

## ANALYSES SUR MICRO-ÉCHANTILLONS PAR DIFFRACTION RX

### 1. Introduction

L'analyse par diffraction RX permet une identification rapide et fiable des phases cristallines des sols et des roches. Cette technique a toujours été pratiquée aux laboratoires de l'ORSTOM Bondy. Les matériels se sont perfectionnés au cours des années. Depuis l'enregistrement sur film, se sont succédées la mise en service des compteurs proportionnels avec enregistrement sur papier, l'utilisation de passeurs d'échantillons automatiques. Plus récemment l'acquisition au laboratoire Pétrologie-Minéralogie de nouveaux diffractomètres Siemens pilotés par ordinateur a permis de réorienter l'approche analytique, notamment vers la micro-diffraction RX.

L'analyse en micro-diffraction RX se pratique sur de très faibles quantités de matériaux, soit prélevés soit in situ. Ainsi deux procédés sont employés pour l'identification des minéraux :

- *analyse sur poudre* : après extraction d'un micro-échantillon de la roche et broyage.
- *analyse sur lame mince* : in situ et sans perturbation de l'échantillon.

### 2. Appareillage

L'appareil est un diffractomètre Siemens de type D 501 dont les trois composants principaux sont l'anticathode, le goniomètre et le détecteur. Ce sont les deux derniers composants qui se différencient d'un diffractomètre « classique ».

1 - La source de RX est une anticathode de Cu dont la puissance utilisée est de 30 mA, 40 kV. La raie K est sélectionnée à l'aide d'un filtre de Ni (20  $\mu$ ).

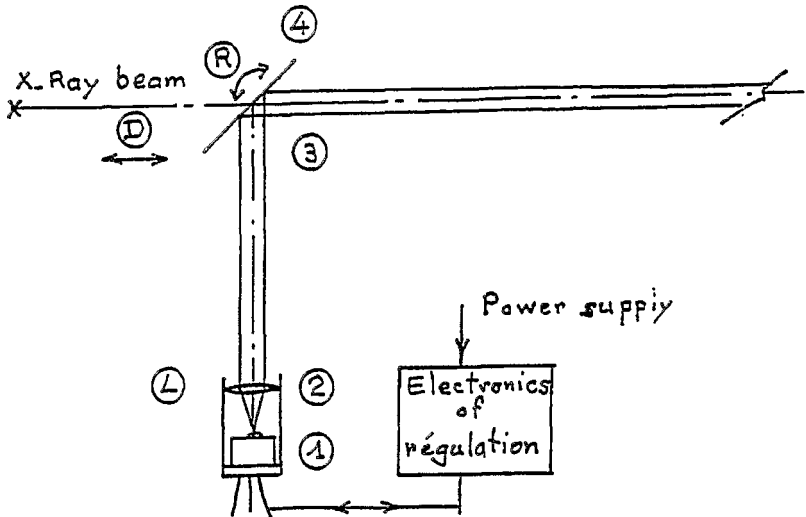
2 - La partie goniométrique d'analyse

Le centre du goniomètre est occupé par un porte-échantillon horizontal fixe constitué par une plaque métallique avec deux rainures qui permettent de bloquer la lame de verre sur laquelle est déposé l'échantillon (lame mince ou poudre).

Comme l'échantillon à analyser est de très petite taille, son positionnement est délicat en x, y et z. Une vis micrométrique (z) permet le réglage de l'échantillon dans le plan de référence. Deux vis latérales (x, y) amènent l'échantillon dans le faisceau RX. Un faisceau laser permet la matérialisation

du faisceau RX puisqu'il suit le même chemin (fig. 1). Ces réglages manuels sont effectués sous lunette de visée. Le positionnement du faisceau laser au centre de la croix de la lunette de visée indique le bon ajustement de la hauteur de l'échantillon à  $\pm 10\mu$ .










Figure 1 : Un faisceau laser permet la matérialisation du faisceau X.



Le faisceau incident de rayons X peut être focalisé par des collimateurs circulaires de diamètres 400  $\mu$ , et 100  $\mu$ . Pour 400  $\mu$ , la surface irradiée est d'un diamètre de 3 mm à 7  $^{\circ}2\theta$ , 2 mm à 25  $^{\circ}2\theta$  et 1 mm à 80  $^{\circ}2\theta$ . Pour 100  $\mu$ , la tache irradiée est de 0,5 mm de diamètre sur l'échantillon à partir de 12  $^{\circ}2\theta$ . Le faisceau incident peut aussi être focalisé par deux fentes, d'une largeur de 100 ou 50  $\mu$ . Pour 100  $\mu$ , la surface irradiée est alors de 4/10 mm au-dessous de 25  $^{\circ}2\theta$  et diminue à 2/10 mm à 80  $^{\circ}2\theta$ . Pour 50  $\mu$ , la surface irradiée est de 2/10 mm jusqu'à 25  $^{\circ}2\theta$  et diminue à 1/10 mm à 80  $^{\circ}2\theta$ . A titre de comparaison, un diffractomètre classique avec compteur à scintillation et fentes variables irradie une plage de 2 cm de large jusqu'à 10  $^{\circ}2\theta$ , 1,6 cm jusqu'à 25  $^{\circ}2\theta$  et 0,9 cm jusqu'à 50  $^{\circ}2\theta$  sur 2 cm (fig. 2).

3 - La partie détection est constituée par un détecteur à localisation linéaire Elphyse. Il permet la détection simultanée sur plusieurs degrés (jusqu'à 15 $^{\circ}$ ) angulaires du cercle goniométrique. Il peut être utilisé soit en fixe, soit en balayage sur 70  $^{\circ}2\theta$ . Le détecteur est équipé d'un cornet anti-diffusion. Un couteau diminue l'intensité du faisceau direct aux petits angles. L'angle minimum de départ est de 0,5  $^{\circ}2\theta$ .

Figure 2 : Surfaces irradiées en fonction des collimateurs ou des fentes et de l'angle incident du faisceau X.

<b>D501:</b>	<b>400<math>\mu</math>m</b>	<b>100<math>\mu</math>m</b>	<b>Fente 50<math>\mu</math>m</b>	<b>Fente 100<math>\mu</math>m</b>
80° (2 $\theta$ )			1/10mm	2/10mm
50°			1/10mm	2/10mm
20°			2/10mm	4/10mm
12°				
7°				
Inf. 7 °	<b>Toute la plaquette irradiée</b>			
<b>D500:</b>	<b>Largeur</b>			
50°	0,9 cm			
25°	1,6 cm			
10°	2 cm			
2°	<b>Toute la plaquette irradiée</b>			

*Principe*

Le détecteur Elphyse est constitué d'une cellule de détection et de deux amplificateurs.

La cellule de détection est composée d'une cathode résistive sur toute sa longueur enveloppant entièrement un fil d'anode qui est relié à une haute tension (1 720 volts). L'ensemble est plongé dans un gaz détecteur et le rayonnement incident traverse une fenêtre de béryllium.

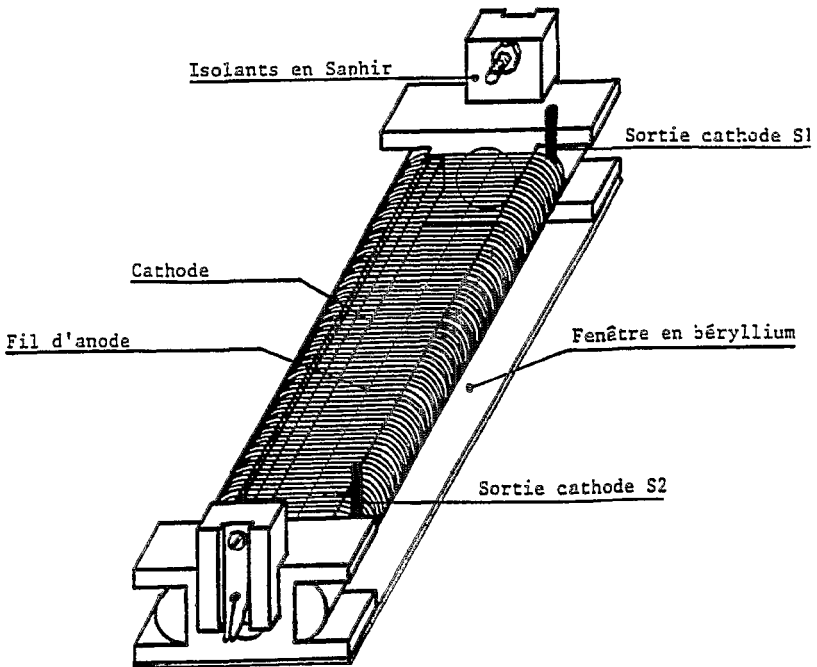
Lorsqu'un photon X pénètre dans la cellule, une avalanche se produit dans le gaz en direction du fil d'anode ; les charges recueillies créent un signal par influence sur la cathode.

La cathode résistive possède une capacité uniformément répartie sur toute sa longueur. De ce fait, le signal issu d'une extrémité a une forme qui dépend de la distance de l'impact.

L'information des temps de montée est obtenue par le passage à zéro de deux impulsions amplifiées et doublement différenciées. La différence de temps entre les passages à zéro de ces deux signaux représente la position du photon X incident.

Cette différence de temps est convertie en une tension. Celle-ci est elle-même convertie en une valeur binaire, qui codée sur 12 bits donne la position du photon X dans la cellule (4 096 canaux maximum) (fig. 3).

Figure 3 : Schéma du compteur linéaire.



### 3. Acquisition et traitement des données

Le pilotage du diffractomètre et l'acquisition des données se fait à l'aide d'un PC *via* une interface DACO PM de la SOCABIM. La visualisation à l'écran permet un contrôle de qualité du réglage ainsi qu'un choix dans le type d'acquisition.

Un ensemble de programme de gestion et de traitements pour les analyses en diffraction RX est fourni par la SOCABIM sous forme d'un logiciel appelé DIFFRACT AT (entre autres : acquisition des données en temps réel, optimisation des conditions de mesure d'un échantillon inconnu pendant des explorations successives, traitements du signal, comparaison avec banque de données).

#### 4. Résultats expérimentaux

De façon à préciser les possibilités du détecteur à localisation linéaire dans le domaine angulaire classique, des tests ont été réalisés sur des échantillons de poudres en très faible quantité, ainsi que sur des lames minces pétrographiques.

A - Comparaison des spectres de kaolinite effectués avec différents collimateurs : fentes 100 et 50  $\mu$  et diamètres ronds de 400 et 100  $\mu$  (fig. 4).

B - Analyse sur  $10^{-1}$  mg de poudre :

B1 - Kaolinite type, bien cristallisée. Comparaison des spectres obtenus avec l'appareil D.501 avec compteur à localisation linéaire et D.500 appareil classique avec compteur à scintillation. Noter la réduction du temps d'analyse (fig. 5).

B2 - Échantillon de rectorite, interstratifié irrégulier (10-14 Å), très bonne résolution du pic à 24 Å qui se distingue clairement du faisceau direct sur appareil D. 501 pour des temps d'analyse courts. Comparaison avec l'appareil D.500. Noter l'intérêt de l'analyse aux petits angles (fig. 6).

C - Analyse sur un micro-prélèvement de cristaux aciculaires d'halite d'une taille de 2-3 mm de longueur et d'environ 1/10 de mm d'épaisseur. Échantillon non broyé (fig. 7).

D - Analyse in situ sur lame mince :

D1 - diagramme de chlorite : Comparaison des diagrammes effectués à l'aide des collimateurs 400 et 100  $\mu$ , les plans (002) - (003) - (004) sont seuls vraiment développés (fig. 8).

D2 - diagramme de smithsonite  $\text{CO}_3\text{Zn}$  et de cérussite  $\text{CO}_3\text{Pb}$  : comparaison des diagrammes obtenus en balayage et en fixe (fig. 9).

#### *Précautions d'interprétation*

Un des objectifs de la micro-diffraction RX est l'identification des phases minérales qui s'avèrent difficiles en microscopie optique (cas d'analyses in situ).

Chaque minéral est caractérisé par un diffractogramme RX type constitué par une liste de raies significatives de distances inter-réticulaires entre les plans cristallins. L'intensité des raies dépend du type d'atomes et de leurs arrangements dans le cristal.

Dans un échantillon de poudre tous les cristaux sont désorientés, ainsi la diffraction du rayonnement se fera de manière homogène sur tous les plans cristallins.

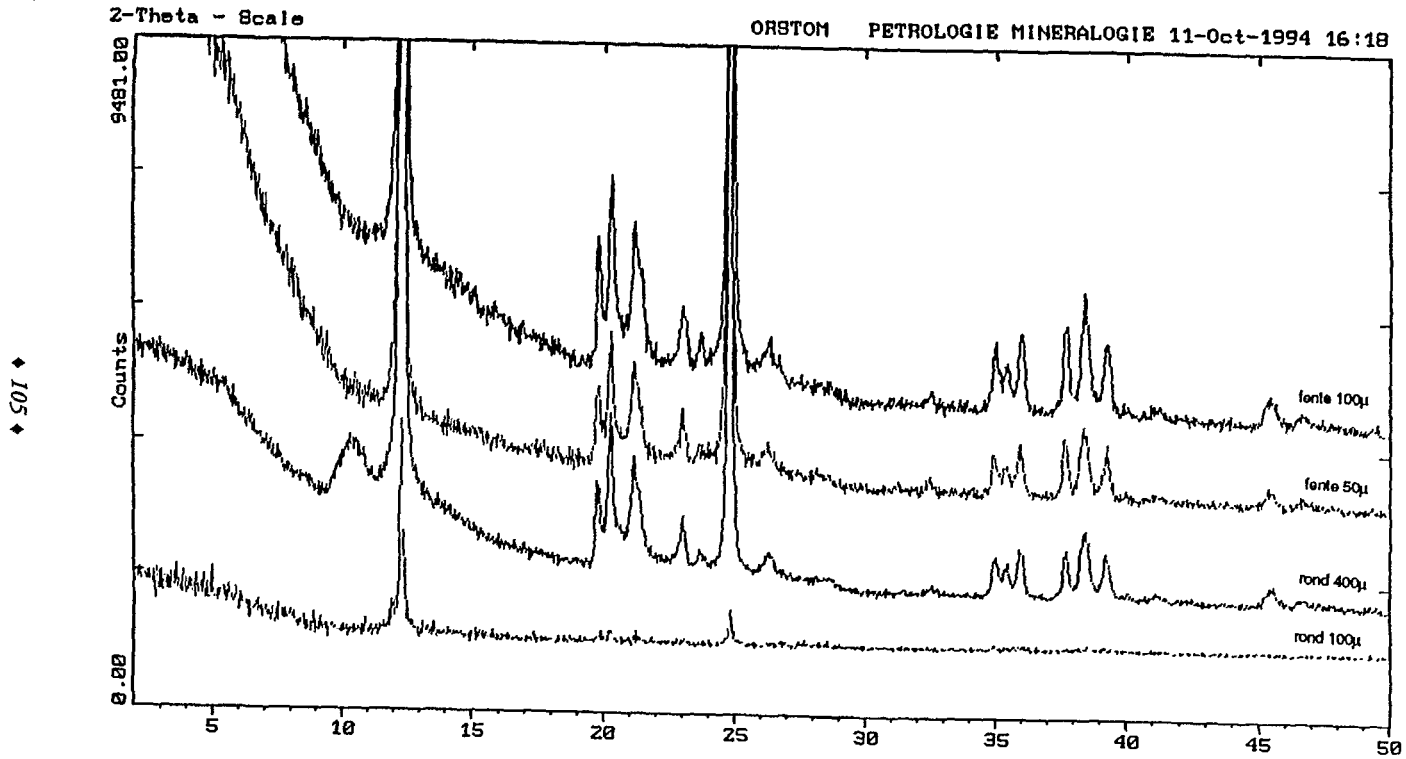
Dans le cas d'une lame mince, une certaine orientation apparaît, de ce fait l'intensité des raies n'est pas toujours respectée, ou certaines raies ne sont pas présentes particulièrement en analyse fixe.

Ainsi en balayage la position du compteur linéaire par rapport au réseau cristallin va permettre de limiter ce phénomène d'orientation. Différentes analyses du même site sur la lame permettront aussi de limiter ce problème.

## 5. Conclusion

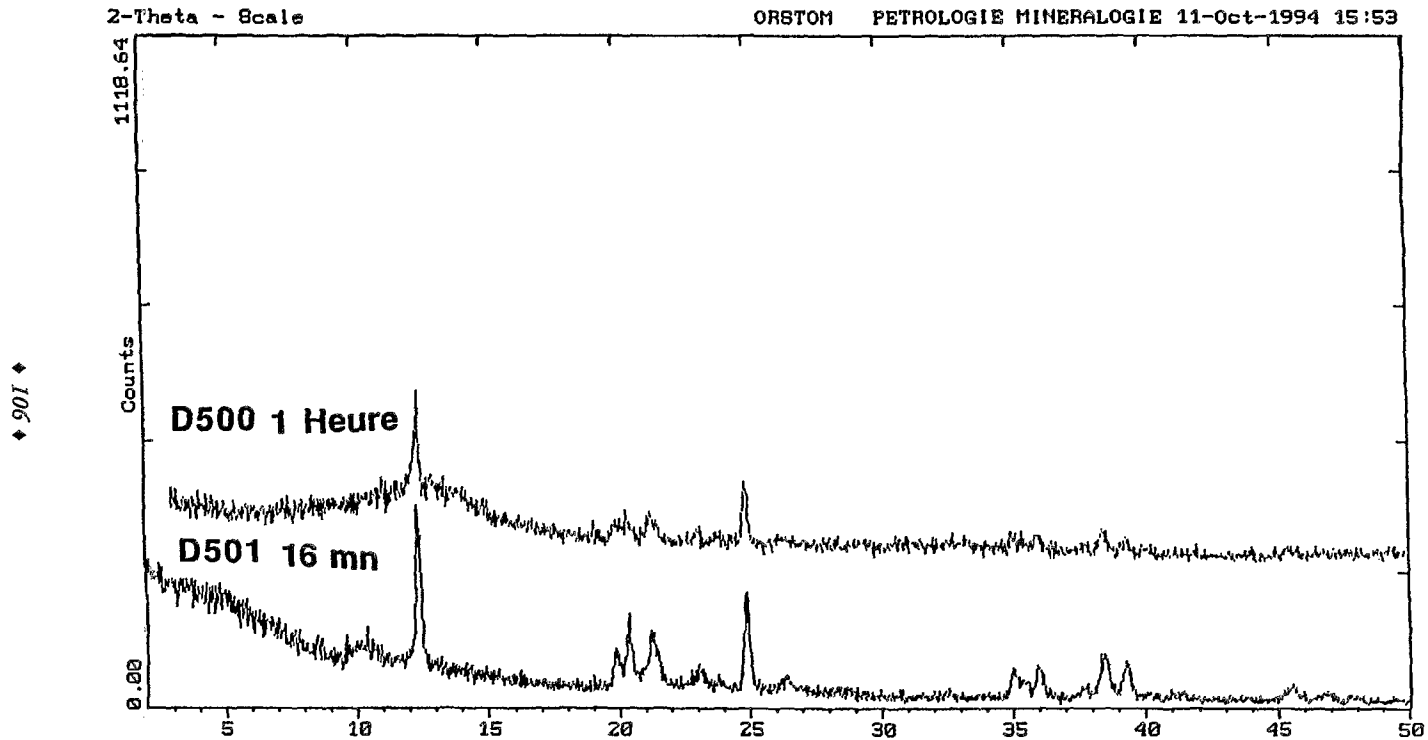
L'intérêt de cette technique d'analyse est de pouvoir réduire la quantité et/ou le temps d'analyse, ainsi que de travailler aux petits angles ( $0,5^\circ 2\theta$  en fixe,  $1,5^\circ 2\theta$  en balayage).

Ainsi elle permet de travailler sur de très faibles quantités, et d'étudier des phases minérales en place dans leur microsite naturel. Ce dernier cas est particulièrement intéressant s'il est couplé avec une étude pétrologique en lame mince mais aussi minéralogique et géochimique au microscope électronique et à la microsonde. Cependant l'orientation des cristaux introduit des contraintes, tous les plans ne diffractent pas les RX, il est nécessaire d'en tenir compte pour l'interprétation.



GINETTE MILLOT - MARITINE GÉRARD

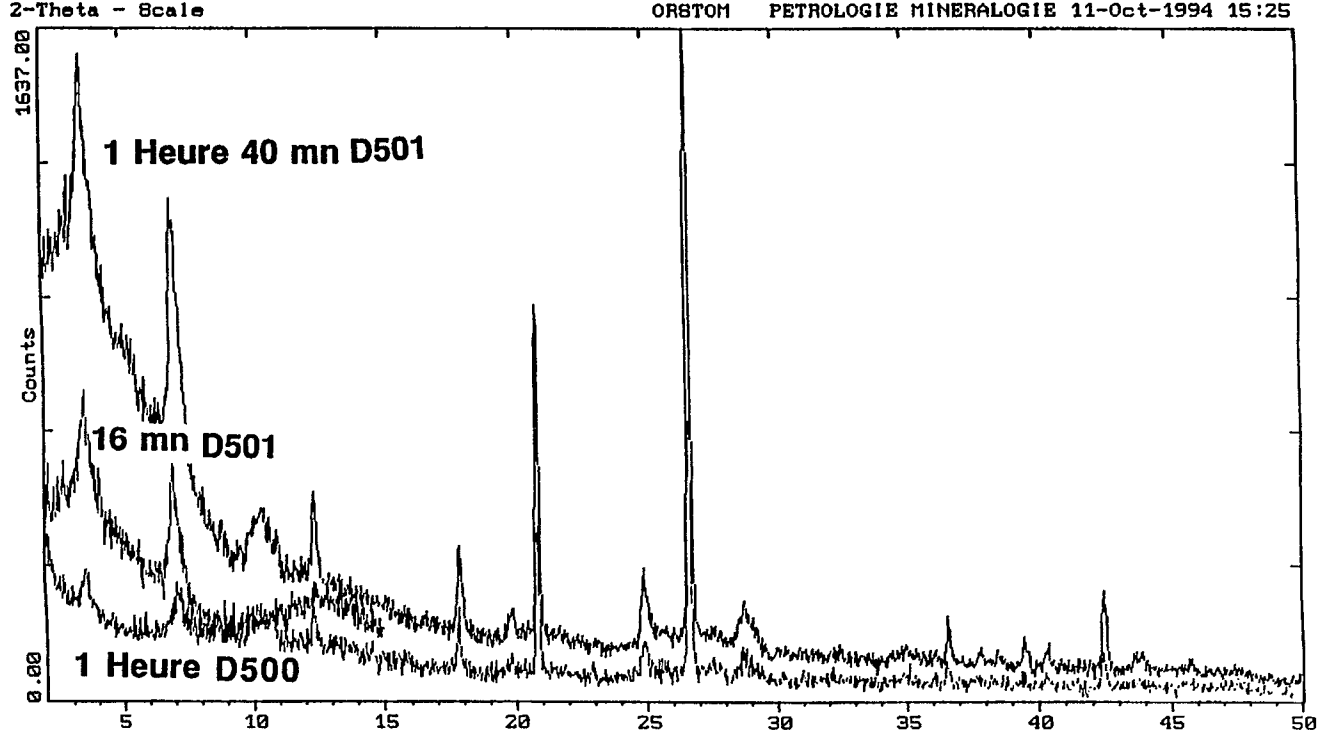
Figure 4 : Analyse de kaolinite ( $3 \cdot 10^{-1}$  mg) avec différents collimateurs.



L'ÉCHANTILLONNAGE : DU PRÉLEVEMENT À L'ANALYSE

Figure 5 : Analyse de kaolinite ( $10^{-1}$  mg) avec un compteur linéaire (D.501) et un compteur à scintillation (D.500).





GINETTE MILLOT - MARTINE GERARD

Figure 6 : Analyse de rectorite ( $10^{-1}$  mg) : comparaison des analyses obtenues avec les deux types de détecteurs.

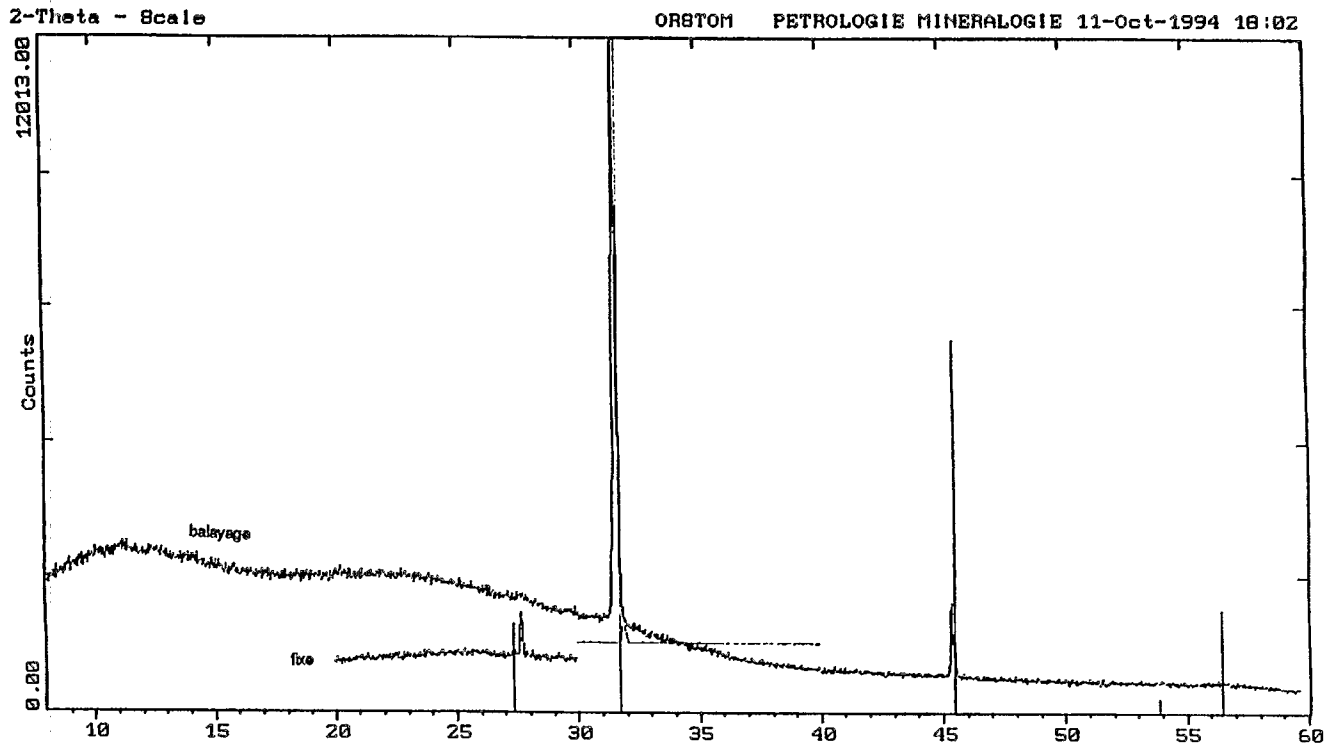
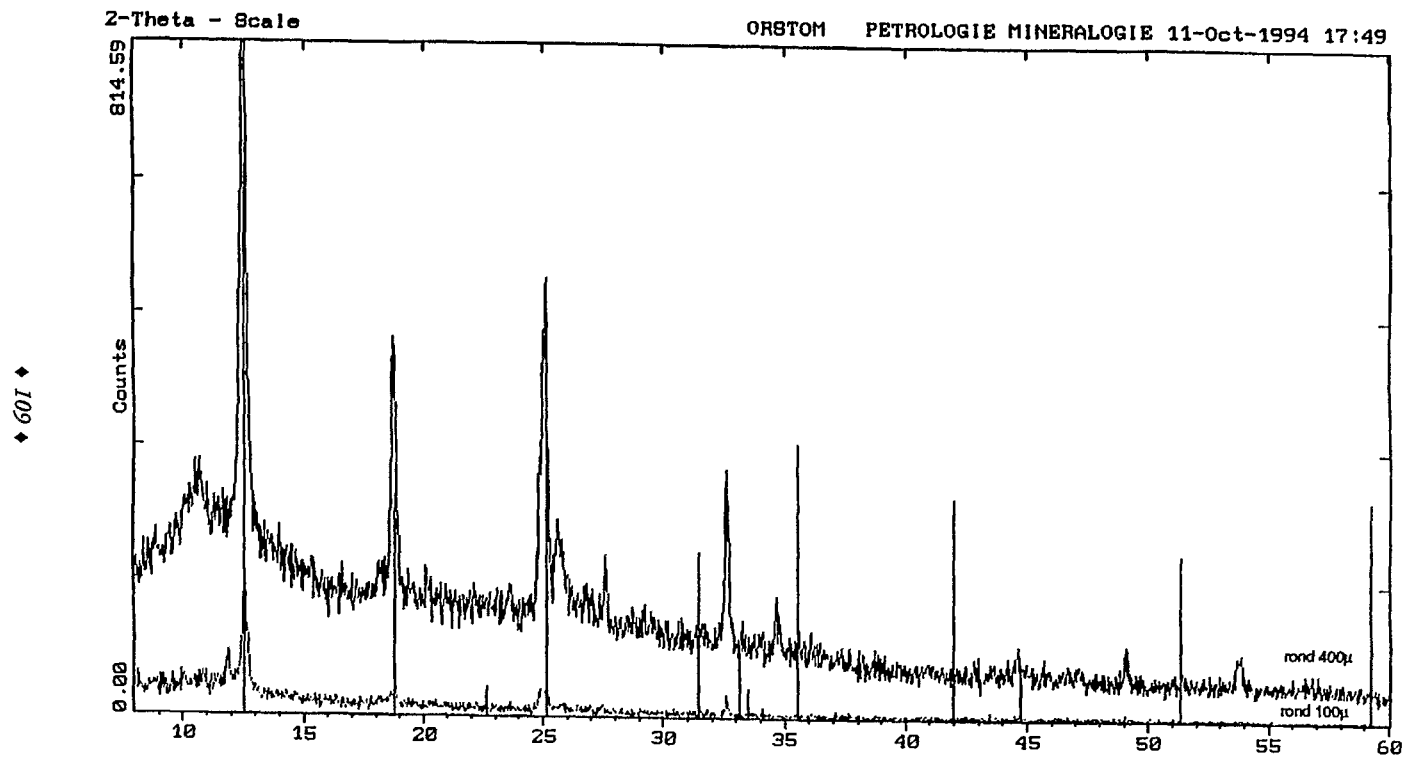
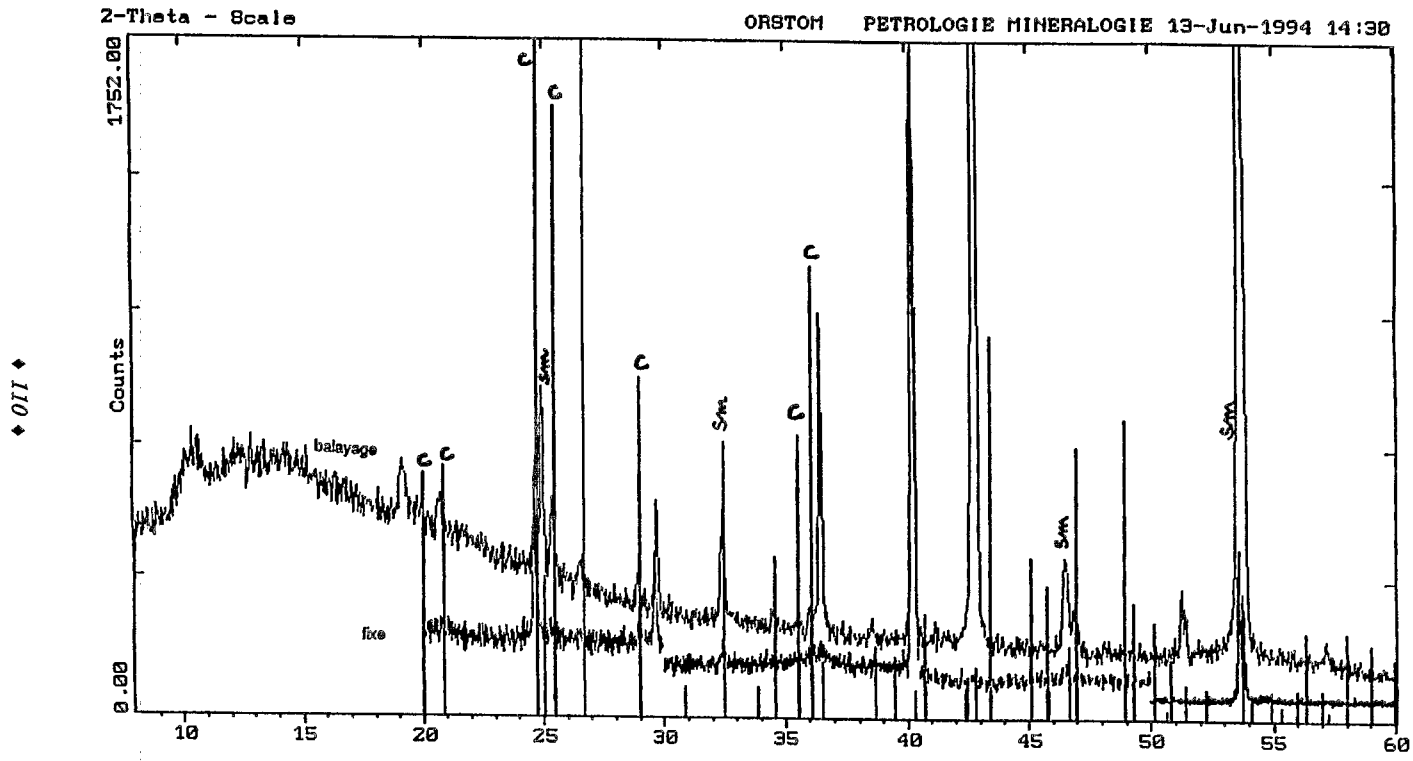


Figure 7 : Analyse sur 4 micro-cristaux d'halite (2-3 mm long, 1/10 épaisseur) avec le détecteur linéaire : comparaison d'analyse fixe et balayage.



GINETTE MILLOT - MARTINE GERARD

Figure 8 : Analyse sur lames minces (chlorite) : comparaison des collimateurs ronds 400 et 100µ.



L'ÉCHANTILLONNAGE : DU PRÉLEVEMENT À L'ANALYSE

Figure 9 : Analyse sur lames minces smithsonite  $ZnCO_3$  et cérussite  $PbCO_3$  : comparaison d'analyse fixe et balayage.