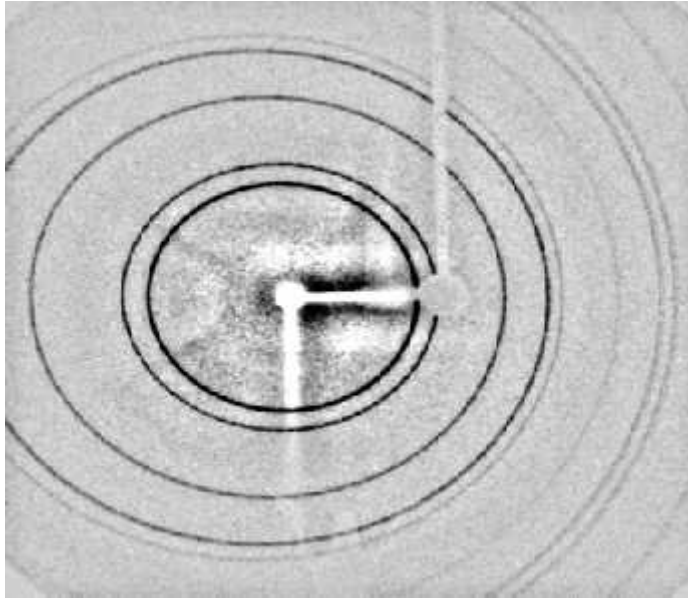


Figure 8 Image obtenue lors d'une exposition d'une poudre cristalline à un faisceau de rayons X

II .3.5 Détermination structurale dans le cas d'un monocristal

II .3.5.1 Les monocristaux

Un monocristal est composé d'un seul arrangement périodique du même motif. Les cristaux usuels sont constitués d'un amoncellement irrégulier de nombreux monocristaux.

Les cristaux étant des systèmes anisotropes compte tenu de leurs paramètres de maille différents (hormis dans le cas du cubique), ils ont une direction privilégiée pour la propagation de la lumière ; c'est ce qui provoque le phénomène de biréfringence. Par exemple les figures 37 et 38 montrent que la lumière polarisée est modifiée à la traversée d'un cristal biréfringent.



Figure 9 Transmission de la lumière naturelle par un monocristal



Figure 10 Transmission de la lumière polarisée par le même monocrystal placé entre deux polariseurs croisés

Nous nous servons du phénomène de biréfringence pour faire une première sélection parmi les cristaux synthétisés et déterminer visuellement les monocristaux les plus adaptés à la mesure.

II.3.5.2 La technique

Le cristal sélectionné est monté sur le diffractomètre, soit à l'aide d'un lasso (fig. 39), soit à l'aide de pâte à modeler pour les plus gros monocristaux (de l'ordre du cm). L'ensemble est fixé sur une tête goniométrique, ce qui va permettre de faire tourner le cristal dans les 3 dimensions et ainsi faire varier l'angle θ . Si le cristal est sensible à l'air, on l'insère dans un tube capillaire rempli de sa solution mère. Cela évite tout contact avec l'oxygène et l'humidité de l'air. On peut également envoyer un flux d'azote liquide grâce à une canne de réfrigération pour travailler à la fois à basse température et sous atmosphère inerte (fig. 40).

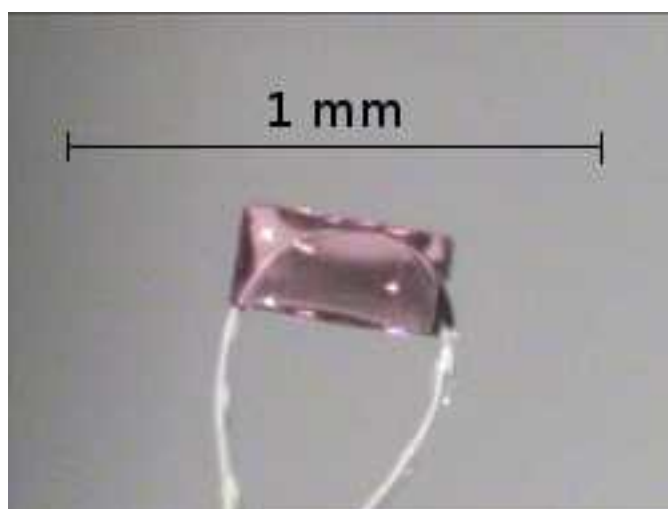


Figure 11 Monocrystal monté sur un lasso

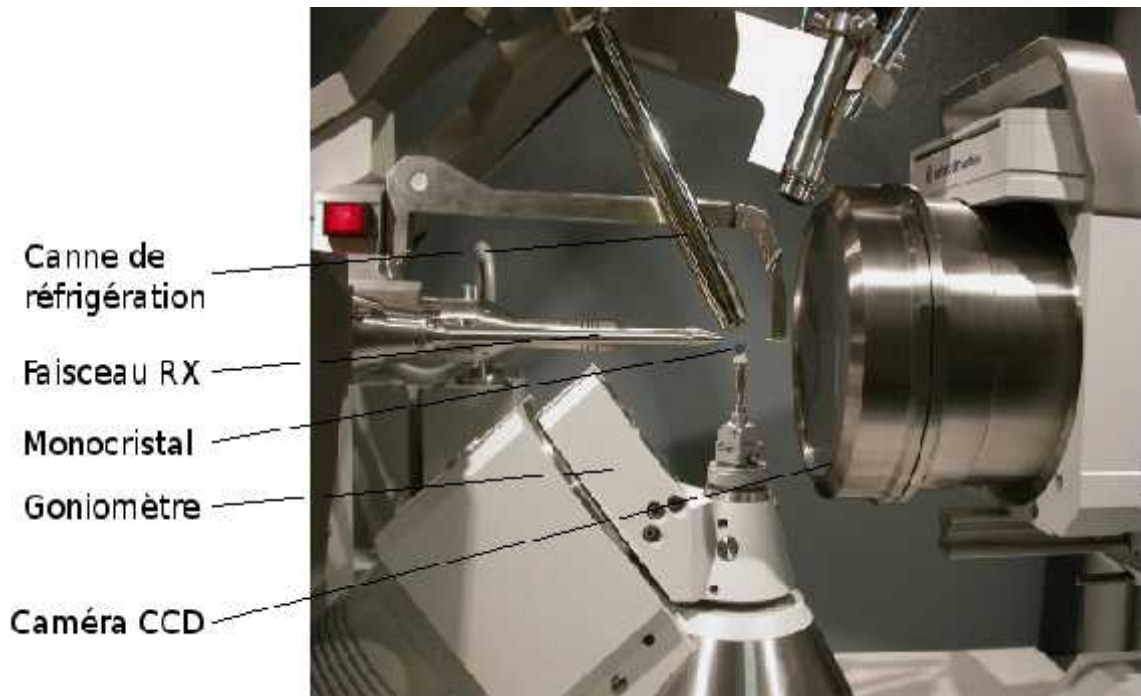


Figure 12 Monocrystal monté sur de la pâte à modeler sur le diffractomètre



Figure 13 Vue d'ensemble du dispositif

II .3.5.3 La résolution de structure

Les taches de diffraction observées correspondent à l'ensemble des directions des vecteurs k' satisfaisant les conditions de Laue (voir la première partie). On définit dans l'espace du réseau réciproque, une sphère de rayon $1/\lambda$ centrée sur le cristal, appelée sphère d'Ewald . Selon la direction de diffraction par rapport au réseau du cristal, la sphère d'Ewald intercepte différents nœuds du réseau réciproque. À chaque coïncidence, le vecteur de diffusion K est égal à un vecteur n^* du réseau réciproque et il se forme alors une tache de diffraction dans la direction correspondante (fig. 42).

Ceci est illustré par l'animation suivante. On y observe l'apparition successive des taches de diffraction. Pour les six taches observées aux angles de diffraction croissant, on peut remarquer leur ordre d'apparition (1,3,5,2,4,6) et repérer les vecteurs n^* correspondants (b^* , a^*+b^* , $2b^*$

, a^*+2b^* , $3b^*$, a^*+3b^*).

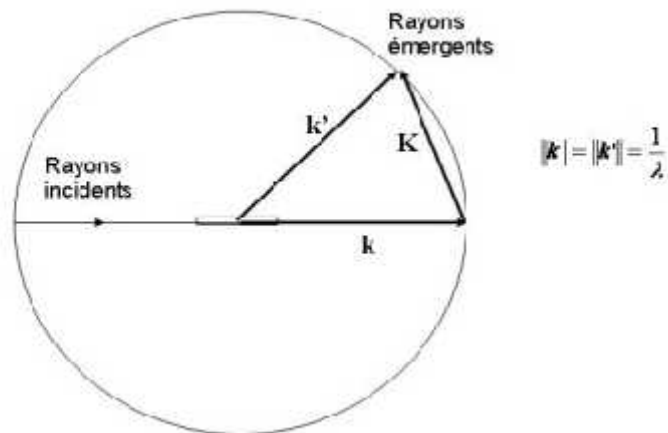


Figure 14 Sphère d'Ewald et vecteur diffusion K Le monocristal est représenté par le rectangle au centre.

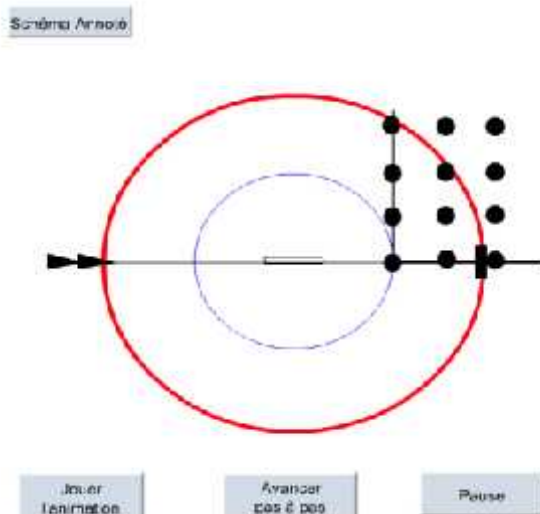


Figure 15 : Formation des taches de diffraction lors de la rotation du monocristal. Animation « Résolution de structure - formation des taches de diffraction »

Quand un nœud du réseau réciproque croise la sphère d'Ewald, une tache de diffraction apparaît.

Voir l'animation « Résolution de structure - formation des taches de diffraction » (animation flash, lecture directe par votre navigateur internet)

Télécharger l'animation « Résolution de structure - formation des taches de diffraction » (17,3 ko)

Le traitement numérique des positions observées des taches de diffraction et de leurs intensités permet de remonter à la structure complète de la molécule. Il faut donc enregistrer un grand nombre de taches pour couvrir au maximum l'ensemble des directions de diffraction.

La distribution des taches de diffraction permet de déterminer la nature du système cristallin (a , b , c , α , β , γ). De l'intensité des différentes taches lumineuses, on déduit le module du facteur de structure F_{calc} , hkl (défini au paragraphe « 4. Analyse de l'intensité des taches de diffraction », première partie) ce qui permet de remonter à la structure du motif de diffraction. On fait donc une transformation inverse par rapport à la formule précédente qui exprime F_{calc} , hkl comme une somme sur les facteurs $f_j(\sin \theta / \lambda)$. Toutefois, l'information liée à la phase du nombre complexe F_{calc} , hkl est inaccessible en pratique, c'est ce qu'on appelle le problème des phases. Dans le cas de petites molécules, la quantité d'informations mesurées (intensité et position des taches) est suffisante pour s'affranchir de ce problème via des calculs directs ou la méthode de Patterson. Ces modes de traitements permettent d'associer aux figures de diffraction observées, la nature des atomes présents dans la maille et leurs positions respectives.

L'exemple ci-après montre comment on peut ainsi dessiner en trois dimensions la structure d'une molécule constituant un motif cristallin.

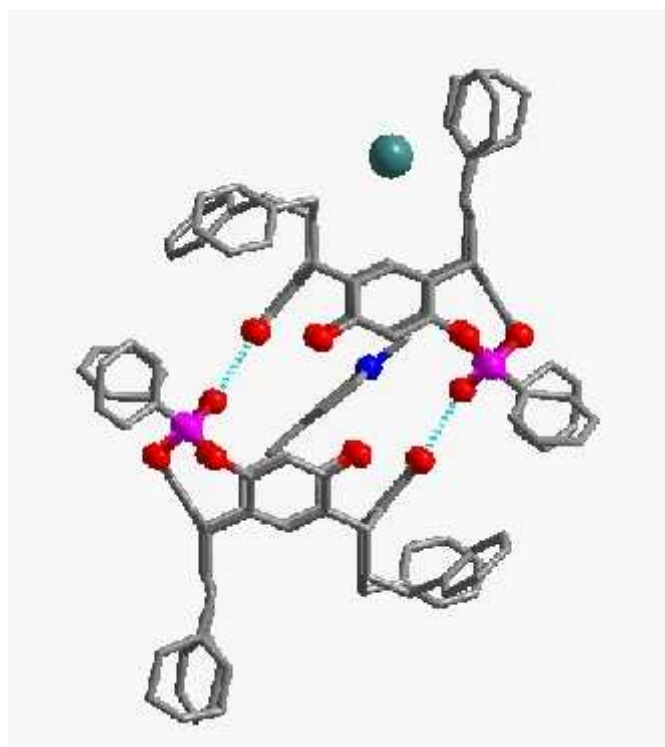


Figure 16 Structure complète d'une molécule de type résorcinol complexant un picolinium

S. HARTHONG En gris les atomes de carbone, en rouge l'oxygène, en rose le phosphore, en vert l'iode et en bleu l'azote.

Il faut alors avoir un avis critique sur la qualité de la mesure en comparant les facteurs de structure observés (F_O) et calculés (F_C). On cherche à minimiser les écarts

$$R(F) = \sum ||F_O| - |F_C|| / \sum |F_O|, \text{Équation 6}$$

$$R_w(F) = \sum \left[w(F_O^2 - F_C^2)^2 / \sum wF_O^4 \right]^{1/2} \text{Équation 7}$$

et qui doivent atteindre environ 5 % et maximiser un facteur de qualité d'adéquation (« Goodness of Fit », noté S), qui doit être le plus proche de 1.

Il est bien entendu toujours nécessaire de garder un sens « chimique » pour discuter la vraisemblance des agencements de la structure déterminée.

En résumé, les étapes de résolution complète d'une structure sont les suivantes :

- Sélectionner un cristal de bonne qualité ;
- Centrer le cristal pour pouvoir explorer toutes les directions de l'espace ;
- Déterminer la maille élémentaire en enregistrant environ 10 images ;
- Acquérir les données complètes ;
- Traiter numériquement les mesures ;
- Générer le fichier des informations cristallines (Crystallographic Informations File, appelé fichier CIF).

L'ensemble du traitement de la mesure est automatisé et réalisable à l'aide d'un ordinateur classique, comme cela est décrit dans le film : « Résolution complète d'une structure, exemple de la molécule 3,4-diiodo-vératrole » (vidéo format wmv, 58 Mo, 14 min). La résolution commence en utilisant une hypothèse de travail forte : la formule brute ; et se poursuit par affinements successifs pour ajuster le plus possible la structure obtenue à la mesure effectuée.

L'informatique a permis de considérablement optimiser cette technique. Là où il y a 40 ans il fallait un an pour déterminer une structure relativement simple (une dizaine d'atomes), nous pouvons aujourd'hui résoudre une structure par jour pour des molécules de plusieurs dizaines d'atomes. Les structures plus complexes comme les protéines nécessitent encore un

travail plus approfondi et des diffractomètres présentant certaines spécificités.

II.3.5.4 La diffraction sur poudre

Si l'échantillon n'est pas monocristallin, on utilise une autre technique qui est la diffraction sur poudre. On observe des cercles concentriques au lieu des taches de diffractions (fig. 36).

Cette technique permet une analyse rapide et non destructive d'un mélange de phases cristallines. Elle est donc très largement utilisée dans de nombreux domaines tels que la minéralogie, la biologie, l'archéologie, la pharmacologie, ...

Poudres cristallines

Une poudre est constituée de microcristaux présentant idéalement toutes les orientations cristallines possibles. Il en résulte que l'espace réciproque observé pour un monocristal est projeté selon une seule dimension. L'image de diffraction d'une poudre formée d'une phase cristalline est constituée de cercles spécifiques de la phase. Un diffractogramme (exemples fig. 47) peut donc être considéré comme une empreinte digitale d'une phase cristalline.

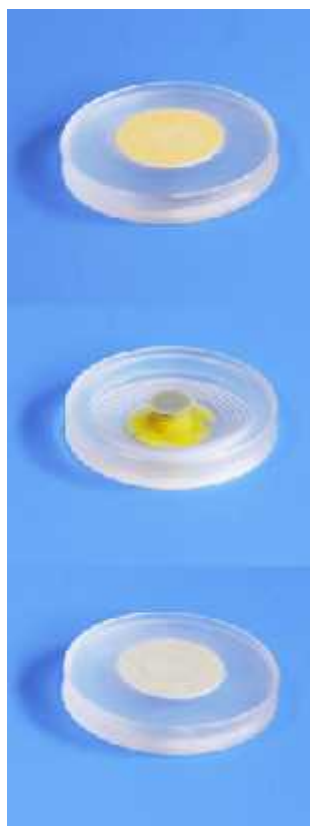


Figure 17 Échantillons de poudres sur différents supports



Figure 18 Échantillons sous atmosphère inerte

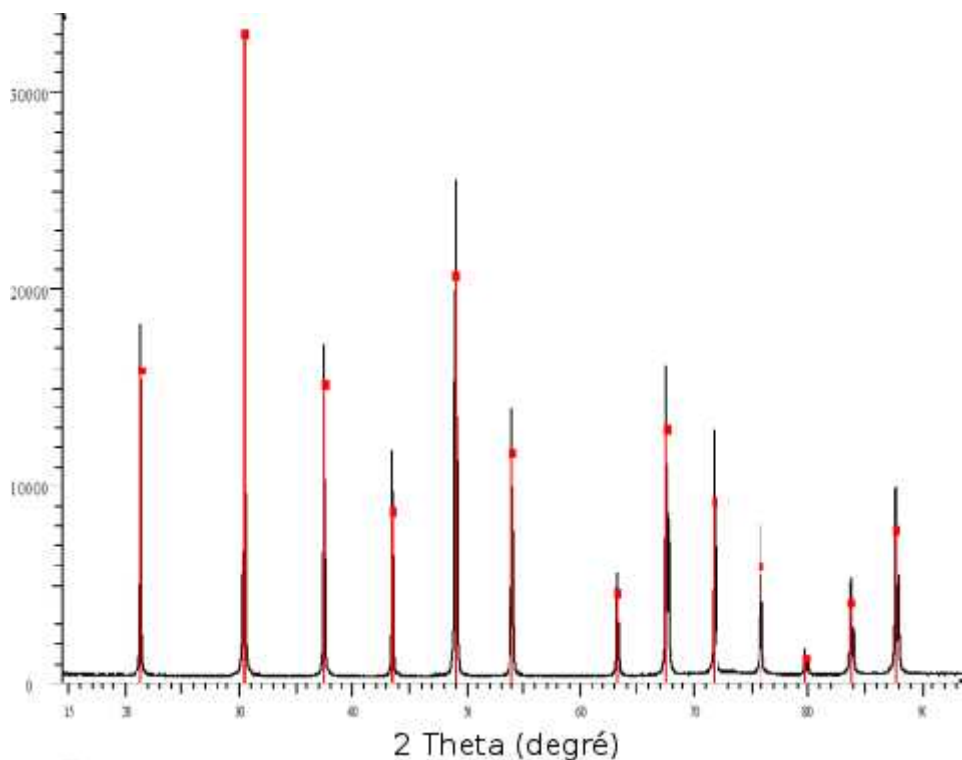
II.3.5.5 Diffractomètre sur poudre

Dans ce cas, l'échantillon reste fixe et le balayage en angle est effectué grâce aux mouvements de la source et du détecteur autour de l'échantillon.

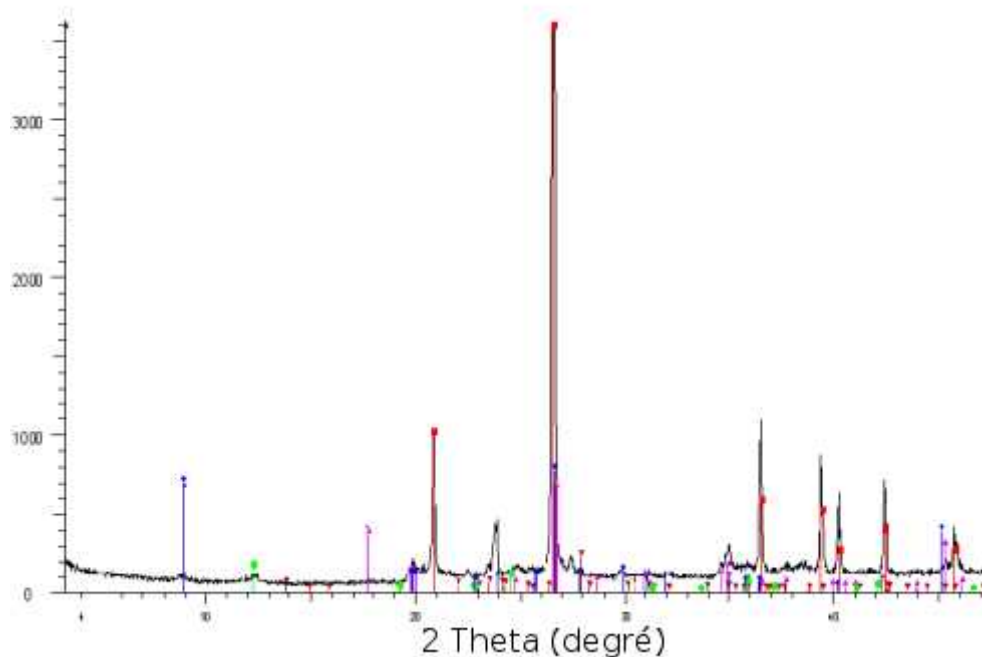
Diffractogrammes, identification de phases et autres applications

Identification de phases C'est l'application la plus courante de la diffraction des rayons X sur poudre. Une fois le diagramme obtenu, on compare les positions et les intensités des pics observés avec ceux de la base de données PDF (Powder Diffraction File) de l'ICDD (International Centre for Diffraction Data) qui contient plus de 600.000 diagrammes de référence. On peut ainsi rapidement vérifier un résultat de synthèse (bonne phase cristalline, présence d'impuretés,...) ou confirmer que l'on a obtenu un nouveau composé.

Figure 19 Diffractogrammes sur poudre : (a) d'un composé pur et (b) d'un mélange



(a) En noir la mesure et en rouge l'indexation par le composé de référence LaB6 qui permet d'identifier tous les pics



(b) En noir la mesure et en couleur l'association de plusieurs diagrammes de référence (rouge : quartz SiO_2 ; violet : Muscovite $(\text{K},\text{Na})(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si}_{3.1}\text{Al}_{0.9})_{10}(\text{OH})_2$; bleu : Illite $(\text{K},\text{H}_3\text{O})\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Al}_{10}(\text{OH})_2$; marron : albite $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$; vert : lizardite $(\text{Al},\text{Mg})_3((\text{Si},\text{Fe})_2\text{O}_5(\text{OH})_4$)

II.3.5.6 Taux de cristallinité

Les matériaux polymères sont en général des matériaux semi-cristallins, c'est-à-dire qu'ils présentent sur leur diagramme des pics ainsi qu'un signal large correspondant au matériau amorphe. Le rapport d'intensité entre ces deux signaux permet de remonter au taux de cristallinité du polymère.

II.3.5.7 Étude des paramètres de maille

La position des pics observés est uniquement reliée aux paramètres de maille de la phase cristalline. Il est alors possible de suivre l'évolution de la phase en fonction de divers paramètres tels que la pression ou la température ou encore de caractériser une transition de phase.

II.3.5.8 Taille des cristallites et micro-déformations

La largeur d'une raie de diffraction provient de facteurs instrumentaux et de caractéristiques physiques de la poudre. On peut ainsi remonter à la taille moyenne des cristallites et à leurs micro-contraintes.

II.3.5.9 Résolution et affinement de structure

La résolution et l'affinement structural ab initio est également possible à partir d'une poudre mais beaucoup plus délicate et limitée que pour un monocristal à cause du recouvrement des pics de diffraction.

II.3.5.10 Autres applications

Parmi les autres techniques utilisant la diffraction des rayons X on peut citer la réflectométrie pour l'étude des épaisseurs de couches, les mesures de texture pour mesurer l'orientation préférentielle d'un échantillon ou encore la diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS) qui permet des études sur les nano et micro-composés.



Figure 20 Diffractomètre de Rayons X modèle Philips Xpert-pro II-3

II.4 Spectrométrie de fluorescence des rayons X

La spectrométrie de fluorescence des rayons X (SFX ou FX, ou en anglais XRF pour *X-ray fluorescence*) est une technique d'analyse chimique utilisant une propriété physique de la matière, la fluorescence de rayons X.

Lorsque l'on bombarde de la matière avec des rayons X, la matière réémet de l'énergie sous la forme, entre autres, de rayons X ; c'est la fluorescence X, ou émission secondaire de rayons X.

Le spectre des rayons X émis par la matière est caractéristique de la composition de l'échantillon, en analysant ce spectre, on peut en déduire la composition élémentaire, c'est-à-dire les concentrations massiques en éléments.

L'analyse du spectre peut se faire de deux manières :

- par analyse dispersive en longueur d'onde (WD-XRF, *wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry*) ;
- par analyse dispersive en énergie (ED-XRF, *energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry*).

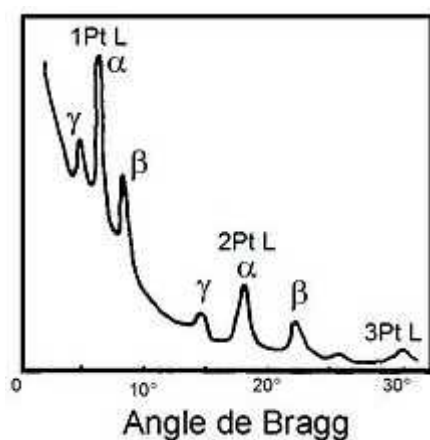


Figure 21 Angle de Bragg

Premier *spectre de fluorescence X* obtenu par W.H. Bragg et W.L. Bragg en 1913. Le rayonnement X était produit par une cible de platine (Pt) et diffracté dans un cristal de NaCl. On observe, de gauche à droite, les 3 raies γ , β et α du platine, dans le premier et le second ordre de diffraction. Pour le 3^e ordre, seuls apparaissent les raies β et α .

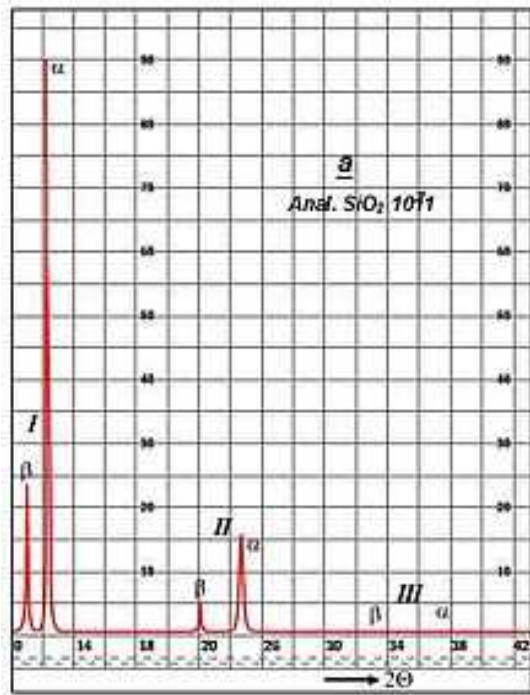


Figure 22 Exemple plus moderne de spectre.



Figure 23 Spectromètre de fluorescence X (Philips PW1606) à manutention automatique d'échantillons, dans le laboratoire de contrôle d'une cimenterie.

II.4.1 Physique de la fluorescence X

Émission fluorescente

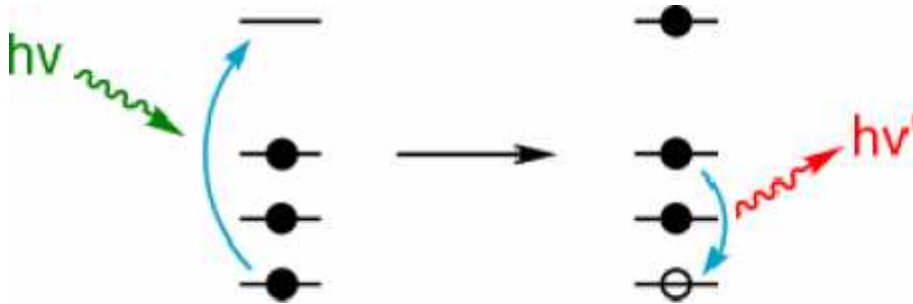


Figure 24 Représentation schématique de la fluorescence X.

Quand un matériau est soumis à un rayonnement de faible longueur d'onde et donc de forte énergie, comme les rayons X, les rayons gamma ou bien un faisceau d'électrons ou d'ions suffisamment accélérés, les atomes constituant le matériau peuvent subir une ionisation, c'est-à-dire qu'un ou plusieurs électrons peuvent être éjectés des couches électroniques (on parle aussi d'orbitales atomiques) de chacun de ces atomes. On appelle rayonnement primaire la source énergétique qui produit l'ionisation ; pour que celle-ci ait lieu, il est nécessaire que le rayonnement primaire soit assez énergétique pour arracher un électron de la couche interne de l'atome. Plus précisément, l'énergie des photons ou des particules primaires doit être plus grande que le potentiel d'ionisation. On appelle effet photoélectrique l'arrachement d'un électron sous l'effet d'un photon énergétique. [30]

L'atome est alors dans un état excité mais la perte d'un électron a rendu la structure électronique de l'atome instable. La désexcitation se fait par une transition électronique : un électron d'un niveau plus élevé « descend » pour occuper la case quantique à moitié vide (place laissée vacante par le photoélectron, c'est-à-dire par l'électron éjecté par effet photoélectrique). Cette transition électronique libère l'énergie correspondant à la différence d'énergie des niveaux impliqués, soit par l'émission d'un photon X, soit en transmettant l'énergie à un des électrons atomiques. Le premier cas correspond à la fluorescence X, le second à l'émission Auger, les deux processus étant en compétition.

L'énergie du photon X émis est égale à la différence d'énergie des deux orbitales concernées. Il est donc caractéristique de l'atome où l'émission a été générée. On appelle spectre d'énergie la distribution des énergies de l'ensemble des photons émis. Le spectre d'énergie est donc caractéristique de la composition de l'échantillon. Le terme de fluorescence est appliqué aux phénomènes dans lesquels l'absorption d'un rayonnement produit la réémission

d'un rayonnement moins énergétique¹².

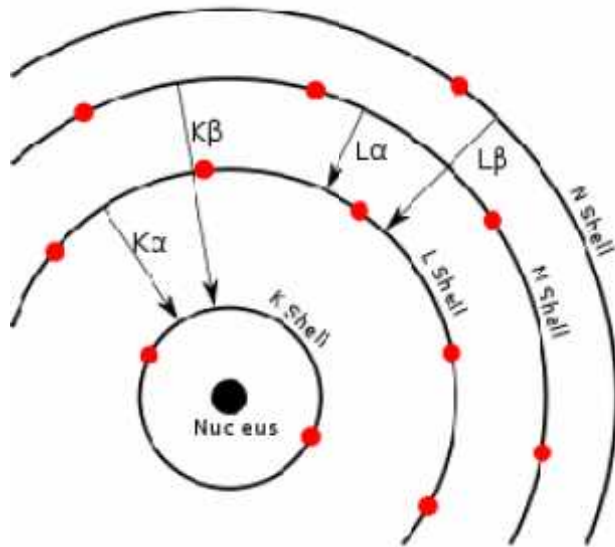


Figure 25 Transitions électroniques

dans un atome de calcium. La retombée d'un électron d'une couche supérieure vers une couche inférieure implique que cette dernière a perdu préalablement un de ses électrons.

Les électrons secondaires (Augers ou issus de l'interaction avec un rayon X ou une particule plus énergétique encore) peuvent à leur tour exciter les atomes, notamment les atomes légers comme le carbone ou l'azote¹³, et provoquer de nouvelles émissions de fluorescence X ou Auger.

Chaque élément chimique est caractérisé par des orbitales électroniques d'une certaine énergie. Comme on peut le voir sur la figure *Transitions électroniques*, il n'y a qu'un petit nombre de transitions possibles. Les couches électroniques s'appelant K, L, M, N, la transition L → K est traditionnellement appelée K_α, la transition M → K est appelée K_β, la transition M → L est appelée L_α et ainsi de suite (notation de Siegbahn). Chacune de ces transitions génère un photon fluorescent avec son énergie caractéristique et la longueur d'onde du photon est reliée à son énergie par la constante de Planck ckh [30]

Le rayonnement fluorescent peut donc être analysé de façon équivalente en énergie — on parle d'analyse dispersive en énergie — ou en longueur d'onde — on parle alors d'analyse dispersive en longueur d'onde. Le spectre du matériau analysé est l'intensité du rayonnement en fonction de l'énergie, généralement exprimée en électron-volts (eV) ou en longueur d'onde. C'est un outil puissant pour l'analyse chimique élémentaire, branche de la chimie analytique.

II.4.1.1 Bruit de fond

Le bruit de fond du signal provient de toutes sortes de phénomènes dont certains sont

inhérents à la fluorescence X et d'autres dépendent du type d'analyse par fluorescence X. Dans la pratique, il s'agit du fond continu que l'on peut voir sur les spectres présentés dans cet article. Le bruit de fond obère la limite de détection de l'analyse dans la mesure où les pics de trop faible intensité ne pourront pas être distingués de ce fond continu.

Le *Bremsstrahlung* se retrouve dans toute la famille d'analyse par fluorescence X. Ce bruit de fond est causé dans l'échantillon par les électrons éjectés par effet photoélectrique et par effet Compton. Un autre phénomène interne aux échantillons cristallisés ou partiellement cristallisés consiste en un phénomène de diffraction de rayons X qui va essentiellement perturber la mesure des raies d'éléments légers.

Lorsque la source primaire est un rayonnement X, et ce cas est désigné par « SFX » (*XRF*), dans le reste de l'article, un bruit de fond supplémentaire provient du fait que le rayonnement primaire est susceptible d'interférer avec le rayonnement secondaire :

- la diffusion Rayleigh du rayonnement du tube par l'échantillon : l'échantillon se comporte comme une sorte de miroir qui renvoie le signal du tube vers le détecteur, sans modification d'énergie ;
- l'effet Compton : le rayonnement du tube est diffusé par l'échantillon avec une perte d'énergie.

La diffusion Rayleigh est plus importante pour les échantillons « lourds » (c'est-à-dire comportant majoritairement des atomes de numéro atomique élevé), la diffusion Compton est plus importante pour des échantillons « légers » (c'est-à-dire comportant majoritairement des atomes de Z faible).

Lorsque la source primaire est un faisceau d'électrons, et ce cas est désigné par « microsonde » (*EPMA*) dans le reste de l'article, LE *BREHMSTRALUNG* est dominé par une interaction électron-matière spécifique : Les électrons peuvent être soumis à un champ électrique décélérateur créé à l'échelle atomique entre le noyau chargé positivement et les couches électroniques. La perte d'énergie cinétique de l'électron résulte produit alors un photon dans une large gamme d'énergie. [31]

II.4.1.2 Effets de matrice

En fluorescence X, l'intensité d'une raie n'est pas proportionnelle à la concentration de l'élément : les autres atomes constituant l'échantillon modifient le signal, c'est ce que l'on appelle les « effets de matrice ». Certains effets de matrices sont physiques, c'est-à-dire qu'ils ne mettent en jeu que la composition élémentaire de l'échantillon. Dans le cas de la SFX, ils mettent en jeu deux phénomènes : l'**absorption** et la **fluorescence secondaire**.

Le niveau de signal dépend en effet de l'absorption des rayons X par l'échantillon avant qu'ils n'atteignent l'atome cible. On parle d'absorption primaire. L'absorption secondaire joue

sur le rayonnement résultant de la fluorescence X entre l'atome cible et la surface de l'échantillon. La fluorescence secondaire, ou **surexcitation**, désigne l'excitation d'un atome voisin par les rayons X secondaires. Les atomes de l'échantillon reçoivent donc des rayons X venant du tube et des rayons X venant d'autres atomes.

Dans le cas de l'EPMA, les mêmes phénomènes se produisent, mais c'est l'interaction des électrons avec la matrice, plus précisément la **perte d'énergie des électrons** lorsqu'ils pénètrent dans l'échantillon, qui joue le rôle de l'absorption primaire. La profondeur de pénétration des électrons dans le matériau dépend essentiellement du numéro atomique Z des composants de l'échantillon et de l'énergie cinétiques des électrons incidents. On désigne ainsi les effets de matrice par l'acronyme ZAF, où Z est le numéro atomique, A l'absorption et F la fluorescence. [32]

L'absorption des rayons X par un matériau donné dépend à la fois de la longueur d'onde considérée et des constituants du matériau. Globalement, plus le numéro atomique de l'élément est élevé, plus grande sera l'absorption. Pour fixer les ordres de grandeur, un photon de 183 eV, qui correspond à la raie K du Bore, a une profondeur de pénétration de 50 nm dans le silicium, alors qu'un photon de 8 048 eV, qui correspond à la raie K du cuivre, a une profondeur de pénétration de 4 μm dans le silicium, de 3 μm dans le fer et 240 nm dans l'or [33].

Les effets de matrices physiques peuvent être quantifiés assez convenablement, car les différents phénomènes physiques sont bien établis et bien documentés. Il existe aussi des effets de matrices chimiques qui sont produits par l'émission de photons de basse énergie générés par des transitions sur des couches électroniques périphériques dont les niveaux d'énergie dépendent des liaisons chimiques. Ces effets chimiques se traduisent par un certain élargissement des pics et par un léger déplacement de ceux-ci. On peut les considérer comme des effets parasites, mais un appareillage particulièrement sensible pourra aussi renseigner sur la composition chimique de l'échantillon au vu des déplacements observés sur le spectre [34].

II.4.1.3 Mesure et sources d'erreur

Une mesure de fluorescence X permet d'afficher un spectre, c'est-à-dire le nombre de photons X secondaires (émis par l'échantillon) ayant une énergie E/longueur d'onde donnée. En fait, on mesure un « nombre de coups », c'est-à-dire en nombre d'impulsion générées par le détecteur ; le rapport entre le nombre de photons pénétrant dans le détecteur et le nombre de coups générés dépend le rendement du détecteur et de l'amplification. On exprime en général l'intensité I en nombre de coups par seconde (cps) ; c'est le « taux de comptage ». Le spectre est la courbe I() ou I(E). L'analyse qualitative — connaître les éléments présents — consiste à

détecter si un pic est présent. L'analyse quantitative — déterminer la concentration d'un ou plusieurs éléments — nécessite de connaître la hauteur ou la surface d'un pic du spectre.

On a typiquement quatre sources d'erreur :

- le caractère aléatoire de l'émission de photons X (émission primaire par le tube et émission secondaire par l'échantillon), qui est un phénomène quantique ;
- dispersion de la mesure, qui provoque un élargissement des pics du spectre ; on a alors un risque de confusion de pics voisins (superposition de pics, « interférence ») ;
- bruit de fond, qui peut masquer de petits pics et perturber la mesure de la hauteur ou de la surface d'un pic ;
- les écarts entre le modèle de calcul et l'échantillon réel, en particulier le fait que l'échantillon n'est pas toujours homogène, dans le cas d'une roche broyée par exemple (effet de taille de grains, effets dits « minéralogiques »).

Instrumentation

II.4.1.4 Source de rayonnement primaire

Un spectromètre de fluorescence X comporte une source de rayons X qui peut être un générateur de rayons X, type tube de Coolidge, un faisceau issu produit par un synchrotron ou encore une source radioactive.

Dans le cas d'échantillons fragiles, il est souvent préférable d'utiliser un rayonnement indirect : le tube à rayons X bombarde une cible, et c'est le spectre fluorescent de cette cible qui bombarde l'échantillon. L'échantillon est excité par un rayonnement quasi monochromatique. Ceci nécessite un appareil adapté, et modifie le traitement des résultats puisqu'il faut prendre en compte l'influence de la cible. Cette méthode permet également de simplifier grandement les calculs des effets de matrice, puisque l'on utilise un rayonnement quasi-monochromatique. On parle dans ce cas de « fluorescence X polarisée ».

Une microsonde comporte un canon à électrons qui crée un faisceau focalisé. Ce faisceau peut être dévié et ainsi pointer vers un endroit spécifique de l'échantillon, ou encore effectuer un balayage ce qui donne une cartographie élémentaire.

De l'énergie caractéristique de la source du rayonnement primaire, longueur d'onde des rayons X pour la SFX ou tension d'accélération des électrons pour la microsonde, va dépendre à la fois de la profondeur sur laquelle l'échantillon sera susceptible de donner une réponse et de la gamme du spectre sur laquelle cette réponse sera donnée. Le spectre mesuré sera limité aux énergies inférieures à l'énergie caractéristique de la source primaire.

Pratique de l'analyse par fluorescence X

Si la physique de base de la spectrométrie par fluorescence X est commune à toutes les

branches de la famille, les problèmes pratiques d'analyse sont spécifiques à chaque branche. Ainsi, la préparation d'échantillons provenant de matériaux liquides n'a pas de sens en microanalyse EPMA qui est par définition une analyse locale. Seule la pratique de l'analyse SFX est traitée dans cet article alors que celle de la microsonde est traitée dans l'article *Microsonde de Castaing*.

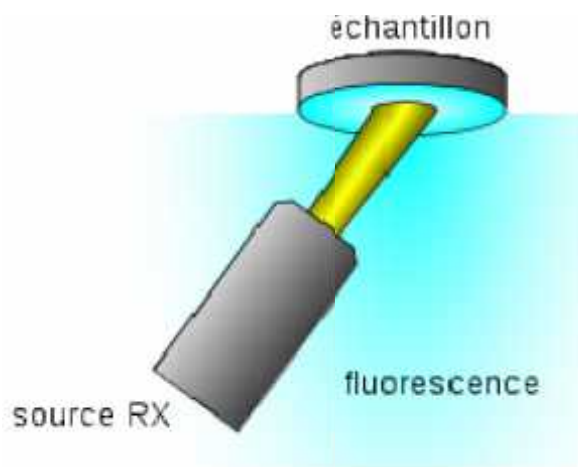
II.4.1.5 Préparation des échantillons

Selon la nature du matériau, l'échantillon mesuré peut être le matériau brut, sans préparation. C'est le cas d'un échantillon solide ayant une tenue mécanique suffisante et les bonnes dimensions, par exemple métal, verre ou polymère découpé aux bonnes dimensions.

Dans d'autres cas, l'échantillon doit faire l'objet d'une préparation [35] :

- poudre obtenue par broyage ;
- verre obtenu par dissolution du matériau ;
- liquide mis dans une coupe.

Dans le cas de la **poudre**, une fois le matériau broyé, il peut être mis dans une coupe dont le fond est un film polymère, l'analyse se faisant sous hélium pour éviter que la poudre ne vole sous l'effet du pompage [36]. Lorsque l'on dispose de peu de poudre, cette dernière peut également être pressée sur une pastille d'acide borique qui assure sa tenue mécanique³⁹. Elle peut également être pressée sous la forme d'une pastille, avec ou sans liant. Les principaux liants utilisés sont la cire et la cellulose microcristalline. Certains utilisent des cachets d'aspirine non pelliculés achetés en pharmacie ; c'est en effet de la cellulose qui est généralement utilisée pour lier les cachets, et l'acide acétylsalicylique sert de lubrifiant. Il faut toutefois s'assurer que le cachet ne contienne pas de composé pouvant perturber la mesure, comme du dioxyde de titane, du stéarate de magnésium ou du talc (silicate de magnésium) [36].



Montage de fluorescence en optique dite « inversée » (c'est-à-dire surface analysée en

bas) : la surface analysée est ainsi toujours au niveau de référence de l'appareil (position du film polymère) quelle que soit l'épaisseur de l'échantillon

Le matériau préalablement réduit en poudre peut aussi être dissout dans un **verre**: c'est la technique de la perle fondue, la plus complexe, mais qui donne les meilleurs résultats pour des solides hétérogènes [37].

Quant aux **liquides**, eau, huile, carburant... on les met dans une coupe dont le fond est un film polymère si la mesure se fait par en dessous. On parle d'optique « inversée ». L'analyse se fait sous hélium pour éviter l'ébullition sous l'effet de la chaleur et du vide [38].

Dans le cas d'une optique inversée, le tube et l'analyseur se trouvent sous l'échantillon. Si le film rompt durant l'analyse du liquide, cela peut endommager ces parties ; il convient donc d'adopter un film suffisamment résistant, il faut faire un compromis avec l'absorption des rayons X (puisque plus un film est épais et plus il est résistant) et la présence d'éléments perturbateurs dans le film (qui permettent au film de mieux résister à certains produits). Ce problème ne se pose pas dans le cas des optiques directes (mesure par le dessus), mais le problème est alors de mettre un volume défini de liquide afin que la surface soit au niveau de référence⁴¹[38].

Le logiciel de traitement des résultats doit prendre en compte la préparation de l'échantillon, à la fois dans l'estimation des effets de matrice, mais aussi pour afficher les concentrations dans l'échantillon initial. L'étalonnage de l'instrument (voir ci-dessous) sera spécifique pour chaque type de préparation.

II.4.1.6 Élaboration de la recette d'analyse

Un opérateur qui veut analyser un échantillon par SFX doit d'abord exprimer son problème, par exemple, mesurer la concentration du chrome dans son échantillon, et ensuite déterminer quelles sont les raies qu'il peut mesurer pour résoudre son problème, et enfin quels sont les paramètres instrumentaux qui donneront les meilleurs résultats.

II.4.1.6.1 Choix des raies mesurées

Pour la plupart des éléments, l'opérateur a le choix entre plusieurs raies possibles. Les raies mesurables sont en général les raies

- K et K pour les éléments légers, jusqu'au potassium ($Z = 19$) ;
- K , K , L et L pour les éléments moyens et lourds, du calcium ($Z = 20$) au lanthane ($Z = 57$) ;
- les raies K ne sont plus mesurables pour les lanthanides et à partir du tungstène ($Z = 74$) ;
- la raie M est mesurable du hafnium ($Z = 72$) au bismuth ($Z = 83$).

L'opérateur a à sa disposition des tables qui le renseignent (Voir, sur

wikibooksb:Spectrométrie de fluorescence X#Raies caractéristiques des éléments dans le domaine des rayons X). Ces informations sont disponibles en ligne sur un certain nombre de sites⁴². Une raie est mesurable si l'énergie des rayons X du tube est suffisante pour provoquer une ionisation dont la désexcitation provoque l'émission voulue. Par exemple, la raie K_1 du tantale ($Z = 73$) a une énergie de 57,6 keV, ce qui signifie qu'il faut une tension d'accélération du tube supérieure à 57,6 kV (57 600 V). Les tubes et leur électronique d'alimentation sont souvent limités à 60 kV.

Pour les appareils dispersifs en longueur d'onde, la longueur d'onde de la radiation doit donner un angle de diffraction dans la limite des butées du goniomètre de l'appareil. Quel que soit le goniomètre, la longueur d'onde doit être inférieure au double de la distance interréticulaire du cristal analyseur $2d$. Par ailleurs, si la déviation est très faible, le faisceau s'étale sur le cristal analyseur et le détecteur reçoit une portion plus faible du signal. Par exemple, pour un cristal LiF200, la longueur d'onde doit être supérieure à 0,285 nm (2,85 Å) soit une énergie minimale de 4,4 keV, et si l'on considère que la déviation minimale exploitable est 10° , cela correspond à une longueur d'onde de 0,049 nm (0,49 Å) soit une énergie maximale de 25,3 keV.

Le rendement du détecteur doit être suffisant pour l'énergie concernée. Les plages typiques d'utilisation sont :

- détecteur semi-conducteur : 1 keV à 50 keV, (longueurs d'onde de 12 Å à 0,25 Å), avec une plage optimale entre 1,6 keV et 24,8 keV ;
- scintillateur : 3 keV à 60 keV (longueurs d'onde de 4 Å à 0,2 Å), avec une plage optimale entre 6 keV et 40 keV (2 à 0,3 Å) ;
- compteur proportionnel à gaz : 0,18 keV à 50 keV (longueurs d'onde de 70 Å à 0,25 Å), avec une plage optimale entre 0,25 et 8,3 keV.

Dans la pratique, les différents types de détecteurs ne sont pas disponibles sur un même instrument. Les instruments EDS sont équipés exclusivement de détecteurs semiconducteurs. La contrainte d'un détecteur adapté à une analyse donnée peut conduire au choix de l'instrument, mais le détecteur présent sur l'appareil à disposition de l'opérateur conduit également ce dernier à sélectionner l'une des raies parmi plusieurs possibles.

D'autres phénomènes, qui dépendent de la composition de l'échantillon, entrent en ligne de compte dans le choix de la raie :

- la proximité de raies voisines (superposition de raies, interférences), on peut ainsi préférer, pour un élément, une raie ayant un rendement moins bon mais qui n'est pas perturbée ;
- la profondeur analysée : une raie peu énergétique a une profondeur de pénétration faible, la

couche superficielle doit donc être représentative de l'échantillon ce qui rend la préparation critique (problématique similaire à celle de l'échantillonnage) ; une raie très énergétique pénètre profondément, donc le signal est une moyenne sur un volume important, mais si l'échantillon est trop mince, l'hypothèse de « l'épaisseur infinie » n'est plus valable ;

- le bruit de fond : certaines zones ont plus de bruit de fond que d'autres (par exemple proximité des raies caractéristiques du tube diffusées par effet Rayleigh et Compton).

II.4.1.6.2 Choix des conditions de mesure

Une fois la raie choisie se pose la question des conditions de mesure, et tout d'abord du type d'appareil : appareil dispersif en longueur d'onde ou en énergie ? Ce choix se fait au moment de l'achat de l'appareil, on choisit l'appareil en fonction des applications prévues, mais aussi du coût et de l'infrastructure requise (espace, alimentation en fluides).

Quelle excitation du tube ? la puissance du tube étant limitée (typiquement 1 à 4 kW pour un appareil dispersif en longueur d'onde), il faut donc trouver un bon rapport tension/intensité. Une raie très énergétique nécessite une tension d'accélération forte pour exciter l'élément ; une raie peu énergétique a un mauvais rendement, il faut donc favoriser l'intensité du courant d'excitation aux dépens de la tension (de fait, la tension peut être faible puisque l'énergie d'excitation l'est aussi). Il faut considérer présence éventuelle d'un filtre pour couper les raies caractéristiques du tube, et donc réduire l'effet Rayleigh et Compton qui peuvent perturber la raie mesurée (augmentation du bruit de fond) ;

Pour les appareils dispersifs en énergie (EDS) se pose la question du choix des paramètres de traitement du signal, favorisant la résolution (pouvoir de séparation) ou l'intensité (limite de détection). Pour les appareils dispersifs en longueur d'onde se pose systématiquement la question du choix du cristal et du collimateur qui peut, selon la réponse qui est faite, favoriser la résolution spectrale ou au contraire la limite de détection. D'une façon générale, une bonne résolution ira dans le sens de la réduction de l'intensité du signal, et donc de la dégradation de la limite de détection. Le paramétrage du détecteur, et en particulier du discriminateur qui filtre les impulsions, doit faire face à la même contradiction : la résolution en énergie s'oppose à la limite de détection. S'il est possible de choisir le détecteur en analyse WDS, le compteur proportionnel optimisera la mesure des faibles énergies, alors que le scintillateur optimisera les fortes énergies.

Article détaillé : b:Spectrométrie de fluorescence X#Cristaux analyseurs utilisés en fluorescence X.

La maturité de la technique a dégagé un certain nombre d'applications de routine. Par ailleurs, du fait des progrès du matériel et du logiciel informatique, une part de plus en plus

croissante de l'expertise a été transférée de l'opérateur vers le logiciel embarqué avec les appareils de mesure. Le développement d'appareils bon marché a aussi contribué à favoriser l'usage des instruments par un personnel peu qualifié. Bien que certaines applications restent encore du domaine de l'expert, les fabricants d'appareils fournissent des bibliothèques de raies et de conditions de mesure toutes faites pour les principales applications, l'utilisateur « n'ayant plus qu'à » choisir parmi les conditions préétablies. Une partie de l'expertise enfouie dans l'instrument réside dans la façon dont l'appareil est étalonné en usine.

II.4.2 Étalonnage

En introduction à sa contribution sur les méthodes de standardisation utilisées en SFX, Mauser applique à la fluorescence X l'adage de métrologie souvent cité pour toutes sortes de techniques de mesures : « *X-Ray fluorescence is the best method to get wrong results in a perfectlyre producible way* » [39]. En fait, comparé à d'autres techniques, la SFX repose sur un corpus théorique suffisamment opérationnel pour que des instruments simplement réglés en usine donnent des résultats « pas si faux que ça ».

II.4.2.1 Étalonnage d'usine (méthodes dites « semi-quantitatives » ou « sans étalon »)

Grâce aux méthodes de correction de matrice par les paramètres fondamentaux, il est possible de faire un étalonnage « universel » de la machine en usine. Le terme « universel » signifie qu'il est indépendant du type d'échantillon à condition que les hypothèses physiques faites lors du développement de l'étalonnage soient respectées [39]. Dans le cas général, ces hypothèses sont :

- l'homogénéité de l'échantillon ;
- l'exhaustivité qui implique que tous les éléments sont mesurés ou estimés par stœchiométrie ou par complément à 100 %.

En général, l'étalonnage est fait par le constructeur sur un appareil de référence. C'est un étalonnage qui comporte peu de points par élément, éventuellement même un seul point : il s'agit de déterminer la sensibilité du système pour une raie donnée. L'étalon est souvent fait de l'élément pur ou de son oxyde pur.

L'étalonnage doit ensuite être transposé sur l'appareil final, pour prendre en compte les différences avec l'appareil de référence. Pour cela, on dispose d'un jeu d'échantillons stables (en général des verres) qui sont mesurés sur l'appareil de référence et sur l'appareil final ; le rapport des intensités mesurées sur les deux appareils est appliqué aux coefficients d'étalonnage.

On désigne souvent ces méthodes de :

- méthodes « semi-quantitatives » (« semiquant » en abrégé) : en effet, l'échantillon ne

respectant pas nécessairement les hypothèses émises, la précision ne peut être garantie (lorsque l'on développe un étalonnage spécifique, si les étalons ont les mêmes « défauts » que les inconnus, ces défauts sont intégrés dans le coefficient d'étalonnage) ;

- méthodes « sans étalon » (« *standardless* » en anglais) , car l'utilisateur n'a pas à préparer d'étalon.

Les deux dénominations sont erronées : si l'échantillon répond aux hypothèses, le résultat est tout à fait précis, et donc pas *semi-précis*, et les méthodes ont bien été faites à partir d'étalons mesurés en usine.

II.4.2.2 *Étalonnage spécifique*

Pour de nombreuses applications, l'étalonnage d'usine est insuffisant ou inapproprié : c'est le cas lorsque les hypothèses sous-jacentes ne sont pas valables, par exemple l'échantillon n'est pas homogène mais il est sous forme de poudre, d'une solide cristallisé ou d'un dépôt sur filtre. On peut aussi demander à l'analyse une grande précision, et la simple transposition d'un étalonnage d'une machine sur l'autre ne permet pas d'atteindre cette précision. On veut travailler avec des conditions de mesure différentes de celles utilisées pour l'étalonnage en usine, et ces différences ne sont pas facilement transposables, par exemple lorsque la haute tension du tube est différente. Dans ces cas-là, il faut faire un étalonnage spécifique [39].

Cet étalonnage spécifique requiert de définir explicitement des méthodes de standardisation qui recouvrent aussi bien les préparations d'échantillon que le choix d'échantillon de référence et le protocole de mesure et de traitement des résultats de mesure qui aboutissent à la production des résultats finaux. Le protocole de mesure et de traitement des données comprend notamment, pour la SFX, la détermination et la soustraction du fond continu, la mesure et la correction des dérives instrumentales, la déconvolution effets de recouvrement de pics, la prise en compte d'échantillons de référence contenant l'élément à mesurer ou au contraire ne le contenant pas et la correction des effets de matrice [39].

La plus grande difficulté d'un étalonnage est de définir les étalons, que l'on appelle parfois « étalons externes » par opposition à la méthode de l'étalon interne parfois utilisée pour corriger des effets de matrice ; on peut pour cela utiliser des étalons certifiés fournis d'un organisme référent, faire soi-même ses étalons, ou bien à défaut utiliser des produits inconnus que l'on caractérise par d'autres méthodes, par exemple l'ICP. Les organismes de standardisation organisent également des Round-robins qui consistent à comparer les mesures effectuées par plusieurs laboratoires spécialisés sur le même échantillon. Mauser note que beaucoup de méthodes de standardisation pratiquée par des laboratoires spécialisées permettent d'obtenir les mêmes résultats pourvu que le même protocole soit suivi, mais ne mentionnent ni

le biais de mesure ni les résultats détaillés obtenus au cours des *round-robin*43[39].

II.4.2.3 Facteurs de mérite

On attend généralement d'un appareil mettant en œuvre la spectrométrie de fluorescence X qu'il mesure des concentrations. Les facteurs de mérite de l'appareil sont donc ceux qui participent à la qualité métrologique des appareils de mesure : résolution latérale, résolution en profondeur, sensibilité et limite de détection [40].

La résolution latérale et la résolution en profondeur dépendent essentiellement de la source primaire, mais aussi du processus d'interaction rayonnement primaire matière. La sensibilité sera d'autant meilleure que la source est énergétique et qu'il n'y a pas de perte dans le spectromètre. L'implantation des spectromètres par rapport à l'échantillon détermine l'angle solide du rayonnement fluorescent qui sera effectivement capté par la détection. La limite de détection dépend en partie du niveau de bruit de fond du spectre et des techniques de post-traitement dont on dispose pour soustraire ce fond. Il importe aussi, pour que la mesure soit juste, qu'il n'y ait pas d'erreur sur l'identification du pic mesuré et cette dernière dépend en partie de la résolution spectrale, c'est-à-dire du pouvoir de séparation des pics. La résolution spectrale dépend surtout de la nature et de la qualité des spectromètres. Le problème de l'identification des pics est également compliqué par les effets de matrice.

II.4.2.4 Estimation des éléments légers

Les éléments légers (numéro atomique Z faible) sont très difficilement mesurables en fluorescence X :

- le rendement de fluorescence est très mauvais, ils produisent plutôt des électrons Auger ;
- l'énergie des raies est faible, les photons sont facilement absorbés et génèrent donc un faible signal ;
- les raies des éléments sont proches, il est difficile de les distinguer les unes des autres.

Sous vide avec un appareil dispersif en longueur d'onde, on peut mesurer jusqu'au bore ($Z = 5$), mais il faut un cristal analyseur spécial pour le bore, un pour le carbone et un pour l'azote. Si l'on utilise un gaz (en général l'hélium) pour maintenir une pression sur l'échantillon, on ne peut mesurer que jusqu'au sodium ($Z = 11$). En général, même sous vide, on estime que pour les éléments plus légers que le sodium, la mesure est très difficile.

Cependant, ces éléments ont une influence importante sur les effets de matrice. Donc, même si l'on ne s'y intéresse pas, il faut pouvoir les estimer. Cela peut se faire :

- par des mesures extérieures : par exemple mesure de CHNS (oxydation du matériau et analyse des gaz ainsi produits : CO_2 , NO_x , H_2O , SO_2) ou bien mesure par IGA (*interstitial gas analysis*) ; ces concentrations sont ensuite entrées manuellement au

logiciel qui les prend en compte pour les corrections ; on peut envisager de récupérer les concentrations sur une base de données (LIMS)

- en altérant l'échantillon pour éliminer ces éléments, par oxydation (par exemple lors de la fabrication d'une perle fondue) ; on peut connaître la quantité de composés volatils (perte au feu) par pesée, mais pas leur nature ; on aura donc une mesure précise sur l'échantillon calciné, et on pourra calculer les concentrations dans l'échantillon avant calcination, mais cela ne s'applique pas aux éléments légers qui « résistent » à la calcination ;
- en estimant leur concentration par stœchiométrie : si l'on sait que ces éléments sont liés à des éléments plus lourds dans des composés définis, les mesures pour les éléments lourds permettent de calculer la quantité en éléments légers.

Cette dernière technique est beaucoup utilisée pour les oxydes : par exemple on mesure la quantité d'aluminium, et l'on calcule la quantité d'oxygène lié à partir de la formule de l'alumine.

II.4.2.5 Expression des résultats

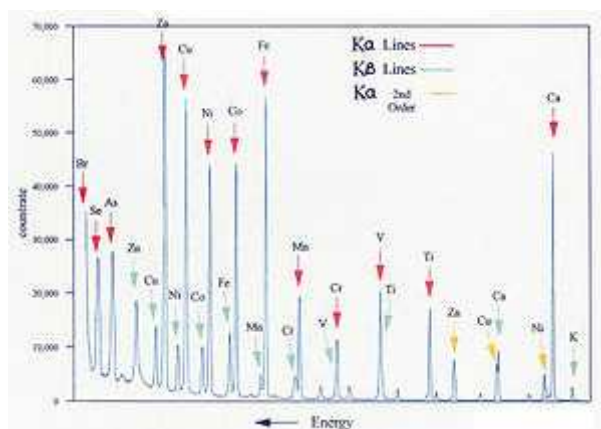


Figure 26 Spectre typique de fluorescence X par dispersion d'énergie

La spectrométrie de fluorescence X est une méthode d'analyse élémentaire, donc permet de déterminer les concentrations en éléments purs. Cependant, les éléments sont souvent présents sous la forme de composés (molécules, cristaux polyatomiques) dans le matériau initial. Il peut donc être souhaitable de présenter des pourcentages de composés plutôt que d'éléments. On exprime par exemple souvent des concentrations en oxyde, en particulier en géochimie ou pour les ciments.

La concentration en composés est calculée, en général par le logiciel d'analyse, à partir des concentrations en éléments et des formules chimiques. Si l'élément n'est pas présent sous la forme indiquée, alors l'expression en composé est fautive, bien que l'analyse soit juste.

Par exemple, le fer peut être présente sous la forme de fer pur Fe, ou d'oxyde de fer : wustite FeO, hématite Fe_2O_3 , magnétite Fe_3O_4 , mais aussi sulfure : pyrrhotite FeS, marcassite FeS_2 , ou encore sulfate : sulfate ferreux FeSO_4 , sulfate ferrique $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, ... La spectrométrie de fluorescence X ne permet pas de déterminer la forme sous laquelle le fer est lié, et les éléments liés sont en général légers donc non mesurables, l'expression sous la forme d'un composé unique peut donc être fausse.

Ceci peut donner une somme des concentrations inférieure ou supérieure à 100 %.

Différentes formes de l'analyse par fluorescence X

Appareils SFX portables (ou PXRF) Il existe depuis 1995 environ des spectromètres portables alimentés sur batteries destinés aux utilisations sur site. Ils ont en général la forme d'une perceuse ou d'un pistolet. Les premiers modèles utilisaient des sources de rayons gamma pour exciter la raie L ou des sources de rayons X pour exciter la raie K. Ces appareils à sources radioactives (^{109}Cd , ^{241}Am ou ^{55}Fe) sont toujours utilisés dans le diagnostic bâtiment pour détecter la présence de plomb dans les peintures ou les canalisations des logements (prévention du danger de saturnisme lié au plomb). Toutefois, depuis 2000, ils sont remplacés pour les autres applications par des spectromètres où la source de rayons X est un tube, en raison des contraintes rigoureuses portant sur l'utilisation des sources radioactives. Les premiers appareils à tubes avaient une précision limitée et étaient de fait plus utilisés pour obtenir des résultats qualitatifs et non destructifs.

Depuis 2005, les progrès techniques sur les spectromètres à tubes, et une meilleure compréhension de la préparation des échantillons, ont permis de rapides progrès, et les spectromètres portables ont des performances leur permettant de réaliser de véritables analyses lorsque les échantillons sont soigneusement préparés⁴⁵. Les limitations en puissance dues aux batteries et au poids les limitent toutefois aux éléments les plus lourds, de masse atomique comprise entre celle du silicium et celle de l'uranium. Les applications concernent le diagnostic environnemental et la dépollution, les activités minières, La collecte sélective et le traitement des déchets, dans l'industrie pour confirmer le type de matériau lors de la fabrication, pour le contrôle des matières premières, mais aussi pour l'analyse non destructive des oeuvres d'art, des pièces archéologiques et des végétaux (liste non limitative).

II.4.3 Analyse SFX sur filtre

Le cas envisagé ci-dessus était celui d'un échantillon massif (liquide, solide ou pulvérulent). On peut également analyser des dépôts sur filtre.

Les effets de matrice sont des effets de masse ; dans le cas d'une couche très mince et peu

dense, il n'y a pas d'absorption (tous les atomes sont en « première ligne ») et la fluorescence secondaire (surexcitation) est négligeable. On travaille donc sans correction de matrice ; l'intensité est directement proportionnelle à la concentration surfacique (en mg/cm^2 ou $\mu\text{g}/\text{cm}^2$).

Le filtre peut être un papier buvard sur lequel on dépose une solution. En général, le filtre comporte un cercle d'apparence brillant qui empêche la solution de diffuser sur tout le papier mais la circonscrit dans un disque, ce qui permet la reproductibilité des mesures : si l'on met toujours la même quantité de solution, on est sûr d'avoir toujours la même concentration surfacique. On peut donc exprimer les résultats directement en concentration volumique de la solution (mg/L ou $\mu\text{g}/\text{L}$).

La solution peut elle-même être une préparation issue d'un filtre ; par exemple, on filtre de l'air ou des fumées avec une mousse, cette mousse est calcinée (brûlée), et le calcinat est mis en solution et déposé sur le filtre.

Le filtre peut également être directement un filtre à poussière, mais il se pose alors le problème de la tenue mécanique des particules de poussière.

Les analyses sur filtre revêtent une grande importance pour la surveillance des conditions de travail (prévention des maladies professionnelles, notamment surveillance des particules de silice) et la protection de l'environnement (surveillance des rejets de fumées, notamment en métaux lourds).

Spectrométrie en réflexion totale (TXRF)



II.4.4 Principe de la FX en réflexion totale

La spectrométrie de fluorescence X en réflexion totale, ou TRXRF (*total reflection X-ray fluorescence spectrometry*), est une méthode permettant d'analyser des quantités de matière très petite. Elle consiste à réduire le bruit de fond en déviant le faisceau incident vers un absorbeur, on ne voit ainsi plus l'effet Rayleigh ou Compton.

Article détaillé : Spectrométrie de fluorescence X en réflexion totale.

II.4.5 Microfluorescence (MicroXRF)

II.4.5.1 Définition

La microfluorescence consiste à utiliser un faisceau très fin pour pouvoir analyser une aire très petite. On peut ainsi réaliser une cartographie chimique de l'échantillon.

II.4.5.2 Application

Cette technique a été utilisée en 2014, par le Centre de Recherche sur la conservation des collections (CRCC), pour analyser en particulier, les papiers de la reine Marie-Antoinette, dont sa correspondance secrète avec Hans Axel de Fersen. Les archives de la reine, sont conservées aux Archives nationales sous la cote 440AP, et la consultation se fait uniquement sous forme de microfilms⁴⁶.

L'analyse de l'encre des mentions occultées d'une de ses lettres à Hans Axel de Fersen a permis de confirmer les sentiments amoureux qu'elle lui manifestait⁴⁷. En effet, celle-ci a permis de différencier les concentrations de sulfate de cuivre, dans les encres utilisées à l'époque, et d'extraire l'écriture originale de Marie-Antoinette, dont les mentions caviardées, *a posteriori*.

Dans la lettre analysée et datée du 4 janvier 1792, Marie-Antoinette a précisé : « je vais finir, non pas sans vous dire mon bien cher et tendre ami que je vous aime à la folie et que jamais jamais je ne peut être un moment sans vous adorer »

II.4.6 Techniques de Spectrométrie de fluorescence X à source primaire autre que les rayons X

Il est possible de provoquer un rayonnement caractéristique secondaire X en bombardant avec d'autres radiations :

- en utilisant un faisceau d'électrons, c'est la microsonde de Castaing ;
- en utilisant un faisceau d'ions, c'est la méthode dite sonde nucléaire ou PIXE (*particle induced X-ray emission*) ;
- en utilisant un rayonnement alpha (Alphaparticle X-ray spectrometer).

Lorsque l'on bombarde la matière avec des rayons X, celle-ci émet d'autres rayonnements qui peuvent être utilisés pour l'analyse :

Spectrométrie de fluorescence X

La spectrométrie de fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire qui permet la détermination des espèces chimiques contenues dans un échantillon. Le principe de cette méthode consiste à bombarder la matière à analyser par un faisceau de rayons X, ce qui aboutit à une émission secondaire des rayons X. On obtient donc un spectre de rayons X émis qui présente les pics caractéristiques des différents éléments existant dans l'échantillon. L'analyse du spectre peut se faire de deux manières : analyse dispersive en longueur d'onde et analyse dispersive en énergie. La position des pics renseigne sur la nature de l'élément (analyse qualitative) alors que son intensité permet de quantifier la teneur de chaque élément.

La spectrométrie par fluorescence à rayons X dispersive à longueurs d'ondes (WDXRF) est une application très précise et très fiable. Elle s'est implantée dans plusieurs applications industrielles en particulier, l'industrie du ciment, les polymères, les exploitations minières, les raffineries et les minéraux industriels.

La fluorescence à rayons X dispersive de l'énergie (EDXRF) est une application spéciale de contrôle de la qualité et des procédés qui ont besoin d'une utilisation simple et d'un dispositif compact. Elle offre une grande flexibilité analytique dans le cadre de tâches de recherche et de surveillance.

La fluorescence X permet la caractérisation chimique de plusieurs matières comme les céramiques, les argiles, les aluns, les minéraux, les métaux, les huiles... Dans le cadre de ce travail, on a utilisé cette technique pour déterminer la composition chimique des argiles. Cette analyse a été effectuée à l'aide de l'appareil WDXRF, S4 Pioneer fourni par BRUKER.



Fig II-5: Analyseur fluorescence X (S4 Pioneer) II-4 Spectroscopie

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1 Préparation de l'échantillon argileux

III.1.1 Source

L'échantillon utilisé pour cette étude a été prélevé au niveau de la région de SIER de CHECHAR W. KHANCHELA.

III.1.2 Caractérisations physico-chimiques de l'argile de SIER

Cette argile a été caractérisée afin de déterminer le taux d'humidité, le pH, l'indice de gonflement, la colloïdité, la perte au feu et la capacité d'échange cationique .

III.2 Analyses chimiques des trois argiles.

Résultat de Fluorescence X , PH , la perte au feu et la capacité d'échange cationique , L'analyse thermogravimétrique ATG.

Tableau 6 *Bulletin d'analyse (échantillon N°1) Argiles rouges de SIER*

Tableau 7 *Bulletin d'analyse (échantillon N°2) Argiles verts de SIER*

Tableau 8 *Bulletin d'analyse (échantillon N°3) Argiles NOIR de SIER*



Laboratoire d'analyses physico-chimiques des matériaux

مقياس التحاليل الفيزيوكيميائية للمواد

N°10 Bouzabine route de Batna Ain M'Elia B.P.N° 431 tél/fax: 032/159/159 Mobile : 06.89.51.33 00 0568911141 e mail: lacipgrou@yahoo.fr

(échantillon N°1)

Argiles rouges de Sier (argile illitique)

Paramètres	Valeurs en %	Méthodes
Silice SiO ₂	51.11	Fluorescence X
Alumine Al ₂ O ₃	30.21	Fluorescence X
Oxyde de fer Fe ₂ O ₃	7.22	Fluorescence X
Oxyde de titane TiO ₂	0.66	Fluorescence X
Chaux CaO	8.73	Fluorescence X
Oxyde de magnésium MgO	3.80	Fluorescence X
Alcalis sodique Na ₂ O	0.31	Fluorescence X
Alcalis potassique K ₂ O	5.93	Fluorescence X
Phosphate P ₂ O ₅	0.117	Spectrophotométrie
Sulfates SO ₄ ⁻⁻	1.855	Turbidimétrie
Chlorures Cl ⁻	0.115	Charpentier vaulart
Oxyde de baryum BaO	0.051	Turbidimétrie
Perte au feu P.F	15.77	Four à moufle ATG
Conductivité en ms/cm	3.188	Conductimétrie
pH	8.331	Potentiométrie
Surface spécifique m ² /g	145.39	Méthode B.E.T (isothermes I)
C.E.C (milliéquivalent/100g)	39.02	Méthode de dosage



Laboratoire d'analyses physico-chimiques des matériaux

مختبر التحاليل الفيزيوكيميائية للمواد

N°10 Ecouzabine route de Babna Ain Mtila B.P.N° 433 tél/fax: 032,159,159 Mobile : 06,59,51,33 00 0568914141 e mail: lacipgroupe@yahoo.fr

Argiles vertes de Sier (argiles kaolino-montmorillonitique

(échantillon N°2)

Paramètres	Valeurs en %	Méthodes
Silice SiO ₂	61.47	Fluorescence X
Alumine Al ₂ O ₃	16,13	Fluorescence X
Oxyde de fer Fe ₂ O ₃	4.32	Fluorescence X
Oxyde de titane TiO ₂	0,51	Fluorescence X
Chaux CaO	8,70	Fluorescence X
Oxyde de magnésium MgO	2,19	Fluorescence X
Alcalis sodique Na ₂ O	0,27	Fluorescence X
Alcalis potassique K ₂ O	0.80	Fluorescence X
Phosphate P ₂ O ₅	0,108	Spectrophotométrie
Sulfates SO ₄ --	1,008	Turbidimétrie
Chlorures Cl-	0,112	Charpentier vaulart
Oxyde de baryum BaO	0,049	Turbidimétrie
Perte au feu P.F	11,36	Four à moufle ATG
Conductivité en ms/cm	3,124	Conductimétrie
pH	8,369	Potentiométrie
Surface spécifique m ² /g	122.3	Méthode B.E.T (isothermes I)
C.E.C (milliéquivalent/100g)	124	Méthode de dosage



Laboratoire d'analyses physico-chimiques des matériaux

مختبر التحاليل الفيزيوكيميائية للمواد

N°10 Ecouabline route de Babna Ain Mtila B.P.N° 433 tél/fax: 032.159.159 Mobile : 06.59.51.33 00 0568914141 e mail: lacipgroupe@yahoo.fr

(échantillon N°3)

Argiles noires de Sier Argile Lumashellique,

Paramètres	Valeurs en %	Méthodes
Silice SiO ₂	50,05	Fluorescence X
Alumine Al ₂ O ₃	16,14	Fluorescence X
Oxyde de fer Fe ₂ O ₃	6,55	Fluorescence X
Oxyde de titane TiO ₂	0,73	Fluorescence X
Chaux CaO	7,60	Fluorescence X
Oxyde de magnésium MgO	1,89	Fluorescence X
Alcalis sodique Na ₂ O	0,24	Fluorescence X
Alcalis potassique K ₂ O	2,12	Fluorescence X
Phosphate P ₂ O ₅	0,126	Spectrophotométrie
Sulfates SO ₃ (exp enSO ₄ ²⁻)	0,923	Turbidimétrie
Chlorures Cl ⁻	0,121	Charpentier vaulart
Oxyde de baryum BaO	0,050	Turbidimétrie
Perte au feu P.F	11,58	Four à moufle ATG
Conductivité en ms/cm	3.244	Conductimétrie
pH	8.362	Potentiométrie
C.E.C (milliéquivalent/100g)	121	<i>Méthode de dosage</i>

III.2.1 Analyse par Fluorescence X

Une analyse par Fluorescence X a été effectuée pour les argiles étudiées afin de déterminer leur composition chimique. Les tableau (6,7,8) regroupe la teneur des éléments chimiques présents dans chaque échantillon. L'oxyde de silicium est logiquement le constituant majeur pour les trois argiles (> 42%). La quantité la plus élevée a été détectée pour l'argile verte (60%). Ce pourcentage est justifié par la présence de la silice libre. L'oxyde d'aluminium est présent avec une quantité importante dans l'argile rouge, l'argile noir (> 13%).

La quantité la plus élevée de l'oxyde de fer correspond à l'argile rouge, l'argile noir (> 6%). Une teneur modérée de l'oxyde de fer a été observée pour l'argile verte . L'oxyde de calcium présent en quantité considérable dans l'argile rouge (7,61%) et l'argile verte (11,04%), synonyme de la présence importante des carbonates.

Ces résultats sont déterminants pour le choix du domaine d'application de ces matériaux. Les argiles riches en fer, en Al et en Ca peuvent être des bons candidats pour l'adsorption des anions comme l'arsenic grâce à l'affinité de ce derniers envers ces éléments , La perte au feu présentés dans les tableau (6,7,8) correspondent à la perte de masse qui résulte du traitement thermique d'un échantillon. C'est une opération qui consiste à mettre un solide sous haute température (500 à 1000°C) afin de générer des réactions physiques et chimiques et mettre ainsi l'échantillon dans un état de référence.

La détermination de cette grandeur permet en principe d'estimer le taux des matières organiques et des carbonates présents dans un échantillon.

On observe que la valeur la plus élevé de la perte au feu a été mesurée pour l'argile rouge (16%).

Pour les autres argiles la valeur de perte au feu ne dépasse pas 12 %.

Ce résultat reflète la faible valeur de la matière organique par rapport à la fraction minérale

III.3 Diffraction RX

La diffraction des rayons X constitue aujourd'hui l'une de ces techniques les plus utilisés et les plus répandues, elle est utilisée de façon préférentielle dans la caractérisation minéralogique d'un matériau argileux à l'échelle de la maille cristalline

avant et après divers traitements physiques et chimiques. Cette technique d'analyse est fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière.

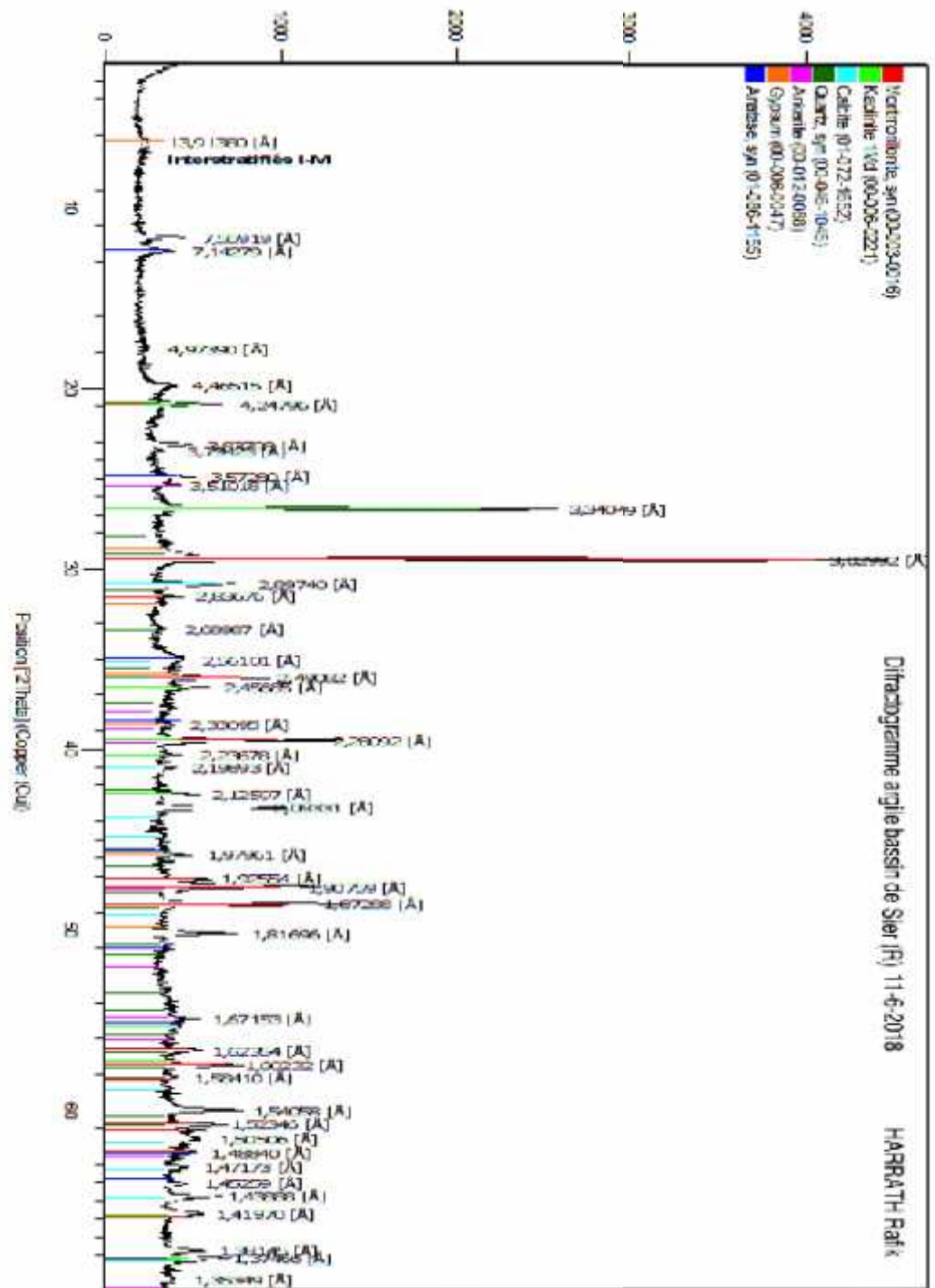


Tableau 9 : Résultats d'analyse par rayon X de l'argile brute de SIER

2	d (Å °)	HKL	Phase
6.98	12.65	001	Montmorillonite
11.85	7.45	002	Montmorillonite
13.9	6.36	/	NI
20.04	4.42	100	Montmorillonite
21.13	4.19	100	Quartz
22.16	4.00	101	Dolomite
23.25	3.82	004	Montmorillonite
26.76	3.328	011	Quartz
34.88	2.57	105	Montmorillonite
29.61	3.013	104	Calcite
36.123	2.436	131	Illite
37.95	2.369	003	Kaolinite
38.389	2.342	202	Kaolinite

L'analyse du spectre (figure 55) de l'argile brute de SIER utilisé montre l'existence des pics caractéristiques suivants

Quartz (2 =26.76)/ **Montmorillonite** (2 =20.04,2 =23.25,2 =34.88)/
Illite(2 = 36.85)

III.3.1 Diffraction des rayons X.

L'étude radio cristallographique entamée dans le cadre de ce travail avait pour but de déterminer la composition minéralogique des argiles étudiées. Les mesures ont été réalisées selon la méthode de poudre. Elle nous a permis une analyse qualitative et semi quantitative des minéraux présents dans une poudre sèche et désorientée. La figure 55 présente les diffractogrammes de l'argile verte (a) qui ont été échantillonnés dans la région de SIER. D'après les diagrammes DRX obtenus, ce type d'argile présente une composition minéralogique pratiquement identique. Des réflexions caractéristiques des phyllosilicates ont été détectées à 3,0Å, 2,28Å. Les pics apparaissant à 1,80Å et 2,49Å correspondent respectivement à la distance basale d001 et la réflexion (002) de la Montmorillonite. Tandis que les pics vers 3,34 Å et à 4,24 Å correspondent respectivement aux réflexions (001), qui renseignent sur la distance basale, et (002) de kaolinite. Le quartz est aussi présent dans les deux solides comme minéral associé. Il se manifeste avec un pic de forte intensité vers la réflexion 2,89 Å et un pic de faible intensité à 1,54 Å. La réflexion large vers 3,79 Å peut être aussi attribuée à la présence de la calcite.

D'après le diffractogramme, nous remarquons que les impuretés tels que le quartz, la calcite, le gypse, anatase sont présents sous forme de traces. L'examen de ces spectres confirme que ces argiles sont très pures et l'intensification des raies d'ordre (001) localisées à $2\theta = 34,25$ et 29° relatives à la montmorillonite. Une disparition ou l'atténuation de certaines raies relatives aux impuretés cristallines, particulièrement celle du quartz située à $2\theta = 26,8^\circ$. On note l'apparition de nouvelles raies masquées initialement par ces impuretés surtout vers $2\theta = 15$ et 17° .

III.3.2 Conclusion SUR DRX

La diffraction des rayons X est une technique très puissante car elle permet de déterminer les positions des atomes dans un cristal, mais elle nécessite l'obtention de monocristaux. À l'heure actuelle, la technique RIEVELT se développe pour résoudre des structures à partir de poudres cristallines. Elle n'est pas encore utilisable pour la résolution de grosses structures (plus de dix atomes). Toute fois, tout cela ne s'applique qu'aux composés cristallins. Aussi, des techniques de résolution à partir de

poudre amorphe par résonance magnétique nucléaire (RMN) sont l'objet de recherches mais nécessitent encore l'utilisation des paramètres mesurés par diffraction des rayons X.

L'étude des argiles par la technique de diffraction des rayons X permet la détermination de la composition minéralogique de ces matériaux. Elle permet ainsi de connaître les différentes phases argileuses et celles des minéraux associés.

Pour parvenir, il faut se baser sur une étude comparative et une interprétation complète des spectres. En outre, il y a d'autres facteurs qu'il faut en tenir compte notamment la présence des défauts à l'intérieur du réseau du feuillet qui sont dus essentiellement à des mouvements d'atomes et de substitutions isomorphiques, la faible dimension des cristaux et leur forme géométrique, l'arrangement des feuillets de nature différentes et le désordre d'empilement des feuillets[1].

Plusieurs étapes sont généralement requises pour une identification complète voir la détermination de la structure du minérale argileux

III.4 Essai au bleu de méthylène

III.4.1 Méthode conventionnelle - Norme LC-21-255

Avant de commencer l'essai, l'acidité de la suspension ou prise d'essai doit être évaluée à l'aide du papier pH. Plus l'échantillon est basique (pH \geq 8), plus la valeur au bleu (VB) trouvée risque d'être surestimée par rapport à la réalité. C'est le cas pour un sol peu argileux.

III.4.2 Principe de dosage

À la prise d'essai, on ajoute successivement des doses croissantes de la solution de bleu de méthylène. La figure 5.1 illustre le principe de dosage sur un des MG-20 de cette étude.

Tant que le bleu de méthylène est adsorbé, il ne colore pas l'eau. On le vérifie en déposant une goutte sur le papier-filtre (à l'aide de la tige en verre) (figure 56.1.a); plus on ajoute de bleu de méthylène plus le centre de la tache est bleu vif (argile ayant adsorbé le bleu de méthylène) (figure 56.1.b et figure 56.1.c) et l'auréole de la tache reste incolore (figure 56.1.d). À partir d'une certaine dose de bleu de méthylène, l'auréole se colore elle aussi (figure 56.1.e), c'est le signe que toute l'argile a épuisé sa capacité d'adsorption. À ce moment, on actionne le chronomètre et on laisse poursuivre l'adsorption du bleu de méthylène par les particules du sol, tout en effectuant des essais de minute en minute, sans rien ajouter. Si l'auréole bleu clair disparaît dans les deux minutes (figure 56.1.f), on ajoute encore une certaine quantité de bleu de méthylène. Chaque addition doit être suivie d'essais de minute en minute. On renouvelle ces opérations jusqu'à ce que l'essai demeure positif pendant 5 minutes consécutives (figures 56.1.g à 56.1.i).

Il faut noter que pour un sol très argileux, on injecte des doses de 5 ml avec la burette jusqu'à l'apparition de l'auréole. Si l'auréole disparaît entre la deuxième et la cinquième minute, on ne rajoute alors qu'une dose de 2 ou 1 ml pour améliorer la précision du résultat. Par contre, pour un sol très peu argileux, la dose que l'on injecte successivement jusqu'au virage est de 0,5 ml, si l'auréole disparaît entre la deuxième et la cinquième minute, on ajoute 0,2 ml.

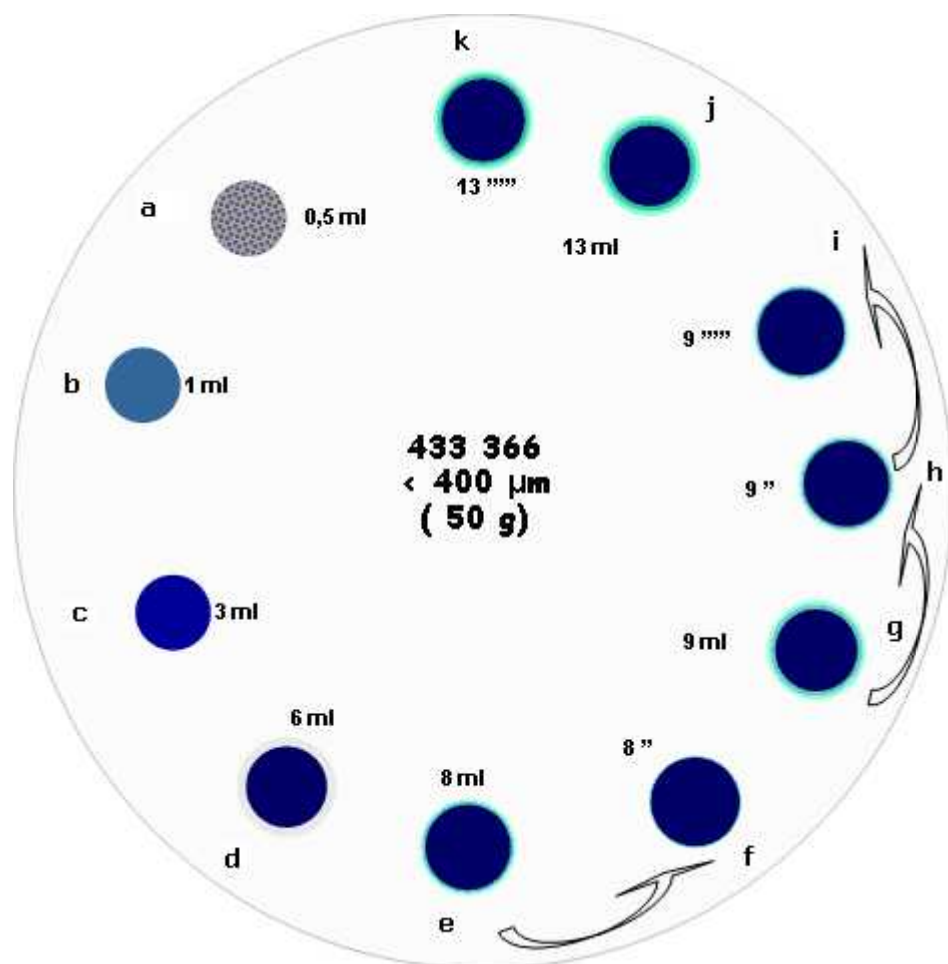


Figure 56 Principe de dosage



Figure 57 Principe de dosage tache de BM

III.4.3 Détermination de la valeur au bleu (VB)

Ainsi, pour connaître la valeur au bleu (VB) de la prise d'essai, on utilise l'équation 3.3 du Chapitre 1 :

$$V = \frac{V_E}{M_S} (m / g)$$

Où : V BM est la quantité de bleu de méthylène adsorbé (ml) et M sol , masse sèche de la prise d'essai (g)

III.4.4 Valeur au bleu par la méthode conventionnelle

Des essais d'adsorption de bleu de méthylène par la méthode conventionnelle ont été réalisés sur huit MG-20, afin de comparer les déterminations de la valeur au bleu par cette méthode et celle de la méthode du spectrophotomètre. À noter que selon les critères établis par le ministère des Transports du Québec (norme LC 21-255), un MG-20 est acceptable si la valeur au bleu pour les particules passant le tamis 400 µm est inférieure à 0,2 ml/g (VB <400µm <0,2 ml/g).

Également, il faut noter que les MG-20 de cette étude sont des matériaux granulaires de fondation routière contenant de 3 à 7% de fines de différentes origines.

III.4.4.1 Résultats

Le tableau 10 présente les résultats de détermination de la valeur au bleu par la méthode conventionnelle des MG-20 étudiés. On peut voir l'influence de la taille des particules sur la valeur au bleu du papier filtre, VB PF . Plus la taille de particules augmente, plus la valeur VB PF diminue. Ces résultats sont en accord avec la

Tableau 10 Valeur au bleu des MG-20 selon la méthode conventionnelle (VB PF)

Échantillon	VB PF (ml/g)		
	<80 μm	<160 μm	<400 μm
495 003	0,95	0,88	0,64
433 366	0,70	0,60	0,45
488 898	0,55	0,33	0,20
260 942	0,30	0,22	0,13
380 160	0,35	0,32	0,18
463 437	0,20	0,12	0,07
433 374	0,25	0,14	0,07
331 232	0,15	0,10	0,06

la figure 58 illustre la relation entre la valeur au bleu et le pourcentage des fines inférieures à 80 μm pour trois fractions différentes (<400 μm , <160 μm et <80 μm). À noter que les valeurs de l'axe des abscisses correspondent au rapport entre le pourcentage de particules passant le tamis 80 μm et le pourcentage passant le tamis de chaque fraction analysée, tel que montré ci- dessous.

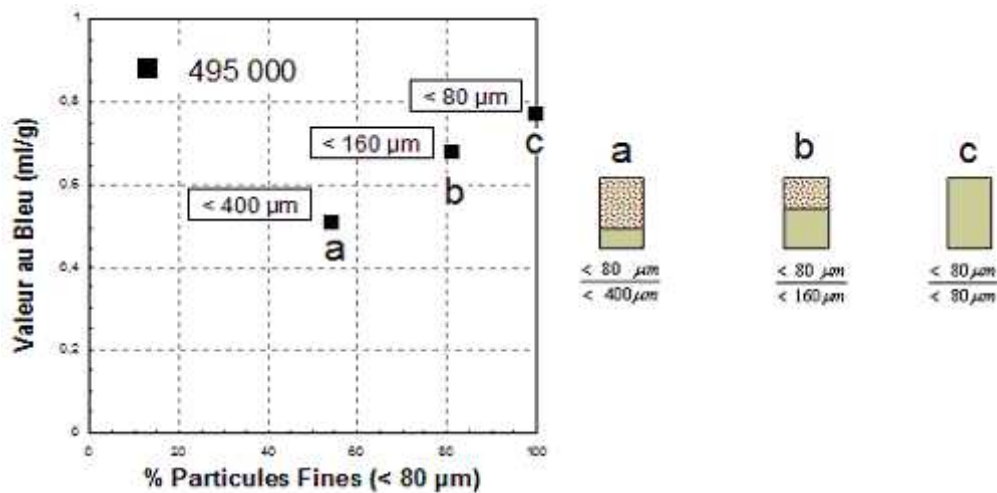


Figure 58 Relation entre la valeur au bleu et le pourcentage relatif des fines inférieures à 80 μm pour trois fractions différentes (<400 μm , <160 μm et <80 μm).

Également, la figure 58 présente la valeur au bleu par la méthode du papier filtre (VB_{PF}) en fonction du pourcentage de particules fines (<80 μm) pour l'ensemble des MG-20 étudiés.

D'abord, on peut observer que la valeur VB_{PF} augmente lorsque le pourcentage relatif de particules fines (<80 μm) augmente. Ensuite, on peut aussi observer que pour un même pourcentage de particules fines (<80 μm) la valeur VB_{PF} des MG-20 varie sur une plage relativement importante.

D'autre part, les résultats de la valeur au bleu pour les particules passant le tamis 400 μm ($VB_{<400\mu\text{m}}$) des MG-20 pour deux laboratoires différents sont présentés au tableau 58 .

On peut observer que pour tous les matériaux, la valeur au bleu mesurée par le ministère des Transports du Québec (VB_{MTQ}) est différente de celle mesurée dans cette étude. En fait, les valeurs VB_{MTQ} sont plus élevées que celles de VB cette étude réalisées ici (excepté pour le matériau 495 003).

On peut également observer que presque pour tous les matériaux, les valeurs VB_{MTQ} dépassent l'exigence du ministère des Transports du Québec alors que presque toutes les valeurs VB cette étude se situent dans l'intervalle des valeurs exigées par le ministère des Transports du Québec. Ces différences ne sont pas surprenantes, puisqu'il a été mentionné dans la littérature que le seuil d'apparition de l'aurole est influencé par l'appréciation du laborantin réalisant l'essai.

Voilà pourquoi la méthode du papier filtre manque de précision.

Tableau 11 Valeur au bleu des particules inférieures à 400 µm des MG-20 à partir de la méthode conventionnelle et pour deux laboratoires différents

VB <400 µm (ml/g)		
Échantillon	MTQ	cette étude
495 003	0,64	0,64
433 366	0,59	0,45
488 898	0,30	0,20
260 942	0,24	0,13
380 160	0,32	0,18
463 437	0,30	0,07
433 374	0,14	0,07
331 232	0,10	0,06
Norme LC 21-255 (MTQ)		

III.4.4.2 Problèmes de précision

C'est au moment de la formation de l'auréole et de sa permanence sur le papier-filtre, que la méthode conventionnelle présente un premier facteur d'erreur. En fait, l'application de la méthode conventionnelle exige la détermination subjective d'un anneau bleu-clair, laquelle change d'un opérateur à un autre.

À titre d'exemple, le tableau 58 présente la valeur au bleu pour les particules passant le tamis 400 µm (VB <400 µm) calculée pour deux quantités différentes de bleu de méthylène, 9 ml et 11 ml, lorsque des essais par la méthode conventionnelle ont été effectués sur le MG-20 « 380 160 ».

À noter que l'auréole de la tache, est visible encore après la cinquième minute dans les deux cas.

Ainsi, on peut voir que, pour le premier cas de 9 ml, le MG-20 est acceptable comme matériau de fondation du fait que la valeur VB <400 µm est inférieur à 0,2 ml/g, tel que la norme NQ 2560-114 l'exige. Tandis que pour le deuxième cas de 11 ml, le MG-20 est hors de la norme car la valeur VB <400µm est supérieure à 0,2 ml/g. Il peut arriver que le sol soit rejeté. Ce qui précède met en évidence que la valeur au bleu du papier filtre (VB_{PF}) d'un sol donné n'est pas constante.

De plus, les variations quant à l'appréciation de l'auréole par un individu peuvent surestimer ou même sous-estimer la capacité d'adsorption d'un matériau.

Tableau 12 Valeur au bleu des particules inférieures à 400 µm (VB PF <400µm) calculées pour deux quantités différentes de bleu de méthylène adsorbé sur un même matériau.

M sol (g)	Bleu de Méthylène ajouté (ml)	VB <400 µm (ml/g)
50	9	0,18
50	11	0,22

Tableau 13 Valeur au bleu des MG-20 à partir de la méthode spectrophotomètre (VB s).

Échantillon	VB s (ml/g)		
	<80 µm	<160 µm	<400 µm
495 003	0,77	0,68	0,51
433 366	0,68	0,53	0,42
488 898	0,32	0,22	0,11
260 942	0,28	0,21	0,13
380 160	0,24	0,17	0,13
463 437	0,22	0,14	0,12
433 374	0,18	0,11	0,06
331 232	0,09	0,06	0,03

III.4.4.3 Comparaison de résultats des méthodes de détermination de la valeur au bleu

la valeur au bleu du papier filtre (VB_{PF}) généralement supérieure à la valeur au bleu du spectrophotomètre VB_s

III.4.4.4 Détermination de la surface spécifique S_s à partir de la valeur au bleu

Ainsi, à la section 58 , on a déterminé que les valeurs au bleu du spectrophotomètre VB_s sont plus adéquates que les valeurs au bleu du papier-filtre VB_{PF} du fait que la procédure utilisée est plus objective, puisque, la méthode du spectrophotomètre permet d'éliminer plusieurs facteurs d'erreur que l'on retrouvait avec la méthode conventionnelle. Les valeurs VB_s seront donc à la base des analyses à venir.

Il a également été exposé qu'à l'aide des valeurs au bleu et d'un facteur de conversion il est possible de calculer les surfaces spécifiques. Le tableau 14 résume les résultats de surface spécifique des trois fractions obtenus pour les différents MG-20 étudiés. Les valeurs varient de 0,63 à 10,71 m^2/g pour les particules $<400 \mu m$, de 1,26 à 14,28 m^2/g pour les particules $<160 \mu m$ et de 1,89 à 16,17 m^2/g pour les particules plus petites que $80 \mu m$. Il est à signaler que la surface spécifique a également servi à établir des corrélations avec le potentiel de ségrégation, SP_o .

D'après les résultats montrés sur le tableau 13 , on peut conclure que la grosseur des grains va influencer la surface spécifique. Cette dernière devient plus importante lorsque la dimension des grains est plus petite.

Cependant, non seulement la grosseur des grains influence la surface spécifique, mais également la quantité des particules fines dans le matériau, la composition minéralogique, la forme et l'état de surface de particules .

tableau 14 Surface spécifique des MG-20 à partir de la méthode du spectrophotomètre.

Échantillon S s (m ² /g)			
	<80 µm	<160 µm	<400 µm
495 003	16,17	14,28	10,71
433 366	14,28	11,13	8,82
488 898	6,72	4,62	2,31
260 942	5,88	4,41	2,73
380 160	5,04	3,57	2,73
463 437	4,62	2,94	2,52
433 374	3,78	2,31	1,26
331 232	1,89	1,26	0,63

Conclusion générale

L'objectif de ce travail était la caractérisation physicochimique de quelques argiles naturelles de SIER W.KHANCHELA

L'étude bibliographique réalisée nous a permis de passer en revue les différents types des argiles susceptibles d'exister et d'identifier leurs principaux constituants minéralogiques tout en mettant l'accent sur leur structure. Certaines applications induites par les propriétés caractéristiques de ces matériaux ont été signalées.

La composition chimique des argiles a été déterminée par la Fluorescence X. L'oxyde de silicium est logiquement le constituant majeur pour les trois argiles (> 42%). La quantité la plus élevée a été détectée pour l'argile verte (60%). Ce pourcentage est justifié par la présence de la silice libre. L'oxyde d'aluminium est présent avec une quantité importante dans l'argile rouge, l'argile noir (> 13%).

La quantité la plus élevée de l'oxyde de fer correspond à l'argile rouge, l'argile noir (> 6%). Une teneur modérée de l'oxyde de fer a été observée pour l'argile verte. L'oxyde de calcium présent en quantité considérable dans l'argile rouge (7,61%) et l'argile verte (11,04%), synonyme de la présence importante des carbonates.

Ces résultats sont déterminants pour le choix du domaine d'application de ces matériaux. Les argiles riches en fer, en Al et en Ca peuvent être des bons candidats pour l'adsorption des anions comme l'arsenic grâce à l'affinité de ce dernier envers ces éléments

les analyses de DRX. D'après les diagrammes DRX obtenus, ce type d'argile présente une composition minéralogique pratiquement identique. Des réflexions caractéristiques des phyllosilicates ont été détectées à 3,0Å, 2,28Å. Les pics apparaissant à 1,80Å et 2,49Å correspondent respectivement à la distance basale d001 et la réflexion (002) de la Montmorillonite. Tandis que les pics vers 3,34 Å et à 4,24 Å correspondent respectivement aux réflexions (001), qui renseignent sur la distance basale, et (002) de kaolinite. Le quartz est aussi présent dans les deux solides comme minéral associé.

D'après le diffractogramme, nous remarquons que les impuretés tels que le quartz , la calcite , arkirite ,le gypse , Anatase sont présent sous forme de traces.

L'examen de ces spectres confirme que ses argile sont très pures et l'intensification des raies d'ordre (001) localisées à $2\theta = 34,25$ et 29° relatives à la montmorillonite.

Les mesures de la capacité d'échange cationique et la surface spécifique est en accord avec les caractéristiques physico-chimiques des argiles. Les solides qui contiennent des minéraux argileux non-gonflants comme la kaolinite, l'illite et la Montmorillonite se caractérisent par des valeurs relativement basses de la CEC et de la surface spécifique a une valeur importante de la CEC et de la surface spécifique.

La mesure du COT des échantillons a confirmé la faible présence de la matière organique pour les trois argiles.

Références bibliographiques

- [1] Grim, 1968. Caillère et al, 1982. *Le Sol: Constitution, structure. Phénomènes aux interfaces*. 457 pages.
- [2] F. Valencia. *Caractérisations des particules fines d'un matériau granulaire de fondation par l'essai au bleu de méthylène*. Rapport GCT-2008-0, Département de génie civil faculté des sciences et de génie, Université LAVAL (Canada), 2008.
- [3] L. Comparon. *Étude expérimentale des propriétés électriques et diélectriques des matériaux argileux consolidés*. Thèse de doctorat. Institut de Physique du Globe de Paris (2005), 398 pages.
- [4] M. Gautier. *Interactions entre argile ammonie et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets*. Thèse de doctorat. Université d'Orléans (2008), 276 pages.
- [5] F. Hubert. *Modélisation des diffractogrammes de minéraux argileux en assemblages complexes dans deux sols de climat tempère. Implications minéralogique et pédologique*. Thèse de doctorat, Université de Poitiers (2008), 223 pages.
- [6] M. Rautureau. *Conférence "Les plantes de la racine à la fleur, le rôle des argiles" (Grasse - Symposium International d'aromathérapie et de plantes médicinales)*. Docteur d'Etat ès Sciences Physiques, membre du GFA. 1^{er} avril 2011.
- [7] L. Bouna. *Fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par Tio₂ en vue de l'élimination par photocatalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux*. Thèse de doctorat. Université de Toulouse (2012), 298 pages.
- [8] A. Benchabane. *Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles - polymères. Effets de l'ajout de polymères*. Thèse de doctorat. Université Louis Pasteur - Strasbourg I (2006), 228 pages.
- [9] N. Jozja. *Étude de matériaux argileux albanais. Caractérisation « multi-échelle » d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité*. Thèse de doctorat. Université d'Orléans(2003), 293 pages.
- [10] A. Assifaoui. *Étude de la stabilité de barbotines à base d'argiles locales. Application aux formulations céramiques industrielles*. Thèse de doctorat. Université Hassan II Ain-Chock (2002), 229 pages.
- [11] L.J. Poppe, V.F. Paskevich, J.C. Hathaway, and D.S. Blackwood. *A Laboratory Manual for X-Ray Powder Diffraction*. U. S. Geological Survey Open-File Report 01-041. <http://www.usgs.gov>.
- [12] Bonneau M. et Souchier B., Ed. Masson, 1979. *Pédologie 2. Constituants et propriétés du sol*. Université libre de Bruxelles.

- [13] M. Ibn Ghazala. *Synthèse des complexes organo et inorgano-pyrophyllite et leur application dans le traitement des eaux chargées en métaux lourds*. Thèse de doctorat. Université Mohammed V - Agdal (2009), 127 pages.
- [14] D. Rousset. *Etude de la fraction argileuse de séquences sédimentaires de la Meuse et du Gard. Reconstitution de l'histoire diagénétique et des caractéristiques physico-chimiques des cibles. Aspects minéralogiques, géochimiques et isotopiques*. Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg (2006), 281 pages.
- [15] K. L. Konan. *Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium*. Thèse de doctorat. Université de Limoges (2006), 144 pages.
- [16] Schroeder P.A., (2002). *Infrared Spectroscopy in Clay Science*. In *Teaching Clay Science*. (ed.) Steve.
- [17] E. Errais. *Réactivité de surface d'argiles naturelles. Etude de l'adsorption de colorants anioniques*. Thèse de doctorat. Université de Strasbourg (2011), 210 pages.
- [18] P. Leroy, *Transport ionique dans les argiles. Influence de la microstructure et des effets d'interface. Application aux argilites du site de Bure (Meuse/Haute Marne)*. Thèse de doctorat, université Paul Cézanne, France (2005), 216 pages
- [19] N. Célini. *Traitement des argiles par plasma froid pour leur utilisation comme charges de nanocomposites argile-polymère*. Thèse de doctorat. Université du Maine (2004), 233 pages.
- [20] B. Velde. *Chapter 2: Composition and Mineralogy of Clay Minerals, in "Origin and Mineralogy of Clays, Clays and Environment"* Ed Springer, (1995), 8 - 41p.
- [21] E. Eslinger, D. Peaver, *Clay minerals for petroleum geologist and engineers, SEPM Short course Notes N° 22. Soc. Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA (1988)*.
- [22] R. Morel (1996). *Les sols cultivés*. 2^{ème} Edition : Lavoisier Tec et Doc Paris, 389 pages.
- [23] F. Salles. *Hydratation des argiles gonflantes : Séquence d'hydratation multi-échelle. Détermination des énergies macroscopiques à partir des propriétés microscopiques*. Thèse de doctorat. Université Paris VI- Pierre et Marie Curie (2006), 327 pages.
- [24] L. Le Pluart. *Nanocomposites Epoxyde/amine/montmorillonite : Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux*. Thèse de doctorat de L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2002), 254 pages.
- [25] Luckham, P. F. and S. Rossi, *Colloidal and rheological properties of bentonite suspensions*. Adv. Colloid Interface Sci (1999). 82, 43-92 pages.

[26] *CARACTÉRISATION DES PARTICULES FINES D'UN MATÉRIAU GRANULAIRE DE FONDATION PAR L'ESSAI AU BLEU DE MÉTHYLÈNE*

Rapport GCT-2008-01 Préparé par : Jean-Marie Konrad Fabian Alonso Valencia Gabezas Département de génie civil Faculté des sciences et de génie Présenté au : Ministère des Transports du Québec

[27] O. Cuisset. *Le potentiel électrocinétique des argiles Influence de la salinité*, Thésard Département de géotechnique Laboratoire central, 20 pages.

[28] E. White Robert. *Principles and Practice of Soil Science : The Soil as a Natural Resource (2004)* ; 348 pages

Année : 2012/2013 PFE - Master - Chimie Fondamentale Page 65

[29] Yassine Bentahar. *Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines: application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse*. Autre. Université Côte d'Azur, 2016. Français. <NNT: 2016AZUR4081>. <tel-01452518>

[30] [Heinrich 1981](#), p. 61-66

[31] [Goldstein et coll. 1992](#), p. 75, 116-117

[32] [Goldstein et coll. 1992](#), p. 400, 417

[33] [Goldstein et coll. 1992](#), p. 744-750, chapitre 14, tableau 14.3

[34] [Heinrich 1981](#), p. 69

[35] [Beckoff et coll. 2006](#), p. 411-426

[36] ^c [Beckoff et coll. 2006](#), p. 421-424

[37] [Beckoff et coll. 2006](#), p. 424-425

[38] [Beckoff et coll. 2006](#), p. 411-415

[39] K-E Mauser, *Standardized Methods* dans [Beckoff et coll. 2006](#), p. 400-407

[40] pour la SFX, on peut se reporter à R. Jenkins et J. V. Gilfrich, « Figures-of-Merit, Their Philosophy, Design and Use », *X-Ray Spectrometry*, vol. 21(6), 1992, p. 263-269

[41] 440AP. Marie-Antoinette (papiers) : 1770-1804 [\[archive\]](#) - Archives nationales

[42] *Les dessous des lettres de Marie-Antoinette*, LE MONDE, 11.01.2016, par Vahé Ter Minassian

[43] Centre de Recherche sur la Conservation, « Les passages cachés des lettres de Marie-Antoinette au comte de Fersen livrent leurs premiers secrets », sur crc.mnhn.fr, novembre 2015 (consulté le 29 janvier 2016).

Bibliographie

- [Beckoff et coll. 2006] B. Beckhoff, B. Kanngießer, N. Langhoff, R. Wedell et H. Wolff, *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*, Springer, 2006 ([ISBN 3-540-28603-9](#), [lire en ligne \[archive\]](#))
- Jacques Despujols, « Application de la spectrométrie des rayons X au dosage des faibles teneurs de métaux dans les minerais », *Le Journal de physique et le radium. Physique appliquée*, vol. 13, février 1952, p. 31A-41A [(fr) [lire en ligne \[archive\]](#)]
- J.-P. Eberhart, *Méthodes physiques d'étude des minéraux et des matériaux solides*, Paris, Doin, 1976
- J.-P. Eberhart, *Analyse structurale et chimique des matériaux 2^e éd.*, Dunod, 1997 ([ISBN 978-2100033676](#))
- W. T. Elam, B. D. Ravel et J. R. Sieber, « A new atomic database for X-ray spectroscopic calculations », *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 63, 2002, p. 121–128
- [Goldstein et coll. 1992] J. Golstein, D.E. Newbury, D.C. Joy, C.E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer et J.R. Michael, *Scanning electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Plenum press, 1992 ([ISBN 0-306-44175-6](#))
- [Heinrich 1981] Kurt F. J. Heinrich, « The physics of X-Ray », dans *Electron beam X-Ray Microanalysis*, Van Nostrand Reinhold Company, 1981 ([ISBN 978-0442232863](#))
- Ron Jenkins, *Fluorescence spectrometry 2nd ed.*, New York, Wiley-Interscience, 1999
- [Ruste 1978] Jacky Ruste, « Spectromètre de rayons X », dans *Microanalyse et Microscopie à balayage*, Les éditions de la physique, 1978