

# Techniques Analytiques en Sciences de la Terre

## Quelques techniques de la Minéralogie

Karim Benzerara

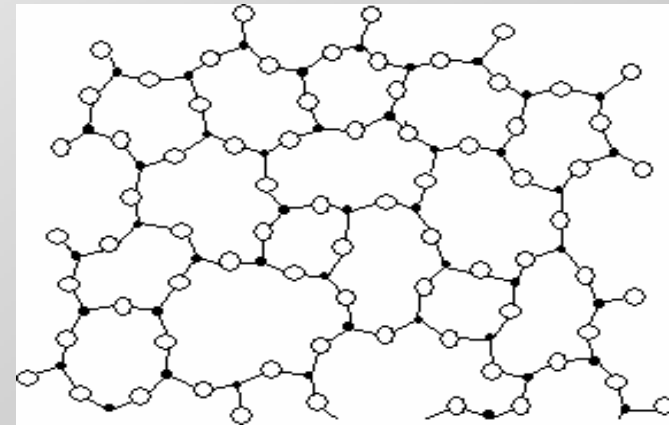
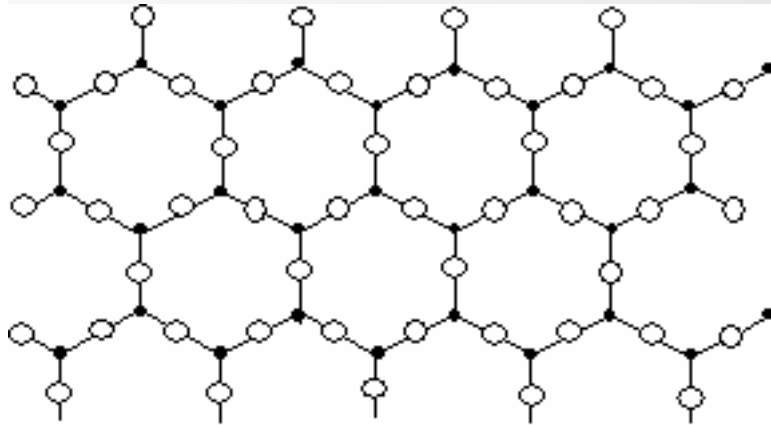
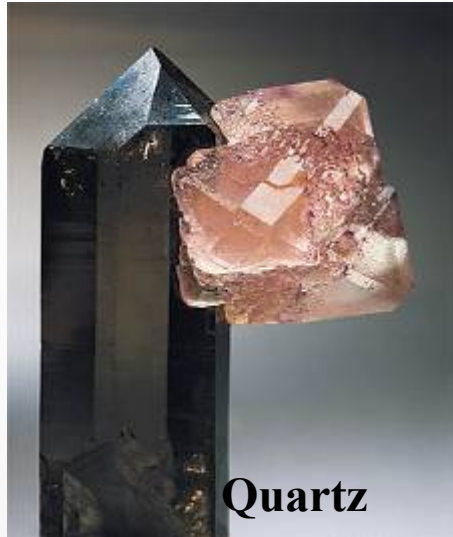


## Qu'est ce qu'un minéral?

Un **minéral** est une substance normalement inorganique, plus rarement organique, formée naturellement ou synthétisée artificiellement, définie par sa composition chimique et l'agencement de ses atomes selon une périodicité et une symétrie précises qui se reflètent dans le groupe d'espace et dans le système cristallin du minéral.

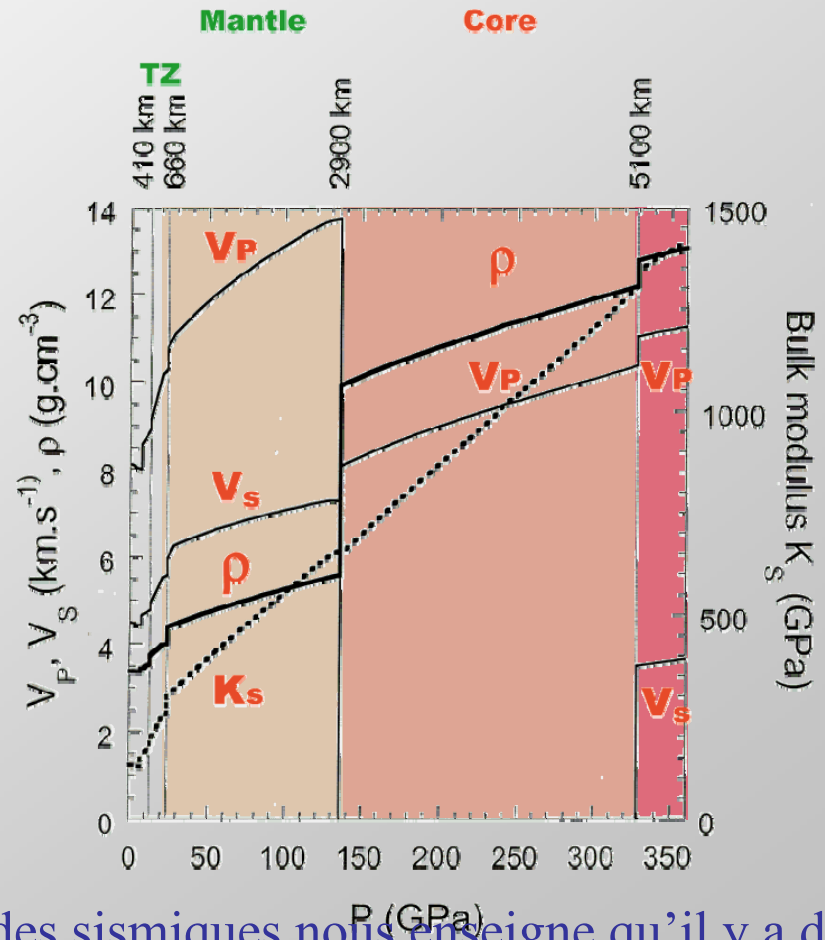
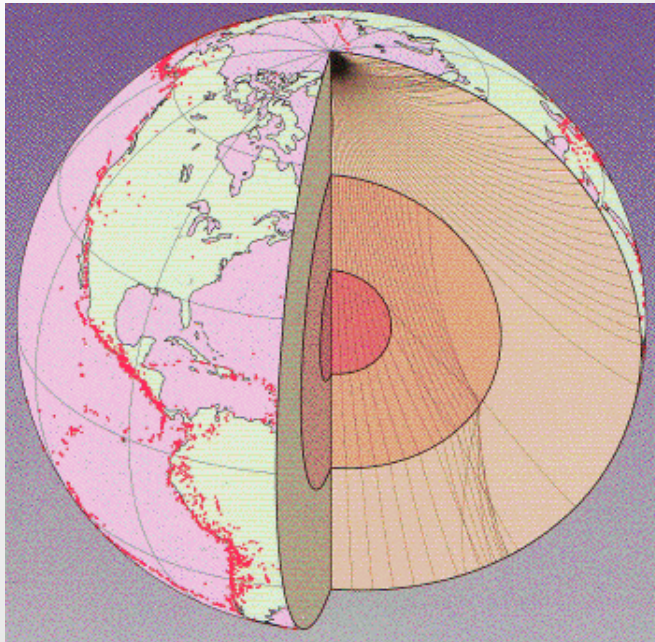
Les minéraux s'associent pour former les roches constituant la croûte terrestre, d'une façon plus générale, la lithosphère mais aussi le manteau, le noyau...

## Etat cristallin / amorphe



Leur étude apporte des informations indispensables pour la compréhension du fonctionnement de la Terre dans le présent et dans le passé  
= Minéralogie

# Exemple d'application de la minéralogie: Comprendre l'intérieur de la Terre

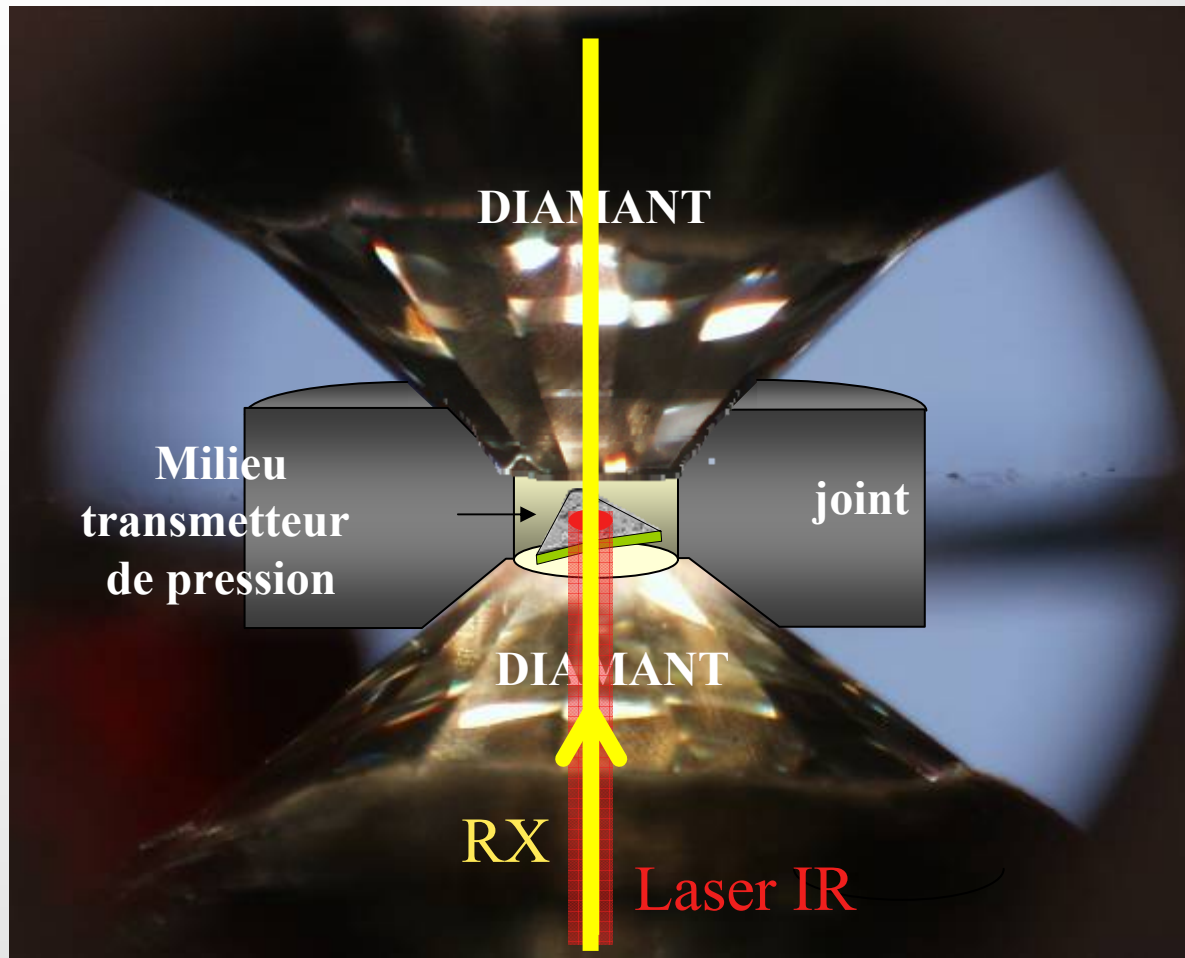


La mesure des vitesses de propagation des ondes sismiques nous enseigne qu'il y a des couches présentant différentes propriétés physiques à l'intérieur de la Terre:  
Discontinuités à 410, 660, 2900 et 5100 km

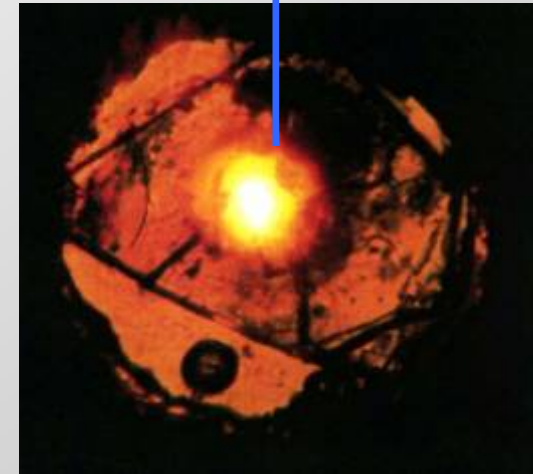
Vous avez appris que ces discontinuités étaient liées soit à des variations de la composition minéralogique en fonction de la profondeur (soit variation de la composition chimique, soit transformation de phase)

**Comment le sait-on?**

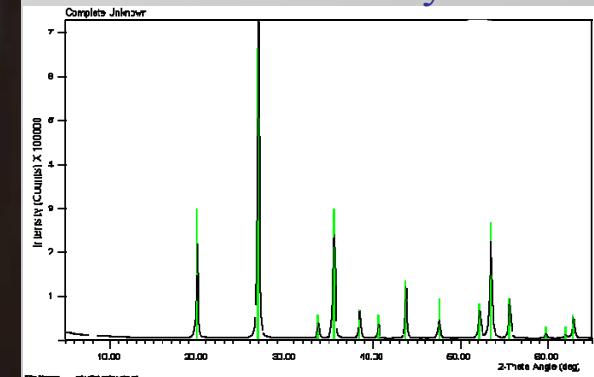
# Expériences au laboratoire dans les cellules à enclume de diamant



Péridotite chauffée à la température voulue

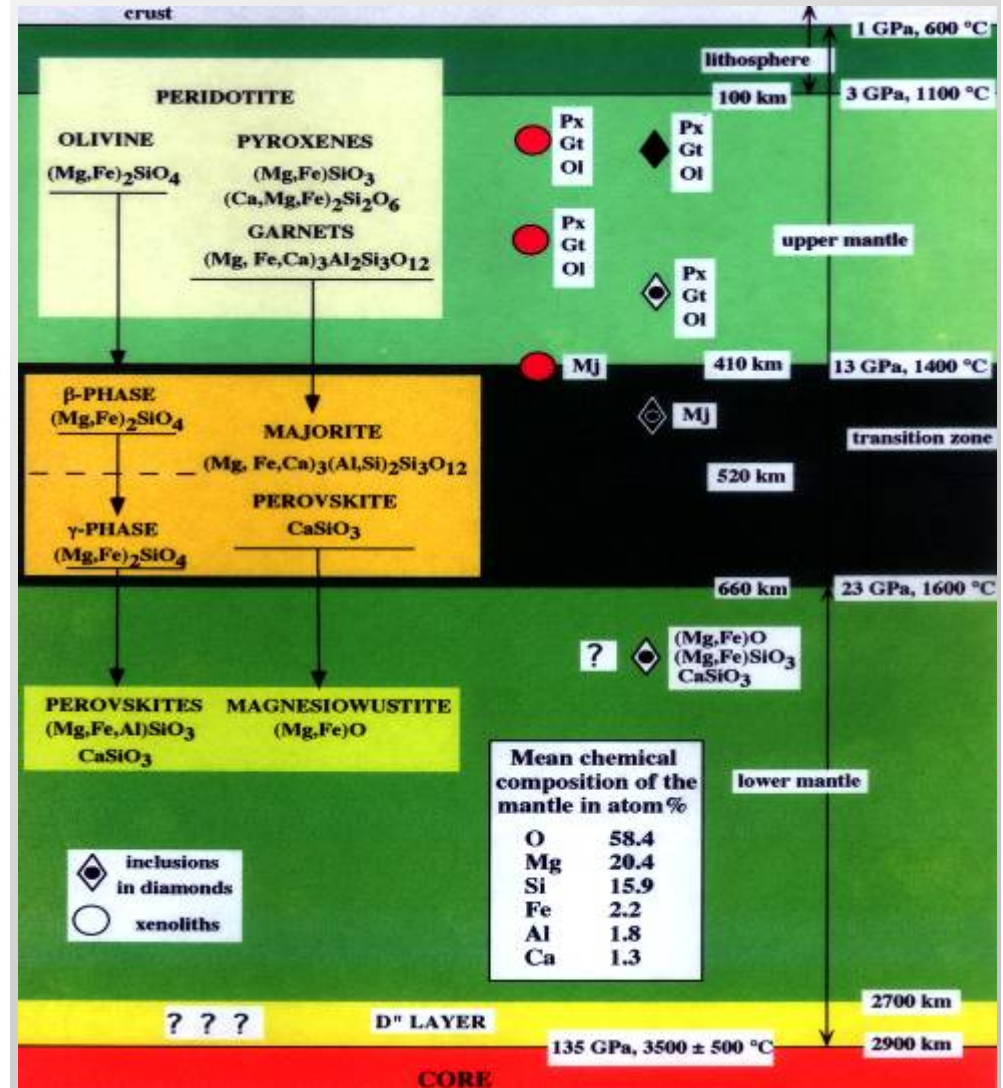
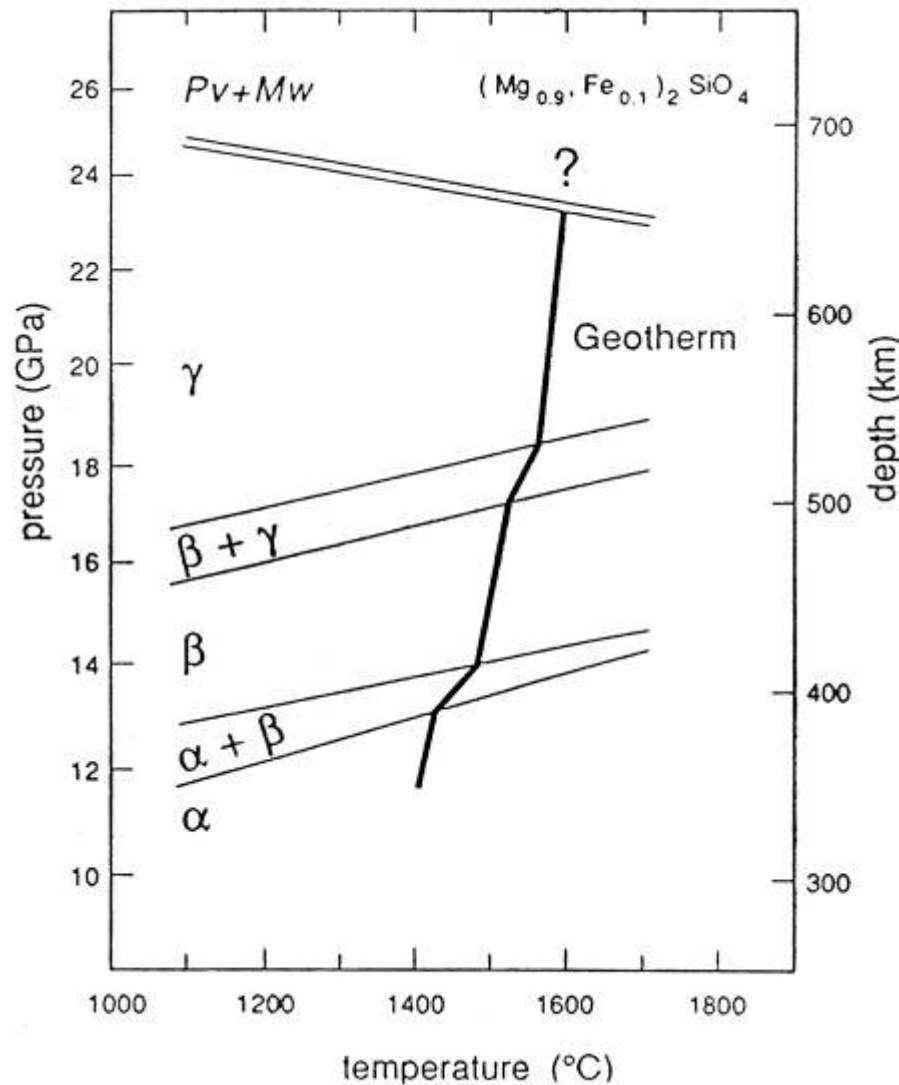


Diffraction des Rayons X

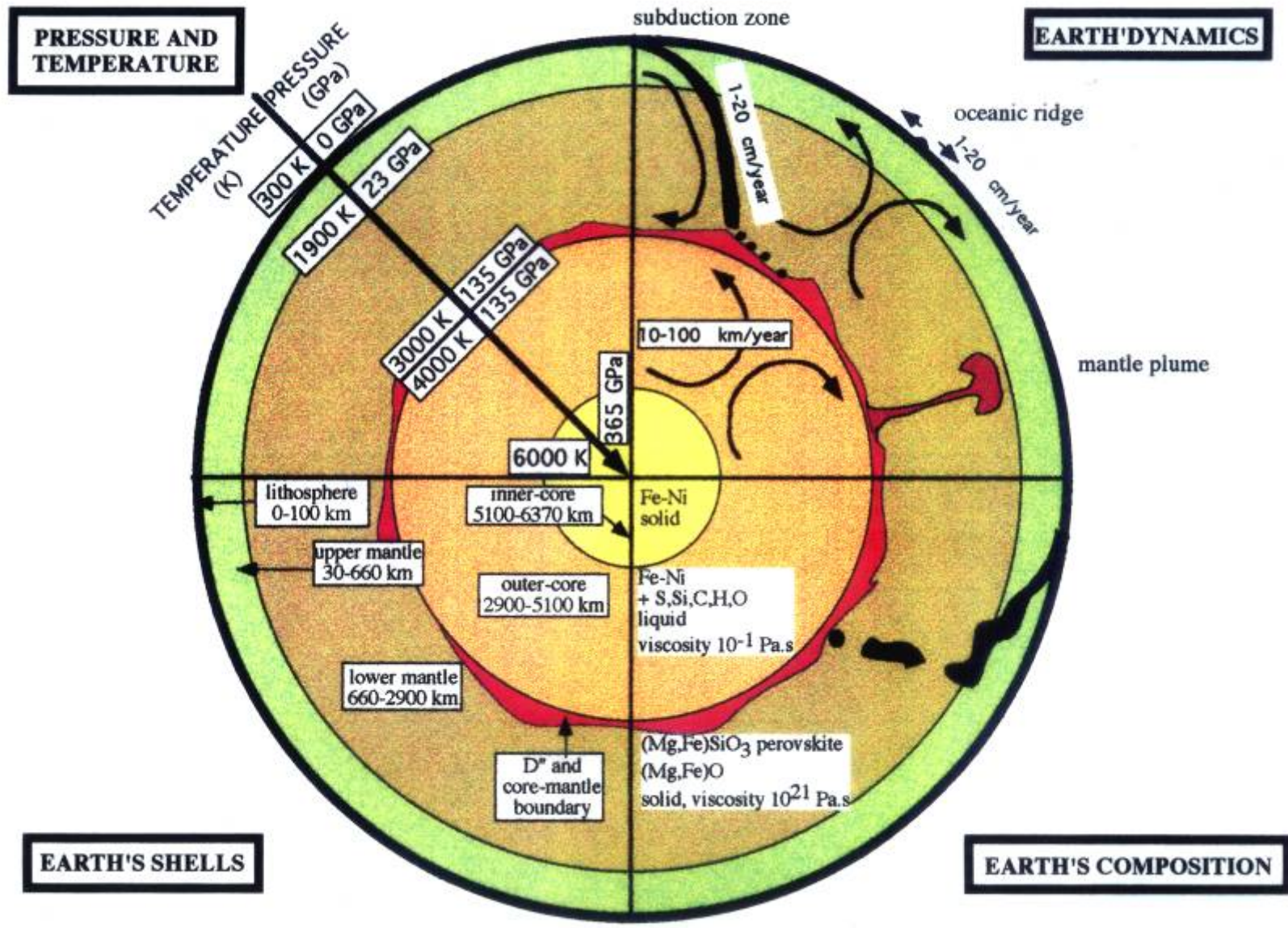


Analyse avec les rayons X de l'évolution des minéraux en fonction de la Température et de la Pression

# Résultat: composition minéralogique de l'intérieur de la Terre

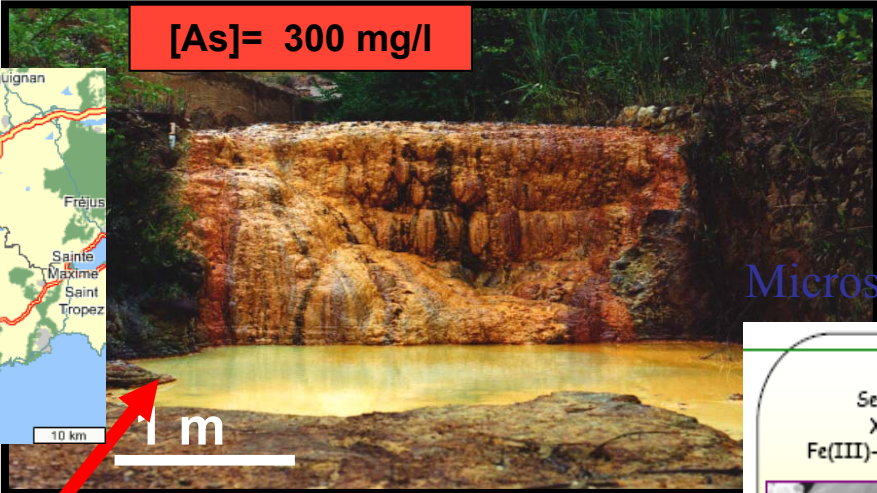


# La composition minéralogique de l'intérieur de la Terre explique sa dynamique, les variations de vitesse des ondes sismiques ...

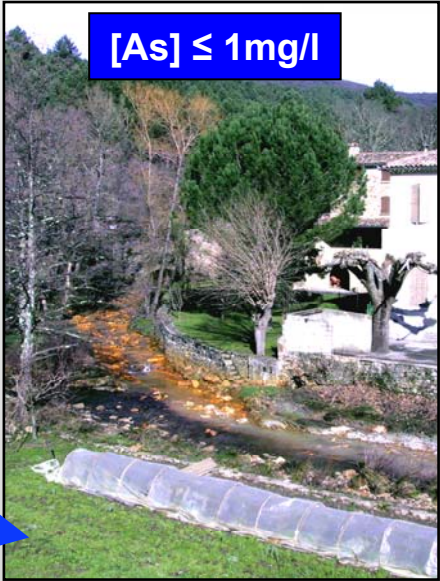
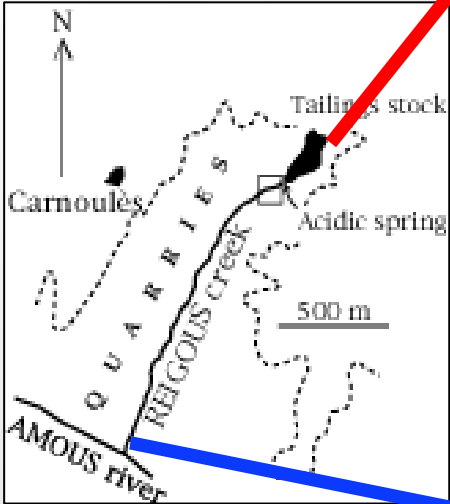
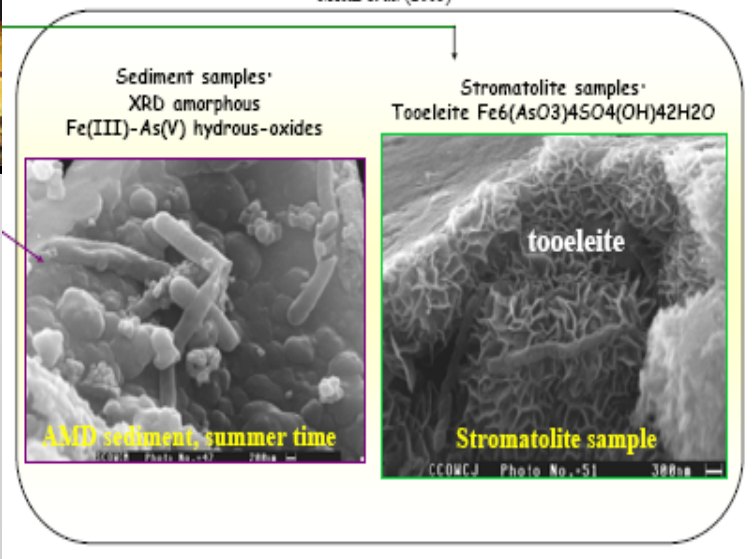




# Autre exemple d'application de la minéralogie: Comprendre et lutter contre les pollutions



Microscopie Electronique en Balayage



+ Diffraction des Rayons X

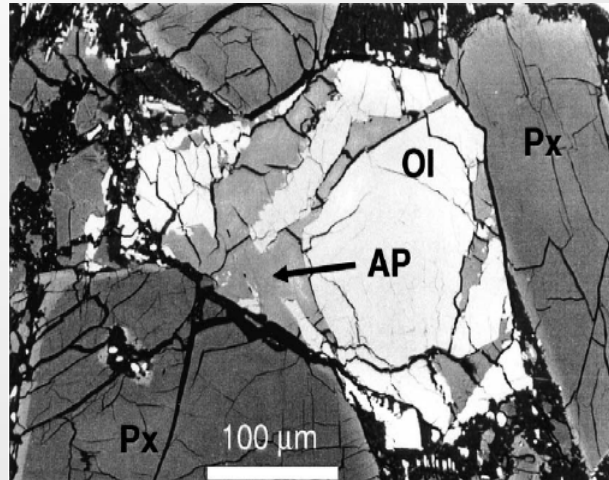


# Exemple d'application de la minéralogie: comprendre l'histoire du système solaire par l'étude des météorites

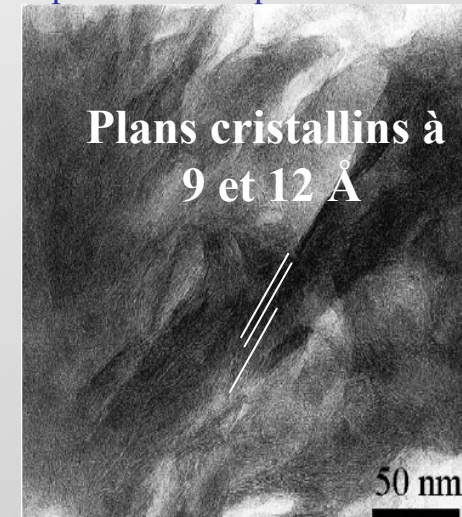


Traces d'altération aqueuse dans la météorite martienne NWA817.  
Gillet et al., EPSL (2002)

Microscopie Electronique en Balayage



Microscopie Electronique en Transmission



Composition chimique de la phase d'altération par EDX

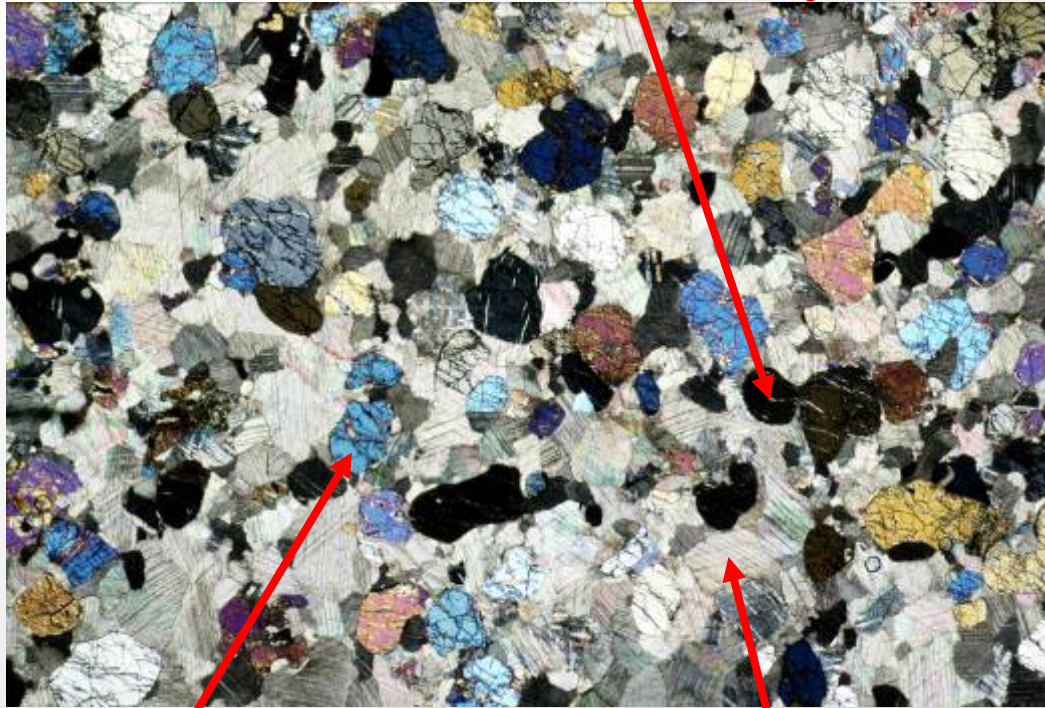
Table 1  
Major element composition of the alteration products in NWA 817 and other nakhlites (in wt%)

	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Total
NWA 817 – alteration products in the mesostasis											
#1	47.35	0.01	2.46	0.00	27.15	0.23	8.66	0.18	0.06	0.47	86.57
#2	45.01	0.09	3.09	0.00	30.56	0.36	5.92	0.16	0.03	0.42	85.64
Average, <i>n</i> = 16	46.51	0.03	2.26	0.01	28.42	0.28	7.56	0.14	0.06	0.42	85.68
NWA 817 – alteration products in olivine crystals											
#3	43.31	0.06	0.17	0.00	35.87	0.43	6.40	0.19	0.13	0.47	87.03
#4	42.82	0.04	0.05	0.02	37.34	0.58	5.10	0.12	0.21	0.45	86.72
Average, <i>n</i> = 25	42.82	0.06	0.21	0.03	36.45	0.55	5.69	0.25	0.18	0.41	86.65
Nakhla 'rust' [3]											
	40.20	0.02	0.74	0.03	34.10	0.63	6.82	1.14	1.16	0.60	85.44
Lafayette iddingsite (total arbitrary fixed to 86%) [4]											
	42.79	0.01	4.16	0.00	25.28	0.42	12.11	0.61	0.26	0.36	86.00

La phase d'altération (AP) est une smectite: Altération post magmatique à moins de 500°C, il y a moins de 1,3 Ga. Ces minéraux gardent la trace d'une eau martienne d'il y a 1.3 Ga!

Classiquement votre connaissance des minéraux= microscopie optique sur lame mince

**Grenat ( $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ca}, \text{Mn})_3(\text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}^{3+}, \text{Si})_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ )**



**Olivine ( $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ )**

**Ortho- or clinopyroxene ( $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$ )**

Mais: **quelle est la composition chimique?** Quelle est la **position des atomes dans la maille du cristal** sachant qu'elle peut varier en fonction de l'histoire du minéral?

Quelle est la **texture et la morphologie des petites phases** que l'on ne voit pas en microscope optique? **Comment ces phases minérales évoluent si on les chauffe, on les comprime, on les met au contact d'organismes biologiques?**...

→ besoin d'outils que l'on va présenter ici

# Plan du cours

## Diffraction des Rayons X

- + *Identification des minéraux*
- + *Reconstruction de la structure atomique des minéraux*

## Microscopie Electronique en Balayage (MEB)

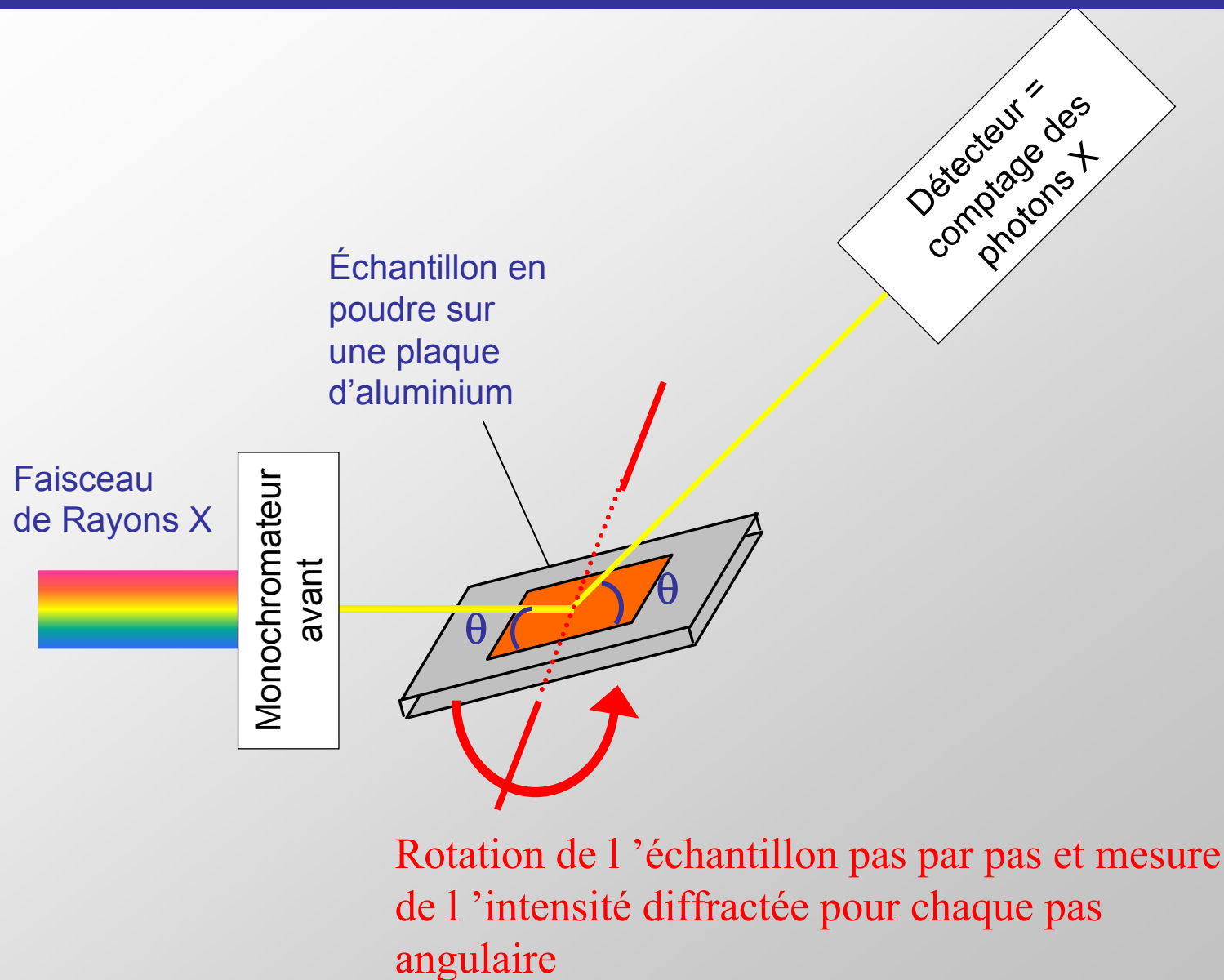
- + *Microscopie à l'échelle de quelques nanomètres*
- + *Imagerie de la morphologie des minéraux*
- + *Imagerie avec contraste chimique*
- + *Analyse chimique*

## Microscopie Electronique en Transmission

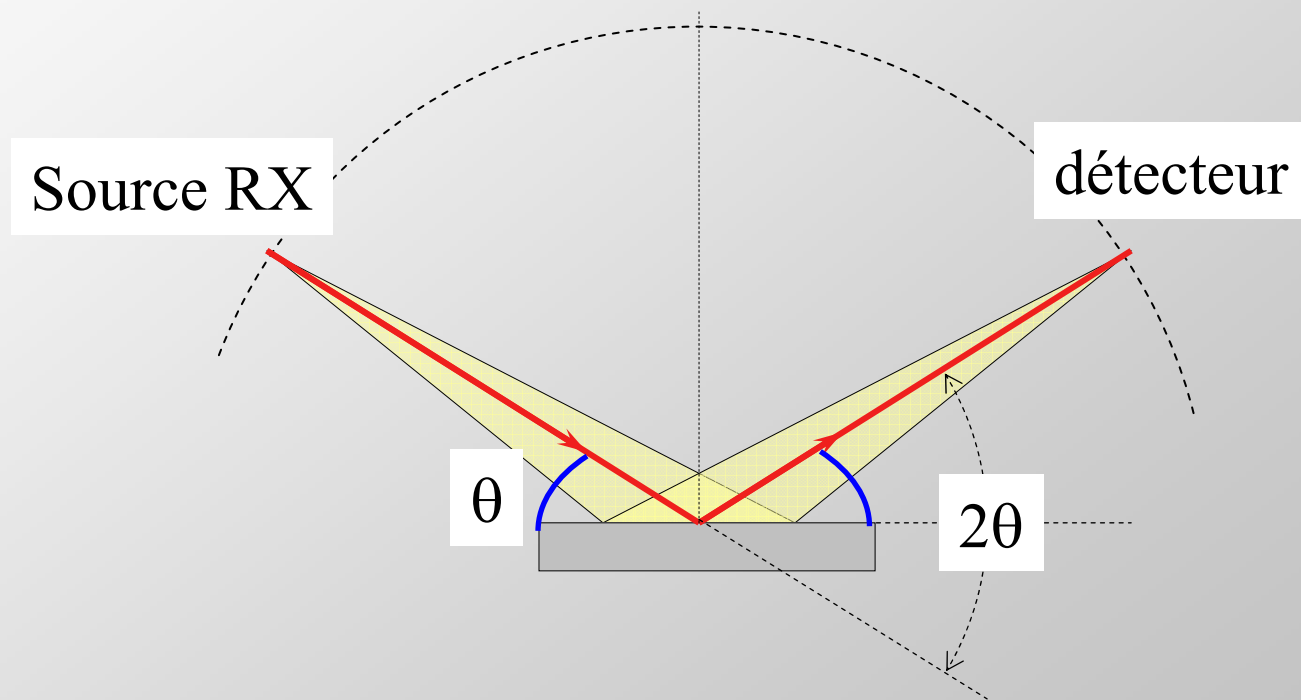
- + *Microscopie à l'échelle de quelques angströms*
- + *Imagerie avec contraste dépendant de la structure des minéraux*
- + *Analyse chimique*

# Schéma de principe du diffractomètre de rayons X

étude en réflexion



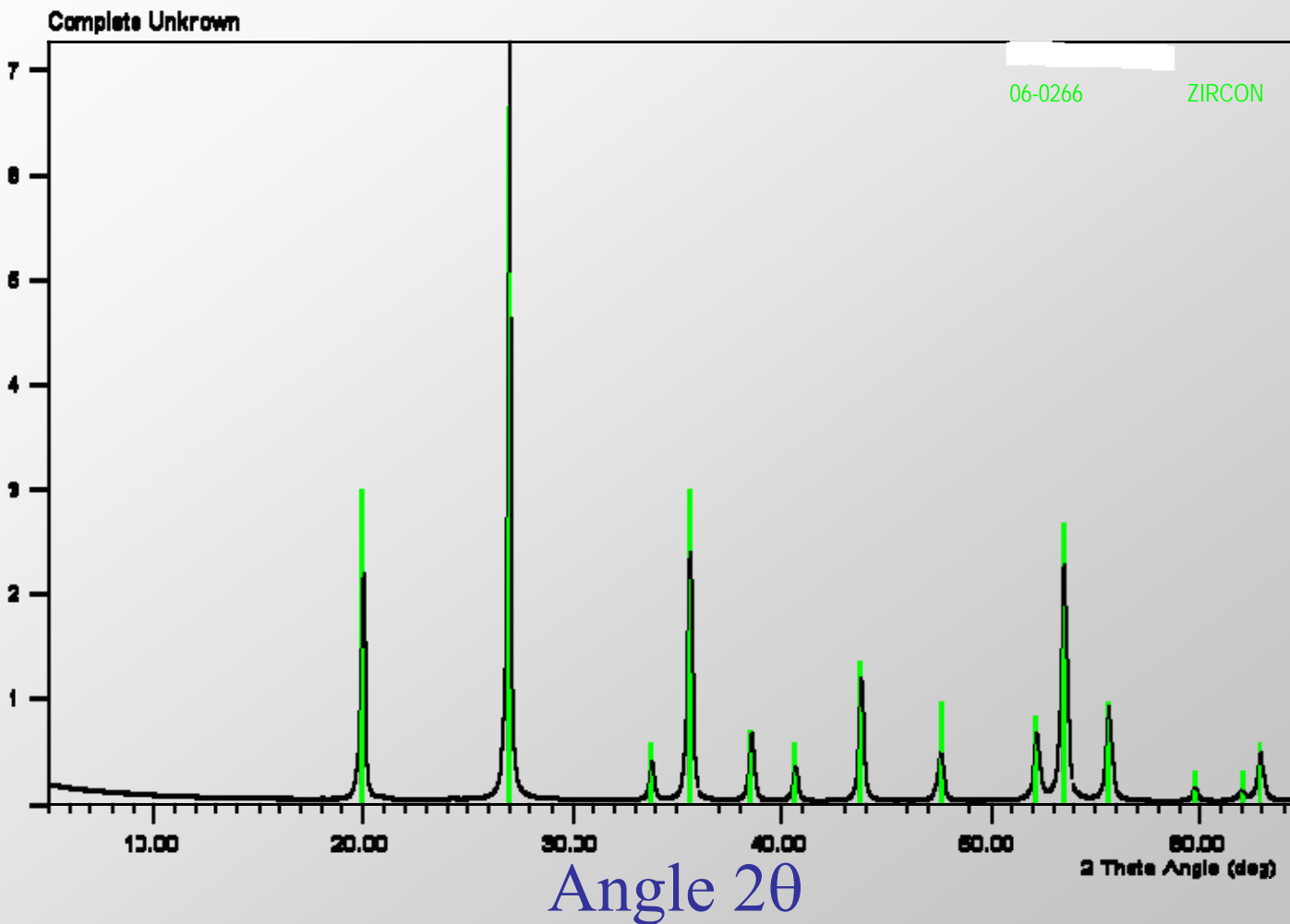
# Schéma de principe du diffractomètre de rayons X: Autre représentation



# Résultat d'une expérience de diffraction des rayons X

Echantillon avec une seule phase minérale

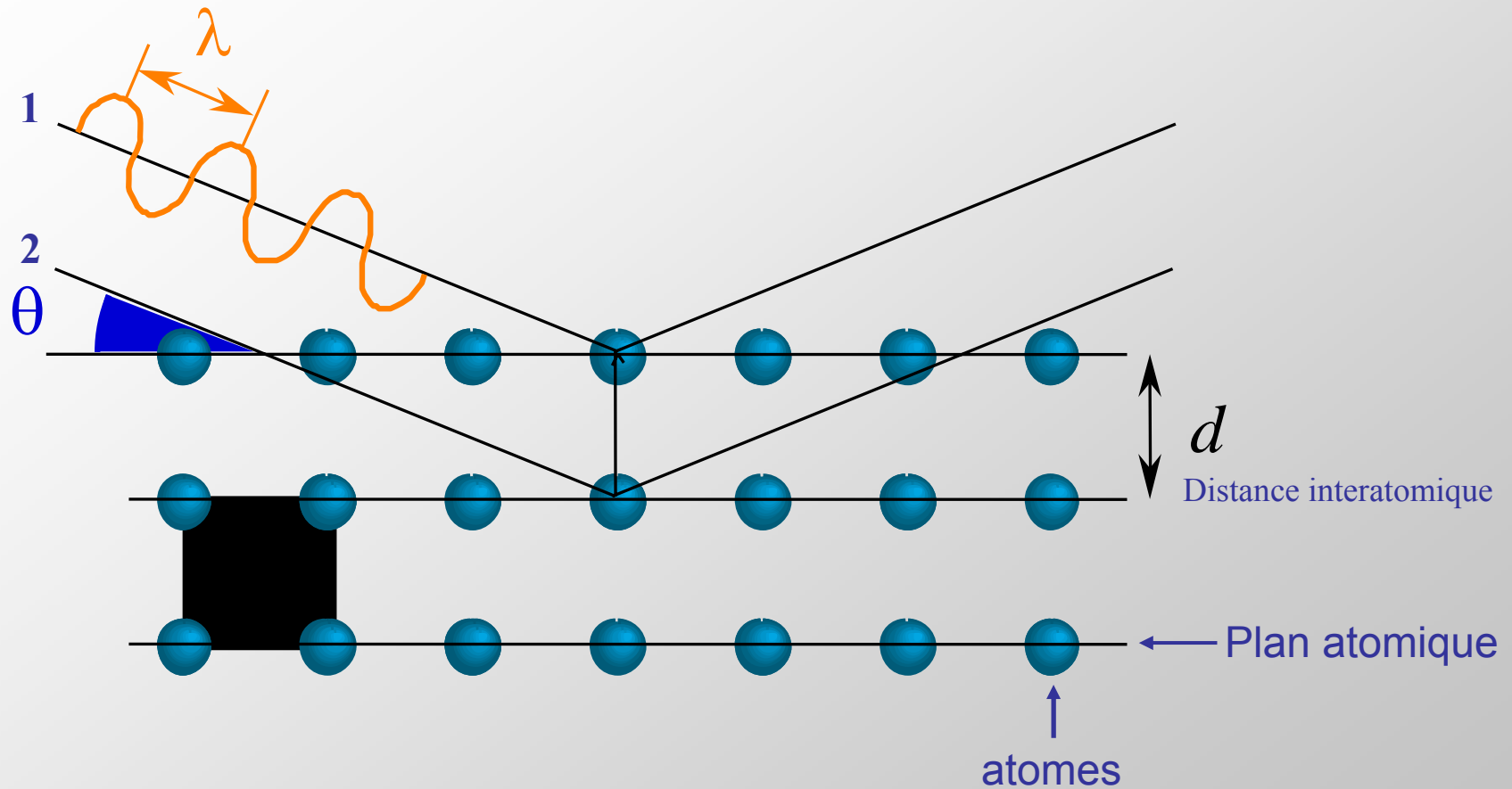
Nombre de photons X détectés (Intensité)



Comment expliquer ces pics?

# Diffraction des rayons X par deux plans atomiques parallèles

## Quelles sont les conditions de diffraction ?

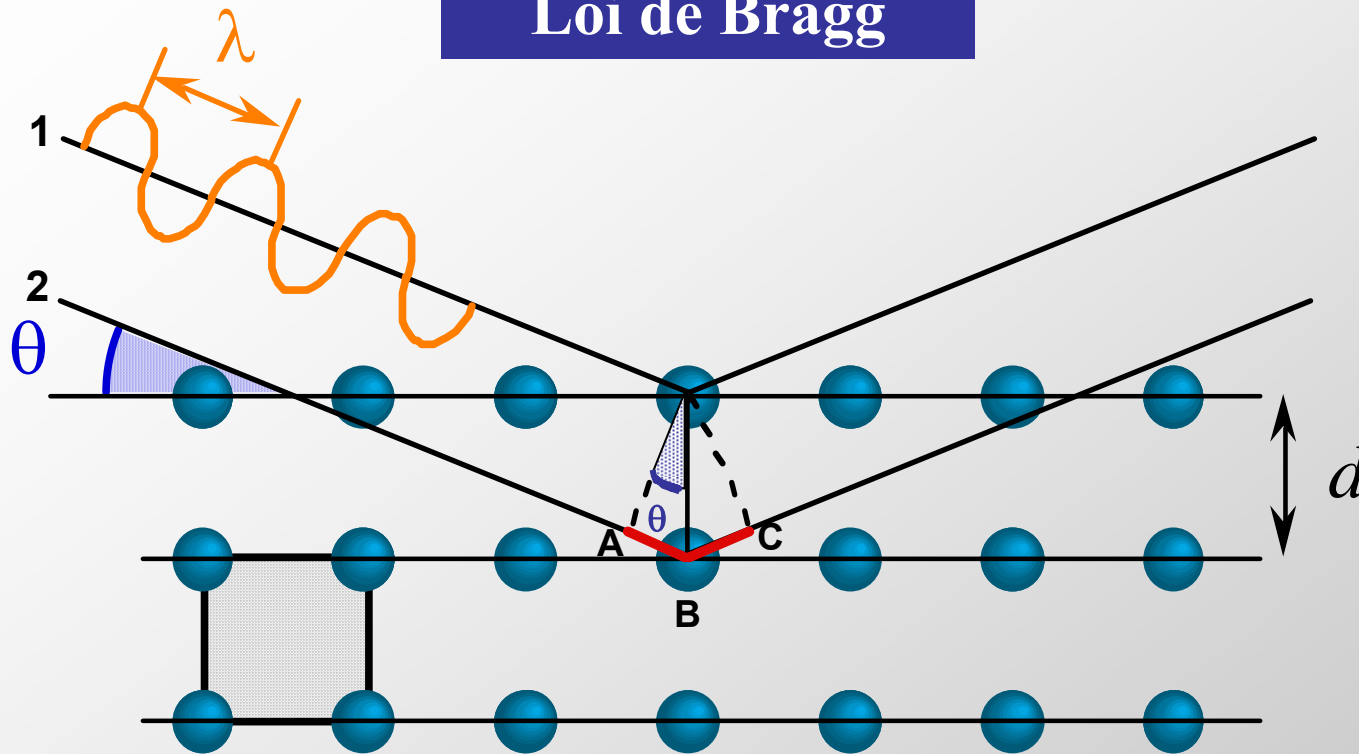


*Les ondes 1 et 2 interfèrent constructivement (cad qu'elles donnent naissance à un pic de diffraction sur le détecteur) ssi la différence de chemin parcouru entre elles est  $= n \lambda$*

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



# Loi de Bragg



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

or  $AB = d \sin \theta$

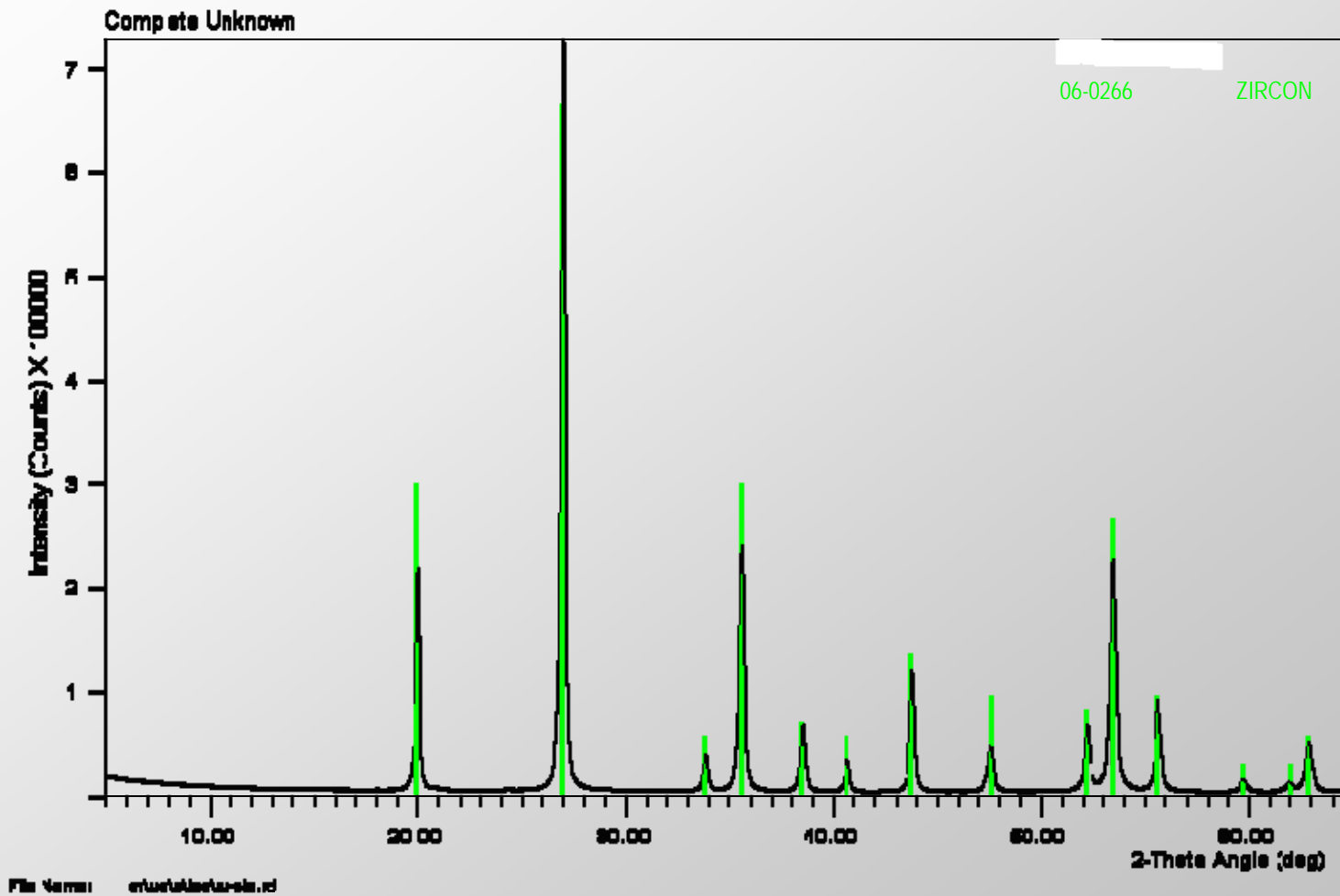
donc  $\delta = 2 d \sin \theta$

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

donc

$n\lambda = 2d \sin \theta$  (Loi de BRAGG)

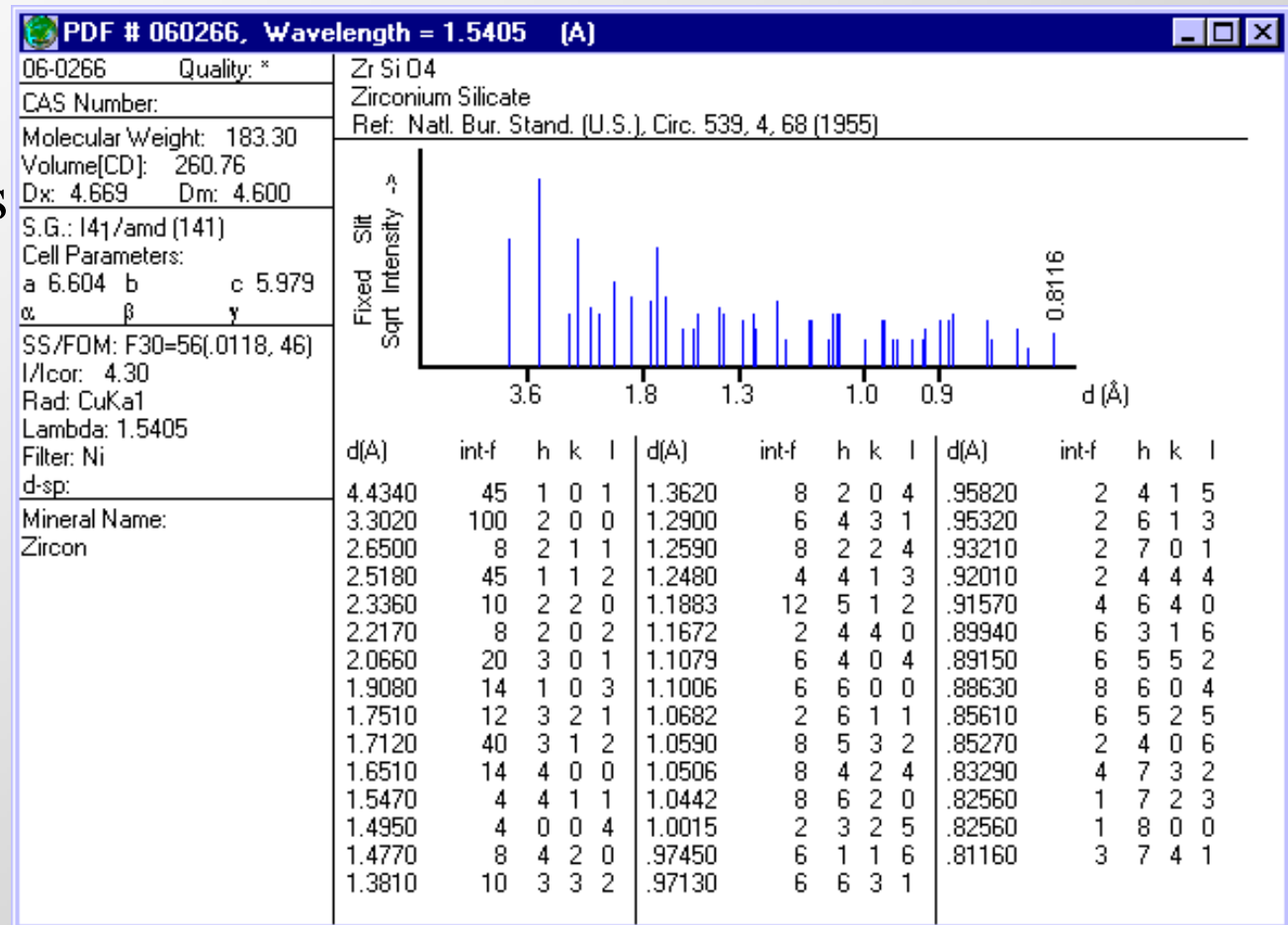
# La mesure des pics de diffraction permet donc de remonter aux distances interatomiques



source : <http://www.ccp14.ac.uk/poster-talks/phase-id-1999/html/phaseid.htm>

# La position des pics et leur intensité relative permet de remonter à la nature du minéral grâce à des bases de données

300 000 composés :  
 - inorganiques  
 - organiques

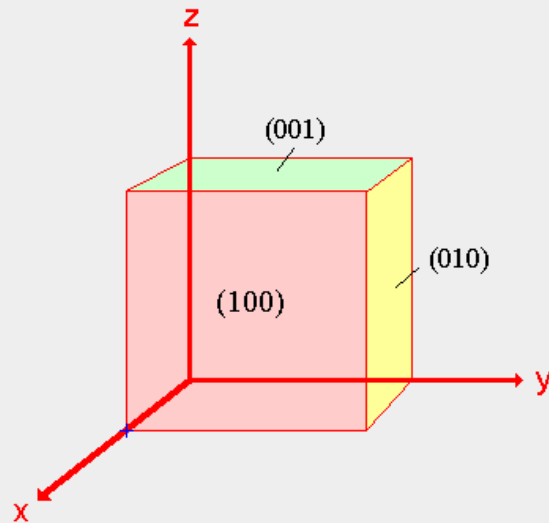
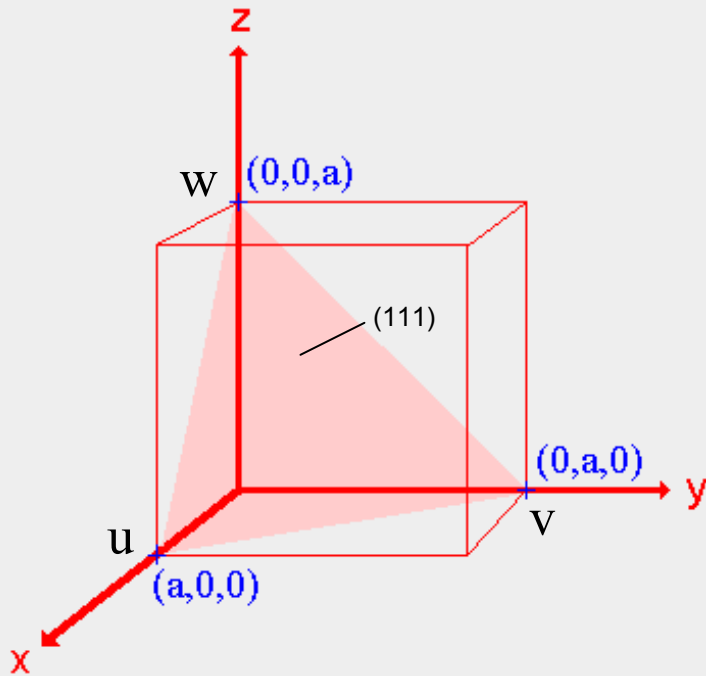


## Rappel: Indices de Miller

Interceptions  $u$ ,  $v$  et  $w$  d'un plan cristallin avec les axes  $x$ ,  $y$  et  $z$  du cristal

Expression des points d'intersection  $u$ ,  $v$  et  $w$  en coordonnées fractionnaires des paramètres de maille  $a$ ,  $b$  et  $c$  de chaque axe du cristal (ici uniquement  $a$  car maille cubique, donc  $a=b=c$ )

Notation finale  $(hkl)$  avec  $h: 1 / (u / a)$   
 $k: 1 / (v / b)$   
 $l: 1 / (w / c)$



# Détection et identification de phases minérales

## Principe

Structure cristalline :

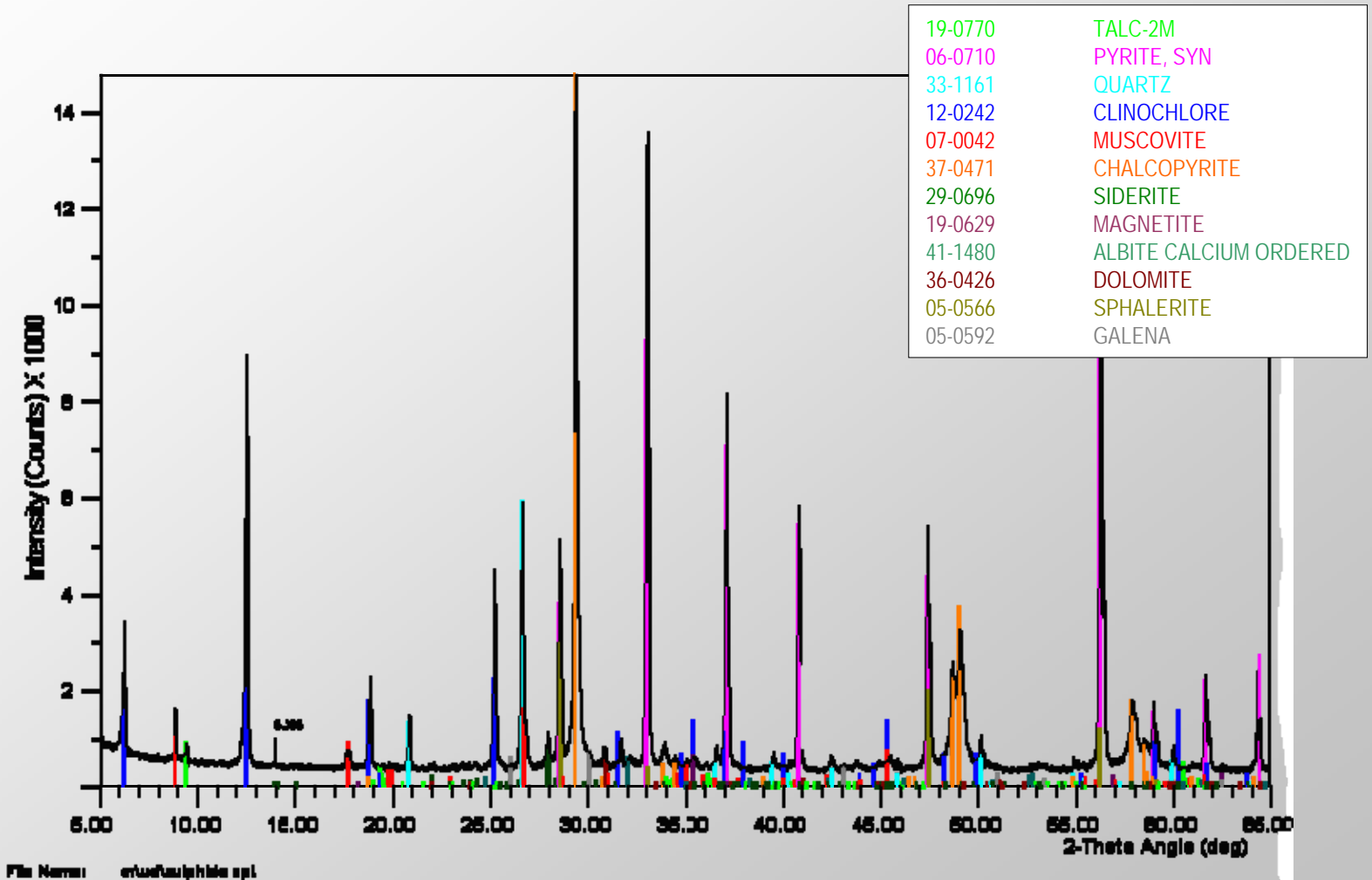
- Groupe d'espace
  - Paramètres de maille
- }  $\Rightarrow$  Pics de diffraction à des angles bien précis

• Nature des atomes  
et positions

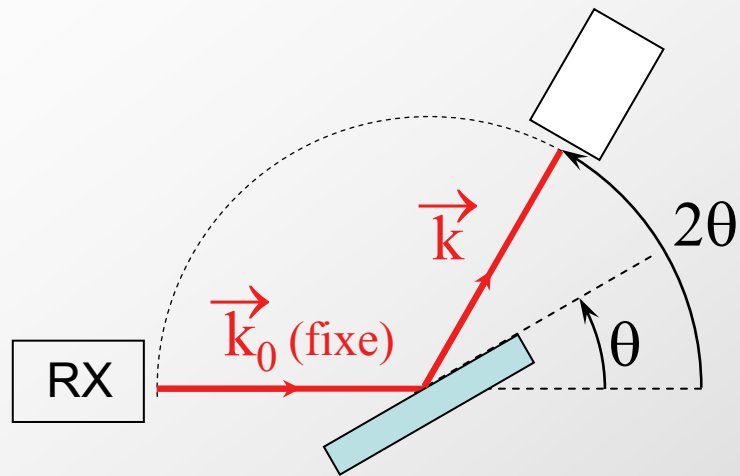
Intensité relative des pics de diffraction  
C'est le nuage électronique  
des atomes constituant le cristal  
qui diffuse les rayons X

En théorie : une structure  $\Leftrightarrow$  un diagramme

# Cela marche aussi pour un mélange de plusieurs phases minérales

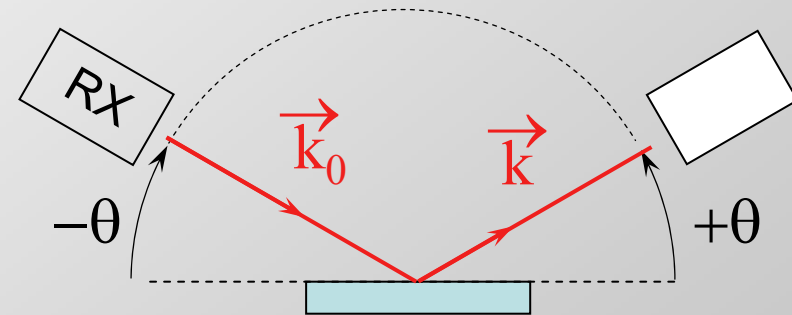


# Différents types de montage pour acquérir un diffractogramme



## Montage $\theta - 2\theta$

- Source RX fixe
- détecteur mobile ( $2\theta$ )
- échantillon mobile ( $\theta$ )

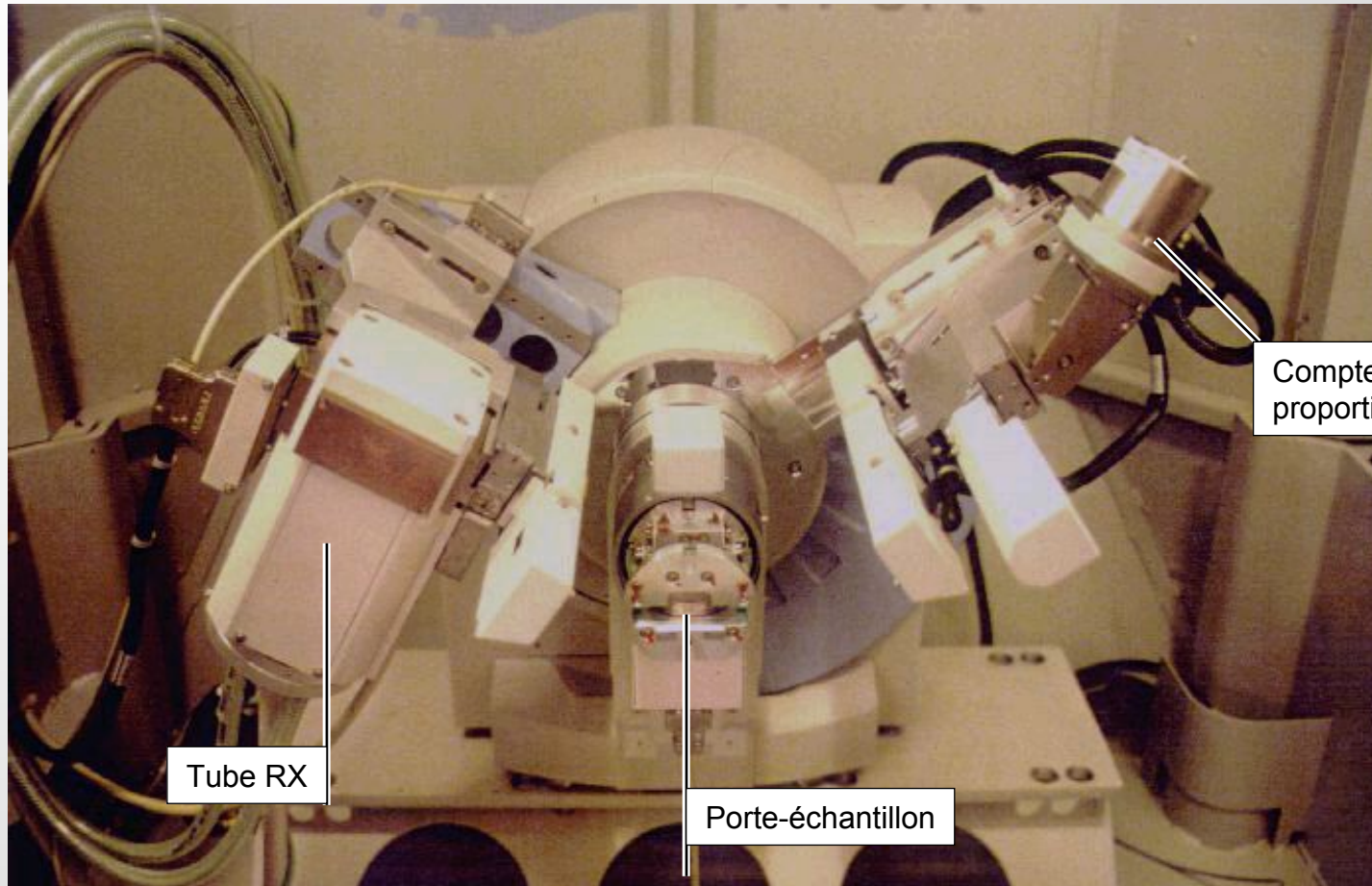


## Montage $\theta - \theta$

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

$\Rightarrow$  possibilité de contrôler l'environnement

## Exemple de diffractomètre de laboratoire



Tube RX

Porte-échantillon

Compteur proportionnel

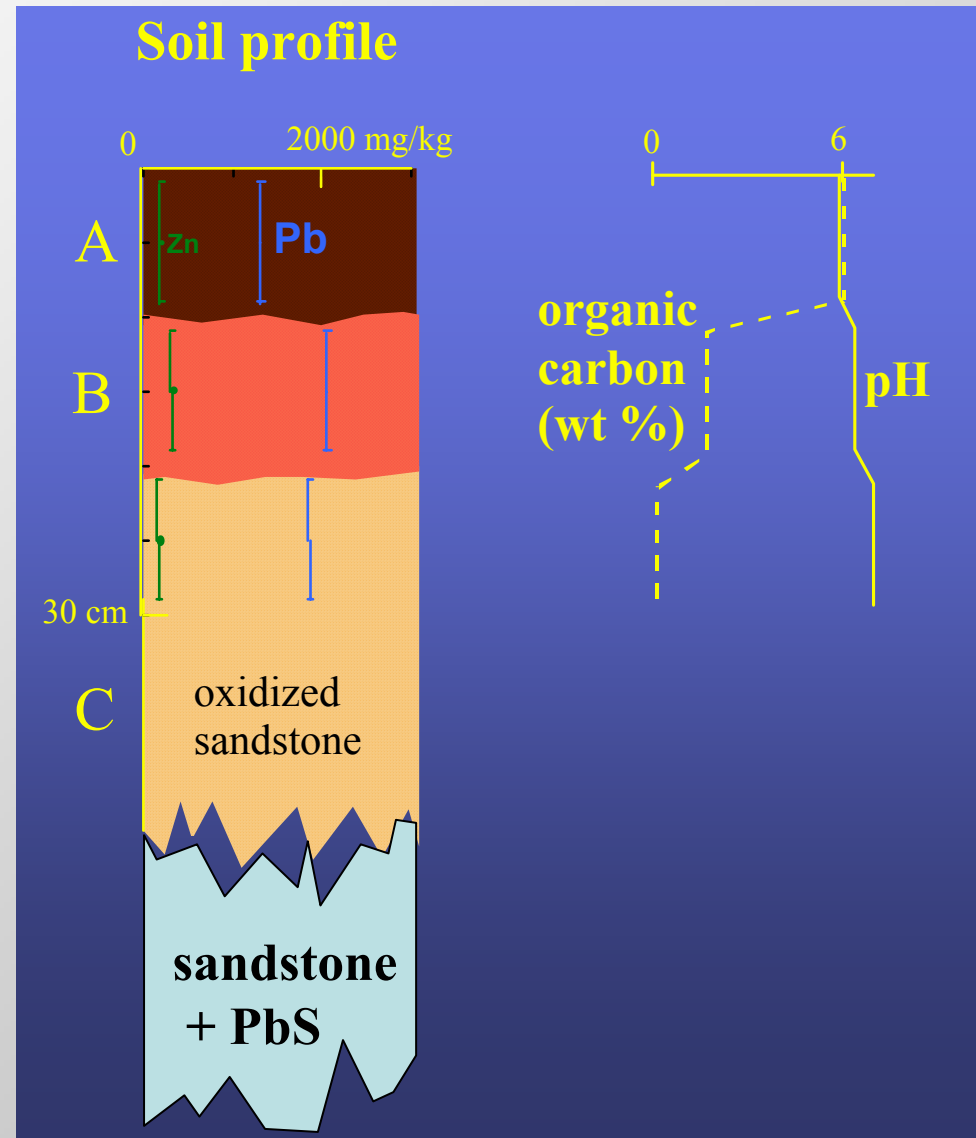
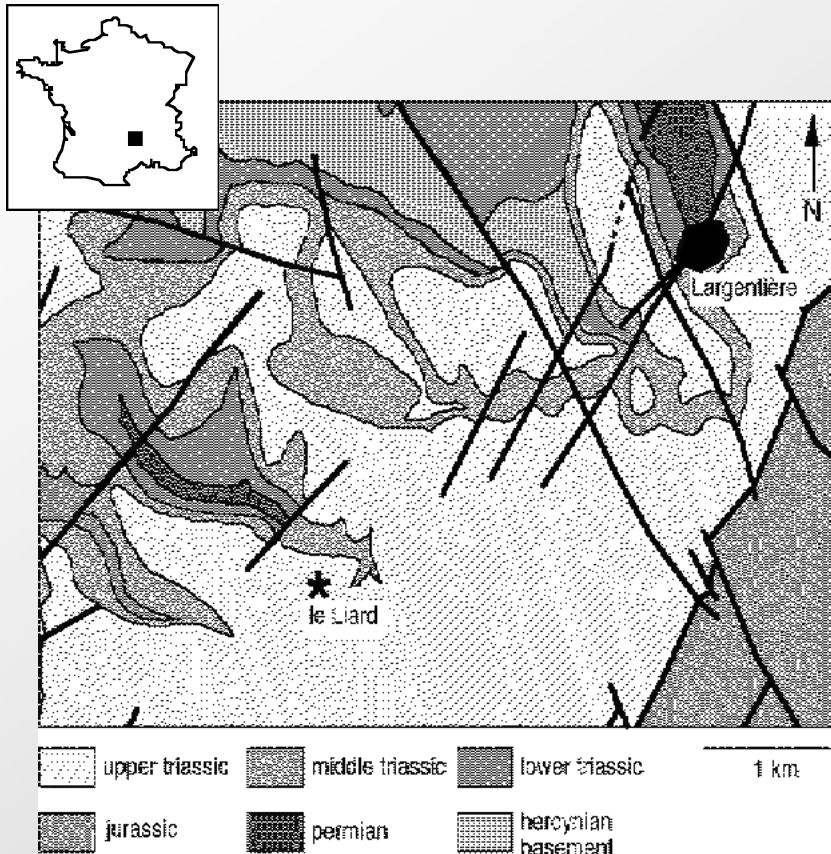


Exercice par groupe d'indexation d'un diffractogramme sur un échantillon monophasique

# Etude de sols riches en plomb:

→ Quelle est la mobilité du Plomb dans le sol?  
 → Quelles sont les phases porteuses du Plomb dans le sol?

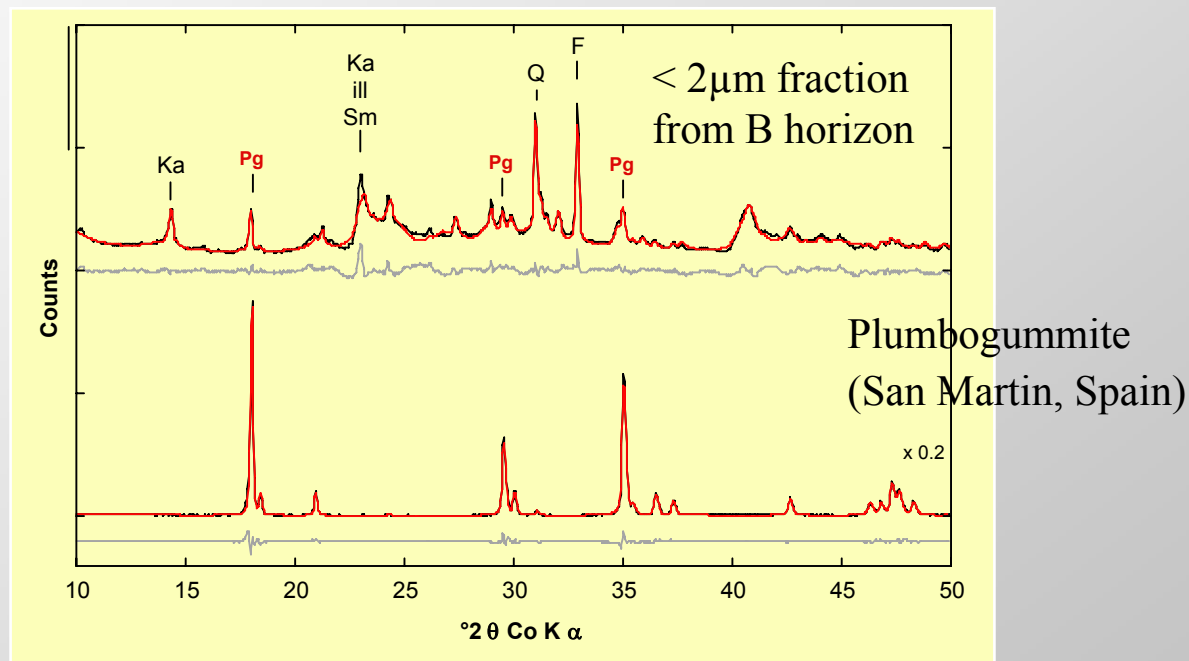
Grès triassiques riches en sulfures (PbS, ZnS), Ardèche



# Étude de sols riches en plomb

## Analyse quantitative

Diffraction de poudres indique la présence de plumbogummite  
 $\text{PbAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$



Affinement Rietveld : 1.4 masse%  $\Rightarrow$  65% Pb / Pb<sub>total</sub>

# La caractérisation des argiles par diffraction des rayons X

## Définition des argiles

+ argiles au sens granulométrique => particules de taille  $< 2\mu\text{m}$

+ argiles au sens minéralogique => phyllosilicates

*deux termes souvent confondus car les argiles minéralogiques sont fortement représentées dans les particules de taille  $< 2\mu\text{m}$  dans les sédiments et dans les sols.*

Ils sont très importants à étudier car:

Abondants dans les sols

Déterminent certaines propriétés des sols (agrégats etc...)

Pièges à hydrocarbures

Indicateurs des conditions d'altération (nature dépend du climat)

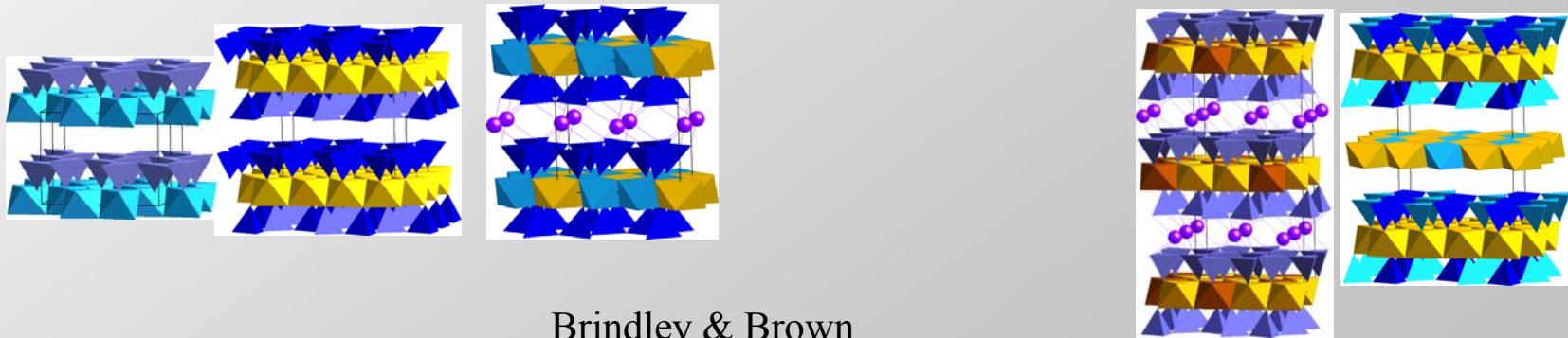
Rétention de polluants

Utilisation économique (céramique, construction, forage)

**Diversité de structures associée à une diversité de propriétés donc important de les distinguer: outil clé = Diffraction des Rayons X**

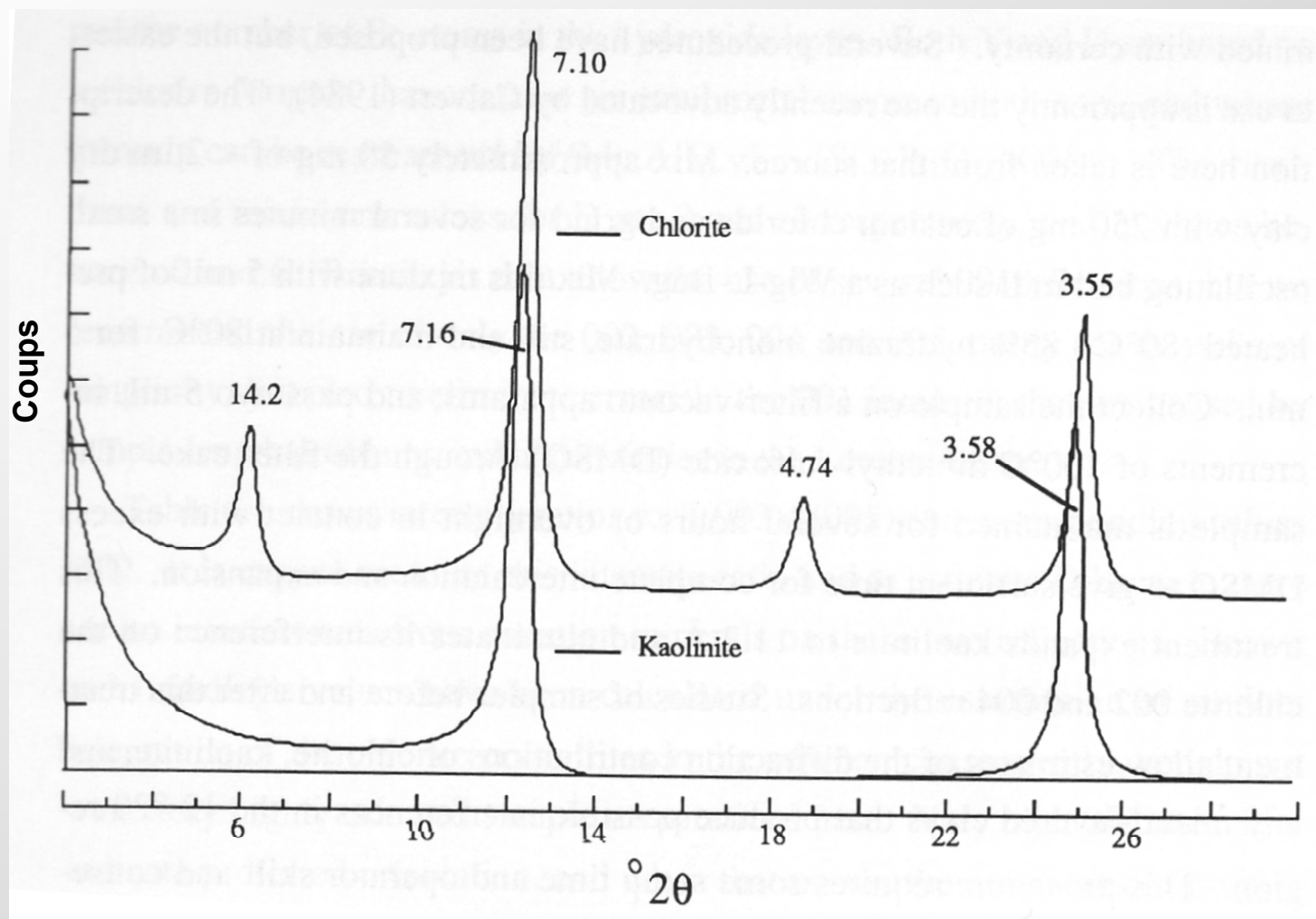
# Rappel sur les différents types de phyllosilicates

Argiles 1/1	Argiles 2/1						Argiles 2/1/1				
	di-octa tri-octa		smectites di-octa tri-octa		vermiculites di-octa tri-octa		illites di-octa	micas di-octa tri-octa		<u>chlorites</u> di-octa tri-octa	
<u>Kaolinites</u>	pyrophyllite	<u>talc</u>	<u>Montmorillonite</u>	Saponite				Muscovite	<u>Biotite</u>		
	neutre		Charge 0.2→0.6		Charge 0.6→0.9		Charge 0.9	Charge 1			
			Hydratées (zone interfoliaire)				"sèches"				
d - 7 Å	d - 9.5 Å		d - 12-15 Å				d - 10 Å		d - 10 Å		



## Problème : Interférences entre phyllosilicates en DRX

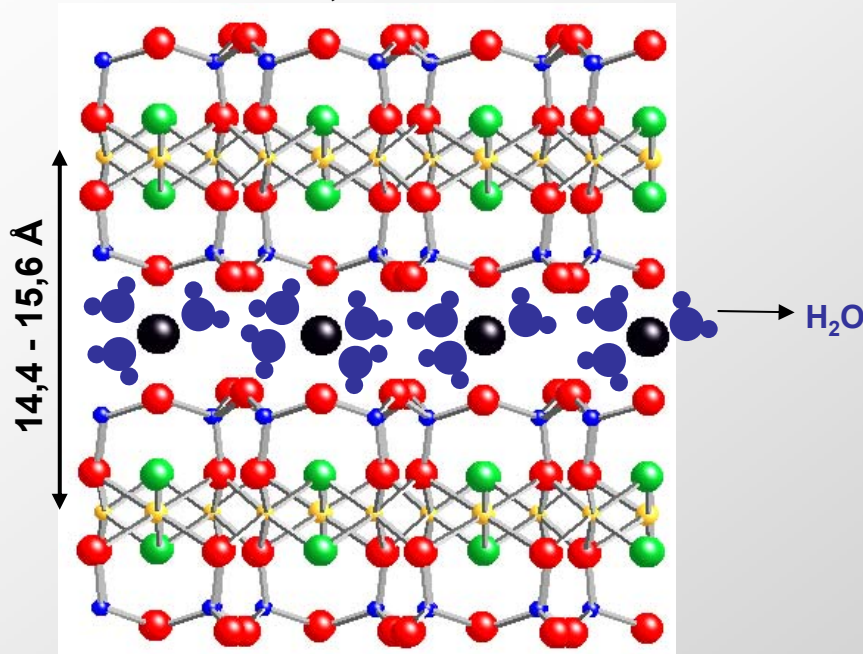
Exemple Chlorite (14 Å) / kaolinite (7Å)



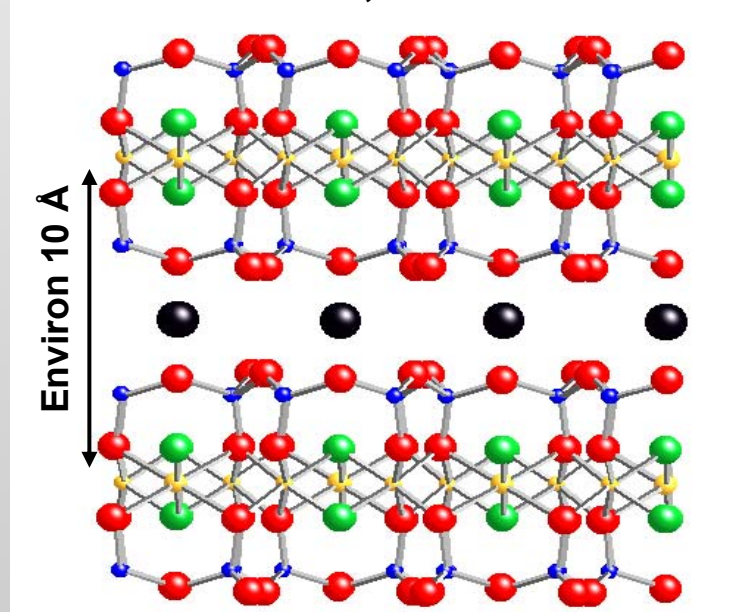
# Solution: il existe plusieurs types de traitements physico-chimiques auxquels les phyllosilicates répondent différemment

Chauffage  $\Rightarrow$  déshydratation

Smectites, vermiculites



Smectites, vermiculites

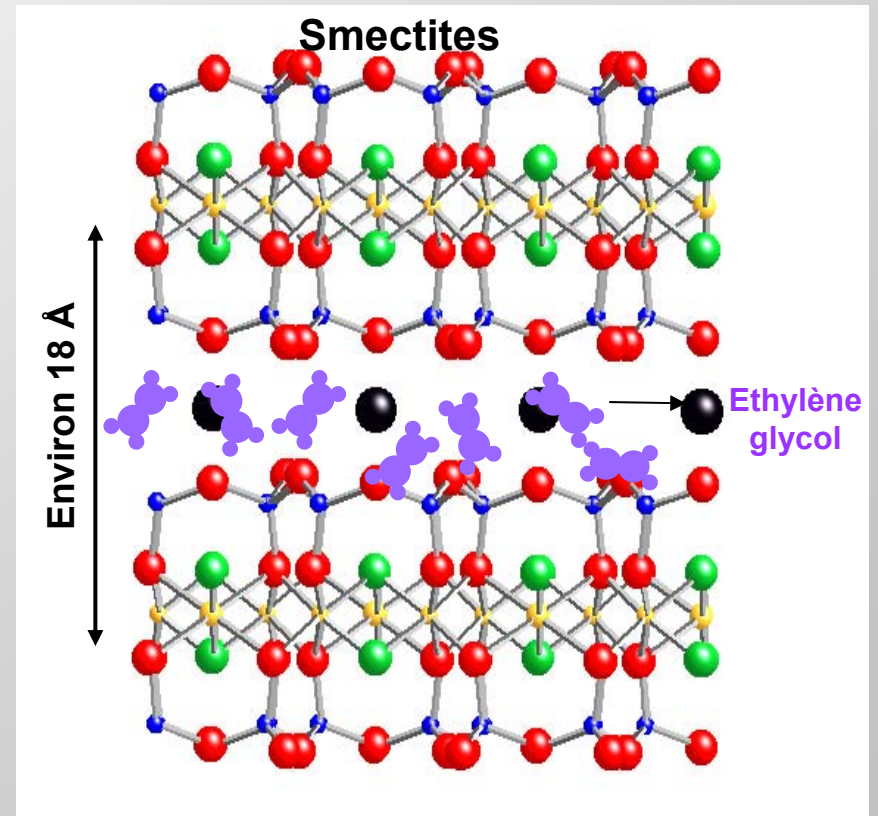
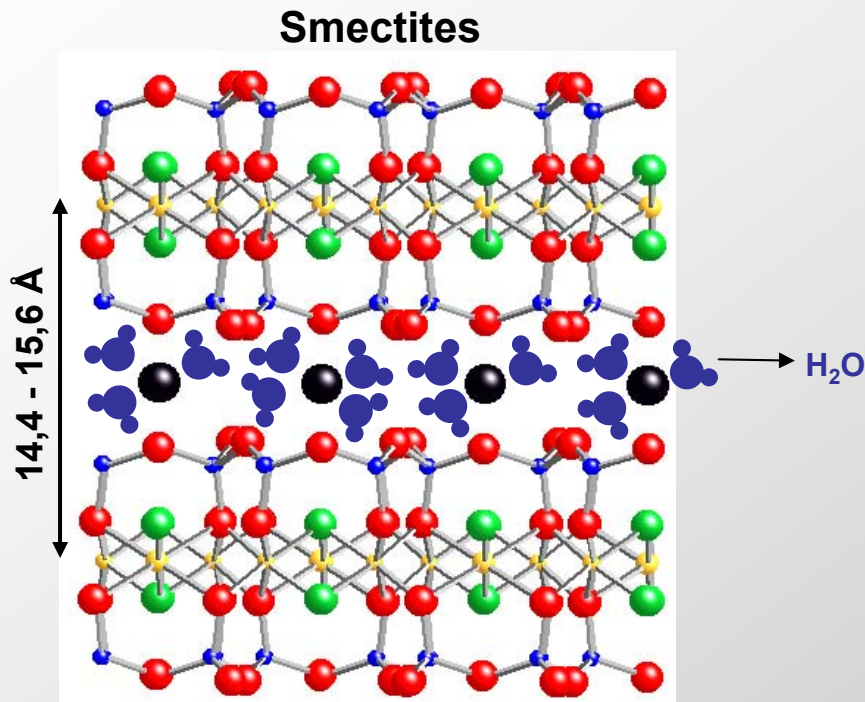


Pas d'effets sur les chlorites car feuillet hydroxylé dans l'espace interfoliaire

$T^\circ > 490^\circ \text{C} \Rightarrow$  Disparition de la kaolinite

## Traitements physico-chimiques (2)

Ethylène-glycol  $\Rightarrow$  substitution de l'eau



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

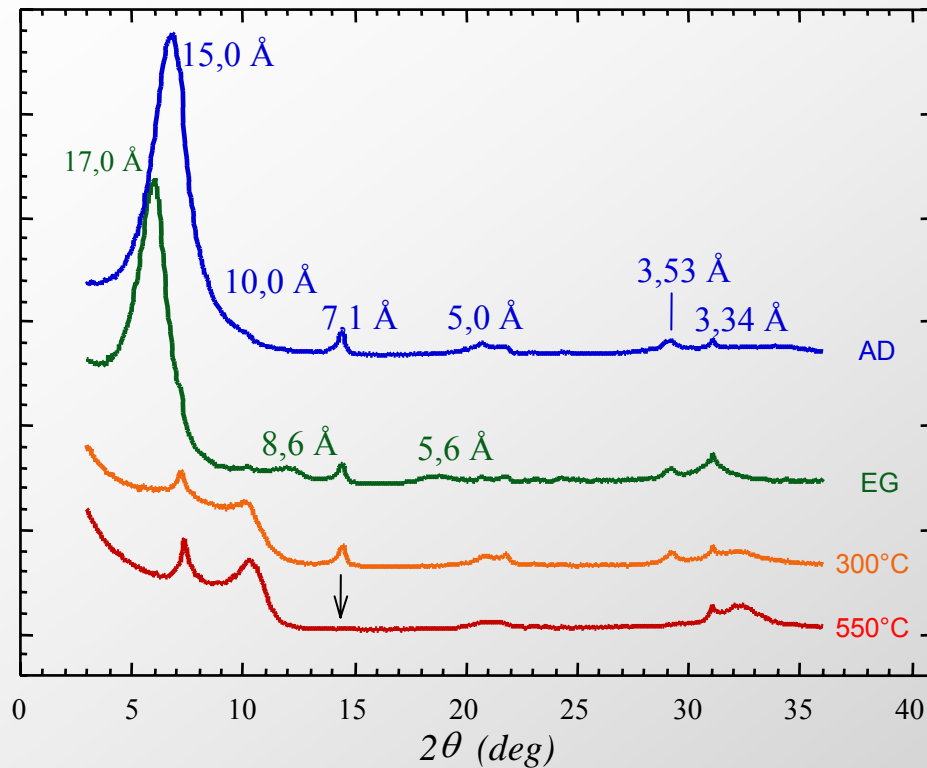


## Bilan des variations cristallographiques des phyllosilicates selon les traitements physico-chimiques

Valeurs (Å) d(001) en fonction des traitements physico-chimiques

	Air	Ethylène-glycol	Chauffé
Kaolinite	7	7	7 (disparaît 490°C)
Illites / Micas	10	10	10
Smectites	14	18	10
Vermiculites	14	14	10
Chlorites	14	14	14

# Exemple d'utilisation des traitements pour identifier un mélange d'argiles par diffraction des rayons X



- **Préparation séchée à l'air (Air Dry)**  
pic à 15 Å :  
⇒ smectites, vermiculites, chlorites
- **Préparation soumise à l'Ethylène Glycol (EG)**  
pic à 17 Å :  
⇒ présence d'argiles « gonflantes »  
⇒ smectites
- **Préparation chauffée à 300 °C**  
apparition d'un pic à 10 Å :  
⇒ smectites  
pic à 15 Å :  
⇒ présence de chlorites
- **Préparation chauffée à 500 °C :**  
pic à 7.1 Å disparaît  
⇒ présence de kaolinite ?

Diffraction X pour identifier les minéraux dans un échantillon

Mais: **quelle composition chimique?**

**Quelles associations spatiales entre les différents minéraux?**

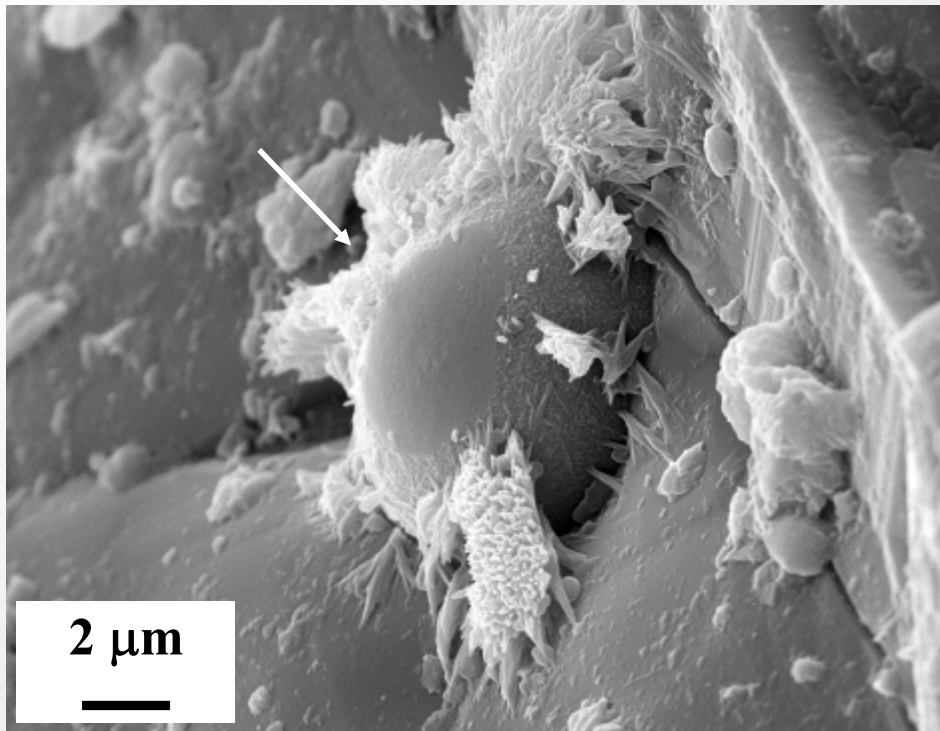
**Quelle morphologie des minéraux?**

# La microscopie électronique à balayage (MEB)

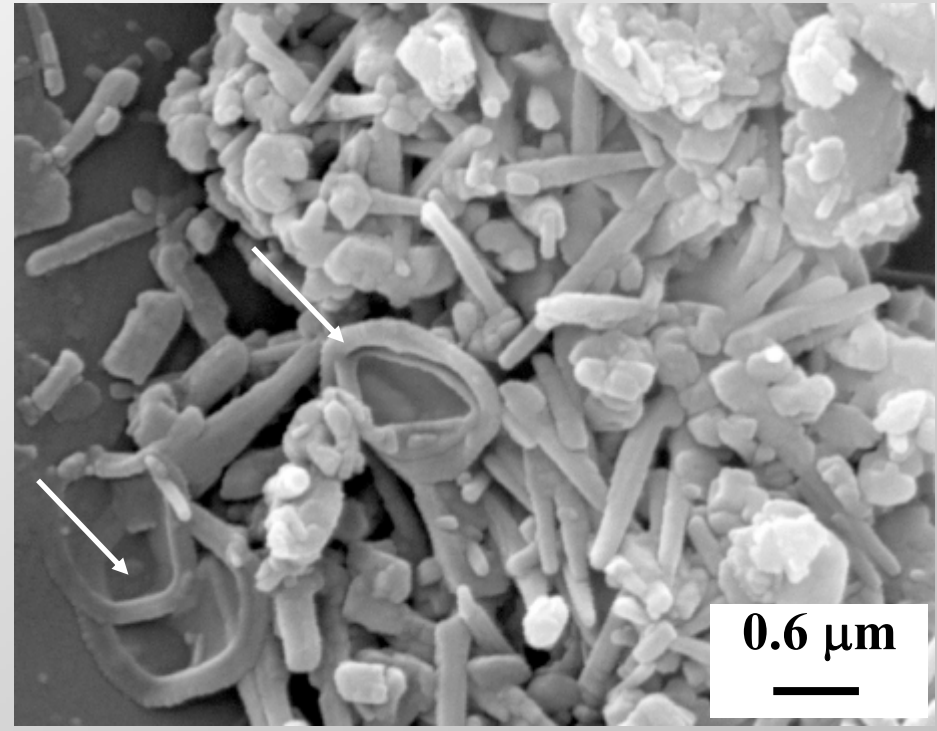


- + *Microscopie à l'échelle de quelques nanomètres*
- + *Imagerie de la morphologie des minéraux*
- + *Imagerie avec contraste chimique*
- + *Analyse chimique*

## Exemples d'images obtenues en mode électrons secondaires



Microorganisme partiellement minéralisé sur la météorite de Tataouine

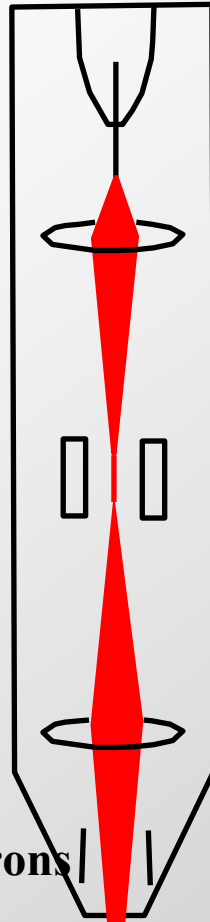


Nanocristaux de calcite en baguettes avec des fragments de microorganismes (flèches)

# Principe de la microscopie électronique à balayage

Canon à électrons

*Produit un faisceau d'électrons accélérés sous une tension de quelques kilovolts*



Lentille focalisante:

*Donne un faisceau de taille très réduite sur l'échantillon*

**Balayage du faisceau d'électrons dans le plan horizontal**

*Permet d'avoir une image 2D*

Echantillon

Moniteur vidéo

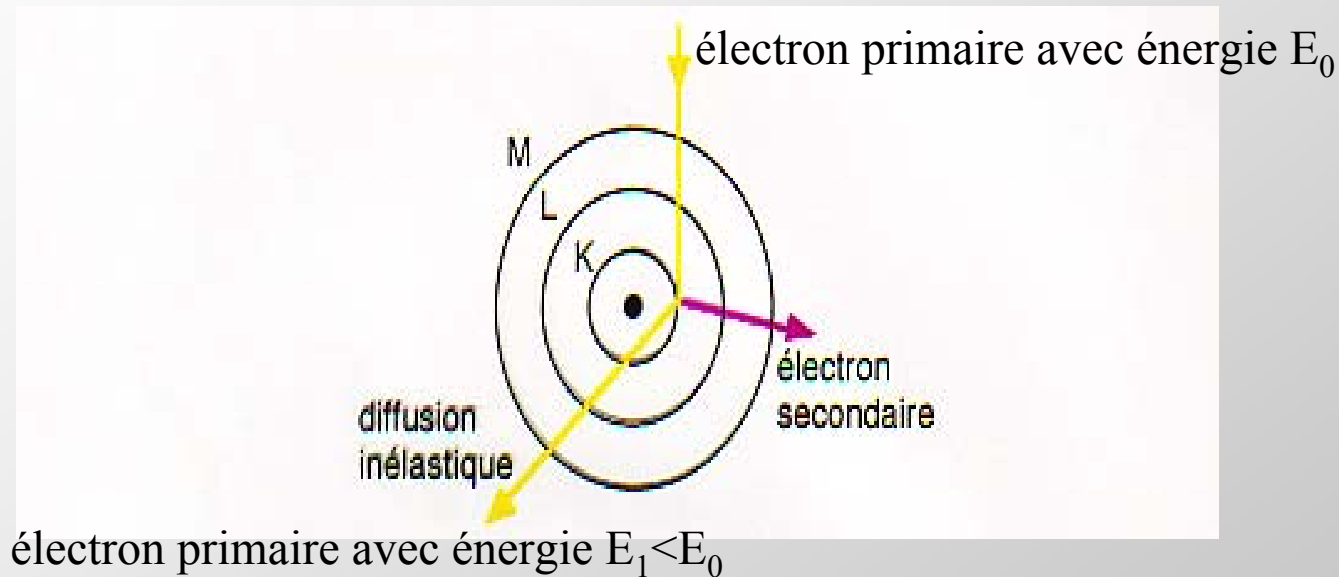
*points dont l'intensité lumineuse est proportionnelle au signal détecté*

Détecteur

**Signal = Electrons secondaires réémis par la surface de l'échantillon**

*Le nombre d'électrons réémis dépend de la topographie locale (cf après)*

## Origine physique des électrons secondaires



**Faible énergie des électrons secondaires  $\Rightarrow$  on ne récupère sur le détecteur que ceux venant de la surface**

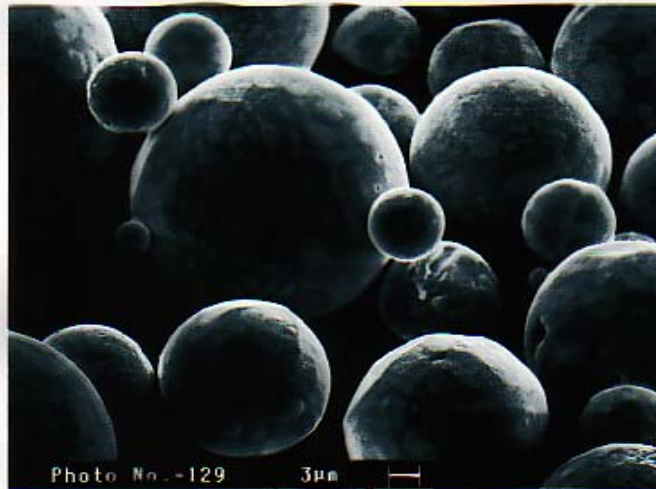
$\Rightarrow$  On a accès à la topographie en mode électrons secondaires

# Origine du contraste avec les électrons secondaires

CONTRASTE D'ARETE

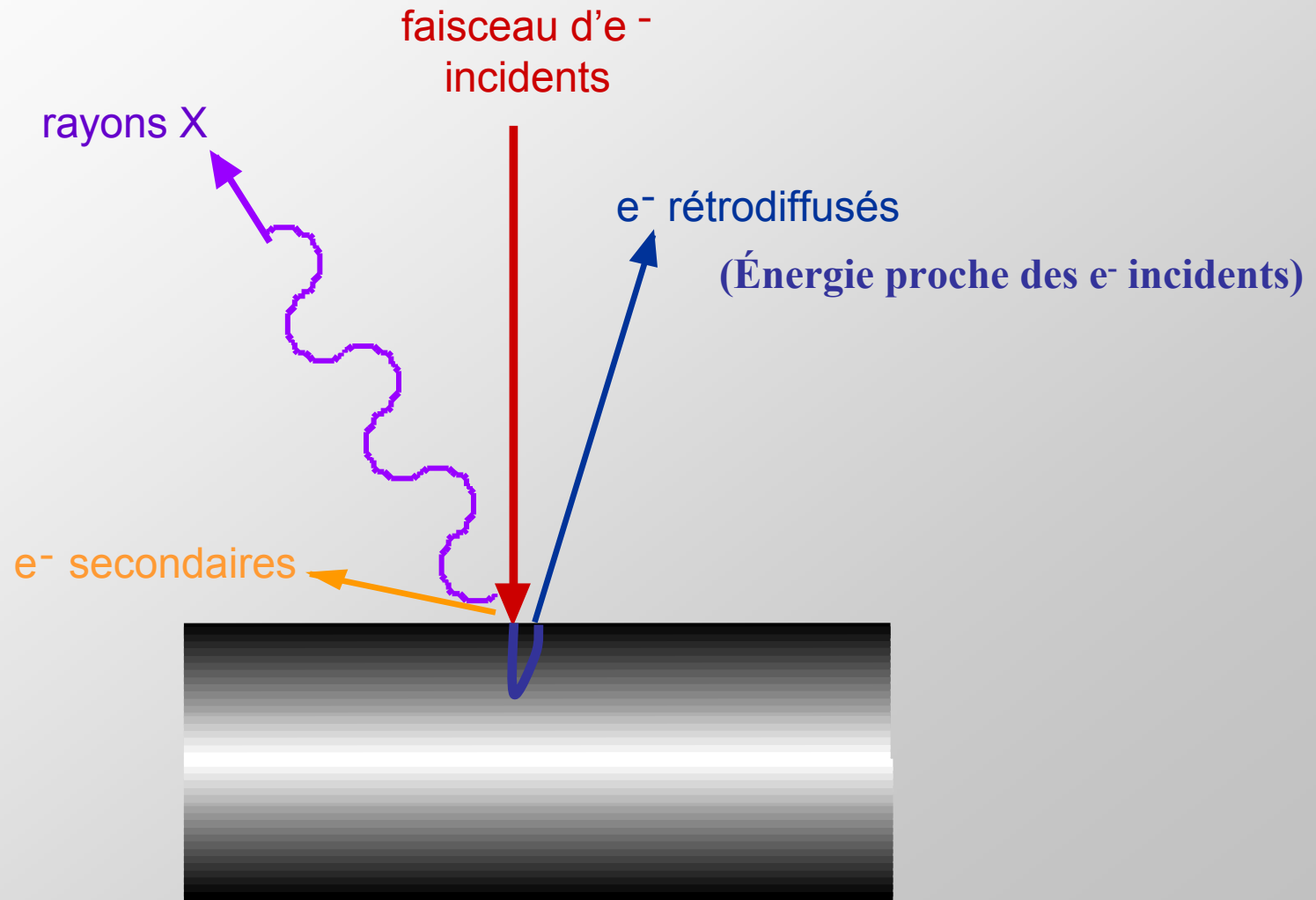


CONTRASTE D'INCLINAISON



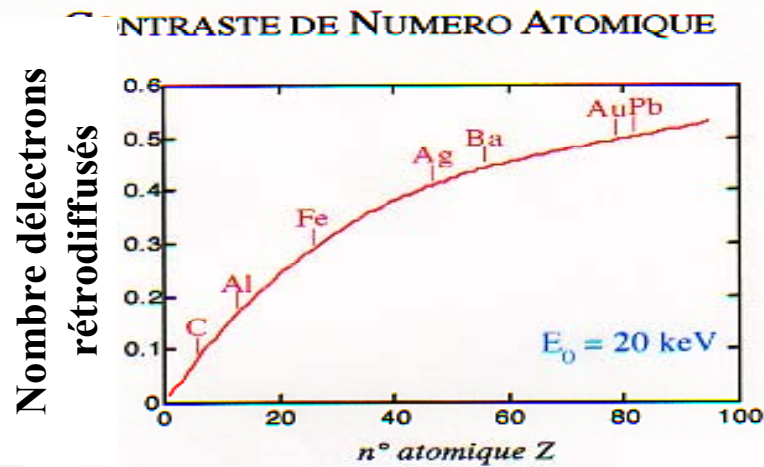
BILLES D'UN ALLIAGE Sn-Pb

## D'autres signaux sont émis par l'échantillon lors de l'interaction électrons incidents/échantillon

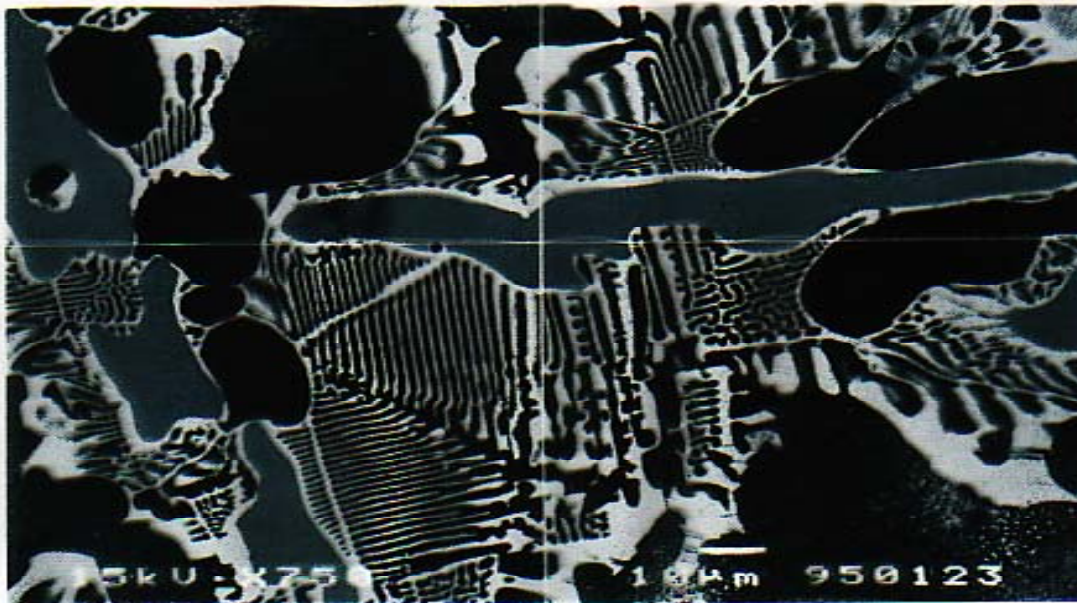




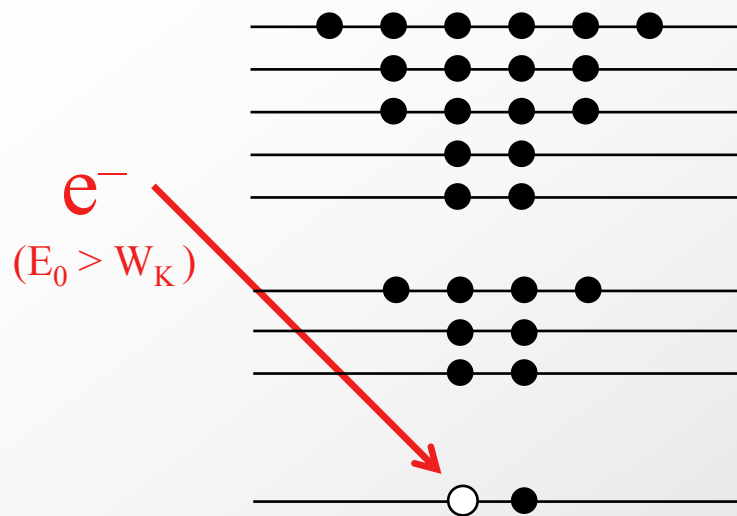
# Le contraste des images en mode électrons rétrodiffusés est un contraste chimique



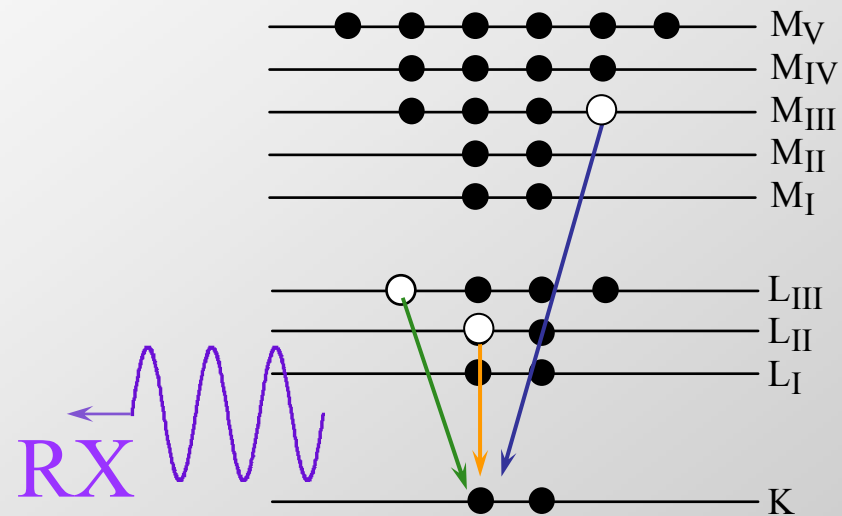
⇒ FORT CONTRASTE  $\Delta Z \approx 0.1$



# Origine physique des rayons X émis par l'échantillon



○ : Lacune électronique suite à l'éjection d'un électron de la couche K



Comblement de la lacune par réarrangement du cortège électronique

Raie  $K\alpha_1$  :  $E_1 = W_K - W_{L3}$

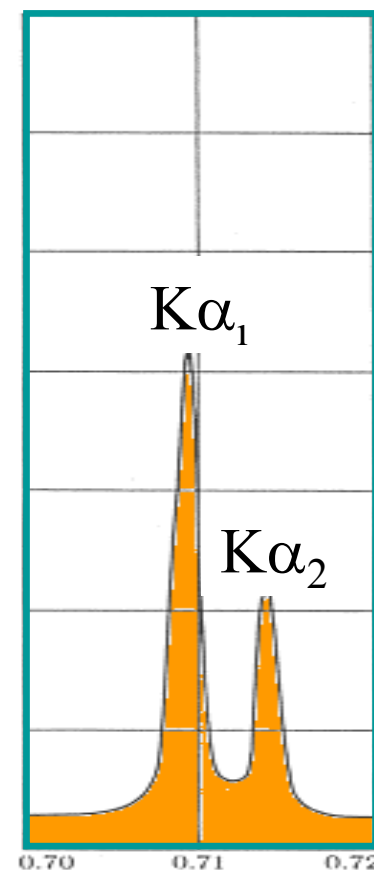
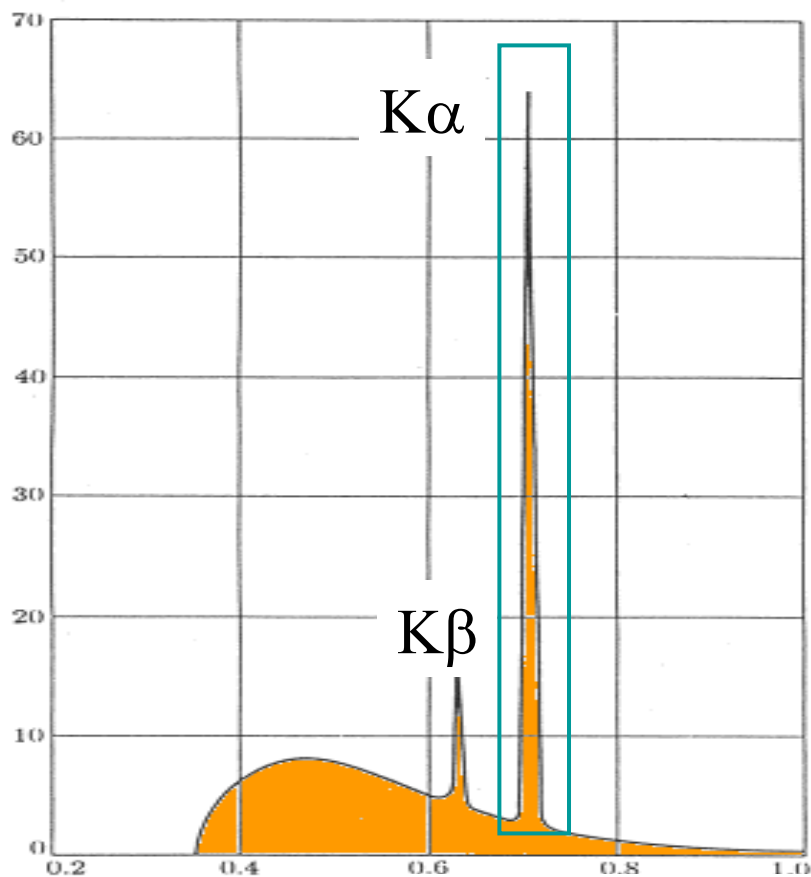
Raie  $K\alpha_2$  :  $E_2 = W_K - W_{L2}$

Raie  $K\beta_1$  :  $E_3 = W_K - W_{M3}$

**On place dans le microscope un détecteur de photons X qui mesure leur énergie et leur nombre pour chaque énergie**

# Spectre mesuré par le détecteur pour un élément donné

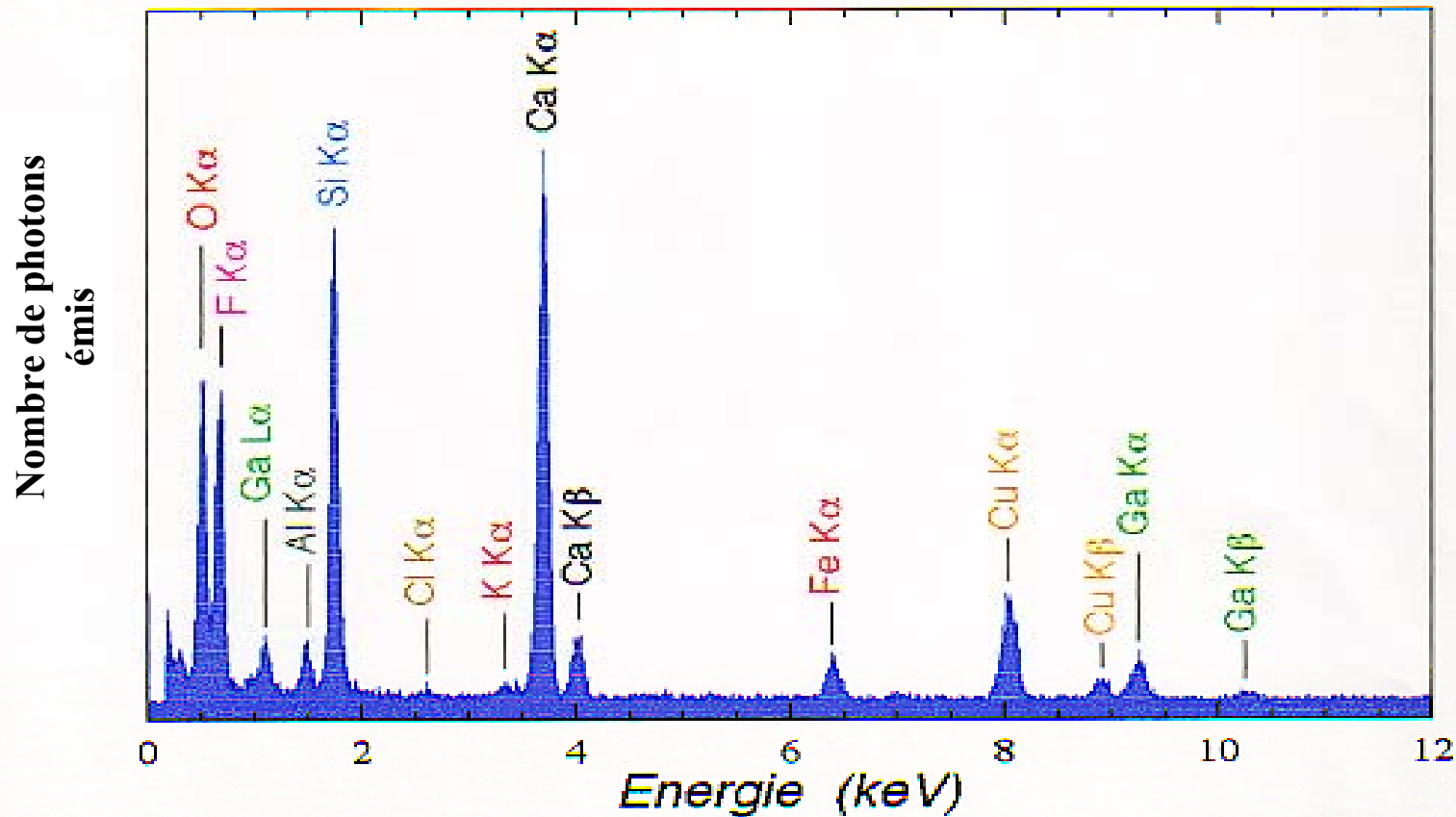
Nombre de photons émis



$K\alpha$  : doublet  
 $K\beta$  : 1 seul pic

Energie des photons  
(ici longueur d'onde  
en fait)

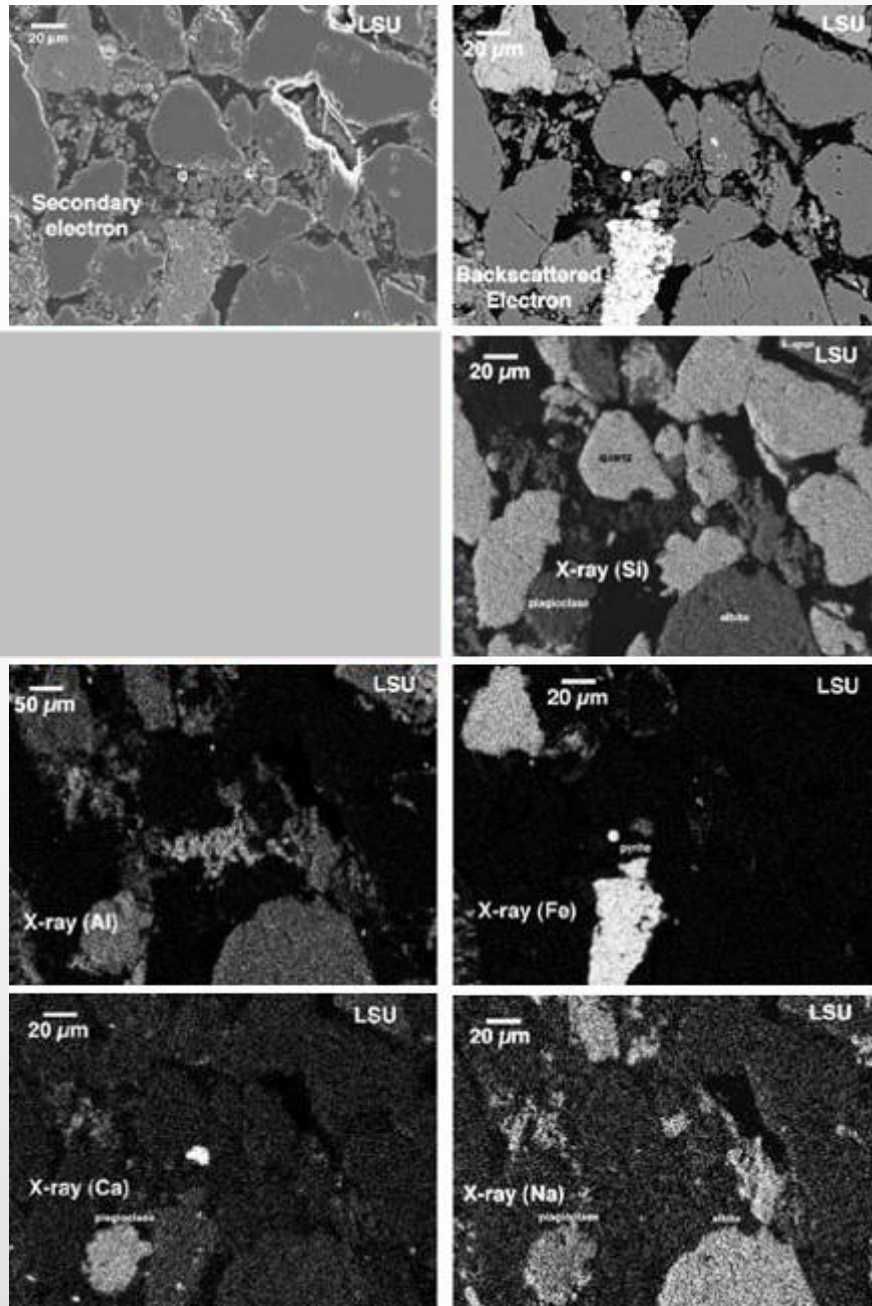
## Spectre mesuré par le détecteur pour un échantillon contenant plusieurs éléments chimiques



**Chaque élément chimique émet des photons X à une énergie caractéristique**

- ⇒ On peut analyser la composition chimique de l'échantillon
- la hauteur du pic est liée à la concentration de l'élément
- On peut faire la cartographie d'un élément chimique donné

# Comparatif des différents modes sur un même échantillon



D'après ces données:

Commenter la minéralogie des différents grains observés  
Expliquer les contrastes pour chacune des images

## Calcul de la formule structurale d'une olivine

L'objectif est de passer de la composition en %poids d'oxyde donnée par les analyses chimiques en fraction molaire en respectant la formule de l'architecture du minéral. Les olivines forment une solution solide entre la fayalite et la forstérite

OLIVINE	[1]
SiO <sub>2</sub>	34,96
FeO	36,77
MgO	27,04
MnO	0,52
Total	99,29

Colonne [2] : masse molaire moléculaire

Colonne [3] : proportions moléculaires. Résultat de la division de la composition par la masse molaire de l'oxyde

Colonne [4] : nombre de cations dans une mole d'oxyde

Colonne [5] : nombre de cations à partir de la composition. Multiplier [3] par [4]

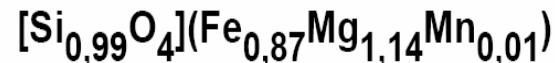
Colonne [6] : nombre d'oxygène dans chaque oxyde. Comptabiliser le nombre d'oxygènes dans chaque oxyde

Colonne [7] : multiplier la proportion moléculaire par [3] le nombre d'oxygène [6]. Faire le total

Colonne [8] : diviser le résultat de l'étape [5] par le total de l'étape [7] et multiplier par le nombre d'oxygène du modèle d'architecture (attention : les oxygènes liés à l'eau ne sont pas comptabilisés).

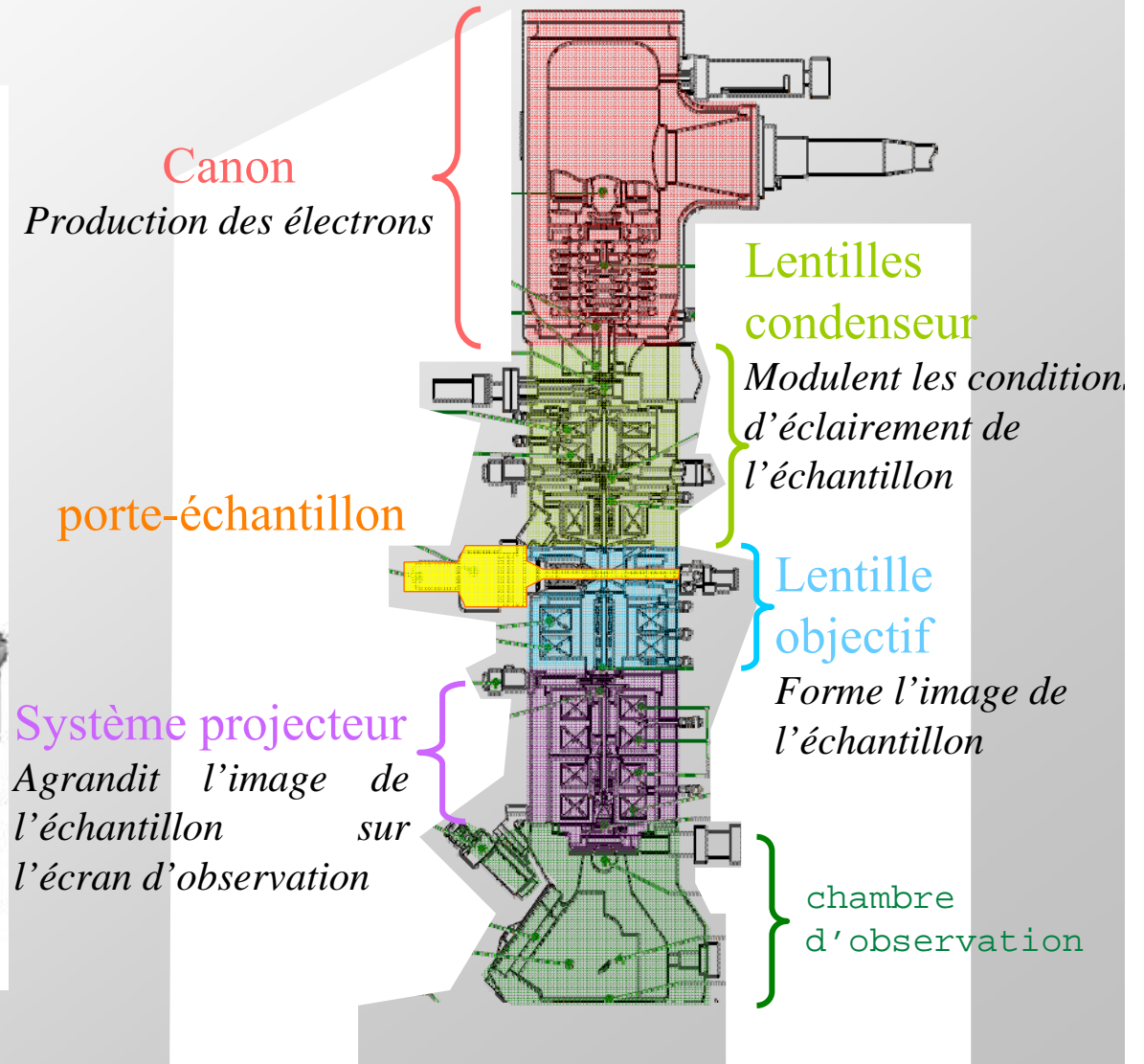
Dans le cas de l'olivine, c'est 4.

La formule structurale est :



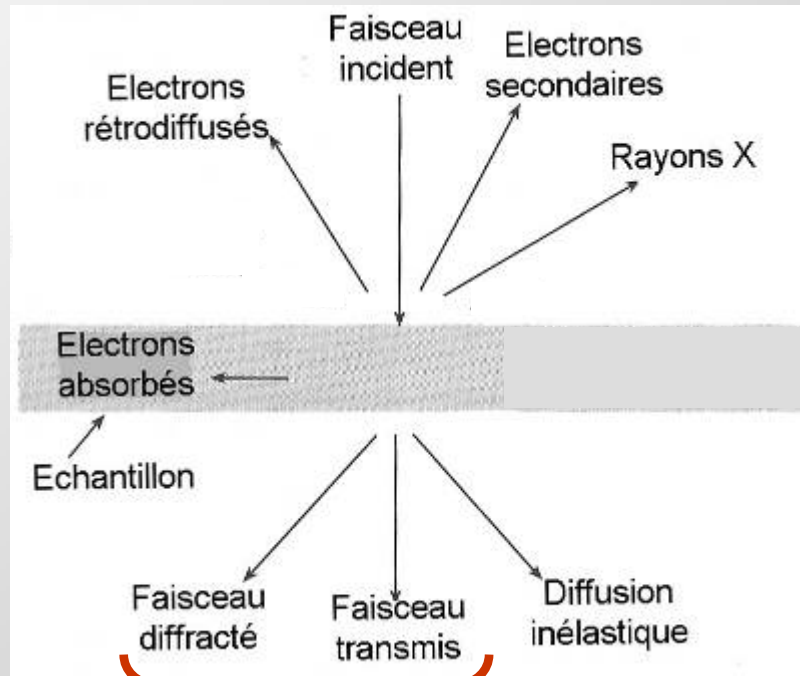
Le rapport Fe/(Fe+Mg) est de 0,43, soit 43% de fayalite dans cette olivine.

# La Microscopie Électronique en Transmission



# Microscopie électronique

## *Interaction électron-matière*



*EDX*

*Imagerie et diffraction*

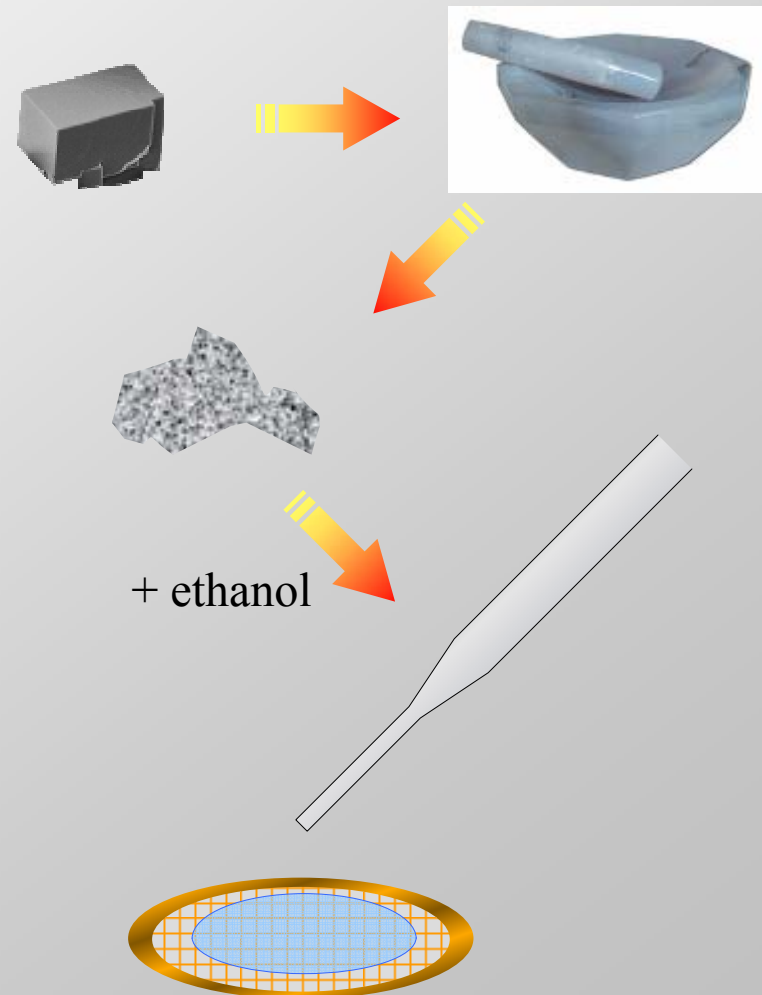
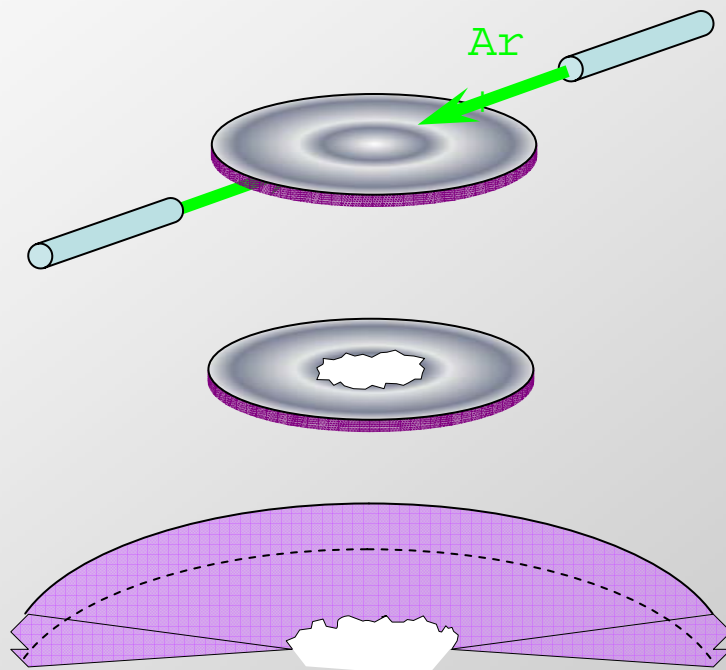
*EELS*



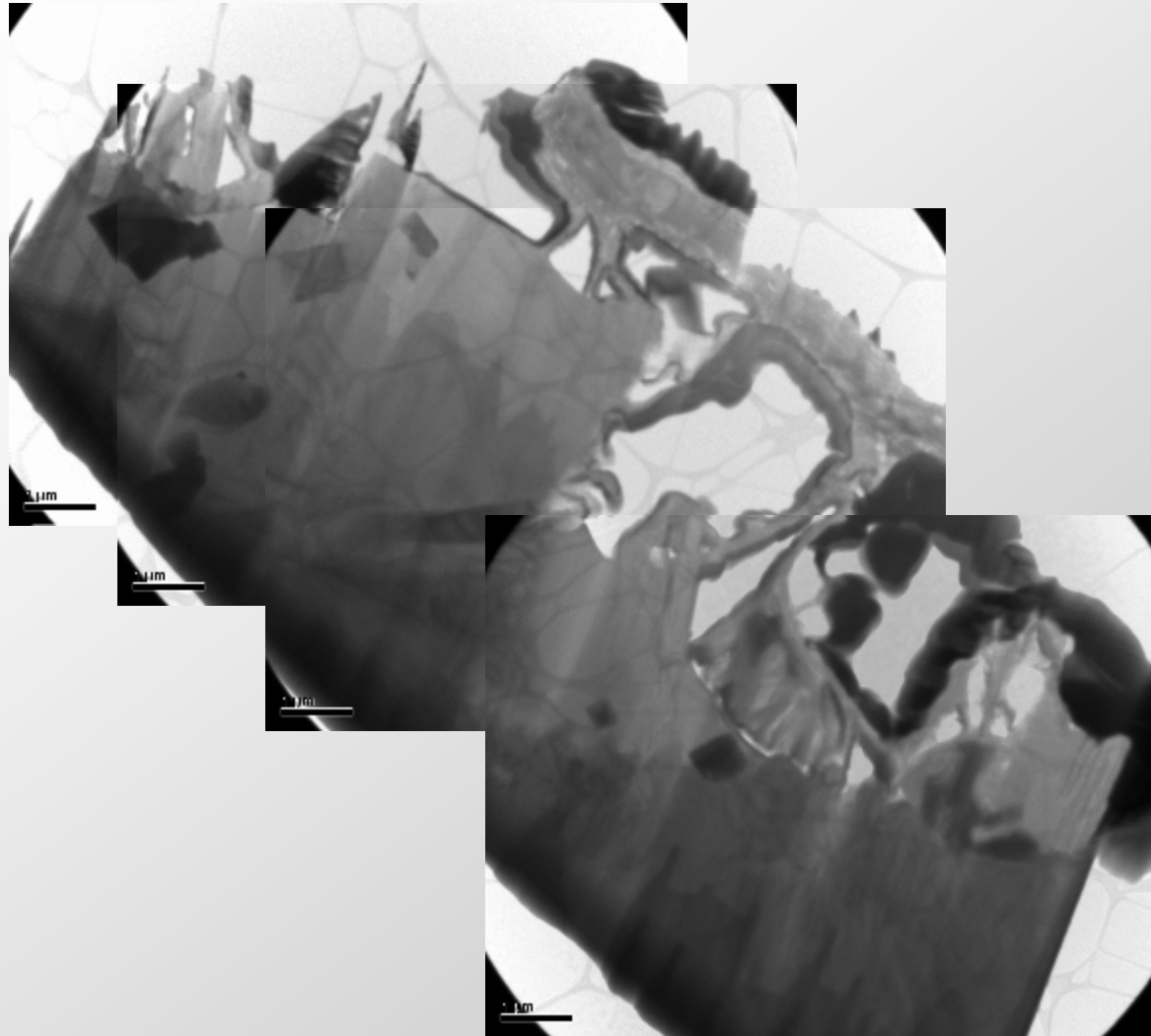
# Échantillon de MET

- transparent aux électrons de 200 keV
- épaisseur < 100 nm impératif !!!
- 20 nm : idéal

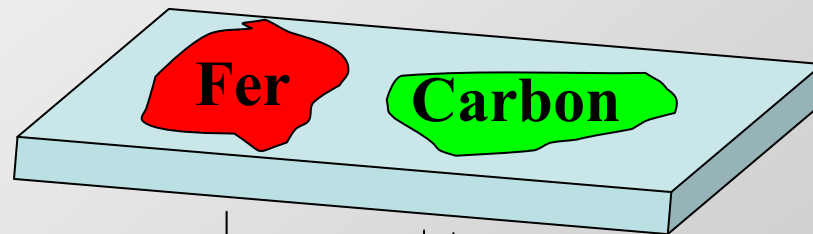
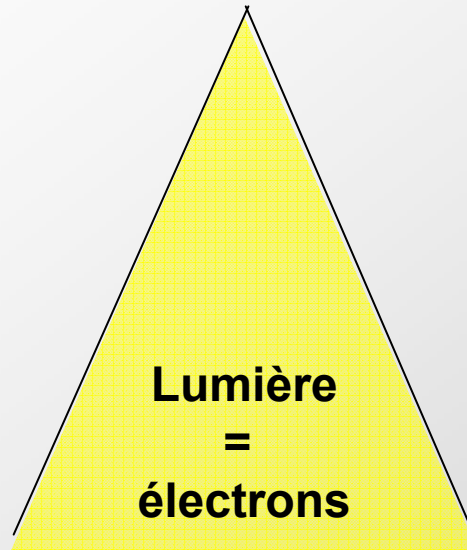
Amincissement ionique



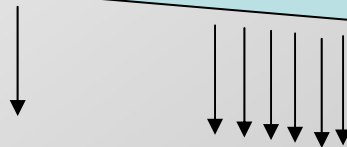
## Imagerie par contraste d'absorption



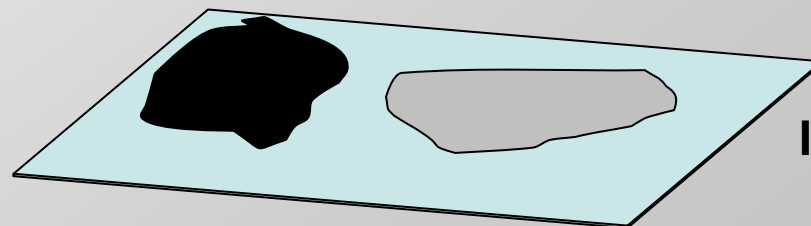
**Les zones les plus sombres sont composées d'éléments plus lourds (qui absorbent plus d'électrons)**  
**Ici les différences de contraste ne sont pas énormes**



**Echantillon**

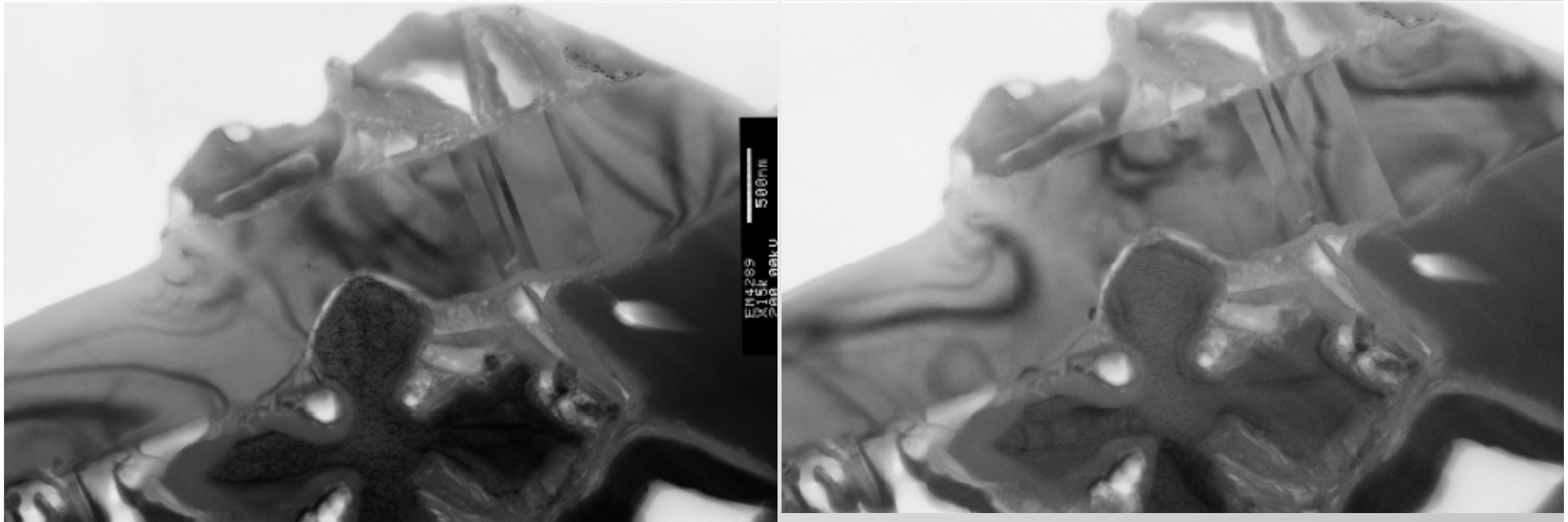


**Electrons transmis**



**Image formée sur l'écran**

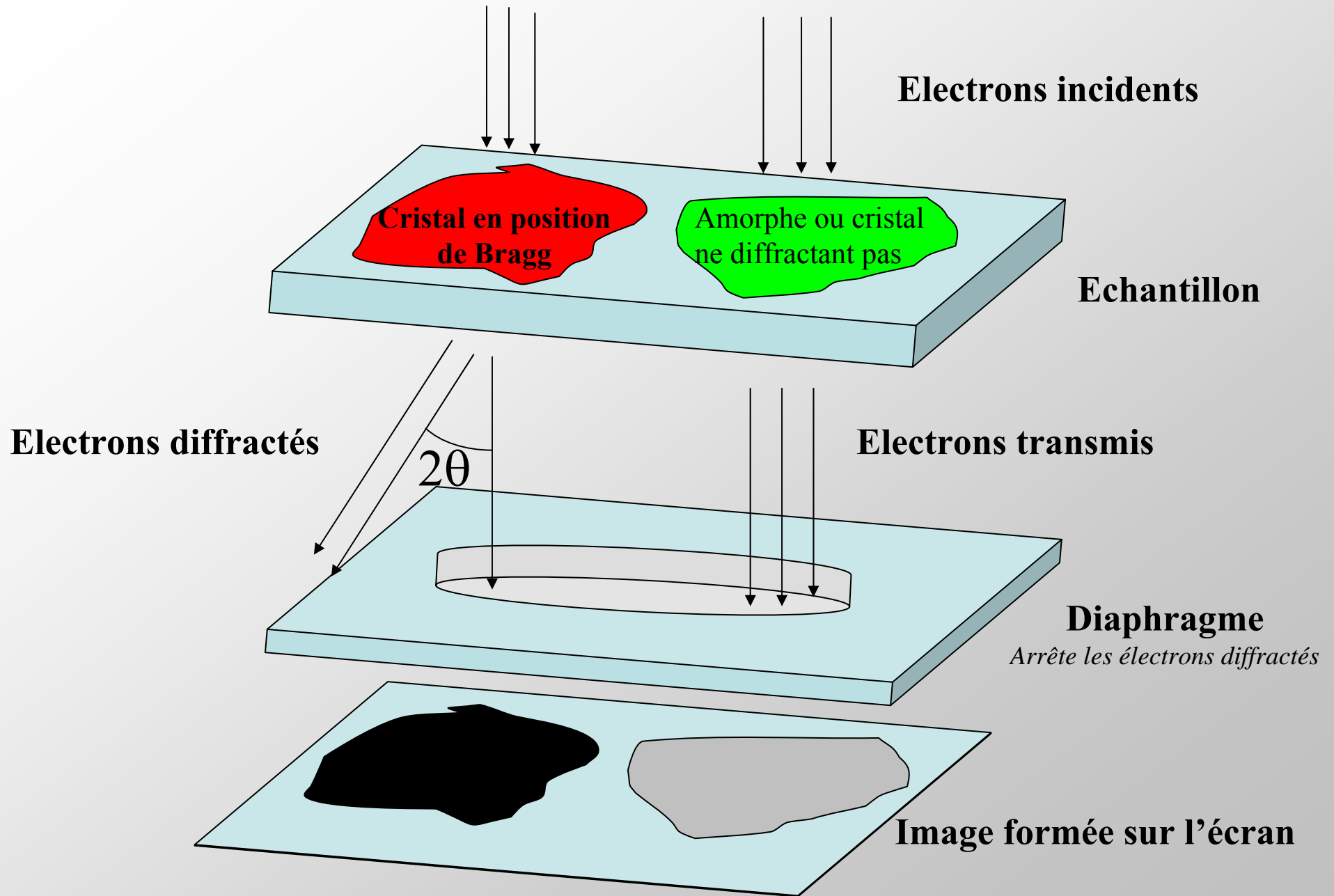
## **Mais le contraste le plus fort est un contraste de diffraction**



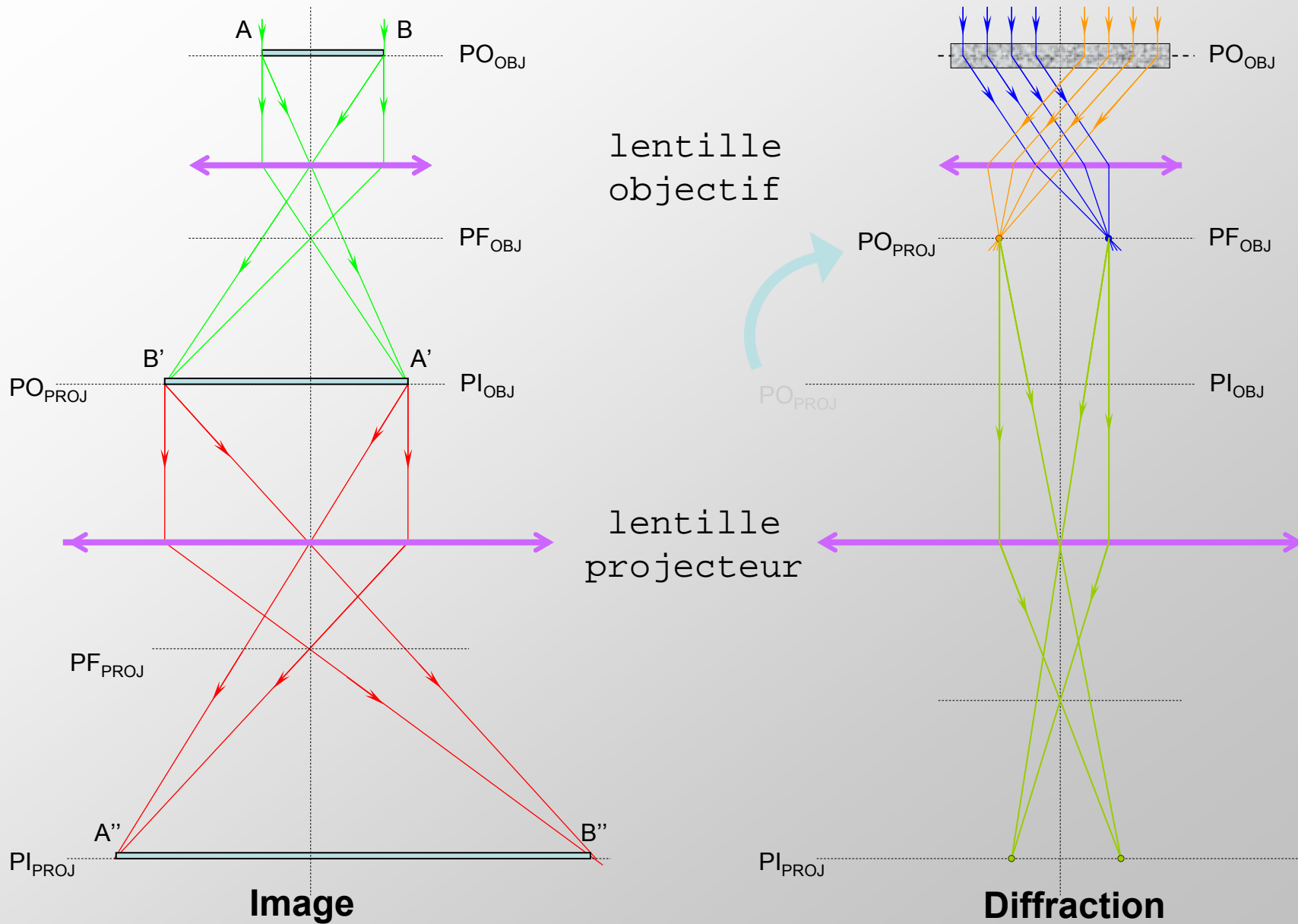
**On a tourné légèrement l'échantillon et le contraste change  
(La croix devient moins sombre, le contraste change au dessus de la croix...)**

**Lorsque l'on fait tourner l'échantillon, certaines zones passent en position de Bragg, d'autres sortent de la position de Bragg. Une zone qui est position de Bragg (=qui diffracte) est sombre.**

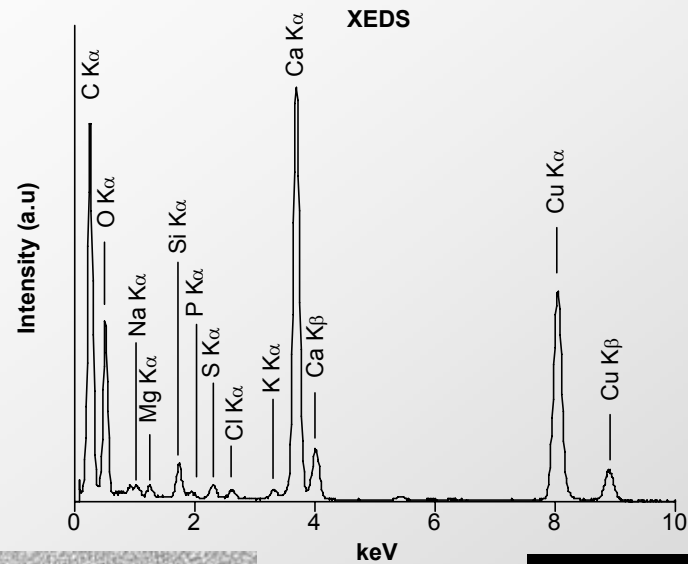
**On a donc une information sur la structure des minéraux**



# Mode IMAGE et mode DIFFRACTION



# Résumé des informations apportées par le M.E.T



Analyse chimique de la particule  
Par rayons X émis

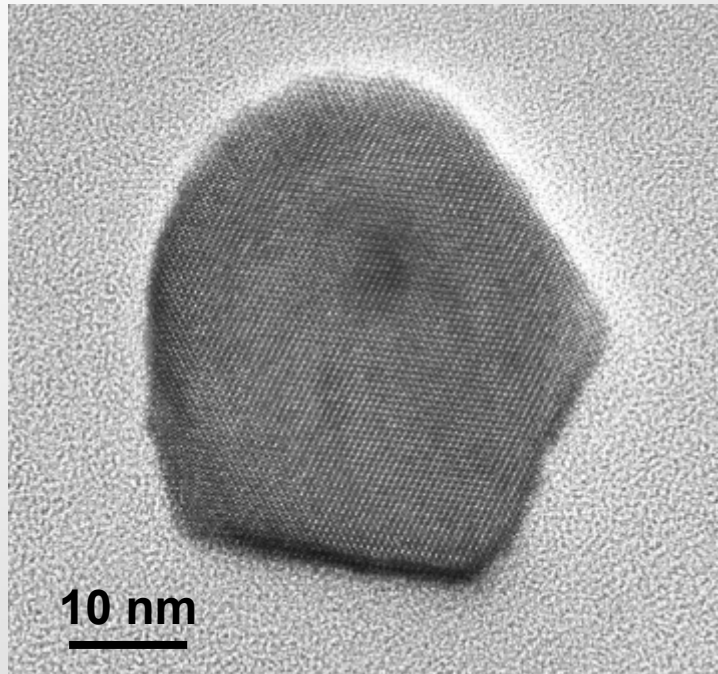
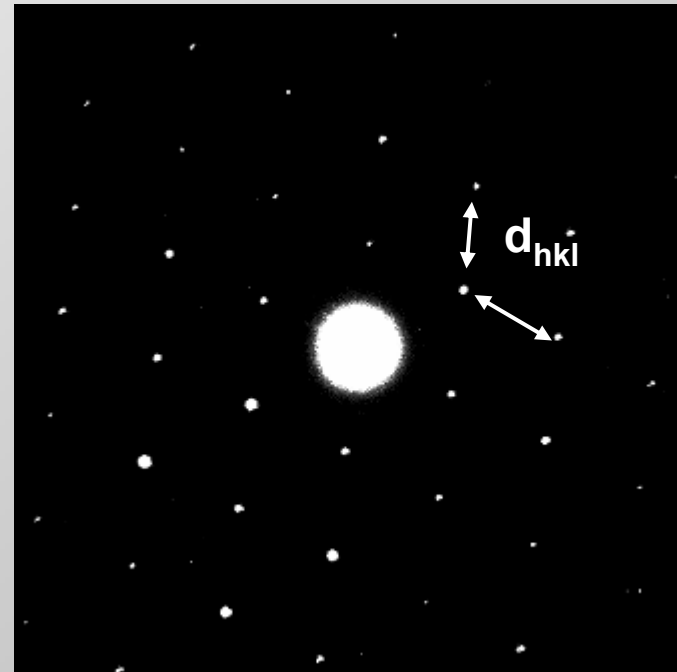


Image d'une particule



Diffraction= structure atomique de la particule