

*Diffraction des rayons X*

*Application aux argiles*

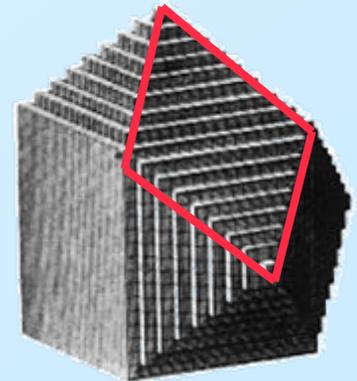
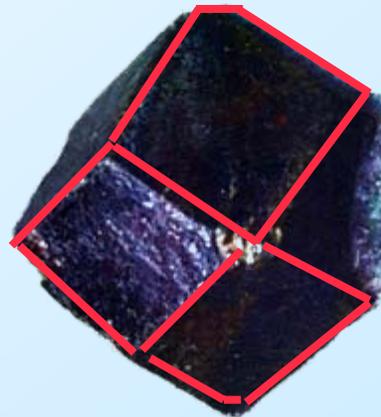
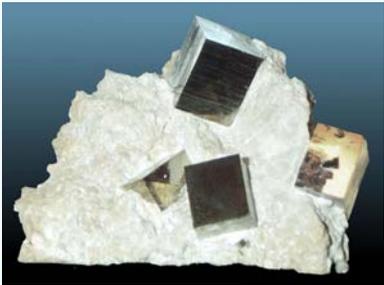
*MGSA*

*A.U : 2019-2020*

# XVII<sup>ème</sup>-XIX<sup>ème</sup> siècles

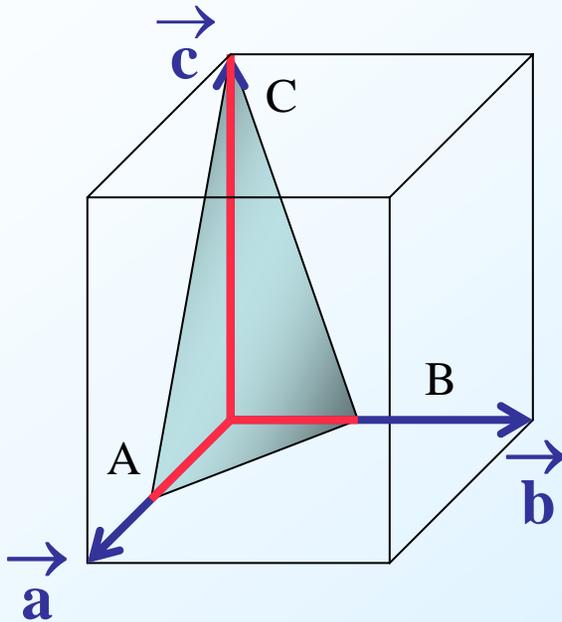
- **1783** Romé de Lisle définit la loi de constance des angles
- **1801** Haüy introduit la loi des « troncatures simples »

Les lois fondamentales de la morphologie cristalline sont établies



# XVII<sup>ème</sup>-XIX<sup>ème</sup> siècles

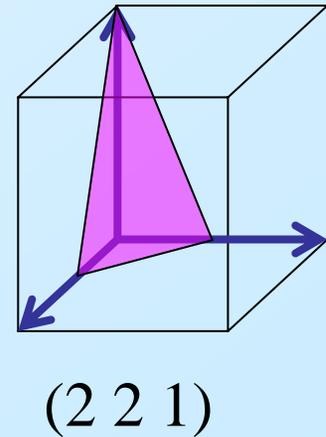
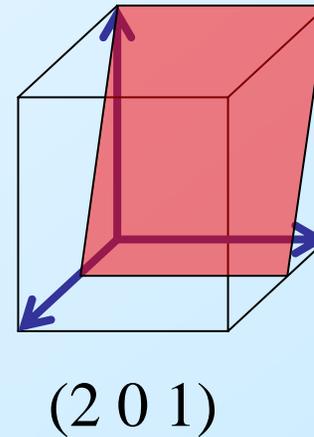
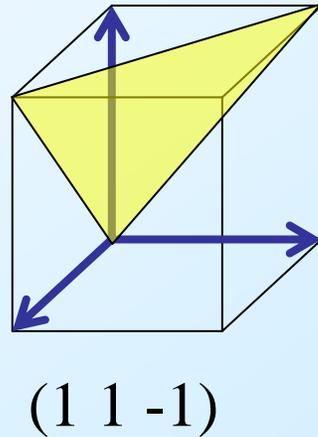
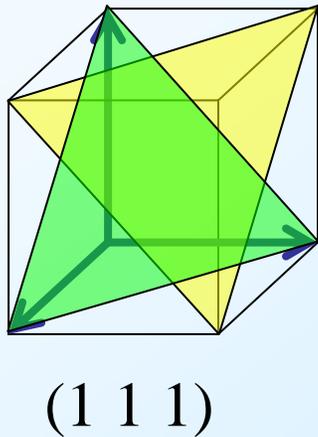
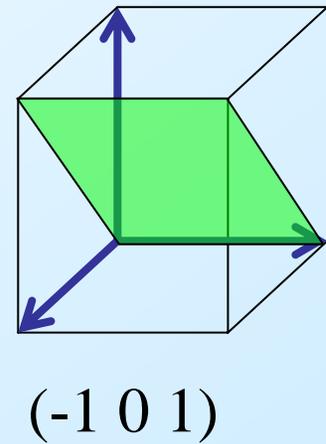
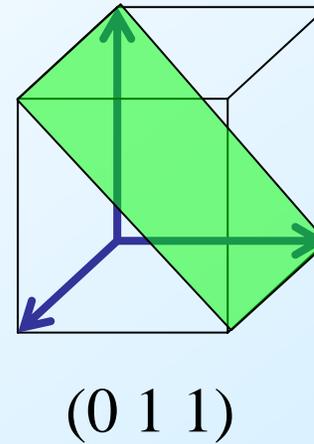
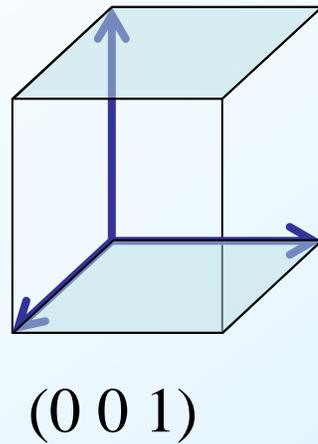
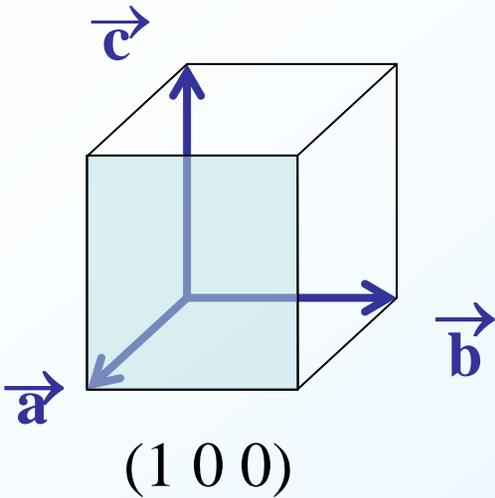
- **1839** Miller utilise les *Indices de Miller* pour désigner les faces d'un cristal



$$\left. \begin{array}{l}
 \mathbf{OA} = 1/2 \mathbf{a} \\
 \mathbf{OB} = 1/2 \mathbf{b} \\
 \mathbf{OC} = \mathbf{c}
 \end{array} \right\} hkl = 221$$

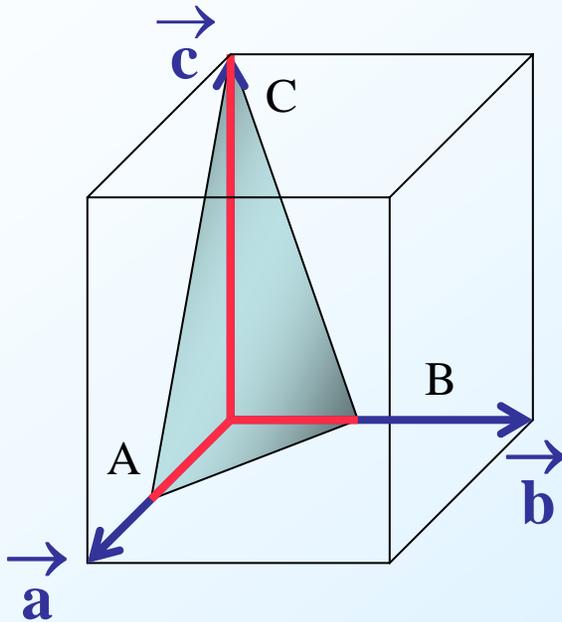
# Plans cristallographiques

- Exemples :

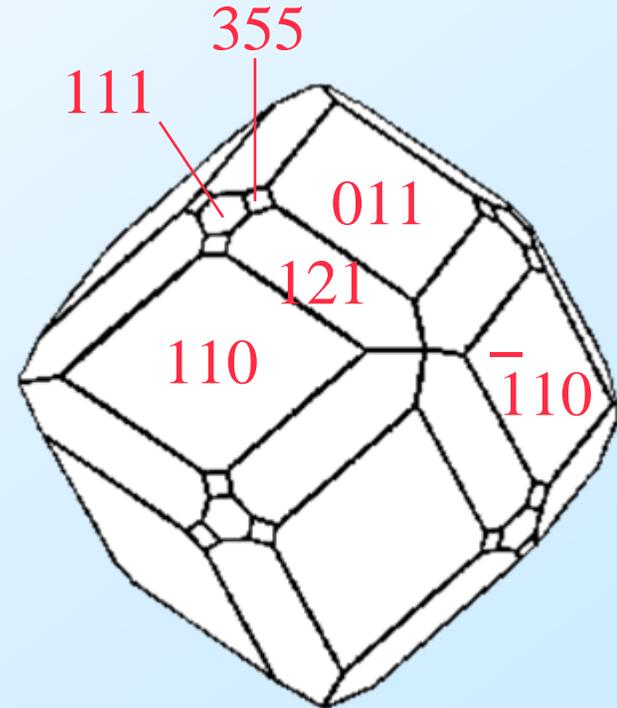


# XVII<sup>ème</sup>-XIX<sup>ème</sup> siècles

- **1839** Miller utilise les *Indices de Miller* pour désigner les faces d'un cristal

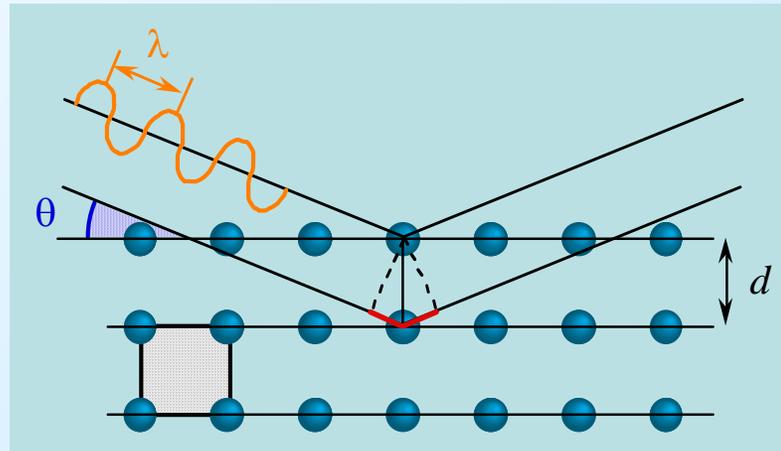


$$\left. \begin{array}{l} \mathbf{OA} = 1/2 \mathbf{a} \\ \mathbf{OB} = 1/2 \mathbf{b} \\ \mathbf{OC} = \mathbf{c} \end{array} \right\} hkl = 221$$



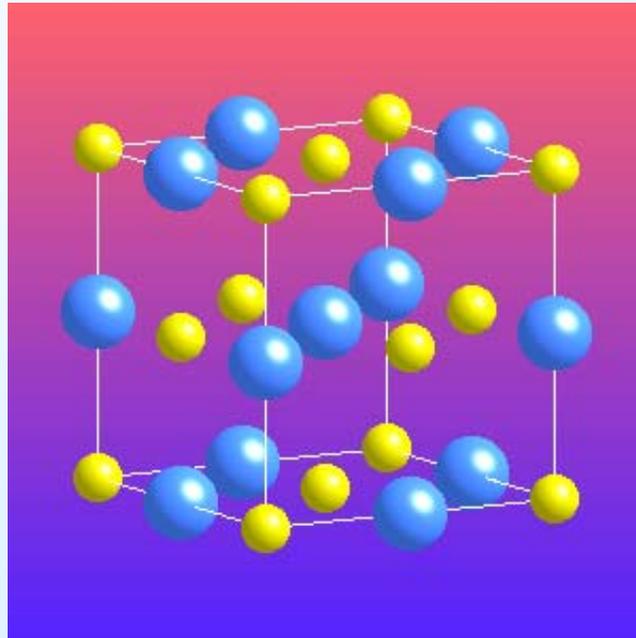
# XVII<sup>ème</sup>-XIX<sup>ème</sup> siècles

- **1890** Sohncke, Federov, Schönfleiß & Barlow développent la théorie de la symétrie interne cristalline - mais ne disposent pas de faits expérimentaux pour valider leurs théories
- **1912** Friedrich, Knipping & von Laue découvrent la diffraction des rayons X par les cristaux



# XX<sup>ème</sup> siècle

- **1913** W.H. & W.L. Bragg utilisent la diffraction des rayons X pour résoudre la structure du NaCl (& ensuite diamant etc...)



# XX<sup>ème</sup> siècle

- **1916** Expériences de Debye & Scherrer de diffraction des poudres
- **1932** Ruska met au point le premier microscope électronique en transmission  
*(prix Nobel en 1986)*
- **1936** Halaban & Preiswerk - diffraction des neutrons par un cristal

# Production des RX

Entre l'anode (**anticathode**) et la cathode (**filament**) on pratique une différence de potentiel de plusieurs dizaines de KeV

(fonction de la nature de l'anticathode)

Un circuit de refroidissement est nécessaire

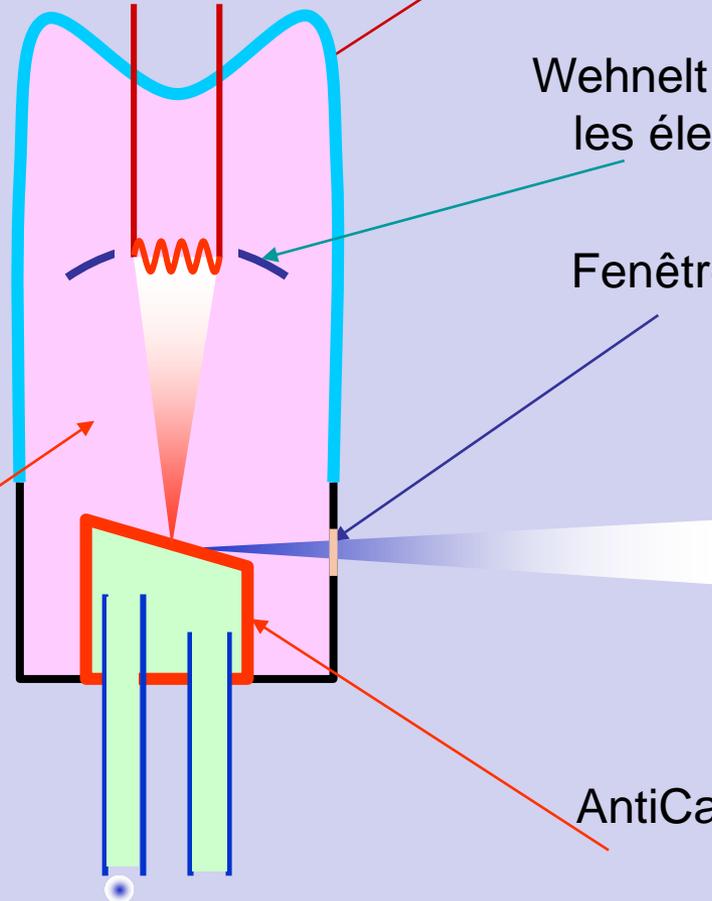
Vide de  $10^{-6}$  torr

Filament chauffé par effet Joule

Wehnelt focalise les électrons

Fenêtre et filtre

AntiCathode



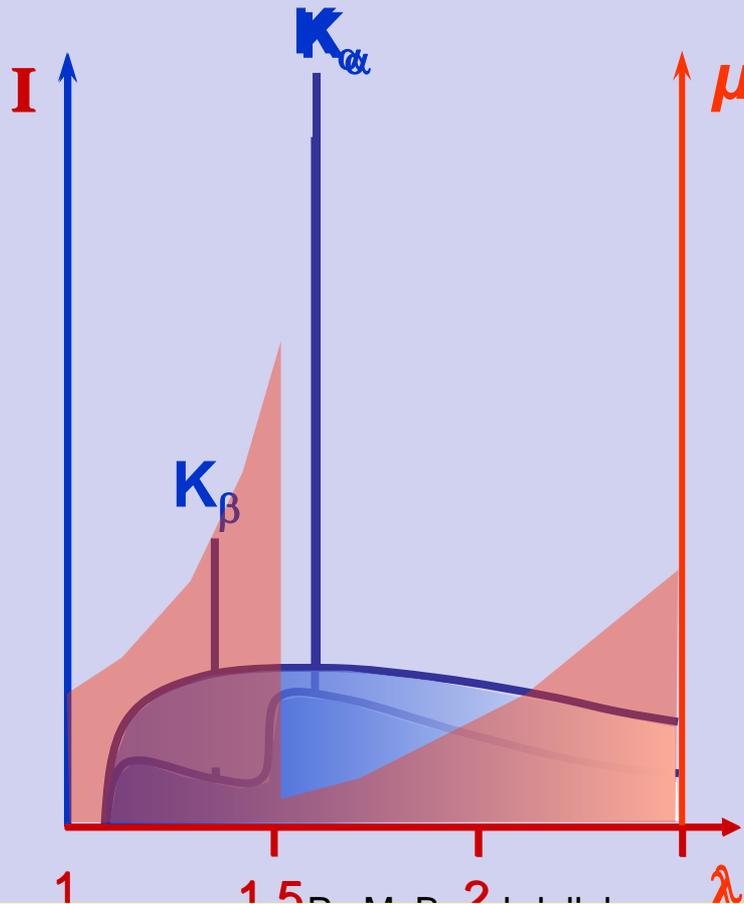
Le tube de RX

Sous l'effet du bombardement électronique, l'anticathode émet son spectre de **rayonnement caractéristique**

Rayonnement X polychromatique

En traversant une fenêtre de nickel, la raie  $K_\beta$  sera absorbée

Filtre par absorption



Le doublet

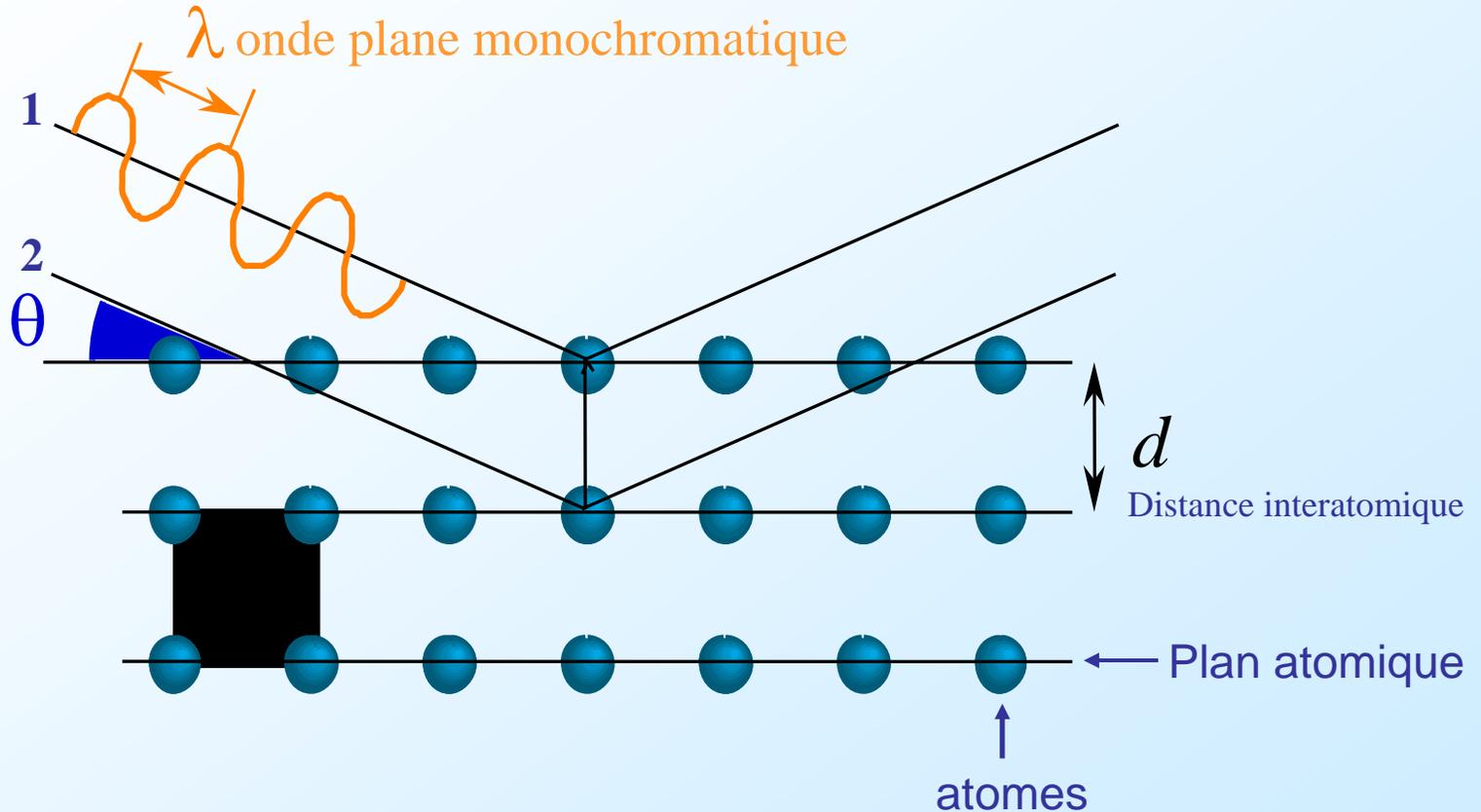
$K_{\alpha 1}$  et  $K_{\alpha 2}$

persiste

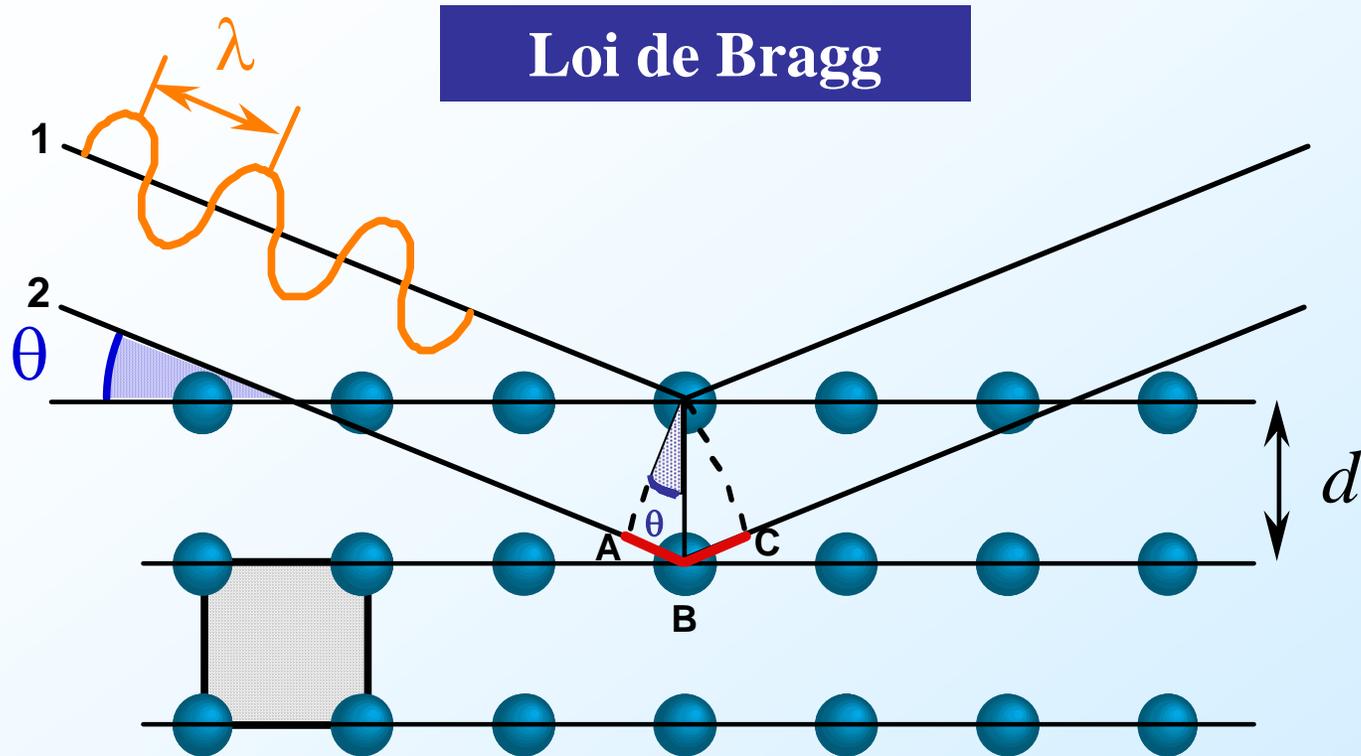
Spectre caractéristique d'une anticathode de cuivre

# Diffraction des rayons X par deux plans atomiques parallèles

## Quelles sont les conditions de diffraction ?



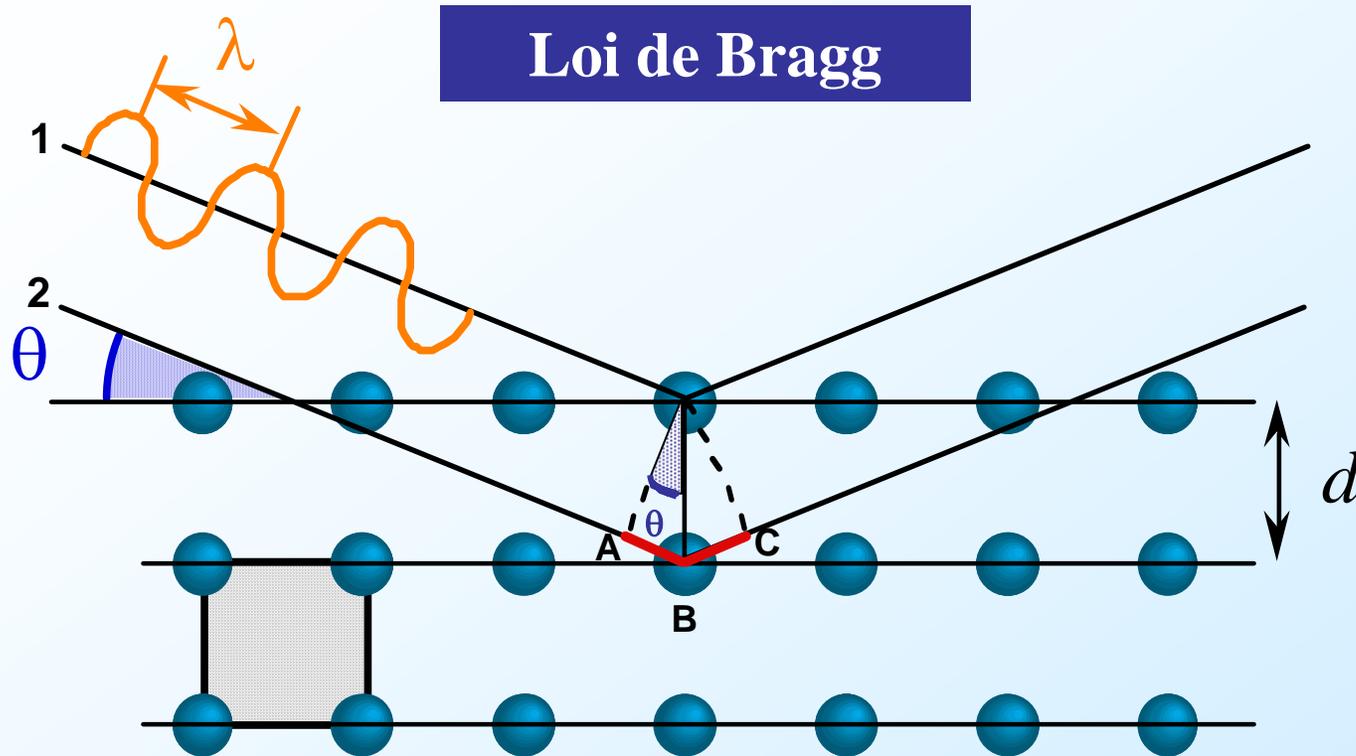
Les ondes 1 et 2 interfèrent constructivement (cad qu'elles donnent naissance à un pic de diffraction sur le détecteur) si la différence de chemin parcouru entre elles est  $\delta = n \lambda$



Démontrer la Loi de Bragg qui donne la relation entre  $\theta$  et  $d$  au niveau d'un pic de diffraction

*Rappel*

$$\delta = n \lambda$$



Différence de chemin parcouru entre les ondes 1 et 2:  $\delta = AB + BC = 2 AB$

or  $AB = d \sin \theta$   
donc  $\delta = 2 d \sin \theta$

Interférences constructives si différence de chemin parcouru =  $n \lambda$

donc  $n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$  (Loi de BRAGG)

# Loi de Bragg

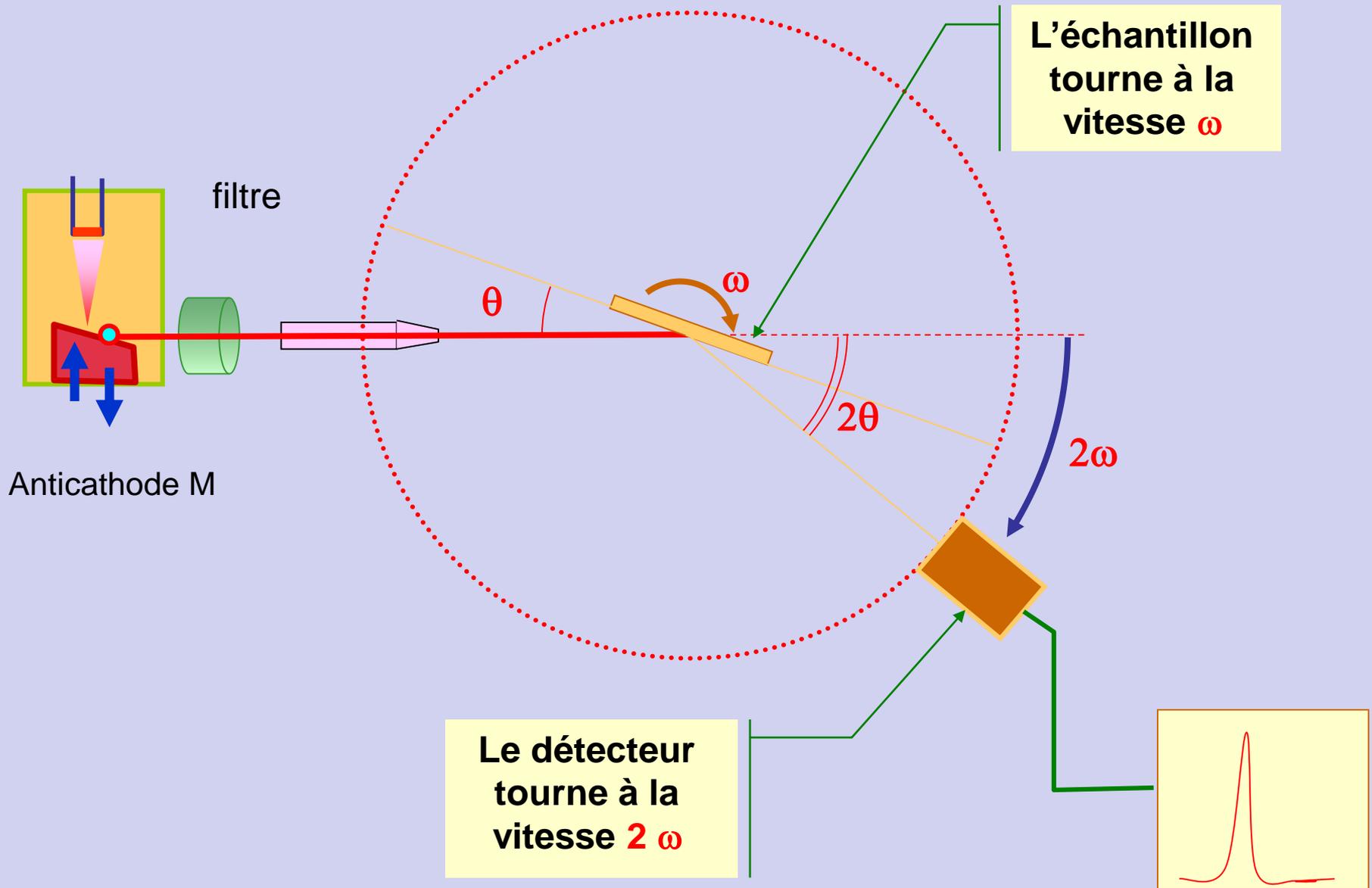
$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

fixe

variable

Diffractomètre à compteur

# Méthode du diffractomètre



# Application à l'analyse de phases

## Analyse qualitative

Identification des phases cristallines présentes dans un échantillon

Fiches PDF2, CCDC...

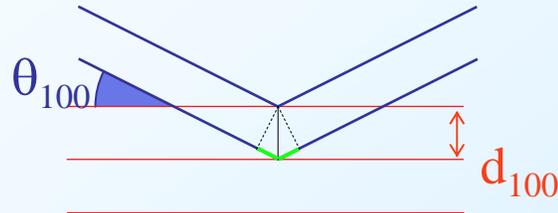
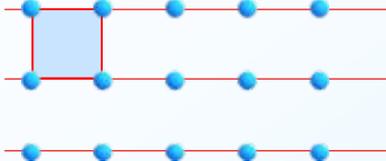
## Analyse quantitative

Détermination de la fraction volumique de chaque phases présente dans un échantillon polyphasé

Exploitation de l'intensité des raies diffractées

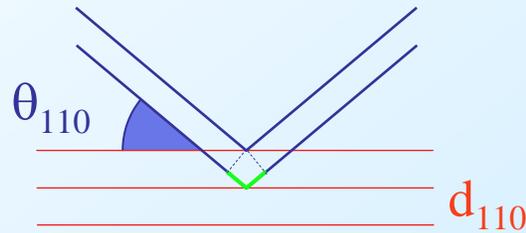
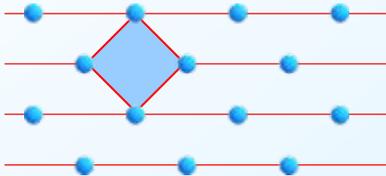
## Mesure des distances interréticulaires

plans (100)



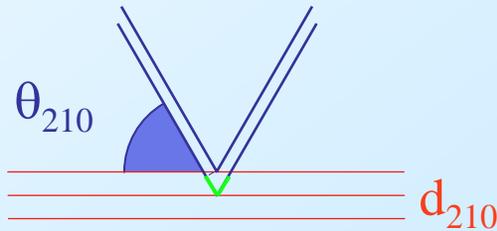
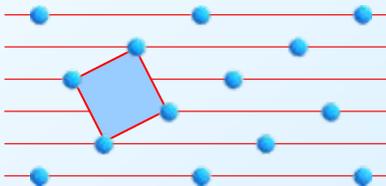
$$2 d_{100} \sin\theta_{100} = \lambda$$

plans (110)



$$2 d_{110} \sin\theta_{110} = \lambda$$

plans (120)



$$2 d_{210} \sin\theta_{210} = \lambda$$

⇒ en faisant varier l'orientation du cristal par rapport au faisceau de rayons X, on peut mesurer plusieurs  $d_{hkl}$

IDENTIFICATION DES  
MINÉRAUX ARGILEUX PAR  
DRX

# DEFINITION

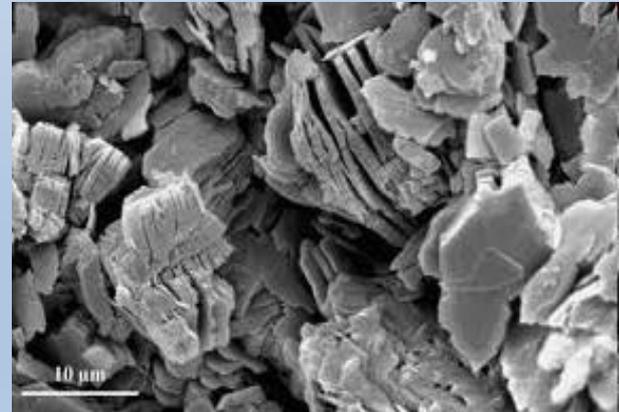
## Les argiles en tant que roches

- L'argile est une roche sédimentaire , à grain très fin (granulométrie  $< 2 \mu\text{m}$ )
- Les argiles sont des roches tendres, imperméables.
- Elles se colorent en fonction des oxydes métalliques qui les imprègnent.



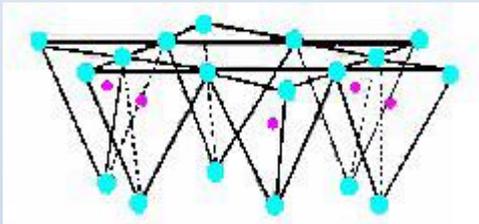
## Les argiles en tant que minéraux

- L'examen de roches argileuses au microscope montre que la plupart des minéraux sont des paillettes silicatées.
- les minéraux argileux sont des phyllosilicates hydratés de petite taille , ou phyllithes.

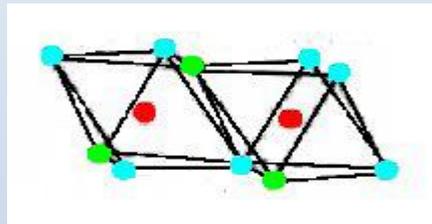


# GENERALITE SUR LA STRUCTURE DES ARGILES

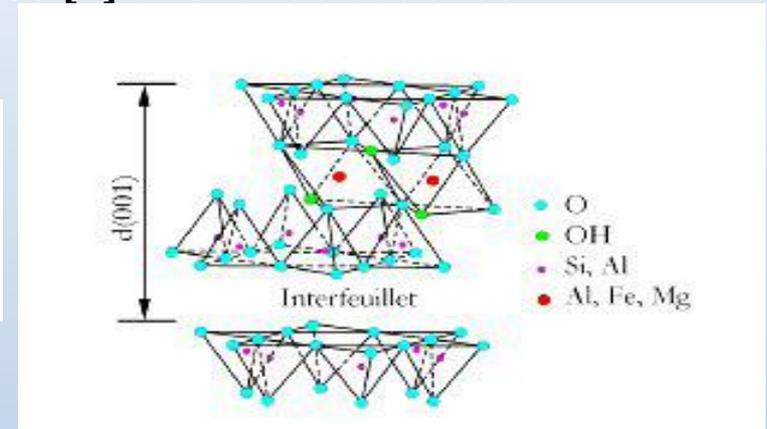
Ce sont des matériaux lamellaires constitués par l'empilement de feuillets. Un feuillet est formé par l'association de couches tétraédriques [T] en Si et de couches octaédriques [O] en Al



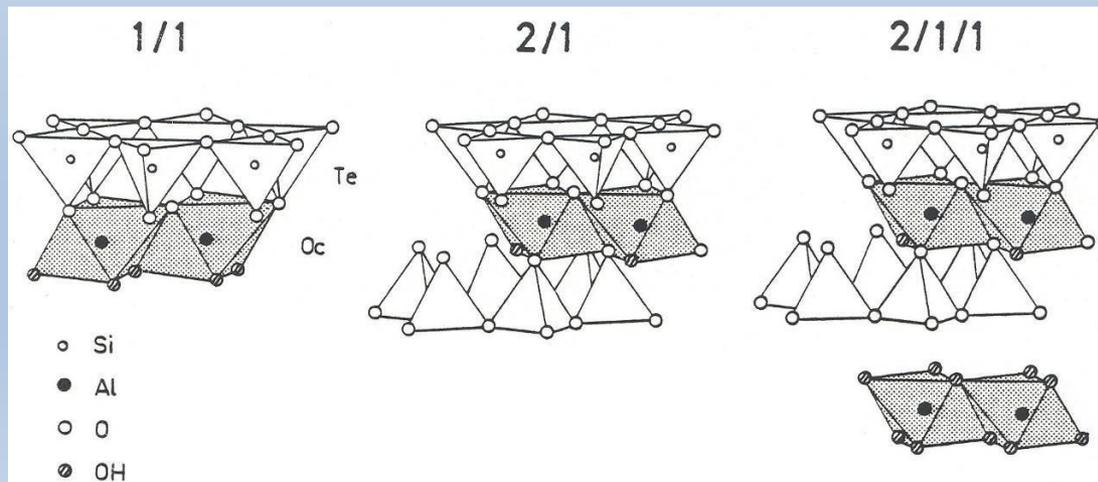
*Couche de tétraèdres*



*Couche d'octaèdres*



Selon la séquence d'empilement des couches, on distingue des minéraux de type :

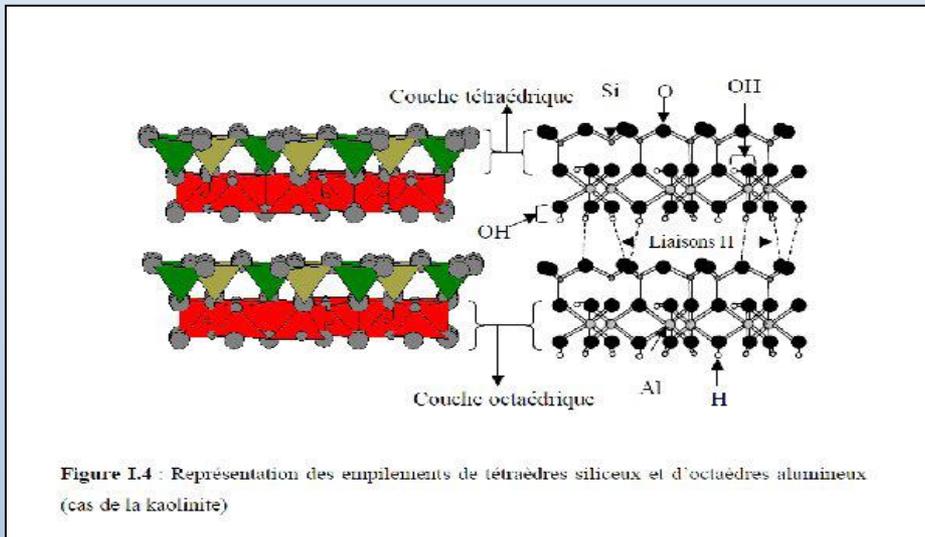


# PRINCIPALES FAMILLES ARGILEUSES

## 1. Famille des kaolinites



✓ Une structure comprenant une couche tétraédrique et une couche octaédrique.  
On parle donc d'argile de **type 1/1 ou TO** avec une **distance réticulaire  $d = 7\text{Å}$** .



*Le feuillet élémentaire de la kaolinite est constitué d'une succession de tétraèdres de silicium et d'octaèdres d'aluminium (Konan K. L, 2006)*



Cristaux de kaolinite vus au MEB.



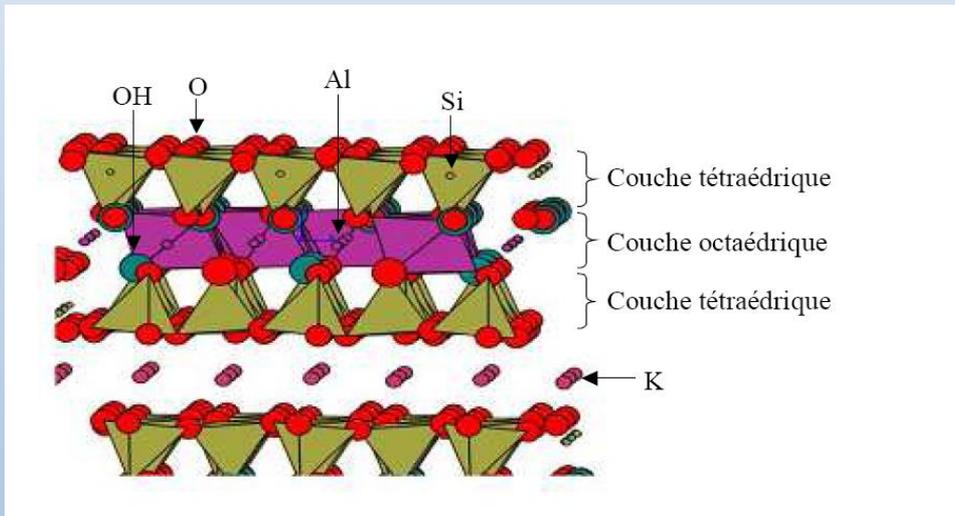
Minéral de kaolinite.

## 2. Famille des illites

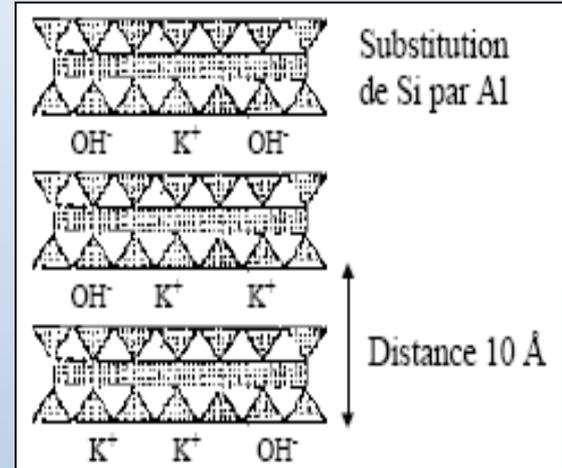


✓ Les feuillets sont à trois couches dont une est octaédrique (alumineuse) comprise entre deux tétraédrique (siliceuses). L'espace interfoliaire est occupé par des ions potassium ( $\text{K}^+$ ) peu hydratés.

✓ **Type TOT** avec  $d = 10\text{Å}$



Représentation schématique des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux.



Représentation schématique de la structure d'illite

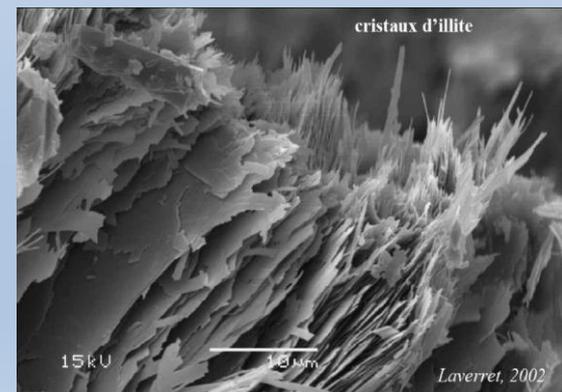
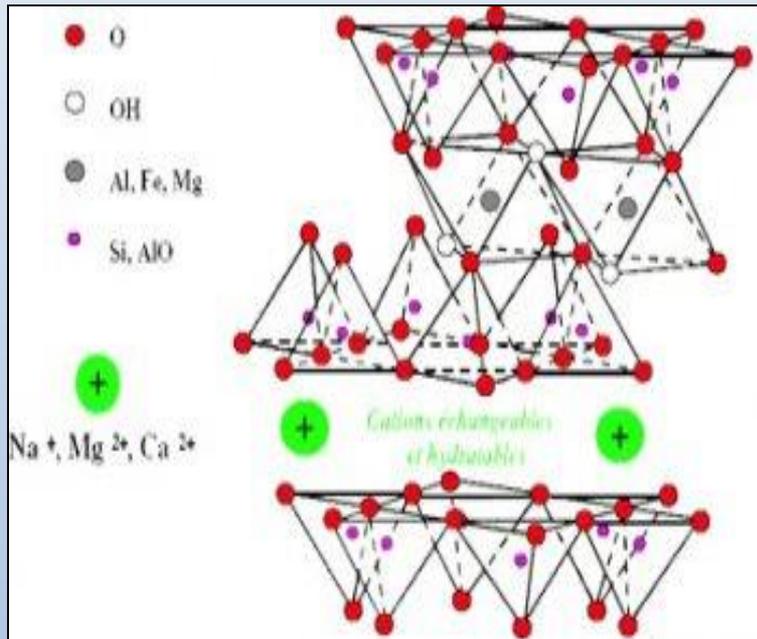


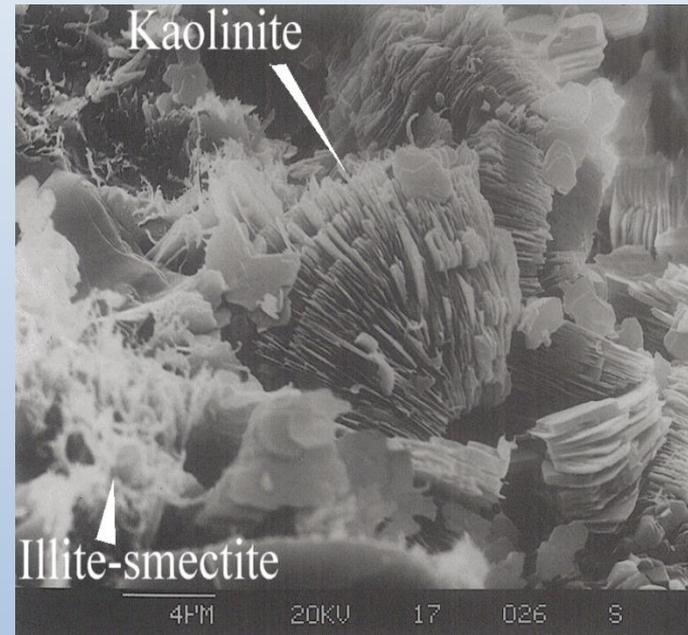
Image de microscopie électronique de feuillets d'illite

### 3. Famille des smectites

La smectite est une Argile de type 2/1 (TOT) avec  $d = 14 \text{ \AA}$ . Cette famille a les mêmes caractéristiques que celle des illites sauf qu'ici l'espace interfoliaire est occupé par d'autres cations et de l'eau. Ce qui fait que quand les smectites sont chauffées l'eau disparaît donnant ainsi une raie de  $10 \text{ \AA}$ .

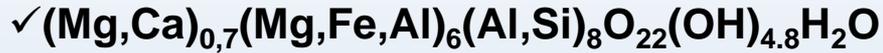


*Représentation schématique des feuillets élémentaires des smectites (Laribi S., 2003)*



*Image de microscopie électronique de feuillets de Smectite - Illite- kaolinite*

## 4. Famille des vermiculites



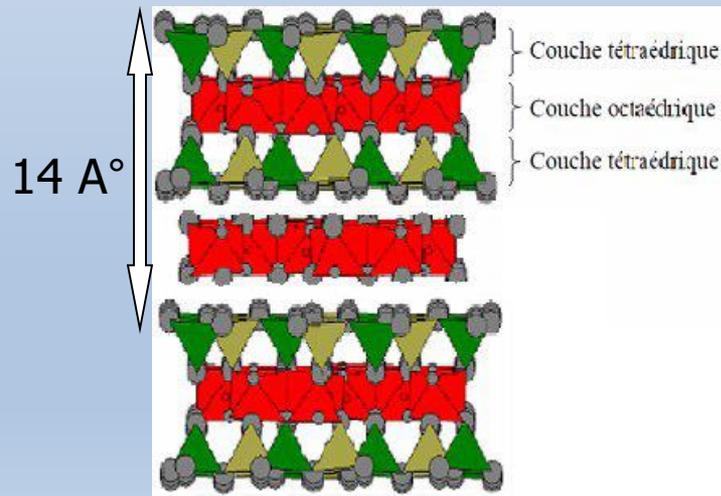
✓ Cette famille ressemble aux argiles à trois couches TOT. La vermiculite est proche des illites et chlorites mais montre des propriétés gonflantes.

✓ La présence de l'eau dans l'interfoliaire fait que la distance réticulaire de  $14 \text{ \AA}$  se réduit à  $10 \text{ \AA}$  quand la vermiculite est chauffé. Des substitutions de Si par l'Al sont possibles.



## 5. Famille des chlorites

Cette argile est de type : 2/1/1 ou TOTO avec  $d = 14 \text{ \AA}$ , dont l'espace interfoliaire est garni par une couche composée de Mg et OH. L'Al est remplacé localement par le Fe.



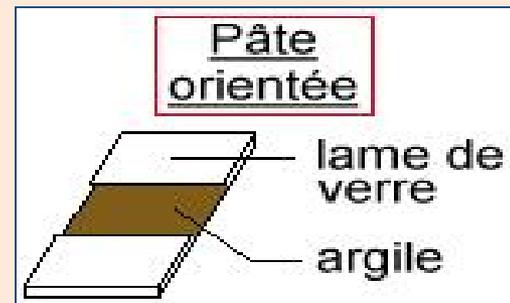
*Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdre alumineux d'un minéral de type 2 :1 :1 (Konan K. L, 2006)*

# METHODES D'ETUDE DES ARGILES

## Préparation des argiles

### Technique de préparation de la fraction argileuse (< 2 $\mu$ m):

- Les échantillons vont être d'abord broyés dans un broyeur.
  - Le délitage: pratiqué dans un Erlenmeyer avec de l'eau distillée s'effectue à l'aide d'un agitateur magnétique.
  - la décarbonatation: L'élimination des carbonates (surtout CaCO<sub>3</sub>) se fait à l'aide de l'acide chlorhydrique. On laisse en suite la suspension décanter dans l'Erlenmeyer.
  - lavage par centrifugation (2500 tours/mn) durant 3 mn afin d'éliminer l'excès d'acide.
  - La suspension défloquée, doit être versée dans un pot à mixer en verre et homogénéisée durant 1 mn à environ 2000 à 3000 trs/mn. Une fois l'opération terminée, la suspension est versée dans le pilulier. Puis on la laisse sédimenter.
  - On récupère les argiles déposées et on les étale sur une lame de verre creusée d'une rainure.
- C'est ainsi qu'on arrive à faire la pâte orientée.



# Identification des minéraux argileux

## Diffraction des rayons X

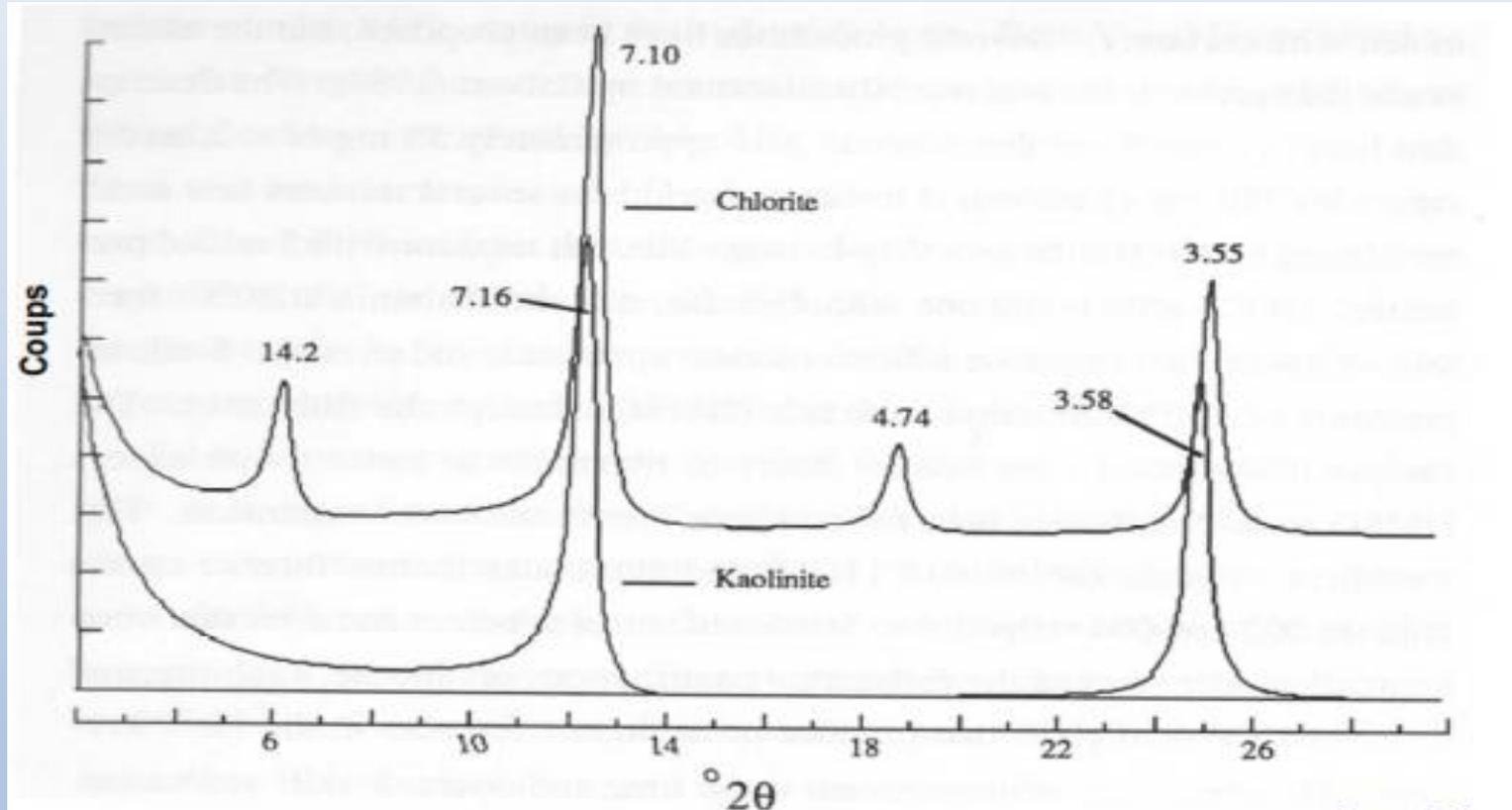


### Dispositif

- ▶ Spectres X obtenus en faisant varier l'orientation de l'échantillon par rapport au faisceau X
  - ↪ permet de déterminer toutes les distances caractéristiques du réseau cristallin
- ▶ Spectres X propres à chaque corps cristallisé  $\Rightarrow$  une véritable carte d'identité

# Identification des minéraux argileux par : Diffraction aux rayons X

## Problème d'interférence entre les phyllosilicates en DRX



# Identification des minéraux argileux

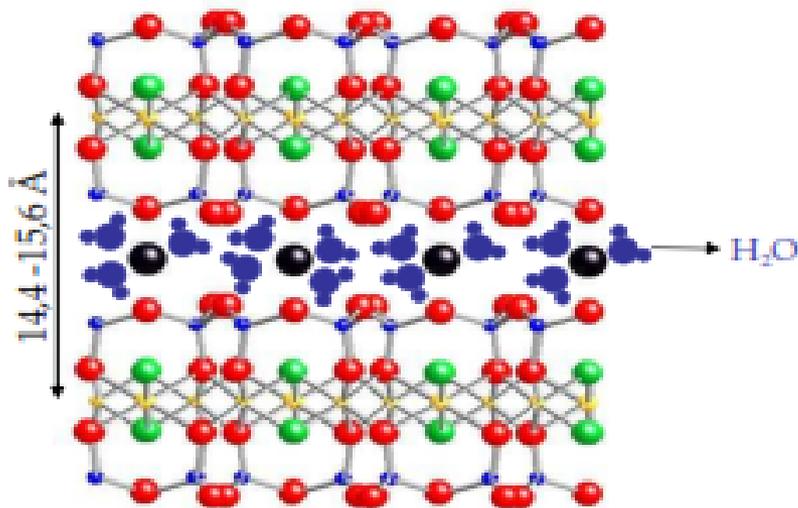
## Diffraction des rayons X

Chauffage

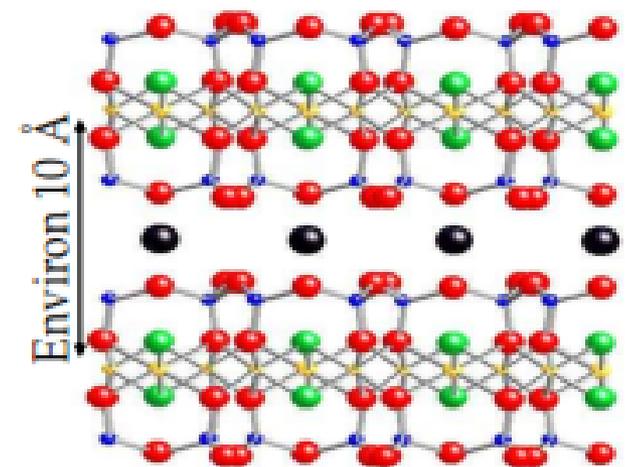


Déshydratation

Smectites, vermiculites



Smectites, vermiculites



- ▶ Pas d'effet sur les chlorites car feuillet hydroxylé dans l'espace interfoliaire
- ▶  $T > 490^{\circ}\text{C} \Rightarrow$  disparition de la kaolinite

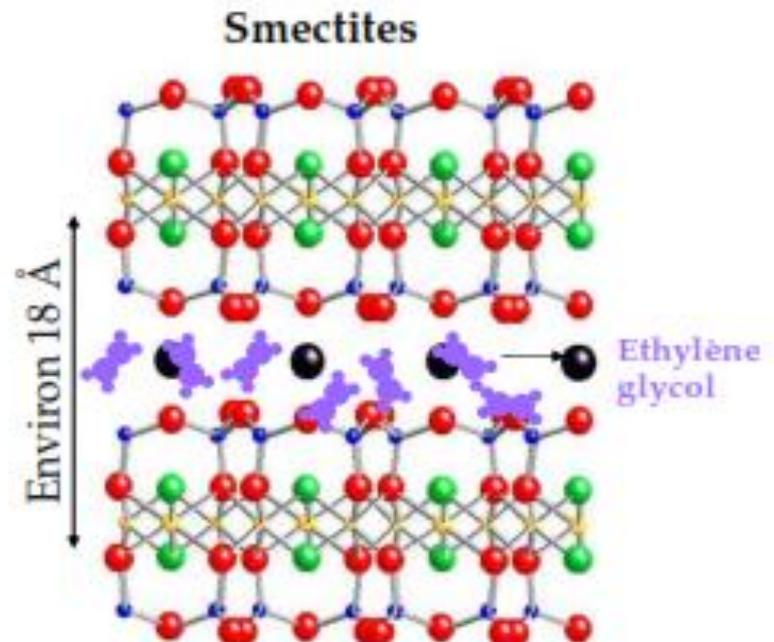
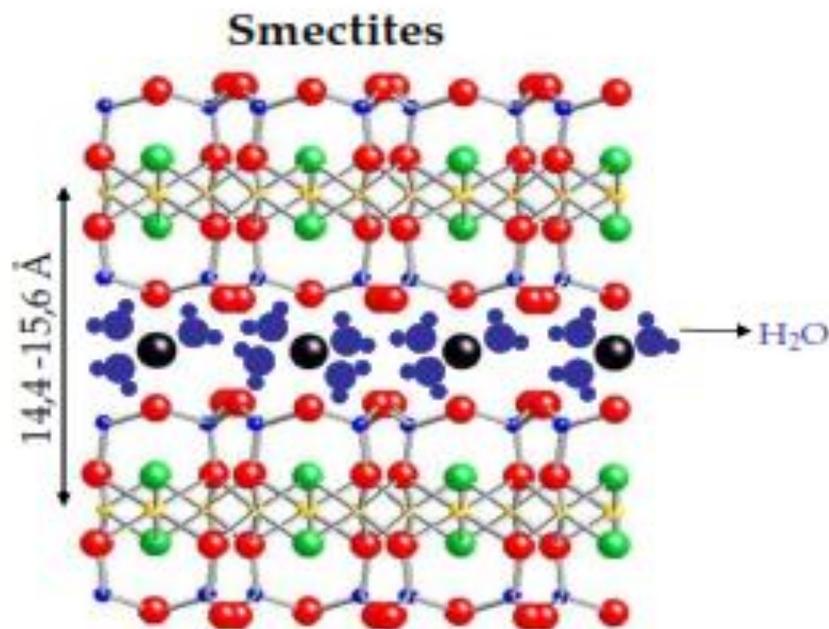
# Identification des minéraux argileux

## Diffraction des rayons X

Ethylène-glycol

⇒

Substitution de l'eau



- ▶ Pas d'effets sur les vermiculites car charge plus importante et molécules d'eau plus difficilement échangeables

# Méthodes d'analyses (qualitative et semi-quantitative)

## Analyse qualitative:

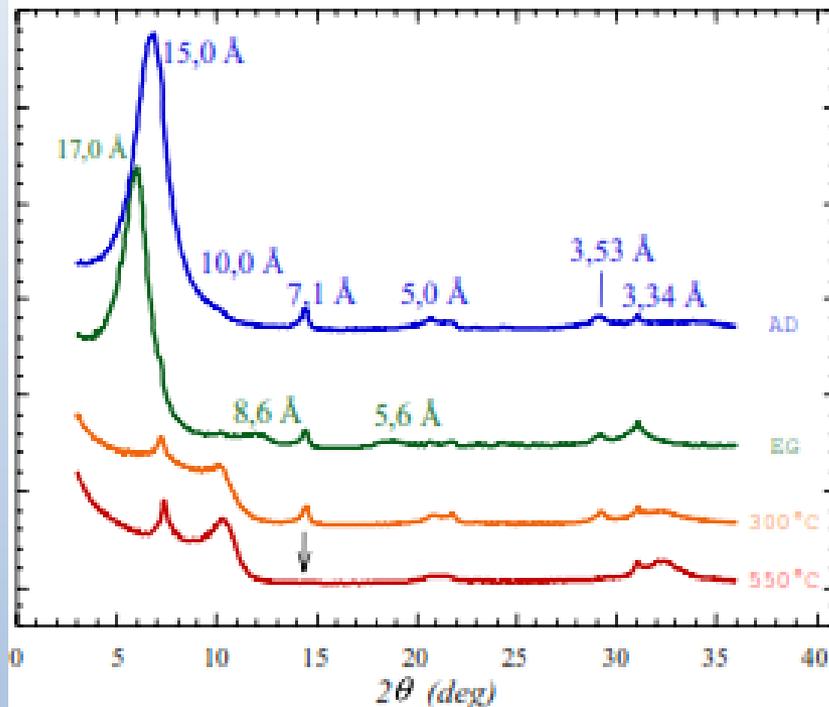
La diffraction des rayons X (DRX) est utilisée de longue date pour la détermination qualitative des constituants argileux. Afin de différencier les minéraux argileux, il est nécessaire d'effectuer des tests de comportement, tels que :

- Traitement à l'Éthylène-glycol / Chauffage à 550°C

	Naturelle (Air)	Éthylène-glycol	Chauffé à 550°C
<b>kaolinites</b>	7 Å°	7 Å°	Destruction
<b>Illites</b>	10 Å°	10 Å°	10 Å°
<b>Smectites</b>	≥ 14 Å°	17 Å°	10 Å°
<b>Vermiculites</b>	14 Å°	14 Å°	10 Å°
<b>Chlorites</b>	14 Å°	14 Å°	14 Å°

# Identification des minéraux argileux

## Diffraction des rayons X



### ► Air (Air Dry)

↪ pic à  $15 \text{ \AA}$  ⇒ smectites, vermiculites, chlorites

### ► Ethylène Glycol (EG)

↪ pic à  $17 \text{ \AA}$

↪ présence d'argiles gonflantes ⇒ smectites

### ► Chauffage à $300^\circ\text{C}$

↪ apparition d'un pic à  $10 \text{ \AA}$  ⇒ smectites

↪ pic à  $15 \text{ \AA}$  ⇒ présence de chlorites

### ► Chauffage à $500^\circ\text{C}$

↪ pic à  $7.1 \text{ \AA}$  disparaît ⇒ présence de kaolinite ?