



HAL
open science

**Nouvelle approche de mesures et analyses combinées
XRF-XRD sur site pour la caractérisation géochimique,
minéralogique et texturale: application à la verse de
Nartau enrichie en arsenic, district aurifère de Salsigne,
Aude (France)**

Barbara Maestracci

► **To cite this version:**

Barbara Maestracci. Nouvelle approche de mesures et analyses combinées XRF-XRD sur site pour la caractérisation géochimique, minéralogique et texturale: application à la verse de Nartau enrichie en arsenic, district aurifère de Salsigne, Aude (France). Physique [physics]. Normandie Université, 2023. Français. NNT: 2023NORMC260. tel-04468259

HAL Id: tel-04468259

<https://theses.hal.science/tel-04468259>

Submitted on 20 Feb 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité **PHYSIQUE**

Préparée au sein de l'**Université de Caen Normandie**

Nouvelle approche de mesures et analyses combinées XRF-XRD sur site pour la caractérisation géochimique, minéralogique et texturale : application à la verse de Nartau enrichie en arsenic, district aurifère de Salsigne, Aude (France)

Présentée et soutenue par
BARBARA MAESTRACCI

Thèse soutenue le 26/10/2023
devant le jury composé de :

MME NATHALIE AUDEBRAND	Professeur des universités - INSA de Rennes	Rapporteur du jury
M. FABIAN DELORME	Chercheur - Institut franco-allemand de recherches de Saint-Louis (ISL)	Membre du jury
M. LUCA LUTTEROTTI	Maître de conférences - TRENTO UNIVERSITA DEGLI STUDI	Membre du jury
MME BÉATE OBERGER	Maître de conférences HDR - Université Paris Saclay	Membre du jury
M. HENRY PILLIÈRE	Chef d'entreprise - INEL INNOV	Membre du jury
M. EMMANUEL JOUSSEIN	Professeur des universités - UNIVERSITE LIMOGES	Président du jury
M. DANIEL CHATEIGNER	Professeur des universités - Université de Caen Normandie	Directeur de thèse
M. SYLVAIN DELCHINI	Docteur - Bureau de Recherches géologiques et minières	Co-directeur de thèse

Thèse dirigée par **DANIEL CHATEIGNER** (Laboratoire de cristallographie et sciences des matériaux (Caen)) et **SYLVAIN DELCHINI** (Bureau de Recherches géologiques et minières)



Normandie Université



UNIVERSITÉ
CAEN
NORMANDIE

THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité **PHYSIQUE**

Préparée au sein de l'Université de Caen Normandie

**Nouvelle approche de mesures et analyses combinées
XRF-XRD sur site pour la caractérisation géochimique,
minéralogique et texturale : application à la verse de Nartau
enrichie en arsenic, district aurifère de Salsigne, Aude
(France)**

Présentée et soutenue par

Barbara MAËSTRACCI

Thèse soutenue le 26/10/2023

devant le jury composé de

Mme NATHALIE AUDEBRAND	Professeur des universités, Université de Rennes, INSA	Rapportrice du jury
M. EMMANUEL JOUSSEIN	Professeur des universités, Université de Limoges, E2Lim	Rapporteur du Jury
M. FABIAN DELORME	Chercheur, Institut franco-allemand de recherches de Saint-Louis, ISL	Membre du jury
Mme BÉATE ORBERGER	Maître de conférence HDR, Université Paris-Saclay, GEOPS	Membre du jury
M. LUCA LUTTEROTTI	Maître de conférence HDR, Università degli Studi di Trento, UNITN	Membre du jury
M. HENRY PILLIERE	Chef d'entreprise, INNEL INNOV	Membre du jury
M. DANIEL CHATEIGNER	Professeur des universités, Université de Caen Normandie, CRISMAT	Directeur de thèse
M. SYLVAIN DELCHINI	Docteur, Bureau de Recherche Géologique et Minière, BRGM	Co-Directeur de thèse

Thèse dirigée par DANIEL CHATEIGNER (CRISMAT, CAEN) et SYLVAIN DELCHINI (BRGM, ORLÉANS),



*A vous, ma famille, pour cet amour, cette confiance et ce soutien qui
nous caractérisent tant,
A toi, Petit lou, pour cet amour inconditionnel que l'on a l'un envers
l'autre.*

Remerciement

Parce qu'au-delà d'avoir cru en moi depuis 2016, tu m'as aussi appris à transmettre cette passion qui te caractérise tant : LES SCIENCES. Eh oui ! Tu le sais c'est à toi que reviennent ces premiers remerciements. A toi, Henry qui est un mentor, un pair que tous jeunes scientifiques rêvent d'avoir à ces côtés. Tu as été un pilier tout au long de ces années et je sais que dans dix ans, nous nous appellerons toujours pour discuter d'une nième idée farfelue que l'un de nous aura eu (et je suis sûre que cette idée viendra de toi). Tu as su me pousser là où je pensais échouer mais également me guider quand je ne savais plus quel chemin emprunté (un comble pour une géologue !). Ces quelques mots ne suffiront pas à exprimer toute l'admiration et la gratitude que j'ai pour toi mais saches que tu es un exemple pour moi autant d'un point de vue scientifique qu'humain. Merci pour tout.

Et qu'aurait été cette expérience sans toi Daniel ? Surement une aventure plus fade et moins fun (et surtout dépourvu de croissant-café-chocolat pour toi). Je pourrais écrire des pages entières sur ces trois années passées à tes côtés (si l'on comptabilise à partir de ce fameux meeting européen à Vilnius, nous sommes à six années) et à quel point je te remercie pour tout ce que tu m'as apporté. Toi aussi tu as cru en moi alors que je n'étais qu'une géologue un peu brute (je le suis encore sur beaucoup d'aspect – cf : prélèvement de nacre sur un fossile) qui ne connaissait pas grand-chose à la cristallographie. Mais ton expertise, ta passion et ton engagement infatigable m'ont permis non seulement de franchir les étapes académiques que représente ce doctorat mais aussi d'élargir mes horizons intellectuels. Ce fût un honneur de travailler avec toi et j'espère encore pouvoir collaborer dans le futur avec toi.

Relever ce défi n'aurait pas été possible non plus sans tes conseils et idées Sylvain. Tu as su orienter mes recherches sur l'aspect géologique et ouvrir de nouvelles perspectives sur ces axes de recherches. Merci pour ces trois années.

Ravie qu'ils aient consenti à évaluer ces travaux de thèse, je tiens à exprimer mes plus sincères remerciements aux membres du jury. Mes gratitude les plus sincères sont adressées aux Pr Nathalie AUDEBRAND et Pr Emmanuel JOUSSEIN, qui ont généreusement acceptés d'assumer le rôle de rapporteur pour ce travail mais également, pour le Pr Emmanuel JOUSSEIN qui a été nommé président de jury. Je remercie tout particulièrement le Pr Luca LUTTEROTTI pour toute son aide sur le logiciel MAUD (malgré que cette belle *Lady* est quelques *Bug*) mais également pour les bons moments passés ensemble à travailler sur ID1

(quand celle-ci voulait bien fonctionner). Enfin je remercie le Dr Béate ORBERGER et le Dr Fabian DELORME qui m'ont honoré par leur présence ce jour si spécial. L'apport de ces éminents universitaires et industriels a significativement enrichi l'examen de cette recherche, et je suis profondément reconnaissante pour leur expertise précieuse.

On pourrait nous décrire comme une famille un peu folle, c'est vrai. Mais ce qui nous définit le mieux c'est l'amour et le soutien. Et oui, la famille MAËSTRACCI est sans aucun doute atypique, drôle et sans filtre mais à travers toutes ces années d'études, de doutes et de questionnements j'ai pu compter sur vous pour me soutenir, m'aimer sans conditions et évidemment me changer les idées quand il y en avait besoins. Maman, Papa, vous avez fait de nous une famille plus unie que jamais. Il est sûrement bateau de parler de ciment mais vous êtes notre équilibre, l'ordre à courte distance qui fait régner la cohésion de notre famille. Sans vous, je n'aurais jamais pu en arriver là. Mes frères, Antoine, Jonathan et Julien, votre soutien indéfectible, vos encouragements constants et votre compréhension inébranlable ont constitué la force motrice qui m'as permis d'atteindre ce moment tant attendu de cette soutenance de thèse. Et bien évidemment je remercie aussi ma belle-famille, mes grands-mères, mes belles-sœurs, Stéphanie et Alison, mais aussi mes neveux et nièces, Lukas, Zoé, Evan, Eleana, Philéane, Simon, Andre et Pedro pour ces moments de bonheur qui m'ont permis de m'évader.

Quelques mots ne suffiront pas à exprimer toute ma gratitude et mon amour mais Anthony, tu as été le premier à voir en moi une petite scientifique en herbe et à me dire qu'il était évident de poursuivre en thèse. Ton soutien et ta présence ont été des éléments clés de mon équilibre pour obtenir ce doctorat. Ton rôle ne se mesure pas en mots, mais je tiens à te remercier pour ta patience, ton amour et la qualité rare de nous construire un cocon où ma thèse a pu grandir et s'épanouir. Quelle chance et quel bonheur de partager ce chemin avec toi. Avec tout mon amour, merci pour tout.


Un début d'amitié démarrant par une passion commune : les cailloux. Clément, Ben, voici quasiment dix années que nous sommes une équipe de géologues inséparables. A l'époque, nous faisons la java tous les week-end chez mes parents. A présent, nous sommes tous un peu dispatchés aux quatre coins de la France mais malgré cette distance géographique nous aimons nous retrouver, peu importe le lieu, pour continuer cette belle épopée. J'étais si heureuse de vous avoir à mes côtés durant ma soutenance. Je vous ai vu fière et heureux de me voir aussi épanouie et ça les copains c'est la vraie définition de l'amitié. Kelly, tu le sais, nous ne sommes pas du genre à nous étaler au grand jour mais c'est l'occasion hein ! Merci à toi et

à notre mascotte favorite, Yanis, pour ces si beaux moments ensemble. Tu as toujours su m'encourager, m'épauler et me conseiller lors que j'en avais besoin. Tu es une amie en or et je te remercie car cette réussite est due aussi en partie grâce à toi. Toi et Yanis, vous avez été, vous êtes et vous serez essentiels à mon bonheur. Merci

Évidemment, une rédaction sans des collègues aussi géniaux que vous, n'aurait pas été aussi facile à vivre. Armance, Guillaume, Martin, Geoffrey, Gaëlle et Tanguy, merci pour tous ces moments de fou rire autour d'un bon thé chaud. Merci pour vos conseils, avis et surtout beaucoup d'écoute puisque je suis un vrai moulin à paroles. Nous sommes tous dans des domaines scientifiques différents mais nous avons su construire un lien indéfectible. Un petit mot particulier pour toi, Armance. Tu as été d'une aide incroyable pendant ma rédaction et pendant ma préparation de soutenance (j'ai tellement répété avec toi que tu étais capable de faire ma soutenance à ma place). Merci d'avoir pris autant de temps pour moi. Ces apéros hebdomadaires vont terriblement me manquer mais je sais bien que la distance ne changera rien à l'amitié qui nous lie. Évidemment, l'année prochaine je serais présente et enfilerais à mon tour la casquette de super coach pour t'aider au mieux lors de ta rédaction et préparation de soutenance. Et que serait le trio infernal sans toi, Guillaume. Ton départ en Italie a entraîné un grand vide dans notre équipe de choc mais malgré cette distance, tu as été d'une grande aide dans ce doctorat. Bien que des centaines de kilomètres nous séparent, nous continuons à avoir des fou rire quotidien et j'espère que cela ne changera pas. J'ai hâte que nous puissions nous réunir tous les trois pour exercer notre passe-temps favori.

Toute thèse ne peut être aboutie sans l'aide précieuse des collègues de laboratoire. Étant entre deux laboratoires (CRISMAT et BRGM), j'ai eu la chance de pouvoir partager avec beaucoup d'entre vous. Fred et Xavier, appelé communément Tic et Tac, merci à vous pour ces beaux moments de rire et de moqueries à la moindre petite gaffe que je faisais. Merci également à Sylvie, Laurence, Marie, Sandrine et Sophie pour toute l'aide que vous avez pu m'apporter. Je tiens également à remercier mes collègues du BRGM, Raphaël, Mouloud et Sébastien, pour vos moments de partages quand je venais dans votre unité. Une présence féminine dans ce bâtiment pleins de testostérones c'est bien aussi, n'est-ce pas ? Raphaël, un petit mot de plus car tu le sais nous nous sommes rencontrés il y a maintenant sept ans et tu es plus qu'un simple collègue, tu es devenu un ami que j'adore retrouver pour rire, ronchonner et papoter (les vampires n'ont qu'à bien se tenir). Enfin, je remercie l'ensemble des équipes de chercheurs avec qui j'ai eu la chance de discuter, partager ou collaborer au cours de ces trois années de thèses.

Tables des matières générales


Introduction générale	1
Bibliographie de l'introduction générale	7
	
Chapitre 1 : Analyses classiques	9
1 Introduction	13
2 Découverte des rayons X et naissance de la diffraction des rayons X	13
3 Interactions rayons X – matière	15
3.1 Effet Thomson	15
3.2 Effet photoélectrique	15
3.3 Effet Compton	16
4 Analyses minéralogiques	17
4.1 Diffractions des rayons X	17
4.1.1 Caractéristiques instrumentales	17
4.1.2 Méthode de Rietveld	18
<i>Fond continue, y_{ib}</i>	18
<i>Fonction instrumentale, $g(x)$</i>	20
<i>Facteur d'échelle, $S\Phi$</i>	23
<i>Facteur de multiplicité des raies de diffraction, $J\Phi\kappa$</i>	24
<i>Facteur de Lorentz-polarisation, $L\rho\Phi\kappa$</i>	24
<i>Facteur de structure, $F\Phi\kappa$</i>	24
<i>Facteur d'absorption et de volume irradié, A_i</i>	25
<i>Texture cristallographique, $P\Phi\kappa$</i>	25
<i>Facteurs d'accords</i>	27
<i>Paramètres systématiquement affinés</i>	28
4.1.3 Traitement des données	29
<i>Full-Profile Search-Match (FPSM)</i>	30
<i>Material Analysis Using Diffraction</i>	32
5 Analyses chimiques	33

5.1	Analyses totales élémentaires	33
5.1.1	Spectroscopie de fluorescence X	33
	<i>Principes</i>	33
	<i>Caractéristiques instrumentales</i>	34
5.1.2	ICP-AES	34
	<i>Principes</i>	34
	<i>Caractéristiques instrumentales</i>	35
5.2	Microanalyses élémentaires <i>in situ</i>	36
5.2.1	Microsonde électronique	36
	<i>Principes</i>	36
	<i>Caractéristiques instrumentales</i>	37
	<i>Calibrations</i>	37
5.2.2	Microscope à balayage électronique (SEM)	38
	<i>Principe</i>	38
	<i>Caractéristiques instrumentales</i>	40
6	Bibliographie du chapitre 1	41



Chapitre 2 : *Analyses combinées* 45

1	Introduction	49
2	Méthode Rietveld étendue	50
3	Analyse Quantitative Structurale (QSA) et Microstructurale (QMA)	52
3.1	Anisotropie : Modèle de Popa	53
3.2	Substitutions	54
3.3	Défauts d'empilements : le turbostratisme	55
4	Analyse Quantitative de la Texture cristallographique (QTA)	57
4.1	Généralités	58
4.2	La fonction de distribution d'orientation (ODF)	59
4.3	Figures de pôles et figures de pôles inverses	60
4.4	Causes de la texture cristallographique	62
4.4.1	Préparation d'échantillon poudre	62
4.4.2	Préparation de lame orientée	62
4.4.3	Direction de cristallisation	63


4.4.4	Symétrie de texture.....	64
4.4.5	Texture aléatoire.....	65
4.4.6	Texture planaire.....	67
4.4.7	Texture de fibre	68
4.4.8	Texture de type monocristal	70
4.5	Modèles correctifs de la texture _____	71
4.5.1	Texture arbitraire.....	71
4.5.2	Le modèle de March-Dollase (MD).....	71
4.6	Affinement de la texture cristallographique _____	72
4.6.1	Harmoniques sphériques et exponentielles harmoniques.....	72
4.6.2	Méthode de William-Imhof-Matthies-Vinel (WIMV) et son modèle étendu (E-WIMV) 74	
4.6.3	La fonction standard (SF).....	76
5	Optimisation des instruments combinés ID1 et ID2B.....	78
5.1	Conceptualisation et utilité _____	79
5.2	Caractéristiques instrumentales _____	79
5.3	Calibrations _____	81
5.4	Impacts et effets sur la mesure _____	84
5.4.1	Temps d'acquisition	84
5.4.2	Effet de fluorescence sur un diffractogramme XRD.....	85
5.4.3	État de préparation de l'échantillon	86
5.4.4	Contamination par broyage	87
5.4.5	Effet de taille de grains.....	89
5.4.6	Effet de matrice en XRF.....	90
6	Bibliographie du Chapitre 2.....	93
		
Chapitre 3 : Les limites du modèle de March-Dollase _____		97
1	Introduction	101
2	Principe	102
3	Échantillons	103
3.1	Échantillon standard de corindon (NIST-SRM 1976a) _____	103
3.2	Échantillon d'iodure de mercure _____	105

3.3	Échantillon de gypse	106
4	Analyses combinées	108
4.1	Corindon (NIST-SRM 1976a)	108
4.2	Iodure de mercure	111
4.3	Gypse	114
5	Les limites de modèle de March-Dollase	117
5.1	Absence d'affinement d'ODF	117
5.2	Impacts sur les positions libres	118
5.2.1	Méthode	118
5.2.2	Résultats et discussions	119
	<i>Facteurs d'accords</i>	120
	<i>Positions atomiques libres</i>	122
	<i>Longueur des liaisons chimiques</i>	124
5.2.3	Conclusions	125
5.3	Représentation de textures simulées	126
5.3.1	Méthode	126
5.3.2	Résultats et discussions	129
6	Conclusions	133
7	Bibliographie du Chapitre 3	135



Chapitre 4 : District aurifère de Salsigne - application à la verse de Nartau 137

1	Introduction	141
	Partie I	143
2	Contexte géologique et métallogénique	145
2.1	Lithostratigraphie et Histoire géologique du district de Salsigne	145
2.2	Métallogénie	150
2.3	Historique du mégasite minier de Salsigne et ses problèmes environnementaux.	153
2.4	Verse de Nartau	155
3	Approche méthodologique	158
3.1	Validation de concept	159
3.1.1	Description de l'échantillon HI0	159

3.1.2	Composition chimique de l'échantillon HI0	161
3.2	Composition minéralogique et QPA	164
3.3	QSA et QTA	169
3.3.1	Comparaison des résultats entre laboratoire et ID2B sur poudre.....	170
3.3.2	Comparaison entre échantillon poudre et massif sur ID2B.....	170
3.3.3	Conclusion.....	172
3.4	Échantillonnages et préparations d'échantillons	173
3.4.1	Avantages et inconvénients des différents types de préparations.	175
Partie II	179
4	Caractérisation en laboratoire	181
4.1	Minerai	181
4.2	Ferricrête	188
4.3	Résidus	192
4.4	Stérile	198
4.5	Sol	200
4.6	Conclusion	204
5	Comparaison laboratoire/Analyses combinées.....	207
5.1	Échantillon de minerai : NAR-02	208
5.2	Échantillon de résidu : NAR-05	211
5.3	Échantillon de sol : NAR-07	214
5.4	Échantillon de ferricrête : NAR-04	218
5.5	Conclusion	220
6	Bibliographie du Chapitre 4.....	221
		
	Conclusion générale & perspectives	225
	Glossaire	235
	Abréviations	241
	Table minéralogique	245

Tables des figures

Figure 1 (A) Photographie par rayon X de la main de la femme de Röntgen, (B) Portrait de W.C Röntgen (www.researchgate.net). _____	14
Figure 2 (A) Photographie d'un cliché de XRD d'un monocristal de sphalérite (ZnS) sur une plaque photographique réalisée par M.Von Laue, (B) Portrait de M. Von Laue (www.nobelprize.org). _____	14
Figure 3 Techniques de caractérisation utilisant l'effet photoélectrique. _____	16
Figure 4 Diffractogrammes récoltés sur le diffractomètre Bruker D8 Advanced et affinés à partir du logiciel Maud avec (A) fond continu simulé à partir d'une fonction polynomiale d'ordre 5 et un pic associé au fond continu à $2\theta = 6^\circ$, (B) fond continu simulé à partir d'une fonction polynomiale d'ordre 9. _____	20
Figure 5 Diffractogrammes du standard LaB ₆ 660c du NIST mesuré sur (A et B) le diffractomètre 2-cercles D8 Advanced et (C et D) le diffractomètre 4-cercles EcoCorail. __	23
Figure 6 Diffractogrammes simulés d'un échantillon de corindon non texturé (en rouge) et d'un échantillon texturé (en pointillé noir). _____	26
Figure 7 Schéma hiérarchique de l'algorithme du logiciel de recherche et quantification de phases FPSM, d'après L. Lutterotti et al. (2019). En vert : cycle initial de calcul. Orange : le second cycle de calcul. Jaune : le cycle 3 où l'échantillon n'est constitué que d'une phase. Bleu : les n cycles restant dans le cas d'un échantillon polyphasique. _____	32
Figure 8 Schéma du principe de l'analyse élémentaire par ICP-AES. _____	35
Figure 9 Schéma du principe d'une microsonde électronique. _____	37
Figure 10 Poire d'interaction d'un faisceau d'électrons incidents sur un échantillon au SEM. _____	39
Figure 11 Schéma d'un microscope à balayage muni d'un spectromètre à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) _____	40
Figure 12 Schéma de l'analyse de Rietveld étendue en analyse combinée. _____	50
Figure 13 Apports et complémentarité de l'analyse combinée XRF-XRD. _____	51
Figure 14 Étapes d'affinements lors des analyses XRD par méthode Rietveld. _____	52
Figure 15 Modélisation des diffractogrammes théoriques de différentes solutions solides d'olivine avec un pôle magnésien pur (forstérite, ligne noire), un pôle ferreux pur (fayalite, points vert foncé), une olivine constituée de 50% Mg - 50%Fe (ligne jaune en pointillés), et une olivine constituée de 50% Mg - 50% Ni (ligne rouge) (d'après Maestracci et al. (2023)) . __	55
Figure 16 (A) Cas d'échantillon réel où une lizardite 1T possède un désordre turbostratique. (B) Schéma d'une structure lamellaire sans (gauche) et avec désordre turbostratique (droite) où n couches composent la super maille (Ufer et al. (2004)). (C) Raies de diffractions ($hk0$) et ($hk\ell$) avec ℓ faible schématisées dans les deux cas (d'après Maestracci et al. (2023)). _____	56

Figure 17 Schémas 2D d'un échantillon (A) texturé et (B) non texturé, mesuré sur un diffractomètre en géométrie Bragg-Brentano θ - 2θ où le faisceau X incident est considéré parfaitement parallèle. _____ 58

Figure 18 Secteurs indépendants des figures de pôles inverses en fonction de la symétrie cristalline (gras). (A) Monoclinique, (B) quadratique, (C) orthorhombique, (D) rhomboédrique (cellule unitaire hexagonale), (E) cubique, et (F) hexagonale. D'après Chateigner (2013). _ 61

Figure 19 Schéma d'un échantillon poudre (A) non-texturé avant compaction et (B) texturé après compaction. _____ 62

Figure 20 Schéma simplifié d'une préparation de lame orientée par sédimentation pour analyse XRD. _____ 63

Figure 21 Schéma d'une circulation de fluide (flèches bleues) au sein d'un massif rocheux fracturé (traits marron) pouvant induire des directions de cristallisation contraintes (flèches vertes). _____ 63

Figure 22 Représentation du repère de l'échantillon (XYZ) possédant une symétrie de pavé droit, et des repères de cristallites de formes sphérique, cylindrique et parallélépipédique (xyz). _____ 65

Figure 23 (A) Diffractogramme d'un échantillon de quartz ayant une texture parfaitement aléatoire avec la représentation 3D de l'échantillon dont XYZ est le repère de l'échantillon et xyz ceux des cristallites. (B) Figures de pôles des plans **100, 101, 001** et (C) figure de pôles inverses pour les trois directions de l'échantillon Z (ND), Y (RD) et X (TD). _____ 66

Figure 24 (A) Diffractogramme de l'échantillon de quartz ayant une texture planaire avec la représentation 3D de l'échantillon, avec XYZ comme repère de l'échantillon et xyz ceux des cristallites ($c // z$). (B) Figures de pôles **100, 101, 110, 003 et 210** (C) figure de pôles inverses pour les trois directions de l'échantillon Z (ND), Y (RD) et X (TD). _____ 67

Figure 25 (A) Diffractogramme de l'échantillon de quartz ayant une texture de fibre avec la représentation 3D de l'échantillon avec XYZ repère de l'échantillon et xyz ceux des cristallites. (B) Figures de pôles des plans **100, 101, 110, 003 et 210** et (C) figures de pôles inverses des trois directions X, Y et Z de l'échantillon. _____ 69

Figure 26 (A) Diffractogramme de l'échantillon de quartz ayant une texture de type monocristal avec la représentation 3D de l'échantillon. (B) Figures de pôles des plans **100, 101, 110, 003 et 210** et (C) figures de pôles inverses dans les trois directions X, Y et Z de l'échantillon. _____ 70

Figure 27 Modélisation de l'influence du paramètre ℓ_{max} sur un pic de diffraction de l'échantillon standardisé de corindon (NIST-1976a) avec les données expérimentales en trait plein noir ; les données d'un échantillon d'orientations cristallines totalement aléatoire, en pointillé jaune ; les données où les valeurs $C\ell mn$ sont indiquées dans le Tableau 2 et sont respectivement représentés par un trait plein vert, bleu turquoise et un trait en pointillé rouge. _____ 74

Figure 28 Organigramme de l'algorithme E-WIMV sur le logiciel MAUD. _____ 75

Figure 29 Modélisation Rietveld du diagramme de diffraction en mode θ - 2θ de l'échantillon de standard de corindon (NIST-1976a). Seul le pic 006 est représenté (Trait plein noir : points expérimentaux ; pointillés jaunes : composante de texture de fibre ; pointillés verts : composante de texture sphérique). _____ 77

Figure 30 Schéma de l'instrument de mesure combinées ID1 montrant la source de rayons X et les détecteurs CPS et SDD. La zone rouge représente la zone analysée sur l'échantillon qui peut être déplacée sur la surface de l'échantillon à l'aide des translations X-Y. Les lignes en pointillées noires représentent respectivement les plans de mesures des deux techniques. Les flèches en pointillées vertes et bleues représentent les chemins parcourus par les faisceau X diffractés et fluorescés respectivement. L'angle ω est l'angle entre la source et le plan de l'échantillon. L'angle φ est l'azimut entre la source et le détecteur SDD où ce dernier est à la latitude δ . _____ 80

Figure 31 Schéma de l'instrument combiné ID2B montrant les différentes sources et détecteurs. La zone en rouge est la zone analysée par les deux techniques lors d'une rotation complète de l'échantillon selon l'axe φ . Les pointillés noirs représentent les plans de mesures de chacune des deux techniques où ω et ω' sont les angles entre respectivement les sources de l'XRD et de l'XRF, et le plan de l'échantillon. Les flèches vertes et bleues sont les chemins parcourus par le faisceau X pour les deux techniques. _____ 81

Figure 32 Schéma de préparation de l'échantillon standard réalisé en laboratoire à partir des précurseurs MgO, NaCl, Al₂O₃, Si, TiO₂, ZrO₂ et BaSO₄. _____ 83

Figure 33 Diffractogrammes et spectres XRF de l'échantillon NAR-05 (Nartau, France) mesuré sur ID1 à (A-B) 15min, (C-D) 30 min et (E-F) 1h. _____ 84

Figure 34 (A) Diffractogrammes d'un échantillon réel provenant de la Verse de Nartau (France) enrichie en Fe et d'un échantillon de LaB₆ 660c acquis sur le prototype ID1 où l'échantillon de Nartau induit des effets de fluorescence lors de la mesure. **(B)** Diffractogrammes de l'échantillon de Nartau et **(C-D)** la normalisation « min-max » des intensités diffractées de l'échantillon de Nartau à 15min, 30min, 1h et 2h acquis sur ID1. _ 86

Figure 35 Spectres XRF de Al₂O₃ **(A)** brut (250-316 μm , courbes rouges) et broyé (courbes bleues) dans **(B)** un broyeur à rotor (<100 μm , courbe bleue), **(C)** un microniseur avec billes d'agate (<10 μm) et **(D)** un bol en zircon (<20 μm). _____ 88

Figure 36 (A,B,C) Photographies de l'échantillon α -Al₂O₃ du NIST (SRM 1976a) par SEM à grossissement croissants. **(D)** Spectre EDS montrant la pureté élémentaire de l'échantillon. _____ 104

Figure 37 Représentation d'une maille élémentaire de α -Al₂O₃ modélisée à l'aide du logiciel VESTA. _____ 105

Figure 38. Représentation 3D de la maille élémentaire de HgI₂-III modélisée à l'aide du logiciel VESTA. _____ 106

Figure 39 Représentation de la maille élémentaire de CaSO₄.2H₂O modélisée à l'aide du logiciel VESTA. _____ 107

Figure 40 (A, B) 864 diffractogrammes de l'échantillon α -Al₂O₃ du NIST (SRM 1976a), acquis avec le diffractomètre 4-cercles Ecocorail, représentés sous forme de tracés 2D avec en bas les diffractogrammes mesurés et en haut les diffractogrammes affinés par méthode Rietveld avec prise en compte de l'ODF. **(C,D)** Figures de pôles (00 ℓ , $h00$, $h0\ell$) et figures de pôles inverses obtenues après affinement de l'ODF en utilisant le modèle E-WIMV. _____ 110

Figure 41 (A, B) 792 diffractogrammes de l'échantillon HgI₂, acquis avec le diffractomètre 4-cercles Ecocorail, représentés sous forme de tracés 2D avec en bas les diffractogrammes mesurés et en haut les diffractogrammes affinés par méthode Rietveld avec correction de l'ODF

et de contraintes résiduelles. **(C,D)** Figures de pôles **001, 200 et 102** et figures de pôles inverses obtenues après affinement de l'ODF en utilisant le modèle E-WIMV. _____ 113

Figure 42 (A-B) 792 diffractogrammes de l'échantillon $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, acquis avec le diffractomètre 4-cercles Ecocorail, représentés sous forme développés le long de $\chi-\phi$ 2D avec en bas les diffractogrammes mesurés et en haut les diffractogrammes affinés par méthode Rietveld avec correction de l'ODF. **(C,D)** Figures de pôles **002, 200 et 040** et figures de pôles inverses obtenues après affinement de l'ODF en utilisant le modèle E-WIMV. _____ 116

Figure 43 Schéma d'un cas particulier où la texture d'un échantillon peut correspondre à deux composantes de texture, soit fibre soit sphérique (encadré vert) dissociables par leurs figures de pôles (encadré orange) mais pas en utilisant MD. _____ 117

Figure 44 Méthodologie appliquée pour l'étude de l'influence du modèle de texture lors d'un affinement structural. _____ 119

Figure 45 (A) Schéma d'un échantillon poudre à texture quasi parfaite, orienté $\langle 00\ell \rangle // n$ et analysé sur un diffractomètre en mode θ -2 θ Bragg-Brentano. **(B)** Diffractogramme de l'échantillon à texture quasi parfaite de composante $\langle 00\ell \rangle$. **(C)** Figures de pôles 006 et 1010 associées à une composante de texture affiné avec une fonction standard dont le paramètre FWHM=5°. Et **(D)** Coupes radiales des figures de pôles 006 et 1010. _____ 127

Figure 46 (A) Schéma d'un échantillon poudre texturé analysé sur un diffractomètre en mode θ -2 θ Bragg-Brentano dont la composante de texture majoritaire est $\langle 00\ell \rangle$. **(B)** Diffractogramme de l'échantillon texturé avec $\langle 00\ell \rangle // n$. **(C)** Figures de pôles 006 et 1010 associées à une composante de texture affinée avec une fonction standard dont le paramètre FWHM=20°. Et **(D)** Coupes radiales des figures de pôles 006 et 1010. _____ 128

Figure 47 Diffractogrammes et figures de pôles associées d'échantillons de corindon texturés simulés à partir de fonctions standards (points noirs) où le paramètre FWHM est croissant de A à F respectivement de 5° à 150°, et affinés avec le modèle de MD (courbes rouges). ____ 130

Figure 48 Graphique du paramètre FWHM de la fonction standard en fonction du coefficient de MD G_1 avec une zone d'évolution quasi contante de G_1 où FWHM est compris entre 0 et 20 (zone rouge). _____ 132

Figure 49 Carte topographique 1/10 000e des alentours de l'ancienne mine d'Or de Salsigne et des cours d'eaux d'environnants. _____ 145

Figure 50 Reconstruction lithostratigraphique des différentes unités structurales rencontrées dans le district aurifère de Salsigne dont les accidents tectoniques majeurs (chevauchements) sont représentés en rouge, d'après Demange et al. (2006). _____ 146

Figure 51 Synthèse de l'évolution structurale des différentes phases tectoniques du district aurifère de Salsigne, d'après Demange et al. (2006). _____ 149

Figure 52 Images SEM d'échantillons de minerais plus ou moins altérés provenant du haut de la verse de Nartau, montrant des inclusions (A) de Bi natif et bismuthites (Bit) dans une matrice d'arsénopyrite ainsi que (B) des inclusions d'électrum (alliage Au-Ag) (Au) dans une matrice riche en scorodite. (abréviations minéralogiques : Scd = Scorodite ; Bit = Bismuthite ; Asp = Arsénopyrite ; Bi = Bismuth natif ; Asp-Bi = Arsénopyrite enrichie en Bi ; Bis = Bismite). 151

Figure 53 (A) Image satellite du site de Salsigne avec sa verse principale, ses verses secondaires et les vestiges des bâtiments de traitement. **(B)** Zoom sur l'image satellite des anciens bâtiments de Nartau avec en haut à droite une photographie des résidus de démolitions

de ces bâtiments encore présents sur le site. **(C)** Photo de dépôts blanchâtres en haut de la verse principale de Nartau. **(D)** Photo des verses secondaires du site de Nartau (Crédit : Plassard et al. (2022)). _____ 156

Figure 54 Cartographie des concentrations en As réalisées au pXRF par la société ICF en 2007 (Plassard et al. (2022)). _____ 157

Figure 55 Schémas des deux types de stratégies d'échantillonnage dont l'analyse combinée XRF-XRD serait nécessaire avec en **(A)** la stratégie de prospection et en **(B)** la stratégie de monitoring _____ 158

Figure 56 Photographies macroscopique de l'harzburgite serpentinisée HI0. **(A)** carotte de forage montrant la matrice d'olivine, le réseau de veines de serpentines, l'enstatite serpentinisée et l'enstatite seine, et **(B)** Section transversale de la carotte forage montrant l'oxyde de fer, la chromite, la matrice d'olivine et le réseau de veines de serpentines. _____ 160

Figure 57 Photographies au microscope optique de l'échantillon HI0 sous **(A)** lumière polarisée non analysée et **(B)** lumière polarisée analysée. **(C)** Image et **(D)** cartographie élémentaire SEM-EDX (abréviation : Ol : Olivine ; Spr : Serpentes ; En : Enstatite ; Di : Diopside ; Chr : Chromite). _____ 161

Figure 58 (A) Diffractogramme de poudre de l'échantillon HI0 mesuré sur un diffractomètre en mode Bragg-Brentano en $\theta - 2\theta$. **(B)** Diffractogramme et **(C)** spectre XRF de l'échantillon poudre mesuré sur ID2B. **(D)** Diffractogramme et **(E)** spectre XRF de l'échantillon massif mesuré sur ID2B. Les modélisations (courbes rouges) sont superposées aux profils expérimentaux (pointillé noir). La courbe différence ($I_{\text{expérimentale}} - I_{\text{calculée}}$) est indiquée en dessous des spectres et diffractogrammes. _____ 167

Figure 59 Schémas montrant l'effet pépite durant une analyse XRD sur échantillon massif. **(a)** schéma de la trace du faisceau X (ligne rouge) pendant l'analyse XRD composé d'une matrice (lizardite 1T, lizardite 2H1 et olivine ; zone verte), de gros grains (enstatite ; zone hachurée jaune) et de petits grains (chromite ; zone noire). **(b)** zone analysée en XRD où t_0 est le premier point d'analyse et l'échantillon massif tourne dans le sens horaire. **(c)** zone analysée cumulée en XRD. _____ 172

Figure 60 (A) Image satellite du site de Salsigne avec sa verse principale, ses verses secondaires et les vestiges des bâtiments de traitement **(B à J)** Photographies de terrains des différents zones de prélèvements. _____ 175

Figure 61 Images SEM des échantillons **(A-B)** NAR-01, **(C-D)** NAR-02 et **(E-F)** NAR-03. **(A)** pseudomorphose de scorodites en remplacement d'arsénopyrites dans une matrice principalement composée de pyrites. **(B)** Matrice de pyrites massive avec formations de scorodites en sphérule cimentant le quartz fracturé. **(C)** Stockwerk de scorodites et remplacement partiel d'une arsénopyrite par de la scorodite. **(D)** Sphérules de scorodites et grain d'arsénopyrite avec quelques inclusions de minéraux riches en Bi. **(E)** Matrice de scorodites massive accompagnée par d'autres minéraux enrichis en Bi ainsi que des occurrences d'électrum. **(F)** Matrice de scorodites cimentant des minéraux riches en Bi et du quartz (abréviation : Apy : Arsénopyrite ; Apy-Bi : Arsénopyrite enrichie en Bi ; Scd : Scorodite ; Qtz : Quartz ; Bit : Bismuthite ; Bis : Bismite ; Au : Électrum). _____ 184

Figure 62 Diffractogrammes mesurés (bleu) et calculés (rouge) ainsi que la courbe $I_{\text{exp}} - I_{\text{calc}}$ (noire) des échantillons poudres de minerais NAR-01, NAR-02 et NAR-03, obtenus après analyses Rietveld à partir d'une mesure de 2h acquise sur le diffractomètre D8 Advance (abréviation : Apy : Arsénopyrite, Qtz : Quartz ; Scd : Scorodite). _____ 186

Figure 63 Diffractogrammes mesurés (bleu) et calculés (rouge) ainsi que la courbe $I_{exp}-I_{calc}$ (noires) des échantillons poudres de ferricrêtes NAR-04, NAR-06 et NAR-10A, obtenus après analyses Rietveld à partir d'une mesure de 2h acquise sur le diffractomètre D8 Advance (abréviation : Apy : Arsénopyrite, Qtz : Quartz ; Scd : Scorodite, Ill/micas : interstartifications Illites/micas). _____ 191

Figure 64 Diffractogrammes mesurés (bleu) et calculés (rouge) ainsi que la courbe $I_{exp}-I_{calc}$ (noires) des échantillons poudres de ferricrêtes NAR-05, NAR-09 et NAR-10AB, obtenus après analyses Rietveld à partir d'une mesure de 2h acquise sur le diffractomètre D8 Advance (abréviation : Qtz : Quartz ; Scd : Scorodite, Ill/micas : interstartifications Illites/micas, Chl : Chlorite). _____ 194

Figure 65 Images SEM des échantillons (A-B) NAR-05 (C-D) NAR-09 et (E-F) NAR-10B. (A) grains de scorodites, arsénopyrites et quartz. (B) Grain d'arsénopyrite avec en inclusion du Bi natif. (C) Grains de quartz entourés de scorodites et d'illites/micas ainsi qu'une occurrence de minéral riche en terres rares. (D) Amas d'illites/micas et scorodites entourant des grains de quartz et de barytine. (E) Grains de quartz, scorodites et feldspath potassique. (F) Amas d'illites/micas entourant des grains d'oxydes de Ti et zircon ainsi qu'une occurrence de minéral riche en terres rares (abréviation : Apy : Arsénopyrite ; Qtz : Quartz ; Bi : Bismuth natif ; Scd : Scorodite ; Ill/Mica : interstratification illites/micas ; T.R : Terres rares ; Fsp K : Feldspath K ; Zrn : Zircon ; Ti ox. : Oxyde de Ti ; Brt : Barytine). _____ 197

Figure 66 Images SEM de l'échantillon NAR-08. (A) Grains de quartz et agglomérats d'illites/mica, scorodite et quartz. (B) grains riches en scorodite et illites/micas avec présence de minéraux riches en terres rares et quartz. (C) grains d'oxydes de fer entourés de phyllosilicates de types illites/micas, et de grains de quartz. (D) Arsénopyrite totalement fracturée dont les fractures sont comblées par un assemblage d'illites/micas et de scorodites ainsi que la présence de zircon en inclusion dans le quartz (abréviation : Ill/mica : interstratification Illites/Micas ; Apy : Arsénopyrite ; Fe ox. : oxydes de Fe ; Qtz : Quartz ; T.R : Terres rares ; Zrn : Zircon ; Scd : Scorodite). _____ 198

Figure 67 Diffractogrammes mesuré (bleu) et calculé (rouge) ainsi que la courbe $I_{exp}-I_{calc}$ (noires) de l'échantillon poudres de résidu NAR-08, obtenu après analyses Rietveld à partir d'une mesure de 2h acquise sur le diffractomètre D8 Advance (abréviation : Qtz : Quartz ; Ill/micas : interstartifications Illites/micas, Pl : Plagioclase). _____ 200

Figure 68 Images SEM de l'échantillon de sol NAR-07. (A) Amas de phyllosilicates et d'oxydes de Fe. (B) Zone enrichie en scorodite, quartz et d'oxydes de Fer avec en inclusion des minéraux riches en terres rares. (C) Amas des oxydes de Ti et de Fe ainsi que du quartz avec en inclusion un minéral riche en terres rares. (D) Amas de quartz, covellite, kobellite pris dans une matrice riche en illites/micas et oxydes de Fe (abréviation : Ill/mica : interstratification Illites/Micas ; Fe ox. : oxydes de Fe ; Ti ox. : oxydes de Ti ; Qtz : Quartz ; T.R : Terres rares ; Cpy : Chalcopryrite ; Scd : Scorodite). _____ 201

Figure 69 Diffractogrammes mesuré (bleu) et calculé (rouge) ainsi que la courbe $I_{exp}-I_{calc}$ (noires) de l'échantillon poudres de sol NAR-07, obtenu après analyses Rietveld à partir d'une mesure de 2h acquise sur le diffractomètre D8 Advance (abréviation : Qtz : Quartz ; Ill/micas : interstartifications Illites/micas, Pl : Plagioclase, Apy : Arsénopyrite, Chl : Chlorite). _____ 203

Figure 70 Schéma du profil d'altération de la verse de Nartau couplé aux évolutions chimiques S, As, Fe, Si, Bi, Pb et Cd, et minéralogiques de l'arsénopyrite, la scorodite, le quartz et les micas des différents échantillons prélevés. _____ 205

Figure 71 Diagramme ternaire des pourcentages massiques normalisés Fe-As-S de la verse de Nartau. _____ 206

Figure 72 (A) Diffractogramme et **(B)** spectre XRF de l'échantillon de minerai NAR-02 mesurés et calculés à partir des données récoltées sur le prototype ID2B. **(C)** Figures de pôles 002, 020, 200, 102 et 220, et **(D)** figures de pôles inverses X, Y et Z de la scorodite texturée présente dans l'échantillon NAR-02. **(E)** Figures de pôles 100, 020, 021 et 220, et **(F)** figures de pôles inverses X, Y et Z de l'arsénopyrite texturée présente dans l'échantillon NAR-02. 210

Figure 73 (A) Diffractogramme et **(B)** spectre XRF de l'échantillon de résidu NAR-05 mesurés et calculés à partir des données récoltées sur le prototype ID2B. **(C)** Figures de pôles 002, 020, 200, 102 et 220, et **(D)** figures de pôles inverses X, Y et Z de la scorodite texturée présente dans l'échantillon NAR-05. **(E)** Figures de pôles 200, 003 et 202, et **(D)** figures de pôles inverses X, Y et Z du quartz texturé présent dans l'échantillon NAR-05. _____ 213

Figure 74 (A) Diffractogramme et **(B)** spectre XRF de l'échantillon de sol NAR-07 mesurés et calculés à partir des données récoltées sur le prototype ID2B. **(C)** Figures de pôles 200, 003 et 202, et **(D)** figures de pôles inverses X, Y et Z du quartz texturé présent dans l'échantillon NAR-07. **(E)** Figures de pôles 020, 002, 200 et 021, et **(F)** figures de pôles inverses X, Y et Z de l'arsénopyrite texturée présente dans l'échantillon NAR-07. **(G)** Figures de pôles 100, 011, 101, 110, 111 et 021, et **(H)** figures de pôles inverses X, Y et Z de la muscovite 3T texturée présente dans l'échantillon NAR-07. _____ 217

Figure 75 (A) Diffractogramme et **(B)** spectre XRF de l'échantillon de ferricrête NAR-04 mesurés et calculés à partir des données récoltées sur le prototype ID2B. _____ 220

Figure 76 (A) Photographie de l'harzburgite nickélifère HI0. Cartographies XRF **(B)** Si-Ni-Cr et **(C)** Si-Ni-Fe. _____ 230

Liste des tableaux

- Tableau 1** Minéraux utilisés pour la calibration nécessaire aux analyses quantitatives par micro-sonde électronique et les éléments calibrés selon leurs raies d'émission $K\alpha$. _____ 37
- Tableau 2.** Formes simulées de cristallites de 3 polymorphes de CaCO_3 (bleu : vatérite – hexagonal – $6/mmm$; rose : calcite – rhomboédrique – $3m$; orange : aragonite – orthorhombique – mmm) à partir du modèle de Popa où les coefficients $R\ell m$ varient de 0 à 10000 et $\ell = 0 ; 1 ; 2 ; 3 ; 5$ _____ 54
- Tableau 3** Valeurs minimales et maximales de l'ODF, et représentation des figures de pôles **104, 006 et 300** lors d'une simulation de la texture à partir d'une exponentielle harmonique à ℓ_{max} variant de 0 à 6 ainsi que les facteurs d'accord χ^2 associés au pic de diffraction de la figure 16. _____ 73
- Tableau 4** Paramètres d'une fonction standard à composante de fibre ou sphérique. _____ 76
- Tableau 5** Valeurs minimales et maximales de l'ODF, et représentation des figures de pôles **104, 006 et 300** lors d'une simulation de la texture à partir d'une fonction standard à composante de fibre ou sphérique ainsi que les facteurs d'accord χ^2 associés au pic de diffraction de la figure 18. _____ 78
- Tableau 6** Compositions élémentaires de l'échantillon analysé (Al_2O_3 -a), de l'instrument et l'environnement de mesure, des différents instruments de préparations et des contaminations d'origine inconnue. _____ 89
- Tableau 7** Modèles de correction des orientations préférentielles intégrées dans les logiciels de Rietveld et ayant (ou non) la capacité de faire une analyse quantitative de la texture (QTA) avec détermination de la fonction de distribution des orientations (ODF) (Chateigner, 2013). __ 101
- Tableau 8** Positions atomiques du gypse. _____ 107
- Tableau 9** Informations cristallographiques (paramètres de mailles, positions libres, tailles de cristallites et microdéformations) d'un monocristal et de la pastille d' α - Al_2O_3 du NIST (SRM 1976a) après affinement sur le logiciel MAUD avec les facteurs d'accords associés et les informations globale de force de texture. _____ 109
- Tableau 10 Tenseur de rigidité élastique c_{ij} (MPa) de la phase HgI_2 d'après Boulanger & Hayes (1998). _____ 111
- Tableau 11** Résultats d'affinements (paramètres de mailles, positions libres, tailles de cristallites et microdéformations) d'un monocristal et de la pastille d' HgI_2 après affinement sur le logiciel MAUD avec les facteurs d'accords associés, les informations de texture et de contraintes résiduelles. _____ 112
- Tableau 12** Paramètres affinés (paramètres de mailles, positions libres, tailles de cristallites et microdéformations) d'un monocristal et de la pastille de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ après affinement avec le logiciel MAUD, facteurs d'accords associés et informations de texture. _____ 114
- Tableau 13** Facteurs d'accords obtenus après affinement de la texture par les modèles MD, "exponentielle harmonique", "fonction standard" et E-WIMV à partir de mesures sur un diffractomètre 4-cercles (EcoCorail) et d'un diffractomètre 2-cercles (D8 Advanced), sur les échantillons Al_2O_3 , HgI_2 , et $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. _____ 121

Tableau 14 Positions atomiques libres obtenues après affinement de la texture et des contraintes résiduelles par les modèles MD, "exponentielle harmonique", "fonction standard" et E-WIMV à partir de mesures sur un diffractomètre 4-cercles (EcoCorail) et d'un diffractomètre 2-cercles (D8 Advanced), sur les échantillons Al ₂ O ₃ , HgI ₂ , et CaSO ₄ .2H ₂ O.	123
Tableau 15 Longueurs des liaisons atomiques obtenues après affinement de la texture par les modèles MD, "exponentielle harmonique", "fonction standard" et E-WIMV à partir de mesures sur un diffractomètre 4-cercles (EcoCorail) et d'un diffractomètre 2-cercles (D8 Advanced), sur les échantillons Al ₂ O ₃ , HgI ₂ , et CaSO ₄ .2H ₂ O.	124
Tableau 16 Evolution paragénétique du district de Salsigne, d'après Demange et al. (2006).	153
Tableau 17 Compositions chimiques moyennes des minéraux identifiés dans l'échantillon H10 mesuré par EPMA (Av : moyenne ; σ : écart-type ; Tetra. : site tétraédrique ; oct. : site octaédrique). Les compositions des oxydes ne sont que des calculs donnés à partir de la composition élémentaire et ne correspondent pas aux phases d'oxydes présentes dans l'échantillon en tant que tel.	162
Tableau 18 Compositions chimiques globales (%) des éléments majeurs, recalculées sous forme d'oxyde, à partir des résultats XRF sur perle (instrument de laboratoire), poudre et massif (instrument de terrain ID2B).	163
Tableau 19 Informations générales sur les minéraux identifiés et utilisés dans l'affinement Rietveld : nom du minéral, n° de référence de la COD, formules chimiques utilisées lors de l'analyse XRD, système cristallin et groupe d'espace, et modèles particuliers utilisés (anisotropie, texture, etc.).	164
Tableau 20 Valeurs affinées du pourcentage massique de l'occupation des sites atomiques des différentes substitutions au sein des phases minéralogiques identifiées dans H10. Ces résultats ont été obtenus à partir de mesures sur différents instruments et sur des préparations d'échantillon différentes.	168
Tableau 21 Description des échantillons de prélevés sur la verse de Nartau.	173
Tableau 22 Avantages et inconvénients des deux types de préparations d'échantillons (poudre et échantillons réels).	176
Tableau 23 Coefficients de corrélations (vert) et d'anti-corrélations (rouge) des quantifications des éléments en trace mesurés par ICP-AES sur les échantillons de minerais (NAR-01 ; NAR-02 ; NAR-03).	182
Tableau 24 Quantifications minéralogiques par méthode Rietveld à partir d'analyses XRD sur poudre des échantillons NAR-01, NAR-02 et NAR-03.	185
Tableau 25 Résultats du pourcentage massique de Fe, S, As et Bi dans les minéraux secondaires arsénifères rencontrés dans les échantillons de minerais (NAR-01 ; NAR-02 ; NAR-03).	187
Tableau 26 Résultats EPMA des pourcentages massiques de K, Si, Fe, Al, As mesurés sur trois muscovites observées dans NAR-01.	188
Tableau 27 Concentrations (ppm) de Sb, Bi, Cd, Zr, Cu et Pb des échantillons NAR-04, NAR-06 et NAR-10A, obtenu par analyses ICP-AES.	189
Tableau 28 Concentrations (%) des principaux éléments majeurs identifiés dans les échantillons NAR-04, NAR-06 et NAR-10A.	190

Tableau 29 Quantifications minéralogiques (%) par méthode Rietveld à partir d'analyses XRD sur poudre des échantillons de ferricrêtes NAR-04 et NAR-10A. _____	192
Tableau 30 Concentrations des éléments Bi, Ag, Pb, Cd, Ba (ppm) et Fe, Si et As (%) pour les échantillons de résidus NAR-05, NAR-09, NAR-10B. _____	193
Tableau 31 Quantifications minéralogiques (%) par méthode Rietveld à partir d'analyses XRD sur poudre des échantillons de résidus NAR-05, NAR-09 et NAR-10B. _____	195
Tableau 32 Quantifications minéralogiques par méthode Rietveld à partir d'analyses XRD sur poudre de l'échantillon de stérile NAR-08. _____	199
Tableau 33 Résultats EPMA des pourcentages massiques K,Si, Fe, Al et As mesurés sur trois muscovites observées dans l'échantillon NAR-08. _____	199
Tableau 34 Quantifications minéralogiques par analyse Rietveld à partir d'analyses XRD sur poudre de l'échantillon de sol NAR-07. _____	202
Tableau 35 Résultats EPMA des pourcentages massiques Fe, Al et As d'hématite et goethites présents dans l'échantillon NAR-07. _____	202
Tableau 36 Pourcentage massique d'As dans l'hématite, goethite, chlorite et muscovite dans l'échantillon NAR-07 d'après les analyses en EPMA. _____	204
Tableau 37 Pourcentages massiques des éléments Si, K, Ca, Al, Mg, Bi et P obtenus par EPMA sur l'analyse d'un feldspath. _____	204
Tableau 38 Informations générales sur les minéraux identifiés et utilisés dans l'affinement Rietveld : Phase, numéro d'identification de la COD, formule chimique utilisée lors de l'affinement Rietveld, système cristallin et groupe d'espace, et le modèle de texture utilisé. _____	207
Tableau 39 Pourcentages massiques minéralogiques et chimiques de l'échantillon NAR-02 obtenu en laboratoire et sur le prototype ID2B ainsi que les valeurs minimums et maximums de la fonction de distribution de l'orientation (ODF), le taux d'occupation en présence de substitution, et les facteurs d'accords relatifs aux analyses combinées XRF-XRD. _____	208
Tableau 40 Pourcentages massiques minéralogiques et chimiques de l'échantillon NAR-05 obtenu en laboratoire et sur le prototype ID2B ainsi que les valeurs minimums et maximums de la fonction de distribution de l'orientation (ODF), le taux d'occupation en présence de substitution, et les facteurs d'accords relatifs aux analyses combinées XRF-XRD. _____	211
Tableau 41 Pourcentages massiques minéralogiques et chimiques de l'échantillon NAR-07 obtenu en laboratoire et sur le prototype ID2B ainsi que les valeurs minimums et maximums de la fonction de distribution de l'orientation (ODF), le taux d'occupation en présence de substitution, et les facteurs d'accords relatifs aux analyses combinées XRF-XRD. _____	215
Tableau 42 Pourcentages massiques minéralogiques et chimiques de l'échantillon NAR-04 obtenu en laboratoire et sur le prototype ID2B ainsi que les valeurs minimums et maximums de la fonction de distribution de l'orientation (ODF), le taux d'occupation en présence de substitution, et les facteurs d'accords relatifs aux analyses combinées XRF-XRD. _____	218

Introduction générale

La communauté scientifique est actuellement confrontée à une forte demande émanant de l'industrie, en particulier dans les secteurs de matières premières et de l'environnement. Ces acteurs requièrent des analyses in situ en temps réel, susceptibles de fournir des données probantes pour alimenter les processus décisionnels inhérents à des applications diverses tels que l'exploration sur le terrain, le tri et la vérification de la qualité des matériaux, ainsi que la surveillance des procédés industriels (Mauger, 2007; Siddiqui et al., 2017). Dans le secteur minier, historiquement, les instruments de laboratoire ont été élaborés pour caractériser les matières premières, fournissant les informations géochimiques et minéralogiques les plus précises. Toutefois, ces équipements se prêtent rarement à une réponse en temps réel face aux impératifs industriels, du fait des délais logistiques inhérents aux phases d'expédition et de préparation des échantillons, conjugués aux durées d'analyses et de traitements des données substantielles. De plus, leur utilisation implique souvent des consommables multiples, ce qui engendre des méthodologies chronophages et coûteuses.

Afin de parer à ces défis, des technologies analytiques, originellement conçues pour les laboratoires, ont fait l'objet d'adaptations afin d'assurer leur aptitude au déploiement in situ, engendrant ainsi l'avènement d'instruments portatifs. Par exemple, la fluorescence X portable (*portable X-Ray Fluorescence, pXRF*) fruit de plus de deux décennies de développements, s'inscrit désormais comme une technique d'analyse employée dans diverses sphères, telle que l'archéologie (Martinez et al., 2023), les sciences environnementales, l'analyse des sols, l'agriculture (Jha et al., 2021), ainsi que l'exploration et le tri des matières premières (Barago et al., 2022; Lemièrre, 2018; Lemièrre & Uvarova, 2019).

Plus récemment, avec l'apparition des micro-sources et des multi-détecteurs de rayons X, la miniaturisation des processeurs, associée à des améliorations logicielles, la diffraction des rayons X (*X-Ray Diffraction, XRD*) se profile comme une démarche analytique fiable, apte à être déployée sur le terrain (Sarrazin et al., 2005). Diverses recherches ont mis en évidence l'apport significatif de la diffraction des rayons X portable (pXRD), notamment dans le contexte de l'exploration minérale où l'identification et la quantification des assemblages minéralogiques sont d'une importance primordiale (Burkett et al., 2015; Sarrazin et al., 2005). Les travaux d'Uvarova et al. (2016, 2020) ont démontré que la combinaison des instruments pXRF et pXRD sur le terrain permet une détermination économique, rapide, reproductible et précise de la géochimie ainsi que de la minéralogie des échantillons. Cette approche facilite à son tour la distinction entre les lithologies et les catégories de minerais, tout en contribuant à l'identification des éléments chimiques et/ou des minéraux ayant des impacts pénalisants ou

précieux. Néanmoins, l'application discrète ou conjointe du pXRF et du pXRD se heurte à des restrictions inhérentes aux capacités techniques, lesquelles freinent leur adoption dans certaines circonstances. Ces limitations portent principalement sur la capacité (1) de détecter et de quantifier les éléments légers, jusqu'au Mg, Al, Si (Lemière & Uvarova, 2020), et (2) d'analyser des minéraux complexes ou mineurs par le biais du pXRD (Sarala & Koskinen, 2018). Dans de tels cas, les résultats obtenus nécessitent d'être corroborés par des analyses de laboratoire.

Récemment, l'évolution des dispositifs portables sur le terrain, permettant une approche conjuguée pour la fusion des acquisitions et des analyses de données XRD et XRF, ouvre de nouvelles perspectives analytiques rapides et précises visant à obtenir des renseignements chimiques et minéralogiques (Bortolotti et al., 2017). Les deux techniques analytiques en question se révèlent hautement complémentaires. D'un côté, la XRD permet l'identification et la quantification des minéraux, y compris ceux composés d'éléments légers. Cependant, elle manifeste une sensibilité moindre (i) envers les substitutions chimiques impliquant des éléments voisins (numéros atomiques (Z) proches) et (ii) envers les phases mal cristallisées ou amorphes. D'un autre côté, la XRF autorise l'identification des éléments indépendamment de leur état cristallin, bien qu'elle n'offre pas d'éclaircissements concernant l'ordre à longue distance des minéraux (cristallins), c'est-à-dire sa capacité à distinguer les phases iso-compositionnelles stabilisées selon des groupes d'espace distincts. Le couplage de ces deux techniques en une seule étape d'acquisition et d'analyse constitue donc le chaînon manquant entre les analyses élémentaires et les analyses minéralogiques. Dans le cadre du projet SOLSA (H2020 SOLSA : G.A. No. 689868), des instruments combinés XRD-XRF (ID2B et ID1) ont été conçus pour accomplir une acquisition rapide (< 30 min) et conjointe de données XRF-XRD sur site (ID2B) ou en laboratoire (ID1), en vue d'obtenir de manière quasi simultanée, des signatures caractéristiques des sites études ciblées (éléments précieux ou polluants, phases porteuses, etc.). Cette configuration instrumentale s'adjoint de l'usage d'un porte-échantillon susceptible d'accueillir des échantillons de diverses morphologies, ce qui favorise la réalisation d'une analyse combinée XRF-XRD, aussi bien sur des échantillons préparés (telles que des poudres) que sur des échantillons peu ou non préparés (comme des échantillons massifs), à condition que la surface à analyser présente une planéité suffisante (Maestracci et al., 2023).

Ainsi, pour répondre à ces nouveaux enjeux analytiques et valider un tel concept, les travaux de recherche présentés dans cette thèse se sont axés sur (1) la calibration et l'optimisation des instruments combinés XRF-XRD notamment par l'étude des variables pouvant influencer de telles analyses (effets de matrices, nature d'échantillon, granulométrie, etc.), (2) l'importance

de la prise en compte des textures cristallographiques lors d'analyses Rietveld à des fins d'analyses quantitatives, et (3) une mise en application du concept d'analyses combinées XRF-XRD sur des échantillons réels provenant d'un ancien site minier enrichi en As proche de Carcassonne (Verse de Nartau - District aurifère de Salsigne, France). Afin d'évaluer la cohérence des données d'échantillons réels acquis sur prototypes combinés, des caractérisations minéralogiques et chimiques ont été effectuées en laboratoire pour chacun des échantillons et utilisées par la suite comme analyses de références.

Le premier chapitre de ce manuscrit se consacrera essentiellement à l'introduction des techniques et instruments de laboratoire utilisés au cours de ces travaux de recherches. Ces analyses ont été qualifiées d'« analyses classiques » notamment par leur emploi fréquent lors d'une caractérisation chimique et minéralogique de géomatériaux.

Le deuxième chapitre présentera les notions nécessaires à la définition et la compréhension d'analyses combinées notamment par une présentation détaillée des notions de structures, microstructures et textures cristallographiques. La dernière partie de ce chapitre sera destinée à l'optimisation des deux prototypes XRF-XRD (ID1 et ID2B) et l'influence de certains paramètres sur une mesure combinée XRF-XRD.

Le troisième chapitre portera sur l'étude du modèle correctif de texture le plus utilisé lors d'affinement Rietveld, le modèle de March-Dollase. Cette étude permettra de mettre en évidence certaines limites de ce modèle par une comparaison entre mesure complète de texture (*Quantitative Texture Analysis, QTA*) et analyse classique en mode θ - 2θ scan, d'échantillons monophasiques de corindon, gypse et d'iodure de mercure.

Enfin le quatrième et dernier chapitre de ce manuscrit sera consacré à une étude complète d'analyse combinée XRF-XRD sur échantillons réels en contexte après-mine. La première partie de ce chapitre se consacrera essentiellement à une présentation du site d'étude et des échantillons géologiques prélevés. La seconde partie synthétisera les résultats obtenus en laboratoire et par analyse combinée XRF-XRD.

Bibliographie de l'introduction générale

- Barago, N., Pavoni, E., Floreani, F., Crosera, M., Adami, G., Lenaz, D., Larese Filon, F., & Covelli, S. (2022). Portable X-ray Fluorescence (pXRF) as a Tool for Environmental Characterisation and Management of Mining Wastes : Benefits and Limits. *Applied Sciences*, 12(23). <https://doi.org/10.3390/app122312189>
- Bortolotti, M., Lutterotti, L., & Pepponi, G. (2017). Combining XRD and XRF analysis in one Rietveld-like fitting. *Powder Diffraction*, 32, 1-6. <https://doi.org/10.1017/S0885715617000276>
- Burkett, D. A., Graham, I. T., & Ward, C. R. (2015). The application of portable X-ray diffraction to quantitative mineralogical analysis of hydrothermal systems. *The Canadian Mineralogist*, 53(3), 429-454. <https://doi.org/10.3749/canmin.1400099>
- Jha, G., Ulery, A. L., Lombard, K., VanLeeuwen, D., Brungard, C., Dari, B., & Sihi, D. (2021). Portable x-ray fluorescence (PXRF) analysis of total metal (loid) s and sequential extraction of bioavailable arsenic in agricultural soils of animas watershed. *Water, Air, & Soil Pollution*, 232(7), 308. <https://doi.org/10.1007/s11270-021-05249-2>
- Lemière, B. (2018). A Review of pXRF (Field Portable X-ray Fluorescence) Applications for Applied Geochemistry. *Journal of Geochemical Exploration*, 188. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2018.02.006>
- Lemière, B., & Uvarova, Y. (2019). New developments in field portable geochemical techniques and on-site technologies and their place in mineral exploration. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 20, geochem2019-044. <https://doi.org/10.1144/geochem2019-044>
- Maestracci, B., Delchini, S., Chateigner, D., Pilliere, H., Lutterotti, L., & Borovin, E. (2023). Simultaneous combined XRF-XRD analysis of geological sample : New methodological approach for on-site analysis on New-Caledonian Ni-rich harzburgite. *Journal of Geochemical Exploration*, 107250. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2023.107250>
- Martinez, P., Alfeld, M., Defeyt, C., Elleithy, H., Glanville, H., Hartwig, M., Hocquet, F.-P., Jaber, M., Martinetto, P., & Strivay, D. (2023). Hidden mysteries in ancient Egyptian paintings from the Theban Necropolis observed by in-situ XRF mapping. *Plos one*, 18(7), 12. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0287647>
- Mauger, A. J. (2007). Mapping regional alteration patterns using hyperspectral drillcore scanner. *ASEG Extended Abstracts*, 2007(1), 1-3. <https://doi.org/10.1071/ASEG2007ab086>
- Sarrazin, P., Blake, D., Feldman, S., Chipera, S., Vaniman, D., & Bish, D. (2005). Field deployment of a portable XRF/XRD instrument on Mars analog terrain. *Joint Committee on Powder Diffraction - Advances in X-Ray Analysis*, 48, 194-203.
- Siddiqui, M. R., AlOthman, Z. A., & Rahman, N. (2017). Analytical techniques in pharmaceutical analysis : A review. *Arabian Journal of chemistry*, 10, S1409-S1421. <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.04.016>
- Uvarova, Y. A., Gazley, M. F., Cleverley, J. S., Baensch, A., & Lawie, D. (2016). Representative, high-spatial resolution geochemistry from diamond drill fines

Introduction générale

(powders) : An example from Brukunga, Adelaide, South Australia. *Journal of Geochemical Exploration*, 170, 1-9. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gexplo.2016.08.010>

Uvarova, Y. A., Tassios, S., Francis, N., LeGras, M., Cleverley, J. S., & Baensch, A. (2020). Top-of-holes sensing techniques : Developments within Deep Exploration Technologies Cooperative Research Centre. *Australian Journal of Earth Sciences*, 1-13. <https://doi.org/10.1080/08120099.2020.1743356>

Chapitre 1

Analyses classiques

Tables des matières du Chapitre 1

1	Introduction	13
2	Découverte des rayons X et naissance de la diffraction des rayons X...	13
3	Interactions rayons X – matière.....	15
3.1	Effet Thomson	15
3.2	Effet photoélectrique	15
3.3	Effet Compton	16
4	Analyses minéralogiques	17
4.1	Diffractions des rayons X	17
4.1.1	Caractéristiques instrumentales.....	17
4.1.2	Méthode Rietveld	18
	<i>Fond continue, y_{ib}.....</i>	<i>18</i>
	<i>Fonction instrumentale, $g(x)$</i>	<i>20</i>
	<i>Facteur d'échelle, $S\phi$</i>	<i>23</i>
	<i>Facteur de multiplicité des raies de diffraction, $J\phi\kappa$.....</i>	<i>24</i>
	<i>Facteur de Lorentz-polarisation, $Lp\phi\kappa$.....</i>	<i>24</i>
	<i>Facteur de structure, $F\phi\kappa$.....</i>	<i>24</i>
	<i>Facteur d'absorption et de volume irradié, A_i.....</i>	<i>25</i>
	<i>Texture cristallographique, $P\phi\kappa$.....</i>	<i>25</i>
	<i>Facteurs d'accords.....</i>	<i>27</i>
	<i>Paramètres systématiquement affinés</i>	<i>28</i>
4.1.3	Traitement des données	29
	<i>Full-Profile Search-Match (FPSM)</i>	<i>30</i>
	<i>Material Analysis Using Diffraction</i>	<i>32</i>
5	Analyses chimiques	33
5.1	Analyses totales élémentaires	33
5.1.1	Spectroscopie de fluorescence X.....	33
	<i>Principes.....</i>	<i>33</i>
	<i>Caractéristiques instrumentales.....</i>	<i>34</i>
5.1.2	ICP-AES.....	34
	<i>Principes.....</i>	<i>34</i>
	<i>Caractéristiques instrumentales.....</i>	<i>35</i>

5.2	Microanalyses élémentaires <i>in situ</i>	36
5.2.1	Microsonde électronique	36
	<i>Principes</i>	36
	<i>Caractéristiques instrumentales</i>	37
	<i>Calibrations</i>	37
5.2.2	Microscope à balayage électronique (SEM)	38
	<i>Principe</i>	38
	<i>Caractéristiques instrumentales</i>	40
6	Bibliographie du chapitre 1	41

1 Introduction

Pour permettre une validation des résultats obtenus sur les deux prototypes utilisés (ID1 et ID2B) au cours de cette thèse des caractérisations chimiques et minéralogiques fines en laboratoire ont été effectuées. Ces résultats ont notamment servi de « références » pour commenter les différences et similitudes entre instruments de laboratoire, et prototypes de terrain et laboratoire. Elles ont également permis d’approfondir la connaissance minéralogique et chimique des sites d’études pour (1) comprendre les substitutions présentes dans certaines phases, (2) localiser certains éléments polluants présents en faible quantité (inférieur au pourcent en masse (wt%)), et (3) permettre l’établissement de bases de données restreintes et robustes propres aux sites d’études. Dans ce chapitre, l’ensemble des instruments de caractérisation utilisés en laboratoire est présenté en détails avec deux grandes divisions : les analyses minéralogiques et les analyses chimiques.

2 Découverte des rayons X et naissance de la diffraction des rayons X

Dans les années 1890, Stockes et al. (1892) découvrirent un rayonnement invisible. Ils émirent alors l’hypothèse que ces rayonnements invisibles étaient des impulsions électromagnétiques de très haute énergie et constitués de photons. C’est en 1895 que Röntgen nomma ces rayonnements « rayons X » (RX) en raison de leur origine inconnue. C’est en travaillant sur la propagation de ces rayons dans le vide au sein du tube de Crookes que Röntgen se rendit compte que chaque décharge émise par le tube permettait la luminescence de l’écran situé à quelques centimètres de celui-ci. Intercalant la main de sa femme entre le tube et l’écran de platino-cyanure de baryum, Röntgen pu observer la morphologie de ces phalanges contrastée avec sa chair qui lui apparaissait plus claire (**Figure 1**). C’est en remplaçant cet écran par un film photographique que Röntgen pu prendre le premier cliché radiographique de l’histoire.

G. Sagnac (1897) a mis en place, dans le laboratoire de M. Bouty à la Sorbonne, une expérience où des rayons X venaient frapper obliquement différentes plaques métalliques (Sn, Au, Ag, Zn, Cu et Al). Il remarqua alors une trace, propre à chacun de ces métaux, située à quelques millimètres de la zone frappée sur la plaque photographique. Seul l’aluminium a été décrit par G. Sagnac comme inactif lors de cette expérience. En 1898, Malagoli & Bonacini distinguèrent 2 groupes, le groupe A nommés « métaux transformateurs » (Zn, Cu, Sn, Hg, Fe, Pt, etc...) et le groupe B nommés « éléments diffuseurs » (Al, Mg, H₂O, carton, paraffine, bois).

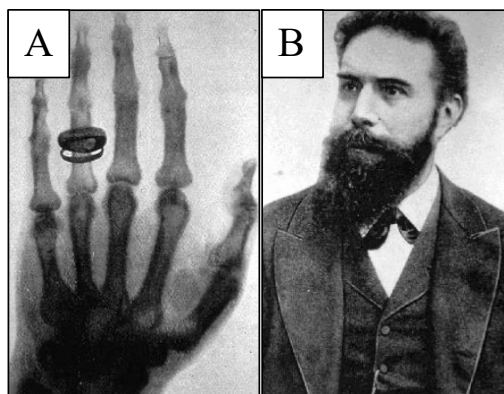


Figure 1 (A) Photographie par rayon X de la main de la femme de Röntgen, (B) Portrait de W.C Röntgen (www.researchgate.net).

Par la suite, ils admirent alors un lien entre le degré de transformation et le poids atomique. Cette observation deviendra par la suite la loi de Moseley (Moseley, 1914) telle que :

$$\nu = k_1(Z - k_2)^2 \quad (1)$$

Où ν est la fréquence de l'onde ; Z est le numéro atomique ; et k_1, k_2 sont des constantes dépendantes du type de raies.

Vingts ans après l'hypothèse de Stockes et al. (1892), A. Sommerfeld (1912) a pu estimer la longueur d'onde moyenne de ce type de rayonnement, à partir de clichés de diffraction des rayons X (*XRD pour X-Ray Diffraction*). Dans la même année, W. Friedrich et al. (1912) ont placé un cristal de sphalérite ZnS sous un faisceau de RX et ont pu remonter à la symétrie du cristal par interprétation des clichés obtenus sur planche photographique (**Figure 2**).

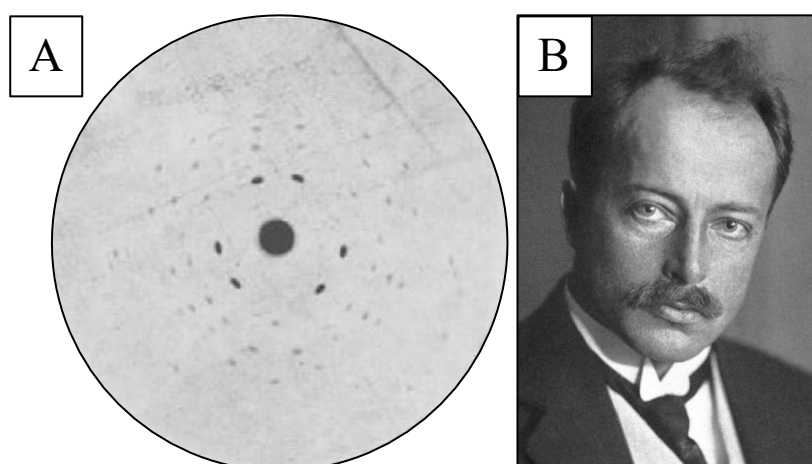


Figure 2 (A) Photographie d'un cliché de XRD d'un monocristal de sphalérite (ZnS) sur une plaque photographique réalisée par M.Von Laue, (B) Portrait de M. Von Laue (www.nobelprize.org).

C'est en décembre 1912 que le fils de W. H. Bragg, L. Bragg, a établi la loi, depuis appelée, loi de Bragg, qui permet de connaître les distances interréticulaires des plans de diffraction à partir des diagrammes de XRD.

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2)$$

où λ est la longueur d'onde ; d est la distance inter-réticulaire ; n est l'ordre de diffraction, et θ est l'angle entre le faisceau incident de RX et les plans réticulaires en position de diffraction.

3 Interactions rayons X – matière

Lors de la propagation des rayons X à travers un milieu matériel donné, des phénomènes de diffusion, d'absorption, de fluorescence et de réflexion sont générés et permettent sa caractérisation. En effet lors de la pénétration d'une onde électromagnétique dans la matière d'énergie initiale E_0 , celle-ci subit plusieurs interactions élastiques et inélastiques.

3.1 Effet Thomson

En 1898, Thomson décrivait le phénomène de diffusion de la matière qui fut initialement observée par Sagnac (1897). Il observa que les rayons X étaient diffusés par chacun des atomes de la matière irradiée et que ces ondes diffusées allaient interférer entre elles. Dans le cas des rayons X, les éléments diffusants sont les électrons. Dans le cas d'un matériau cristallisé, la périodicité de l'arrangement atomique dans les 3 directions de l'espace induit des interférences constructives des ondes diffusées dans des directions spécifiques. Ces dernières donnent lieu aux pics de diffraction. L'interaction rayons X-matière dans ce cas-ci s'opère sans perte d'énergie du faisceau diffusé (diffusion élastique), et est caractérisée par le facteur de diffusion atomique, tel que pour l'atome j :

$$f_j(\vec{k}) = r_0 \int d^3r \mu(\vec{r}) e^{2i\pi\vec{k}\vec{r}} \quad (3)$$

Où \vec{k} est le vecteur de diffusion de l'élément de volume d^3r ; r_0 est le rayon de l'électron ($2,818 \cdot 10^{-15}m$) ; et $\mu(\vec{r})$ est la densité électronique de l'atome à la distance \vec{r} .

3.2 Effet photoélectrique

L'effet photoélectrique (Hertz, 1887) est un phénomène de transmission d'énergie d'un photon X à un électron, ce dernier étant émis hors du système matériel. Cet électron est appelé alors photoélectron. L'énergie E_ϕ de l'électron éjecté est définie par :

$$E_{\phi} = h\nu - E_{\epsilon} \quad (4)$$

Où $h\nu$ est l'énergie du photon absorbé ; et E_{ϵ} est l'énergie de liaison de l'électron éjecté.

La section efficace de photo-ionisation n'est influencée par un électron provenant d'une sous-couche spécifique que si l'énergie du photon dépasse l'énergie de l'électron.

D'autre part, la lacune générée par ce phénomène provoque un réarrangement électronique interne où un électron d'une orbitale atomique d'énergie supérieure va retomber sur l'orbitale atomique inférieure et ainsi libérer un photon X caractéristique de la transition électronique. L'effet photoélectrique est ainsi à la base de nombreuses méthodes de caractérisations comme la spectroscopie de fluorescence X (*X-ray Fluorescence* – XRF), la spectroscopie d'absorption des rayons X (*X-ray Absorption Spectroscopy* – XAS), la spectroscopie ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) et la spectroscopie Auger (*Auger Electron Spectroscopy* – AES) selon que l'on s'intéresse à l'énergie des photons ou celle des électrons absorbé ou émis lors de ces processus (**Figure 3**). Dans ce travail de thèse, nous nous intéresserons uniquement à la caractérisation par XRF dont le principe sera présenté dans ce chapitre.

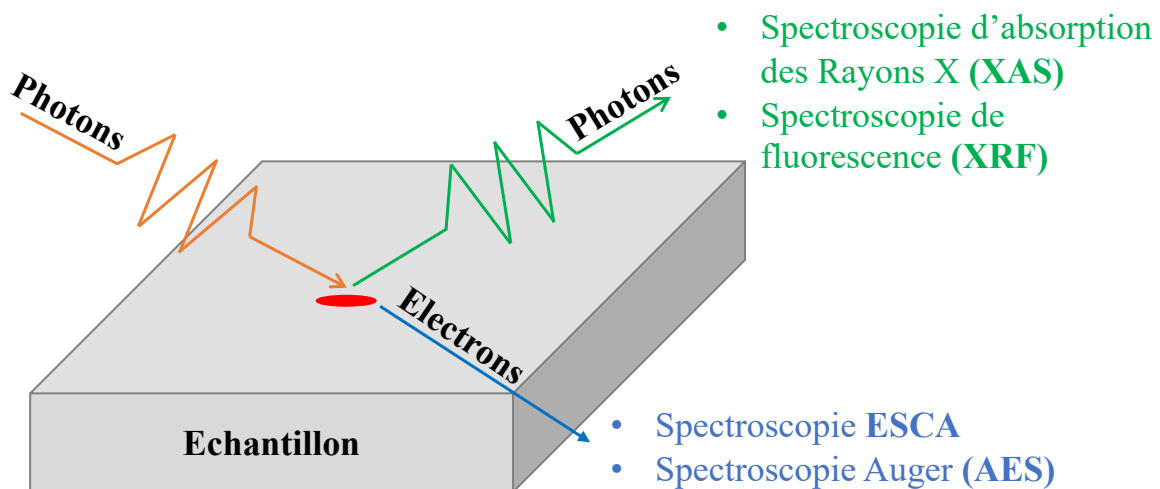


Figure 3 Techniques de caractérisation utilisant l'effet photoélectrique.

3.3 Effet Compton

Cette interaction correspond à des phénomènes inélastiques (appelé également diffusion incohérente, (Compton, 1923)). Le rayonnement étant incohérent, les interférences constructives nécessaire à l'observation de la diffraction ne peuvent avoir lieu. Le choc entre un photon et un électron (masse m_0 au repos) reste faible et peu d'énergie est perdue. Ce

phénomène se traduit sur un diagramme de diffraction par l'augmentation du fond continue. La relation de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement se traduit alors par une variation de longueur d'onde du photon diffusé :

$$\Delta\lambda = \lambda_0 \left(\frac{h}{m_e c} \right) (1 - \cos 2\theta) = \lambda - \lambda_0 \quad (5)$$

Où $\frac{h}{m_e c}$ est la longueur d'onde de Compton (0,024 Å) ; λ est la longueur d'onde du photon diffusé ; λ_0 est la longueur d'onde du photon incident ; et θ est l'angle de diffusion.

4 Analyses minéralogiques

4.1 Diffractions des rayons X

4.1.1 Caractéristiques instrumentales

Deux diffractomètres ont été utilisés pour obtenir des analyses de laboratoire « références » sur poudre et sur lames orientés. Le premier est un diffractomètre Bruker D8 Advanced en mode θ - 2θ Bragg-Brentano muni d'une anticathode au Cuivre et équipé d'un détecteur 1D LYNXEYE XE-T ($K_\alpha = 1,5418$ Å). Les données ont été collectées à température ambiante (25°C), de 10° à 150° en 2θ pour les analyses sur poudres, et de 5° à 40° en 2θ pour les analyses sur lames orientées. La tension et l'intensité du courant utilisés lors de ces mesures sont respectivement de 40kV et 40 mA. Le temps d'analyse, le pas de balayage et l'utilisation ou non d'un spinner varient pour l'ensemble des mesures effectués. Nous précisons les conditions analytiques propres à chaque jeu de données si nécessaire.

Le second diffractomètre utilisé en laboratoire est le diffractomètre 4-cercles EcoCorail en mode asymétrique (ou mode 2θ), conçu par l'entreprise INEL, qui permet une mesure complète de la texture cristallographique d'échantillons réels mais qui peut également mesurer des échantillons en poudres. Il est muni d'un détecteur CPS 120 (Curved Position Sensitive, Heizmann & Laruelle (1986)), et d'une source Cu K_α avec un monochromateur graphite plan ($K_\alpha = 1.5418$ Å). Les données ont été collectées à température ambiante (25°C), de 20° à 120° en 2θ avec une puissance de 40kV et 40 mA. Le temps d'analyse, les positions des translations X-Y et la valeur des axes χ , ϕ , et ω ont été variables pour différentes mesures et analyses combinées et seront précisés si nécessaire.

4.1.2 Méthode de Rietveld

La méthode de Rietveld (1969) a initialement été développée pour l'analyse de la diffraction des neutrons sur poudre en rayonnement monochromatique et a été, par la suite, appliquée aux analyses de diffraction des rayons X. Cette méthode est à ce jour la plus efficace dans le traitement des données de XRD et neutrons. Elle repose sur un algorithme qui permet d'appréhender l'ensemble des informations contribuant aux diffractogrammes telles que :

- Les caractéristiques de l'appareillage (caractéristique du détecteur, résolution de l'instrument, aberrations du goniomètre, géométrie expérimentale, ...),
- Les caractéristiques de l'échantillon (paramètres de mailles, positions atomiques épaisseur, texture, contraintes résiduelles, microdéformations, défauts d'empilements, etc.).

L'approche consiste à simuler l'intensité y_{ic} sur le diagramme à la position $2\theta_i$ due à tous les pics κ de toutes les phases ϕ constituant l'échantillon x et à la comparer à l'intensité mesurée y_i au même point i . On somme toutes les contributions des pics en y_{ic} de façon à ce qu'ils représentent les y_i au mieux, en minimisant la fonction résiduelle M :

$$M = \sum_i w_i (y_i - y_{ic})^2 \quad (6)$$

Où w_i est égal à $\frac{1}{\sigma_i^2}$ et σ_i^2 est l'écart-type associé à y_i , soit le poids statistique associé à chaque mesure y_i .

Avec le logiciel MAUD (Lutterotti et al., 1999), M est appelé *Weighted Sum of Square (WSS)*. S'ajoute à ce produit l'intensité attribuée au fond continue du diffractogramme tel que :

$$y_{ic} = y_{ib} + S_\phi \sum_{\phi=1}^{N_\phi} \frac{f_\phi}{V_\phi^2} \sum_{k=K_1}^K J_{\phi k} L p_i P_{\phi k} |F_{\phi k}|^2 \Omega_{\phi k} (2\theta_i - 2\theta_k) A_{\phi k i} \quad (7)$$

Où S_ϕ est le facteur d'échelle proportionnel au pourcentage volumique de chacune des phases composant l'échantillon ; $J_{\phi k}$ est le facteur de multiplicité du pic k de la phase ϕ ; $L p_{\phi k}$ est le facteur de Lorentz-polarisation en i ; $P_{\phi k}$ est la composante de la figure de pôle de la phase ϕ ; $F_{\phi k}$ est le facteur de structure de la phase ϕ pour la réflectivité ; $\Omega_{\phi k}$ représente le profil des pics de diffraction ; et $A_{\phi k}$ est le facteur d'absorption de l'échantillon.

Fond continue, y_{ib}

La fonction y_{ib} doit prendre en compte l'instrument (bruits électroniques, rayonnement cosmique, bruit du détecteur, diffusion de l'air, longueurs d'ondes parasites, fluorescence, etc.),

l'environnement de l'échantillon (diffusion et diffraction éventuelles) et s'il n'est pas négligeable, le rayonnement cosmique. Mais l'échantillon contribue également et souvent majoritairement au fond continue total (la diffusion Compton, fluorescence, etc.). Une modélisation simple de y_{ib} peut s'écrire sous la forme d'un polynôme en 2θ de degré N_b :

$$y_{ib} = \sum_{n=0}^{N_b} a_n (2\theta_i)^n \quad (8)$$

Où les a_n sont les coefficients du polynôme de l'équation à affiner.

Ce type de formulation permet une simulation du fond continue si ce dernier ne présente pas de variations brutales (pics parasites par exemple). Augmenter l'ordre N_b au-delà de 5 n'améliore généralement pas l'ajustement du fond continue.

En présence de pics de diffraction non souhaités et sans importance (présence de phases amorphes ou mal cristallisées), il est possible de simuler un pic associé au fond continue pour améliorer l'affinement Rietveld (**Figure 4**).

Dans ce travail nous ne nous intéresserons pas à la contribution de l'échantillon au fond continue.

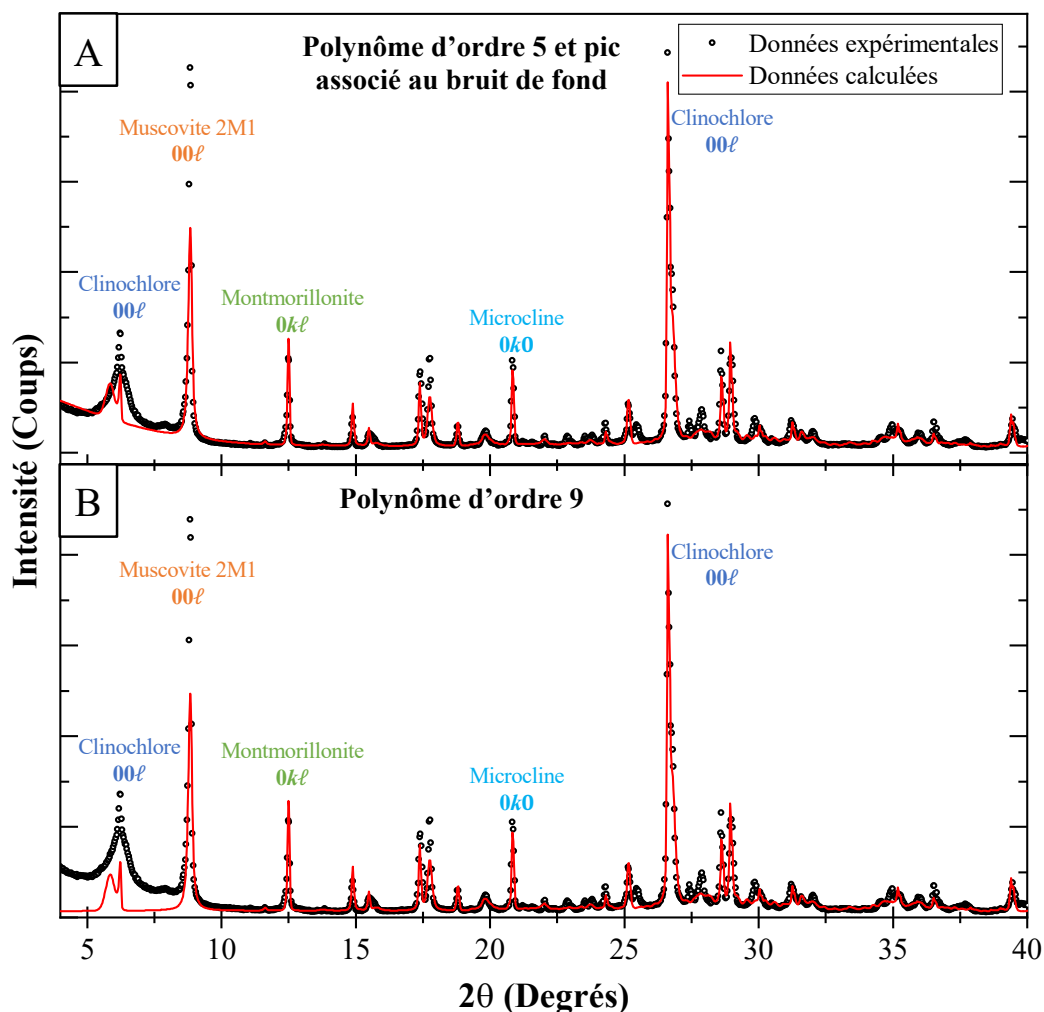


Figure 4 Diffractogrammes récoltés sur le diffractomètre Bruker D8 Advanced et affinés à partir du logiciel Maud avec (A) fond continue simulé à partir d'une fonction polynomiale d'ordre 5 et un pic associé au fond continue à $2\theta = 6^\circ$, (B) fond continue simulé à partir d'une fonction polynomiale d'ordre 9.

Fonction instrumentale, $g(x)$

La fonction instrumentale $g(x)$ lors d'un affinement Rietveld est primordiale pour dissocier la contribution du signal appartenant à l'échantillon de celle associée à l'instrument. Deux méthodes sont possibles pour tenir compte d'une fonction instrumentale.

La première consiste à entrer les paramètres fondamentaux de la configuration instrumentale (distance détecteur-échantillon, angle d'incidence, taille et type de fente, etc...) et de calculer leur contribution. Cependant cette méthode impose de connaître de manière absolue la contribution de chacun des composants de l'instrument ce qui est parfois difficile à quantifier, voire impossible. En effet, des paramètres comme par exemple la mosaïque du

monochromateur ou l'émission de la source sont des paramètres fondamentaux dont la contribution dans le signal est difficilement quantifiable. Si l'on prend pour exemple l'utilisation d'un monochromateur, pour quantifier sa contribution on se doit de connaître parfaitement sa mosaïque et donc la mesurer. Mais dans ce cas comment mesure-t-on de manière absolue sa contribution dans le signal obtenu ? De la même manière, dès lors qu'un changement instrumental est effectué sur le diffractomètre (changement de tube, monochromateur, etc.), la contribution de chacun des paramètres instrumentaux doit être recalculée (Lambert & Guillet, 2008).

La seconde méthode consiste à mesurer un échantillon « standard » dans des conditions identiques à celle souhaitée sur l'échantillon ciblé. Par cette méthode, quel que soit le changement opéré sur l'instrument, une mesure de l'échantillon standard suffit à calculer la contribution instrumentale totale. C'est cette méthode qui a été choisie pour tenir compte des fonctions instrumentales des instruments utilisés dans ce manuscrit.

L'échantillon « standard » doit remplir deux conditions majeures :

- Ne pas contribuer significativement au profil des raies de diffraction, afin de pouvoir extraire le mieux possible la contribution de l'échantillon lors des mesures ;
- Être connu le mieux possible, en particulier sa métrique (paramètres de mailles), la taille, la forme et les microdéformations des cristallites.

Les échantillons standards du NIST, LaB₆ 660b et 660c (Black et al., 2011), sont considérés comme les échantillons de calibration les plus adaptés en XRD. Leur paramètre de maille a été mesuré sur des instruments très résolus ($a : 4,15691 (8) \text{ \AA}$ pour LaB₆ 660b, et $a : 4,156826 (8)$ pour LaB₆ 660c), et la taille des cristallites, sphériques, est de $20\,000 \text{ \AA}$, suffisamment grande pour ne pas générer trop d'élargissement des pics sur nos instruments. L'absence de microdéformation de réseau cristallin dans ces échantillons permet également de ne pas élargir les pics de diffraction.

Après avoir renseigné la géométrie de l'instrument (filtres, mode de mesure, taille de fente, etc...), et le type de source et détecteur, une étape d'affinement est obligatoire afin de modéliser le profil des pics de diffraction associé à la configuration instrumentale. La fonction la plus couramment utilisée est la fonction de Caglioti (Caglioti et al., 1958):

$$HWHM^2 = U \cdot \tan^2\theta + V \cdot \tan\theta + W \quad (9)$$

Où *HWHM* (*Half Width at Half Maximum*) correspond à la variation angulaire de la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction ; *U*, *V* et *W* sont les coefficients de Caglioti, affinaibles sur

la mesure effectuée sur l'échantillon standard dans des conditions identiques à celles utilisées pour mesurer l'échantillon.

La fonction de Caglioti tient compte par conséquent d'une partie de l'élargissement des raies de forme Ω_{ϕ_k} de la fonction y_{ic} . Cet élargissement est modélisé en mixant deux contributions, l'une Gaussienne et l'autre Lorentzienne, sous la forme d'une fonction Pseudo-Voigt (PV) de paramètre de mixage η . Les fonctions Lorentzienne, Gaussienne et Pseudo-Voigt ont la forme respective suivante :

Lorentzienne :

$$L(2\theta) = \frac{I_0\sqrt{C}}{\pi H_k} \left(\frac{1}{1 + C \left(\frac{2\theta_i - 2\theta_k}{H_k} \right)^2} \right)^m \quad (10)$$

Où I_0 est l'intensité intégrée du pic k ; $2\theta_i$ est l'angle de chacun des points i du profil de raie ; $2\theta_k$ est l'angle au sommet de la réflexion k ; H_k est la largeur à mi-hauteur la réflexion k ; $C = 4 \left(2^{\frac{1}{m}} - 1 \right)$ où m est l'ordre Lorentzien et est compris entre 0 et ∞ .

Gaussienne :

$$G(2\theta) = \frac{2}{H} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} e^{-\frac{4 \ln 2}{H^2} (2\theta_i - 2\theta_k)^2} \quad (11)$$

Pseudo-Voigt :

$$PV(2\theta) = \eta L(2\theta) + (1 - \eta) G(2\theta) \quad (12)$$

Où le paramètre de mélange peut être représenté par une fonction polynomiale si l'on observe une variation de ce dernier avec 2θ :

$$\eta = \sum_{n=0}^{N_g} c_n (2\theta)^n \quad (13)$$

Avec c_n sont les coefficients du polynôme.

En prenant pour exemple les deux diagrammes de diffraction de LaB_6 mesurés sur les diffractomètres D8 Advanced et EcoCorail (Figure 5), nous remarquons de multiples différences entre les deux mesures. Le nombre de points mesurés est de 7779 pour le diffractomètre D8 Advanced et de 3200 sur le diffractomètre EcoCorail, soit environ deux fois moins de points de mesures que le D8 Advanced, cohérente avec une résolution instrumentale

plus faible. En comparant les figures 6B et 6D, nous pouvons remarquer sur le diagramme mesuré sur EcoCorail qu'il n'est pas possible de dissocier les raies $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$, à cause d'une largeur à mi-hauteur plus grande. Ce manque de résolution peut introduire des biais notamment dans le cas de détermination structurales ou lors d'une quantification de phases d'un échantillon polyphasé où un pic peut être composé de plusieurs contributions difficiles à séparer du fait des recouvrements.

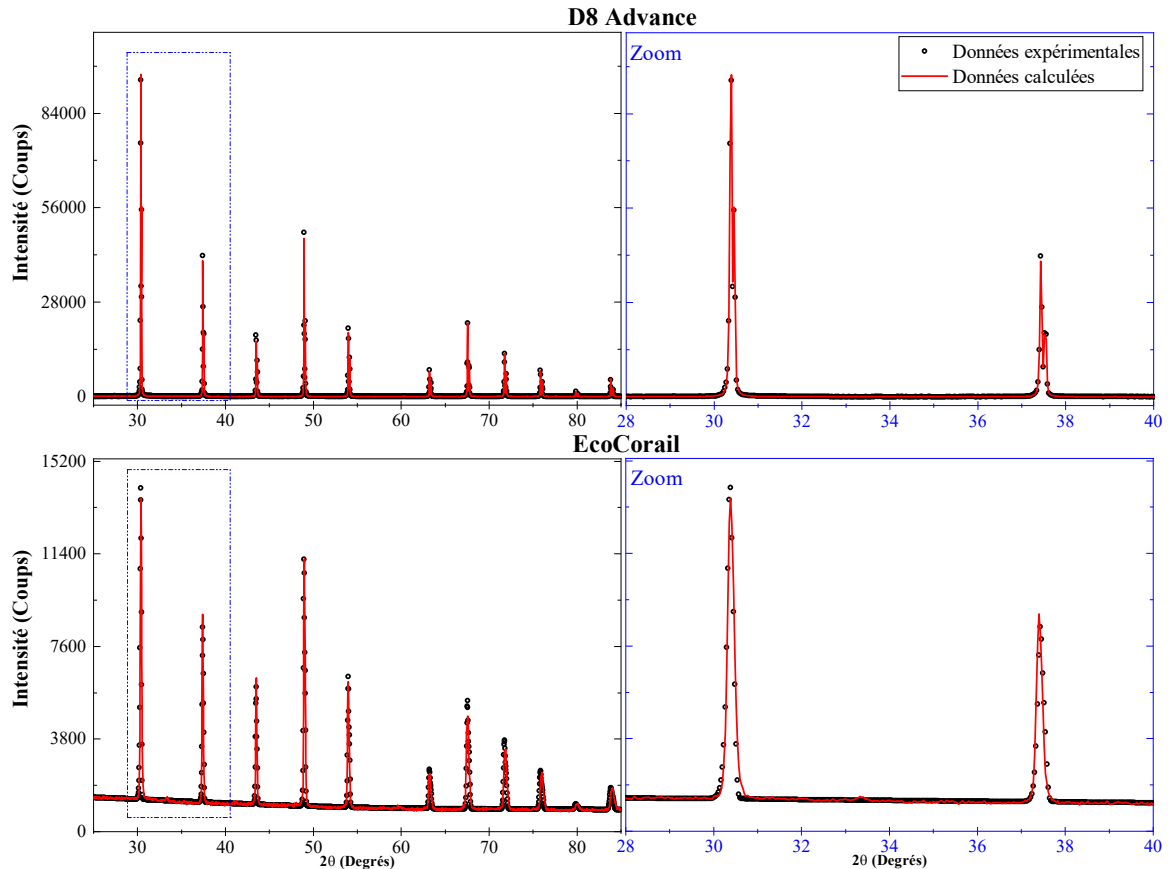


Figure 5 Diffractogrammes du standard LaB_6 660c du NIST mesuré sur (A et B) le diffractomètre 2 -cercles D8 Advanced et (C et D) le diffractomètre 4-cercles EcoCorail.

Facteur d'échelle, S_ϕ

Lors d'une mesure d'un échantillon polyphasé, le facteur d'échelle de chacune des phases ϕ , $S_{\phi\kappa}$, doit être pris en compte afin de modéliser au mieux le signal mesuré. Ce facteur est dépendant :

- de la fraction volumique de chaque phase ϕ , f_ϕ ,
- du volume de la maille élémentaire de chacune des phases ϕ constituant l'échantillon, V_ϕ ,

- de l'intensité du faisceau incident vue sous la forme du facteur d'échelle global (S_F) qui est quant à lui, propre à chaque configuration instrumentale lors de la mesure (géométrie de l'instrument, mode de scan, temps d'acquisition, etc...) (Hill & Howard, 1987a; Sabine, 1980).

Ainsi $S_{\phi\kappa}$ est égale à :

$$S_{\phi\kappa} = S_F \frac{f_{\phi}}{V_{\phi}^2} \quad (14)$$

Facteur de multiplicité des raies de diffraction, $J_{\phi\kappa}$

En présence d'un échantillon poudre parfaitement isotrope, l'orientation des plans cristallins (hkl) est aléatoire, et tous les plans ont la même probabilité de se retrouver en position de diffraction. Cependant selon la symétrie cristalline, pour une même famille de plan {hkl}, chaque composante de cette famille contribue à la même position de diffraction 2θ . Aussi, plus la famille est multiple, plus le nombre de plans contribuant au pic localisé à 2θ est important. L'intensité diffracté est donc due à l'ensemble de ces composantes, ou multiplicité de la raie de diffraction, $J_{\phi\kappa}$ (Cruickshank et al., 1987).

Facteur de Lorentz-polarisation, $Lp_{\phi\kappa}$

Lors de la réflexion du faisceau incident sur le monochromateur et sur l'échantillon, il y a polarisation partielle du faisceau. Cette polarisation varie avec l'angle $2\theta_m$. En plus de cette contribution, la géométrie de l'instrument et le choix du balayage en 2θ modifie la façon dont le réseau réciproque traverse la sphère d'Ewald, et influe sur l'intensité. On regroupe les deux effets (Langford et al., 1986) sous le terme de facteur de Lorentz-polarisation :

$$Lp_{\phi\kappa} = \frac{1 + \cos^2 2\theta_m \cdot \cos^2 2\theta}{2 \sin^2 \theta \cdot \cos \theta} \quad (15)$$

Où $2\theta_m$ est l'angle de sortie du monochromateur.

Facteur de structure, $F_{\phi\kappa}$

Le facteur de structure (Eberhart, 1989) permet de calculer la contribution à l'amplitude de l'onde diffracté de l'agencement structural des atomes au sein de la phase ϕ :

$$F_{\phi\kappa} = \sum_j N_j f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} e^{-M_j} \quad (16)$$

Où j correspond aux atomes de la maille élémentaire ϕ ; N_j est le facteur d'occupation des sites pour l'atome j ; f_j est le facteur de diffusion atomique ; h , k , et l sont les indices de Miller ;

x_j, y_j et z_j sont les coordonnées réduites de l'atome j dans la maille élémentaire ; et $e^{(-M_j)}$ est le facteur de Debye-Waller.

Facteur d'absorption et de volume irradié, A_i

Lors d'une mesure par diffraction de rayonnement, une partie des rayons émis est absorbée par l'échantillon et se traduit par une variation de l'intensité relative des pics sur le diffractogramme (Bradley, 1935). Au-delà d'influencer l'intensité relative des pics, les plages de mesures accessibles varient aussi selon la configuration instrumentale utilisée. Par exemple, en mode réflexion à angle d'incidence ω fixe, tout pic de diffraction situé à un angle 2θ inférieur à ω est entièrement absorbé par l'échantillon et ne peut être mesuré.

De même l'épaisseur de l'échantillon influence ces phénomènes d'absorption. Pour un échantillon mince en mode réflexion, le volume irradié et l'absorption dépendent de la position en 2θ . En revanche pour un échantillon pouvant être considéré comme infiniment épais, mesuré en mode θ - 2θ Bragg-Brentano, l'absorption est constante pour θ et est égale à :

$$A_{\phi\kappa} = \frac{1}{2\mu} \quad (17)$$

Enfin le troisième paramètre influençant l'absorption globale de l'échantillon est le phénomène de micro-absorption dépendant de la composition et de la taille des particules au sein de l'échantillon (Brindley, 1945; Taylor & Matulis, 1991).

Texture cristallographique, $P_{\phi\kappa}$

La texture cristallographique (ou orientation préférentielle), notée $P_{\phi\kappa}$, doit être prise en compte dès lors que l'échantillon est susceptible d'avoir subi une méthode d'élaboration anisotrope. En effet au cours de la cristallisation et/ou de la préparation de l'échantillon, certaines phases sont susceptibles de s'orienter selon une ou plusieurs directions. Par exemple, les argiles, familles de minéraux dont les cristaux présentent visuellement une géométrie planaire, ont tendance à fortement s'orienter lors de la préparation de façon à ce que les feuillets d'argiles s'alignent avec le plan de l'échantillon (perpendiculairement à l'axe de pression). Cet effet de texture se traduit par une augmentation de l'intensité relative de la famille de plans correspondant aux

plans des feuillets. Il en va de même pour la croissance cristalline de certains minéraux où la croissance se fait selon une direction préférentielle (Figure 6).

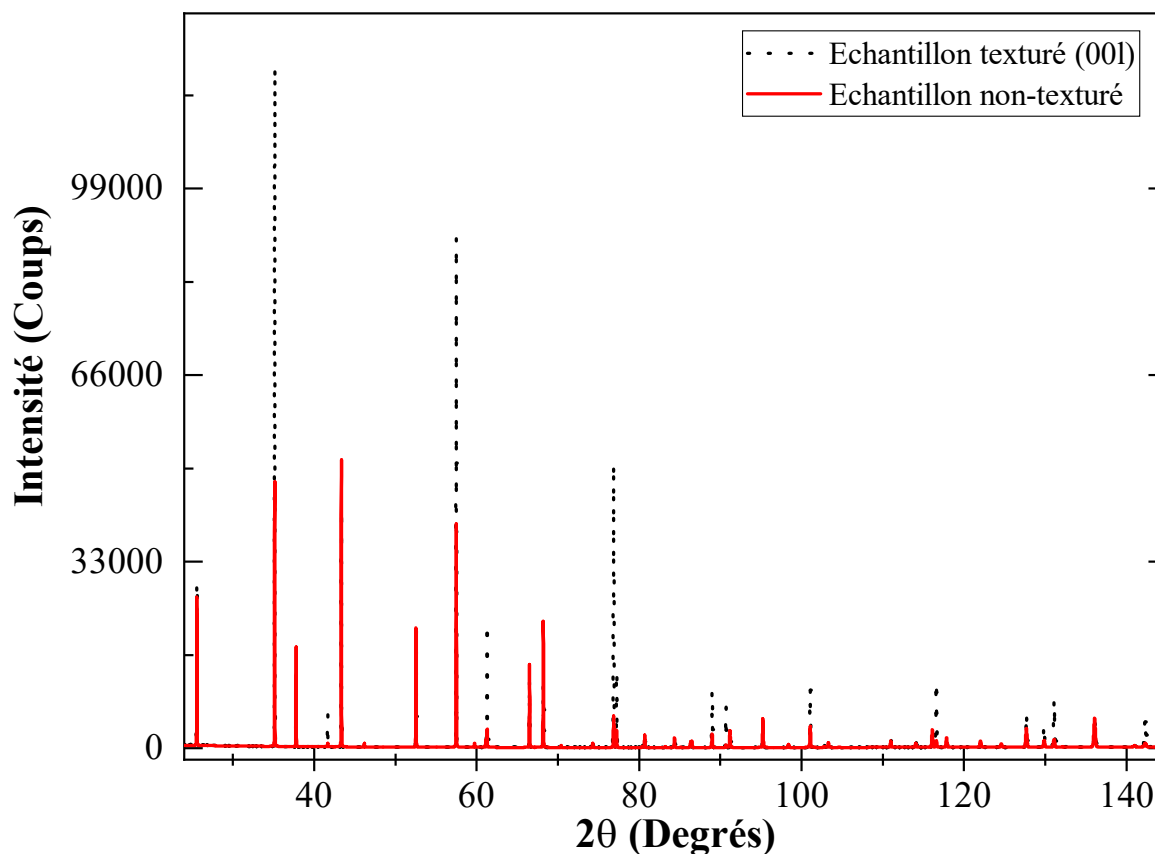


Figure 6 Diffractogrammes simulés d'un échantillon de corindon non texturé (en rouge) et d'un échantillon texturé (en pointillé noir).

Historiquement, la texture cristallographique a longtemps été qualifiée de phénomène indésirable dans le traitement des données sur échantillon poudre. Plusieurs modèles de textures ou paramètres de corrections ont été développés et ajoutés dans les logiciels de Rietveld afin de corriger cet effet.

Le paramètre de correction de l'orientation préférentielle intégré dans tous les logiciels de Rietveld est le modèle de March-Dollase (March, 1932; Dollase, 1986). C'est une fonction permettant de corriger l'orientation préférentielle dans le cas où l'échantillon poudre a été pressé de façon unidirectionnelle. Ce modèle a d'abord été défini par March (1932) comme :

$$P_{\vec{h}} = e^{-G_1 \alpha_h^2} \quad (18)$$

Où G_1 est le coefficient de March compris entre $[0; 1]$ et censé représenter la force de texture auparavant ($G_1 = 1$ est une poudre d'orientation totalement aléatoire et $G_1 \rightarrow 0$ est une poudre « parfaitement » orientée) ; et α_h est l'angle aigu entre la direction de la texture \vec{h} et le vecteur de diffusion ($0 \leq \alpha_h \leq 90^\circ$; $\alpha_h = 0$ décrit une texture selon l'axe \vec{c} ; $\alpha_h = 90$ décrit une texture selon l'axe \vec{a}).

Ce modèle a été revu par Dollase (1986) où il a été démontré que la fonction de March peut-être plus efficace en utilisant le modèle ci-après :

$$P_{\vec{h}} = \left(G_1^2 \cos^2 \alpha_{\vec{h}} + \frac{1}{G_1} \sin^2 \alpha_{\vec{h}} \right)^{-\frac{3}{2}} \quad (19)$$

Les autres modèles de textures seront abordés dans le chapitre 2 de ce manuscrit et les limites et influences du modèle de March-Dollase dans le chapitre 3.

Facteurs d'accords

Afin de qualifier l'affinement Rietveld, des facteurs d'accords (*Reliability factor*) permettent une mesure de la différence statistique globale entre les profils modélisés et mesurés (Hill & Fischer, 1990; Hill & Howard, 1987). Ces facteurs sont :

$$R_{pattern} : R_p = \frac{\sum_i |y_i - y_{ic}|}{\sum y_i} \quad (20)$$

$$R_{weighted\ profil} : R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_i - y_{ic})^2}{\sum w_i y_i^2}} \quad (21)$$

$$R_{Bragg} : R_B = \frac{\sum_{\kappa} |J_{\phi\kappa} F_i^2 - J_{\phi\kappa} F_{ic}^2|}{\sum_{\kappa} J_{\phi\kappa} F_i} \quad (22)$$

$$R_{structure\ factor} : R_F = \frac{\sum_{\kappa} |F_{\kappa} - F_{\kappa c}|}{\sum_{\kappa} F_{\kappa}} \quad (23)$$

$$R_{expected} : R_{exp} = \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum w_i y_i^2}} \quad (24)$$

Où N correspond aux nombres d'information influençant l'intensité mesuré y_i ; P correspond aux nombres de paramètres affinés ; et C est le nombre de contraintes appliquées entre les paramètres.

$$\text{Goodness of Fit} : \chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 \quad (25)$$

Pour un affinement réussi, χ^2 doit être proche de 1. Il est à noter qu'un affinement Rietveld n'a de sens que s'il y a un contrôle des paramètres affinés. En effet, lors d'un affinement, il est possible que certains paramètres divergent et correspondent à un χ^2 proche de 1, soit un profil calculé similaire à celui mesuré, mais dont le résultat n'a aucun sens physique (paramètres de mailles incohérents, divergences des paramètres structuraux par rapport aux données initiales, etc).

Paramètres systématiquement affinés

- Les paramètres de mailles

Les paramètres de mailles (a, b, c, α, β et γ) sont les premiers paramètres structuraux à affiner car les diagrammes sont sensibles à de très petites variations de ces paramètres. Dès 1935, Cohen décrit une méthode où il minimise les résidus de la fonction Q_{hkl} par la méthode des moindres carrés en passant par l'estimation des paramètres du réseau réciproque. Bien que ces travaux aient permis d'augmenter la précision de la détermination des paramètres de mailles, en 1964, Kelsey définit Q_{hkl} plus simplement :

$$Q_{hkl} = h^2 x_1 + k^2 x_2 + l^2 x_3 + k l x_4 + l h x_5 + h k x_1 \quad (26)$$

Les avantages de cette méthode sont la rapidité et l'information directes sans passer par l'estimation des paramètres du réseau réciproque comme le suggérait Cohen (1935). Néanmoins par la méthode de Kelsey, les inconnues x_4, x_5 et x_6 sont dépendantes des trois premiers termes de la formule et peuvent induire des corrélations trop importantes entre les différents paramètres. Ces corrélations pourraient alors être source d'arrondi entraînant une réduction de la précision. Enfin la dernière méthode consiste à ne plus passer par une minimisation des résidus M mais d'utiliser la quantité mesurée expérimentale, couramment $2\theta_{hkl}$ ou l'énergie (E_{hkl}) comme le décrivent Holland & Redfern (1997).

Dans ce travail aucune détermination structurale n'a été effectuée mais les paramètres de mailles de toutes les phases ont été affinés, à partir de données préexistantes dans la base COD. Lors de ces affinements, une vérification de la cohérence des valeurs obtenues des paramètres

de mailles est absolument nécessaire, en particulier pour la famille des phyllosilicates (les micas, argiles, chlorites, serpentines et talc) pour lesquels les paramètres de mailles peuvent énormément fluctuer à cause des recouvrements de raies et des défauts de type turbostratisme (Chapitre 2).

- Distributions de tailles des cristallites et microdéformations

La taille finie des cristallites provoque un élargissement des pics de diffraction et doit donc être prise en compte lors de l'affinement Rietveld pour une bonne représentation des intensités intégrées. Dans la mesure où le volume sondé lors d'une analyse par XRD est plus grand que la taille des cristallites, l'estimation obtenue sera une information moyenne sur tous les individus. Il est possible d'estimer la taille moyenne des cristallites à partir d'une transformée de Fourier du profil de diffraction (Schwartz, 1945). Nous ne détaillerons pas ici la méthode, lui préférant l'analyse des élargissements des pics par la méthode de Popa (Chapitre 2) permettant de traiter les anisotropies de tailles de façon élégante.

Les microdéformations contribuent également à l'élargissement des pics de diffraction. Elles sont définies comme des variations locales des distances réticulaires d comprise entre $d - \Delta d$ et $d + \Delta d$, et sont le résultat de distorsions cristallines provoquées par des variations locales de compositions (solutions solides comme par exemple l'olivine Fe-Mg-Ni) et/ou des défauts cristallins (dislocations).

La largeur du pic observé $\beta_{observé}$ est donc la convolution d'un élargissement lié à l'échantillon ($\beta_{échantillon}$) et un élargissement lié à l'instrument ($\beta_{instrument}$) (Gravereau, 2012; Pillière, 1991):

$$\beta_{observé} = \beta_{échantillon}^2 * \beta_{instrument}^2 \quad (27)$$

Généralement, la contribution de l'élargissement des pics due à l'instrument et à l'échantillon est une combinaison de types lorentzien et gaussien.

4.1.3 Traitement des données

Pour permettre une analyse quantitative en XRD, il faut déterminer :

- la fonction instrumentale,
- les paramètres de mailles et positions atomiques libres de chaque phase en présence,
- les substitutions chimiques potentielles présentes dans les phases observées,

- les microdéformations, la taille, l'anisotropie de la tailles des cristallites,
- les rapports de phase,
- les contraintes résiduelles,
- affiner la texture cristallographique,
- la géométrie efficace de l'échantillon : (épaisseur, multi-couche, etc.)...

Pour permettre ces déterminations quantitatives, la méthode Rietveld offre une approche particulièrement efficace. Bien que beaucoup de logiciels de Rietveld soient disponibles sur le marché (FullPROF, JANA, GSAS, TOPAS, BGMN, etc.), seul le logiciel MAUD permet de modéliser tous les paramètres précédents à partir de différents modèles (March-Dollase, fonction standard, harmonique sphérique, etc... par exemple pour la texture) en utilisant des dispositifs instrumentaux (réflexion/transmission, 2-4 cercles, etc.), des méthodes (XRF, XRD, XRR, EDX, etc.) et des rayonnements divers (X, neutrons, électrons). De plus, les travaux de cette thèse nécessitent l'utilisation de l'analyse combinée où les données de XRD et XRF sont affinées simultanément. Là encore, seul le logiciel MAUD permet de faire une analyse quantitative combinée.

Full-Profile Search-Match (FPSM)

Historiquement, la recherche de phases manuelle pour traiter un diffractogramme débute (J. D. Hanawalt, 1986) parallèlement à la création de l'ICDD, base de données cristallographiques (*International Centre for Diffraction Data*). Ce n'est que dans les années 90 (Smith & Gorter, 1991) que la recherche de phases devient plus automatisée avec la mise en place de requêtes restreintes permettant de cibler plus précisément les phases attendues dans un échantillon. L'amélioration des algorithmes et des puissances de calculs ont également révolutionné le temps de traitement et la fiabilité des résultats. En 2002, un challenge portant sur la recherche de phase sur échantillons pulvérulents a prouvé qu'une base de données robuste couplée à un logiciel de Rietveld puissant permet d'avoir des résultats très satisfaisants (Le Meins et al., 2003). Cependant, d'après les résultats de ce challenge, l'expertise de l'utilisateur est incontournable pour obtenir des résultats robustes. En outre, ce tournoi a mis en lumière la difficulté d'automatiser une telle procédure pour des utilisateurs non-experts. Un moyen efficace de restreindre la base de données cristallographique est d'intégrer les éléments chimiques qui ont été identifiés dans l'échantillon par une autre méthode analytique chimique. C'est donc dans ce cadre, et sous le projet européen « Nanoair » datant de 2009, que L. Lutterotti a développé le logiciel Full-Profile Search-Match (FPSM) pour automatiser la procédure de recherche et d'affinement de Rietveld (Lutterotti et al., 2019). Il est toutefois

précisé que cela ne remplace en rien un affinement plus complet lorsqu'il y a présence de phases mal cristallisées, non-identifiées, interstratifiées, amorphes, etc...

Dans ce travail de thèse, le logiciel FPSM a été utilisé pour identifier les phases, l'affinement de Rietveld incluant la quantification des phases a été obtenu après affinement dans MAUD. Le cœur de FPSM fonctionne néanmoins sur un ajustement du profil complet et une première estimation quantitative de phases. La Figure 7 est un schéma de l'algorithme du logiciel FPSM. La structure de l'algorithme pour la recherche de phase sur FPSM est basée sur une recherche à partir d'une base de données restreintes, en imposant à la COD (*Cristallography Open Database*), une restriction par composition élémentaire et typologie cristalline (minéral, inorganique, etc..). Cette première restriction réduit considérablement le temps de calcul et le nombre de phases candidates particulièrement si l'échantillon ne contient pas de phases organiques (très présentes dans la COD). L'algorithme est partitionné en plusieurs sous-ensembles générant des cycles de calcul dépendant de la complexité de l'échantillon étudié. En entrée, l'algorithme a besoin du diffractogramme, des caractéristiques instrumentales basiques (longueur d'onde utilisée et géométrie instrumentale) et de la base de données contenant les N phases potentielles correspondant au premier sous-ensemble S₁. Chacune des phases contenues dans S₁ est alors évaluée par méthode de Rietveld puis les N phases potentielles sont classées selon la figure de mérite appelée FoM (*Figure of merit*) suivante :

$$FoM = \frac{1}{R_{wp}} \quad (28)$$

A l'issue de ce cycle la phase offrant la meilleure figure de mérite est déplacée dans le sous-ensemble S₂ correspondant aux phases identifiées dans l'échantillon. L'algorithme entame alors un nouveau cycle où il réévalue la figure de mérite des N-1 phases restantes dans S₁ en tenant compte de la phase contenue dans S₂ et ajoute à tour de rôle les phases identifiées dans le sous-ensemble S₂. Après ces cycles d'identification de phases, l'algorithme refait un calcul d'affinement de Rietveld automatisé afin d'obtenir une quantification avec une règle d'exclusion où toute phase contenue dans S₂ de fraction volumique inférieure à 0,1% est retirée de S₂. Enfin, un dernier cycle est fait par l'algorithme pour exclure tout doublon possible des phases identifiées du sous-domaines S₂. Suite à cela, un résultat est obtenu avec en sortie, une

quantification des phases identifiées et le fichier cristallographique associé (.cif : *crystallographic information file* - Hall et al., 1991).

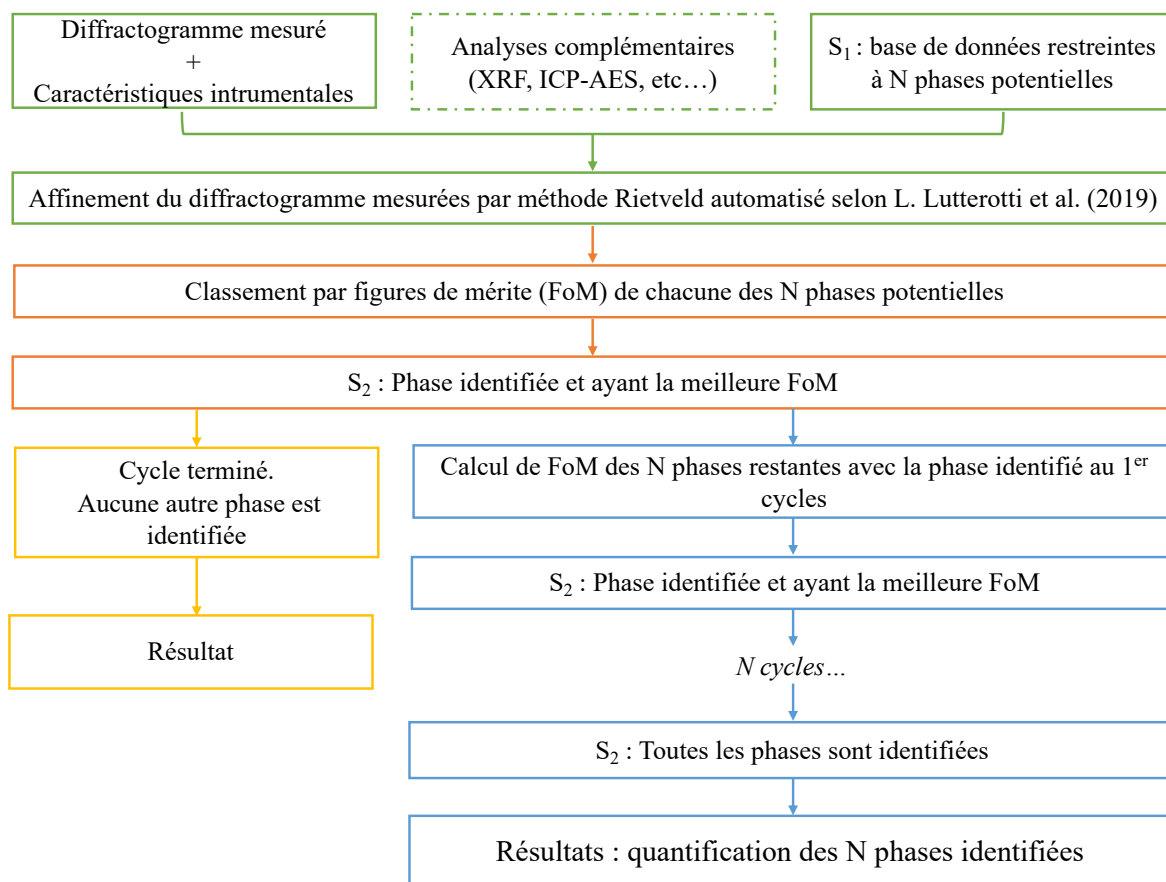


Figure 7 Schéma hiérarchique de l'algorithme du logiciel de recherche et quantification de phases FPSM, d'après L. Lutterotti et al. (2019). En vert : cycle initial de calcul. Orange : le second cycle de calcul. Jaune : le cycle 3 où l'échantillon n'est constitué que d'une phase. Bleu : les n cycles restant dans le cas d'un échantillon polyphasique.

Material Analysis Using Diffraction

Le logiciel MAUD est développé par Luca Lutterotti depuis 1999 en version publique « open source », écrit en langage JAVA qui lui permet d'être accessible sur n'importe quel système d'exploitation. Le cœur du logiciel est basé sur la méthode de Rietveld, facile d'utilisation et assez puissant pour permettre le calcul complet d'un ensemble pouvant contenir plusieurs milliers de jeux de données (diffraction et spectres). Il peut traiter des données de XRD classiques et synchrotrons, de neutrons (thermiques et en temps de vol), de fluorescence X et d'électrons (diffraction et énergie dispersives). Comme introduit plus tôt, c'est également le seul logiciel qui permet d'intégrer des mesures collectées sur différents instruments et d'en faire une modélisation combinée afin d'obtenir une quantification.

La racine du logiciel se base sur quatre objets fondamentaux : (1) l'échantillon, (2) les phases, (3) le ou les instrument(s) et (4) le(s) jeu(x) de donnée(s). Ces objets sont tous intimement liés et sont donc affinés conjointement lors de l'analyse quantitative.

5 Analyses chimiques

Actuellement, les analyses chimiques sont les analyses les plus couramment utilisées dans la caractérisation d'échantillons géologiques notamment dans les domaines miniers, post-miniers et environnementaux. Sur le terrain, le spectromètre portable à fluorescence X (pXRF) est l'instrument le plus utilisé pour qualifier les échantillons sans avoir à les préparer ou avec une préparation minimale (tamisage, etc.). Cependant, les analyses élémentaires en laboratoire sont privilégiées car plus précises et souvent complémentaires et permettant la quantification des éléments en présence dans l'échantillon par exemple par Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES), XRF), ou *in situ* via des microanalyses sur des échantillons préparés en lames minces ou sections polies (Micro-sonde électronique (*EPMA pour Electron Probe MicroAnalysis*), Microscope électronique à balayage (*SEM pour Scanning electron microscopy*), etc.). Les analyses élémentaires peuvent être effectuées sur des échantillons gazeux, liquides et solides et peuvent être destructives ou non destructives. En effet selon le type de technique utilisée, l'échantillon peut subir un traitement préalable (combustion, fusion, digestion acide, etc.) passant d'échantillon réel à échantillon « modifié » (échantillon en solution (analytes), perles, etc.). Les analyses chimiques peuvent également être subdivisées selon la concentration de l'élément à analyser comme c'est le cas au BRGM (Bureau de Recherche Géologique et Minière) (ppm pour les éléments en trace (ICP-AES par exemple) et pourcentage massique pour les éléments majeurs (XRF)).

Les paragraphes suivants détaillent les différentes techniques d'analyses élémentaires utilisées pour caractériser la composition chimique totale (ICP-AES et XRF) ou *in situ* (SEM et EPMA) des échantillons étudiés.

5.1 Analyses totales élémentaires

5.1.1 Spectroscopie de fluorescence X

Principes

La spectrométrie de fluorescence X (X-ray fluorescence, XRF) est une analyse élémentaire globale non-destructive qualitative et quantitative. Elle permet à partir d'un rayonnement secondaire de récolter un spectre élémentaire caractéristique de l'échantillon analysé.

L'échantillon est placé sous un faisceau X qui par interaction avec la matière va engendrer le passage d'un état fondamental à un état excité. Cependant, cet état excité est instable et les atomes ont tendance à revenir à leur état fondamental en émettant de l'énergie, principalement sous forme de photons X. Chaque atome ayant sa propre configuration électronique, émet des photons avec des énergies et des longueurs d'onde spécifiques. Ce phénomène est connu sous le nom de fluorescence X, qui est une émission secondaire de rayons X caractéristiques des atomes présents dans l'échantillon.

Caractéristiques instrumentales

Les analyses par XRF en laboratoire sont réalisées sur des échantillons transformés passant d'échantillons massifs à des échantillons sous forme de perles. Dans un premier temps, l'échantillon est séché à l'étuve à 38°C puis broyé dans un mortier en agate afin d'atteindre une granulométrie inférieure à 100 µm. Dans un second temps, la poudre est chauffée à 1025°C puis mélangé à un fondant composé de métaborate de lithium, tétraborate de lithium et bromure de lithium. Cette étape de préparation permet d'obtenir un échantillon sous forme de perle par fusion à l'aide du fusionneur électrique Panalytical TheOx Advanced. La perle est ensuite analysée par le spectromètre à fluorescence X Panalytical Zétium dotée d'un cristal analyseur permettant la séparation des différentes longueurs d'onde du rayonnement de fluorescence. Ce spectromètre est muni de la technologie SymXcore qui intègre la fluorescence X à dispersion de longueur d'onde (*Wavelength Dispersive X-ray Analysis, WDXRF*) et fluorescence X à dispersion d'énergie (*Energy Dispersive X-ray Fluorescence, EDXRF*). La plage élémentaire pour cet instrument va du Be au Am avec une limite de quantification (LQ) de 0,1 ppm.

5.1.2 ICP-AES

Principes

L'ICP-AES est une méthode spectrale destructive permettant d'avoir des quantifications élémentaires très précises sur les éléments en trace, de l'ordre d'une dizaine de ppm. C'est une technique analytique fonctionnant sur le principe d'émission de photons à partir d'analytes (échantillon en solution) en état d'excitation dû au passage de plasma de haute énergie. La source de plasma utilisée est induite par le passage d'un gaz neutre, souvent de l'argon (Ar), dans un champ électrique alternatif généré par une bobine à couplage inductif (Figure 8).

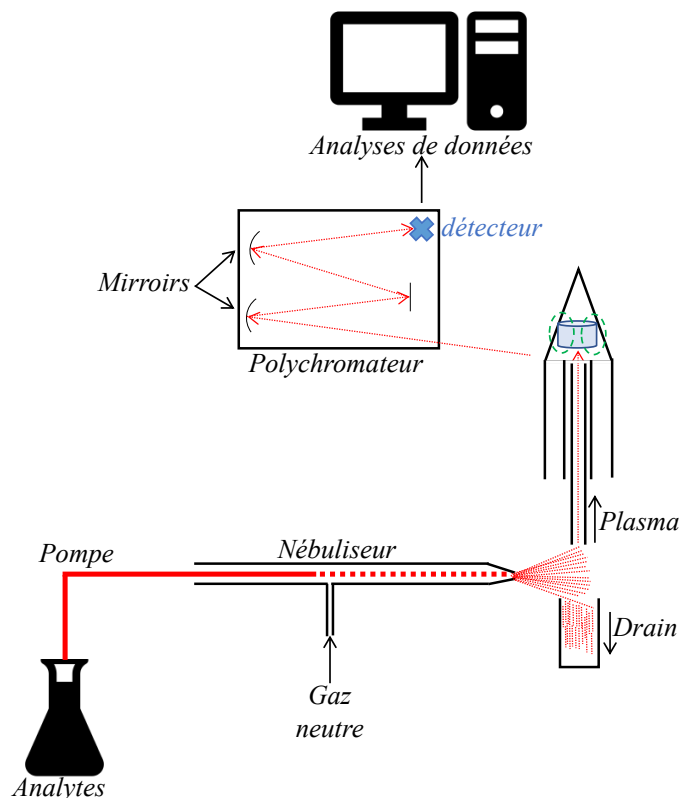


Figure 8 Schéma du principe de l'analyse élémentaire par ICP-AES.

Dès lors que l'analyte entre en état d'excitation, les électrons vont se déplacer vers un état fondamental de moindre énergie en dissipant l'énergie induite par l'état d'excitation. La longueur d'onde émise dans le domaine UV-Visible est alors dépendante de l'écart énergétique entre l'état fondamental et l'état excité, et est propre à un élément spécifique en fonction du nombre d'électron qu'il possède et des orbitales atomiques qu'il remplit. L'étude de la longueur d'onde émise permet ainsi de détecter la présence d'un ou plusieurs éléments dans l'analyte en détectant la longueur d'onde spécifique de chacun des éléments.

L'analyse est effectuée par voie liquide, soit par dilution pour les échantillons aqueux (eaux d'aquifère, saumures), soit par dissolution acide ou fusion alcaline pour les matériaux solides préalablement réduit en poudre (roches, plantes, sédiments, etc.).

Caractéristiques instrumentales

Les analyses par ICP-AES sont réalisées sur des échantillons mis en solution. Dans un premier temps, l'échantillon est séché à l'étuve à 38°C puis broyé au mortier en agate afin d'atteindre une granulométrie inférieure à 100 µm. Dans un second temps, l'échantillon est chauffé à 500°C

pendant 1h afin de calciner la matière organique et ne récupérer que la fraction minérale. Cette fraction minérale est mélangée à du peroxyde de sodium pour faire une pastille frittée à 450°C. Après frittage, une attaque à l'acide HCl permet de mettre en solution l'échantillon afin d'être analysé par ICP-AES. Après la mise en solution par acide, celle-ci est nébulisée dans un plasma d'Ar à 6 000°C et analysée à l'aide d'un spectromètre Ametek Spectro Arcos muni d'un détecteur CMOS (Complementary Metal-Oxide-Semiconductor). La gamme spectrale est de 130 à 770 nm.

5.2 Microanalyses élémentaires *in situ*

5.2.1 Microsonde électronique

Principes

L'EPMA est une analyse chimique ponctuelle non-destructive qui consiste à bombarder un micro-volume d'échantillon (préparé sous forme de lame mince ou section polie) à l'aide d'un canon à électrons (5-30 keV) et de collecter les photons X émis par les espèces chimiques constituant l'échantillon (Figure 9). Comme l'XRF, cette méthode utilise des spectres WDS et permet une analyse élémentaire qualitative et quantitative avec une précision de l'ordre de 100 ppm où l'élément le plus léger qui peut être détecté est le bore. Comparativement à l'XRF, l'EPMA est donc plus précise lors de la quantification (Limite de quantification (LQ) de l'ordre de 50 ppm) et permet une analyse de certains éléments légers qui ne peuvent être mesurés par XRF. Néanmoins cette méthode reste coûteuse et chronophage et ne peut pas systématiquement être utilisée.

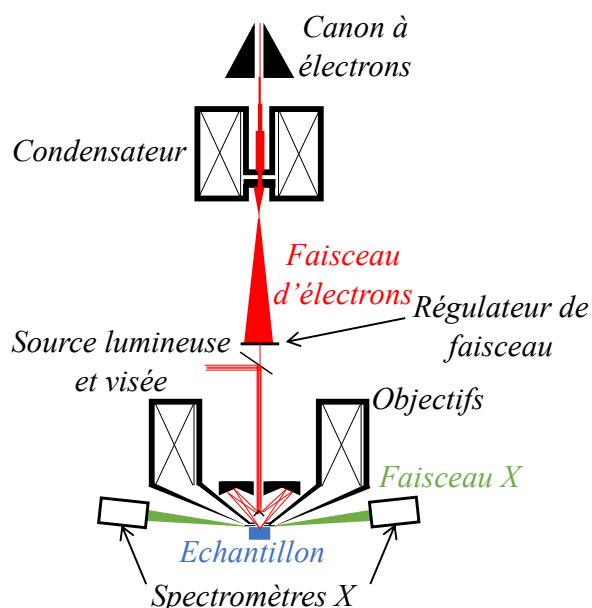


Figure 9 Schéma du principe d'une microsonde électronique.

Caractéristiques instrumentales

Des analyses quantitatives par microsonde électronique (BRGM) ont été réalisées à l'aide d'une microsonde électronique CAMECA SX-FIVE équipée de 5 spectromètres dispersifs en longueur d'onde (*WDS*) positionnés à la verticale. La tension d'accélération pour l'ensemble des mesures est de 15kV, avec un courant de 20 nA et une zone analysée de 1-2 μ m.

Les échantillons sont préparés sous forme de sections polies recouvertes d'une fine couche de carbone (20-30 nm) par pulvérisation cathodique à l'aide d'un métalliseur.

Calibrations

Dans le cas d'une analyse quantitative, l'intensité nette du pic mesuré est proportionnelle à la concentration massique de l'élément présent dans l'échantillon. Cependant pour obtenir des résultats quantitatifs, une étape de calibration de l'instrument est nécessaire. Pour ce faire plusieurs échantillons naturels et synthétiques de composition parfaitement connues sont utilisés (soit parce que les composés sont stœchiométriques, soit parce qu'ils ont été mesurés par d'autres techniques) (Tableau 1).

Tableau 1 Minéraux utilisés pour la calibration nécessaire aux analyses quantitatives par micro-sonde électronique et les éléments calibrés selon leurs raies d'émission $K\alpha$.

Nom	Formule chimique	Élément(s) calibré(s) (raie $K\alpha$)
Périclase	MgO	Mg

Albite	$\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$	Na
Orthoclase	$\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$	K
Andradite	$\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$	Ca, Si
Corindon	Al_2O_3	Al
Chromite	Cr_2O_3	Cr
Hématite	Fe_2O_3	Fe
Titanate de manganèse	MnTiO_3	Mn, Ti
Oxyde de Ni	NiO_x	Ni
Oxyde de Cobalt	CoO	Co

5.2.2 Microscope à balayage électronique (SEM)

Principe

La microscopie à balayage électronique (*scanning electron microscope, SEM*) est une analyse topographique non-destructive, basée sur l'interaction électron-matière (Figure 10).

Cette technique permet de balayer l'échantillon avec un faisceau d'électron qui, à partir des électrons secondaires émis, va reconstruire une image point par point. Elle permet donc d'observer la topographie de la surface d'un échantillon massif en donnant du relief à l'image.

Cette technique permet d'atteindre une résolution spatiale de l'ordre de 3 à 10 nm en moyenne et une profondeur de champ à faible grossissement d'environ 1 μm , bien meilleures que celles des microscopes photoniques (optiques). Cet instrument est constitué de (Figure 11) :

- Une colonne à électrons maintenue sous vide
- Un canon à électrons doté d'une source et d'un dispositif à haute tension
- Un ensemble de condensateur appelés également « lentilles électroniques » permettant la focalisation du faisceau d'électrons incidents
- Une bobine de déflexion ou « bobine à balayage » reliée à un générateur de balayage
- D'au moins un détecteur d'électrons secondaires

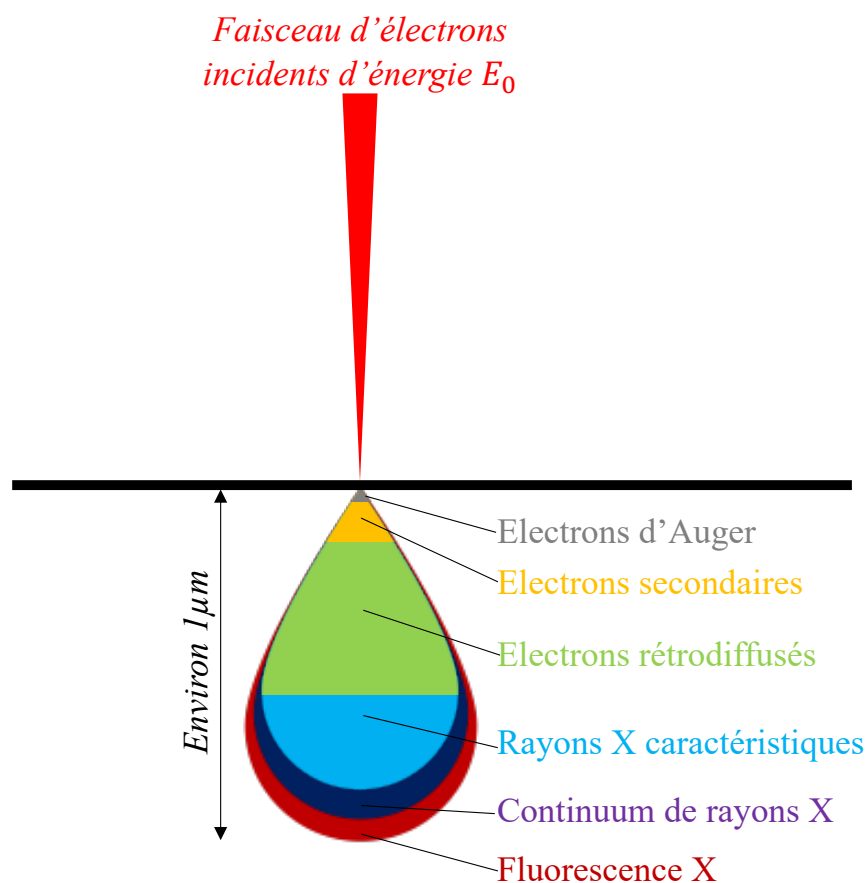


Figure 10 Poire d'interaction d'un faisceau d'électrons incidents sur un échantillon au SEM.

En plus du détecteur d'électrons secondaires, des détecteurs de rayons X, d'électrons absorbés et de photons cathodoluminescents peuvent être ajoutés. Le SEM utilisé dans ce travail est couplé à un détecteur EDS (*Energy Dispersive X-ray spectrometry*). Ce détecteur permet d'effectuer une analyse élémentaire de l'échantillon sous la forme d'analyse ponctuelle ou de cartographie élémentaire.

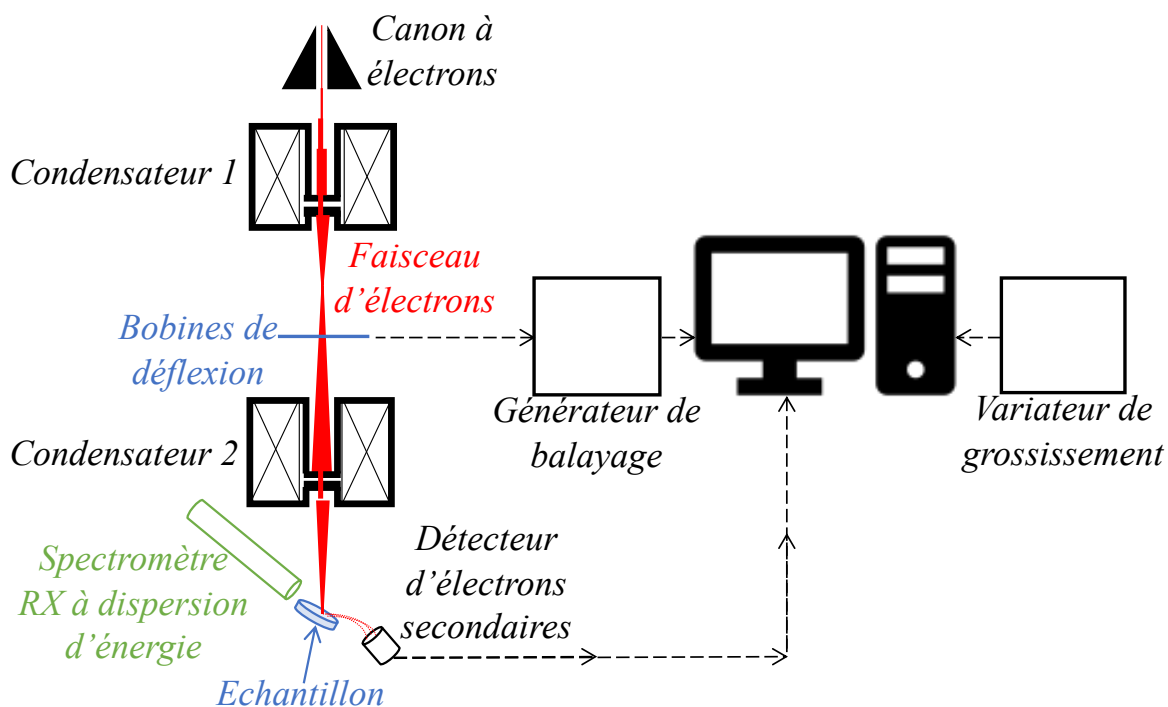


Figure 11 Schéma d'un microscope à balayage muni d'un spectromètre à rayons X à dispersion d'énergie (EDS)

Caractéristiques instrumentales

Le SEM utilisé est un Zeiss SUPRA 55 situé au laboratoire CRISMAT et muni d'une colonne à électron Gemini avec détecteur à haute performance. Le canon utilisé est un canon FEG (Field Emission Gun) plus stable que les autres technologies présentes sur le marché et produisant un courant d'émission optimal de $80\mu A$. La plage de tension varie de 0,02 à 30 kV selon les conditions expérimentales souhaitées. Ce SEM est muni d'une sonde EDS XFlash de la marque Bruker muni d'un capteur de rayons X au phosphore d'une surface de 60x60mm.

6 Bibliographie du chapitre 1

- Black, D. R., Windover, D., Henins, A., Filliben, J., & Cline, J. P. (2011). Certification of standard reference material 660B. *Powder Diffraction*, 26(2), 155-158. <https://doi:10.1154/1.3591064>
- Bradley, A. J. (1935). The absorption factor for the powder and rotating-crystal methods of X-ray crystal analysis. *Proceedings of the Physical Society*, 47(5), 879-899. <https://doi.org/10.1088/0959-5309/47/5/314>
- Bragg, W. H. (1912). X-rays and crystals. *Nature*, 90(2243), 219-219.
- Brindley, G. W. (1945). XLV. The effect of grain or particle Size on X-ray reflections from mixed powders and alloys, considered in relation to the quantitative determination of crystalline substances by X-ray methods. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 36(256), 347-369. <https://doi.org/10.1080/14786444508520918>
- Caglioti, G., Paoletti, A. t, & Ricci, F. P. (1958). Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction. *Nuclear Instruments*, 3(4), 223-228. [https://doi.org/10.1016/0369-643X\(58\)90029-X](https://doi.org/10.1016/0369-643X(58)90029-X)
- Cohen, M. U. (1935). Precision Lattice Constants from X-Ray Powder Photographs. *Review of Scientific Instruments*, 6(3), 68-74. <https://doi.org/10.1063/1.1751937>
- Compton, A. H. (1923). Wavelength measurements of scattered X-rays. *Physical Review*, 21(6), 715.
- Cruikshank, D. W. J., Helliwell, J. R., & Moffat, K. (1987). Multiplicity distribution of reflections in Laue diffraction. *Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography*, 43(5), 656-674. <https://doi.org/10.1107/S0108767387098763>
- Dollase, W. A. (1986). Correction of intensities for preferred orientation in powder diffractometry : Application of the March model. *Journal of Applied Crystallography*, 19(4), 267-272. <https://doi.org/10.1107/S0021889886089458>
- Eberhart, J. P. (1989). Structural and Chemical analysis of materials. France: Dunod.
- Friedrich, W., Knipping, P., & Laue, M. (1912). Phénomènes d'interférence des rayons de Röntgen. *Le Radium*, 10(2), 47-57. <https://doi.org/10.1051/radium:0191300100204700>
- Gravereau, P. (2012). Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X oar les poudres. (ICMCB-CNRS).
- Hall, S. R., Allen, F. H., & Brown, I. D. (1991). The crystallographic Information File (CIF) : A New Standard Archive File for Crystallography. *Acta Crystallographica Section A*

- Foundations of Crystallography*, 47(6), 655-685.
<https://doi.org/10.1107/S010876739101067X>
- Hanawalt, J. D. (1986). Manual Search/Match Methods for Powder Diffraction in 1986. *Powder Diffraction*, 1(1), 7-13. <https://doi.org/10.1017/S0885715600011209>
- Heizmann, J. J., & Laruelle, C. (1986). Simultaneous measurement of several X-ray pole figures. *Journal of Applied Crystallography*, 19(6), 467-472. <https://doi.org/10.1107/S0021889886088933>
- Hertz, H. (1887). The influence of ultraviolet light on the electrical discharge. *Annals of Physics and Chemistry*, 267(8), 983-1000. <https://doi.org/10.1002/andp.18872670827>
- Hill, R. J., & Fischer, R. X. (1990). Profile agreement indices in Rietveld and pattern-fitting analysis. *Journal of Applied Crystallography*, 23(6), 462-468. <https://doi.org/10.1107/S0021889890006094>
- Hill, R. J., & Howard, C. J. (1987a). Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld method. *Journal of Applied Crystallography*, 20(6), 467-474. <https://doi.org/10.1107/S0021889887086199>
- Hill, R. J., & Howard, C. J. (1987b). Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld method. *Journal of Applied Crystallography*, 20(6), 467-474. <https://doi.org/10.1107/S0021889887086199>
- Holland, T. J. B., & Redfern, S. A. T. (1997). Unit cell refinement from powder diffraction data: The use of regression diagnostics. *Mineralogical Magazine*, 61(404), 65-77. <https://doi.org/10.1180/minmag.1997.061.404.07>
- Kelsey, C. H. (1964). The calculation of errors in a least squares estimate of unit-cell dimensions. *Mineralogical magazine and journal of the Mineralogical Society*, 33(264), 809-812. <https://doi.org/10.1180/minmag.1964.033.264.10>
- Lambert, S., & Guillet, F. (2008). Application of the X-ray tracing method to powder diffraction line profiles. *Journal of Applied Crystallography*, 41(1), 153-160. <https://doi.org/10.1107/S0021889807055069>
- Langford, J. I., Louër, D., Sonneveld, E. J., & Visser, J. W. (1986). Applications of total pattern fitting to a study of crystallite size and strain in zinc oxide powder. *Powder Diffraction*, 1(3), 211-221. <https://doi.org/10.1017/S0885715600011738>
- Le Meins, J.-M., Cranswick, L. M. D., & Le Bail, A. (2003). Results and conclusions of the internet based "Search/match round robin 2002". *Powder Diffraction*, 18(2), 106-113. <https://doi.org/106-113>. doi:10.1154/1.1557031
- Lutterotti, L., Matthies, S., & Wenk, H. R. (1999). MAUD: a friendly Java program for material analysis using diffraction. *IUCr: Newsletter of the CPD*, 21(14-15).

- Lutterotti, L., Pillière, H., Fontugne, C., Boullay, P., & Chateigner, D. (2019). Full-profile search-match by the Rietveld method. *Journal of Applied Crystallography*, 52(3), 587-598. <https://doi.org/10.1107/S160057671900342X>
- Malagoli, R., & Bonacini, C. (1898). *Eclairage Electrique* (T XVII-2; p. 66).
- March, A. (1932). Mathematische Theorie der Regelung nach der korngestalt bei affiner Deformaion. *Zeitschrift fur Kristallographie*, 285-297. <https://doi.org/10.1524/zkri.1932.81.1.285>
- Moseley, H. (1914). Atomic models and x-ray spectra. *Nature*, 92(2307), 554-554.
- Pillière, H. (1991). *Modifications structurales provoquées par la physintercalation d'alcanes dans les graphitures de césium*. Orléans.
- Rietveld, H. M. (1969). A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, 2(2), 65-71. <https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>
- Röntgen, W. C. (1895). Über eine neue Art von Strahlen. *Sitzung Physikal-Medicin Gesellschaft*, 137, 132-141.
- Sabine, T. (1980). Neutron Diffraction? The Total Powder Pattern. *Australian Journal of Physics*, 33(3), 565. <https://doi.org/10.1071/PH800565>
- Sagnac, G. (1897). *Compte-Rendus à l'Académie des Sciences* (T CXXV; p. 230).
- Schwartz, L. (1945). Généralisation de la notion de fonction, de dérivation, de transformation de Fourier et applications mathématiques et physiques. *Annales de l'université de Grenoble*, 57-74.
- Smith, D. K., & Gorter, S. (1991). Powder Diffraction Program Information 1990 Program List. *Journal of Applied Crystallography*, 24(4), 369-402. <https://doi.org/10.1107/S0021889891003473>
- Sommerfeld, A. (1912). Über die Beugung der Röntgenstrahlen. *Annalen der Physik*, 343(8), 473-506. <https://doi.org/10.1002/andp.19123430802>
- Stockes, G. G., Thomson, J. J., & Wiechert, E. (1892). The interactions occurring in flames. *Proc. Chem. Soc.*, 22-27.
- Taylor, J. C., & Matulis, C. E. (1991). Absorption contrast effects in the quantitative XRD analysis of powders by full multiphase profile refinement. *Journal of Applied Crystallography*, 24(1), 14-17. <https://doi.org/10.1107/S002188989000841X>
- Thomson, J. J. (1898). *On the diffuse reflection of Röntgen rays*.

Chapitre 2

Analyses combinées

Tables des matières du Chapitre 2

1	Introduction	49
2	Méthode Rietveld étendue	50
3	Analyse Quantitative Structurale (QSA) et Microstructurale (QMA) .	52
3.1	Anisotropie : Modèle de Popa	53
3.2	Substitutions	54
3.3	Défauts d'empilements : le turbostratisme	55
4	Analyse Quantitative de la Texture cristallographique (QTA)	57
4.1	Généralités	58
4.2	La fonction de distribution d'orientation (ODF)	59
4.3	Figures de pôles et figures de pôles inverses	60
4.4	Causes de la texture cristallographique	62
4.4.1	Préparation d'échantillon poudre	62
4.4.2	Préparation de lame orientée	62
4.4.3	Direction de cristallisation	63
4.4.4	Symétrie de texture.....	64
4.4.5	Texture aléatoire.....	65
4.4.6	Texture planaire.....	67
4.4.7	Texture de fibre	68
4.4.8	Texture de type monocristal	70
4.5	Modèles correctifs de la texture	71
4.5.1	Texture arbitraire.....	71
4.5.2	Le modèle de March-Dollase (MD)	71
4.6	Affinement de la texture cristallographique	72
4.6.1	Harmoniques sphériques et exponentielles harmoniques.....	72
4.6.2	Méthode de William-Imhof-Matthies-Vinel (WIMV) et son modèle étendu (E-WIMV)	74
4.6.3	La fonction standard (SF).....	76
5	Optimisation des instruments combinés ID1 et ID2B.....	78
5.1	Conceptualisation et utilité	79
5.2	Caractéristiques instrumentales	79

5.3	Calibrations	81
5.4	Impacts et effets sur la mesure	84
5.4.1	Temps d'acquisition	84
5.4.2	Effet de fluorescence sur un diffractogramme XRD	85
5.4.3	État de préparation de l'échantillon	86
5.4.4	Contamination par broyage	87
5.4.5	Effet de taille de grains	89
5.4.6	Effet de matrice en XRF	90
6	Bibliographie du Chapitre 2	93

1 Introduction

Dans les années 90, au département de Géologie et Géophysiques de l'Université de Berkeley (E.-U.), Lutterotti et al. (1997) ont développé la méthode RTA (*Rietveld Texture Analysis*) qui permettait l'extraction des intensités des profils complets de XRD et de neutrons, et d'en déterminer les orientations préférentielles des cristallites contenues dans un matériau polycristallin. Tout l'intérêt de cette démarche reposait, et repose toujours, sur un besoin réel de contrôle et d'optimisation de certaines propriétés de matériaux texturés comme par exemple le contrôle de l'anisotropie de matériaux laminés. L'analyse de texture a également été très importante dans la compréhension de certaines déformations de roches, ou encore dans la détermination de liens phylogénétiques de certains mollusques (Chateigner et al., 2010). Ce n'est qu'en 1999 que Lutterotti et al. intègrent d'autres techniques utilisant les rayonnements, passant ainsi de la méthode RTA à une véritable « Analyse combinée ».

Dans les travaux de cette thèse, l'analyse combinée définit :

- Une analyse combinant différentes techniques avec un traitement simultané des données, par exemple l'analyse combinée XRF-XRD.
- Le traitement simultané de n spectres/diffractogrammes amenant à l'interprétation des contraintes résiduelles, de la texture cristallographique et de la microstructure d'un échantillon réel.

Cet affinement simultané des données, possible avec le logiciel de Rietveld MAUD, permet la prise en compte d'un grand nombre de paramètres aboutissant ainsi à un modèle physique unique d'échantillons réels (**Figure 12**).

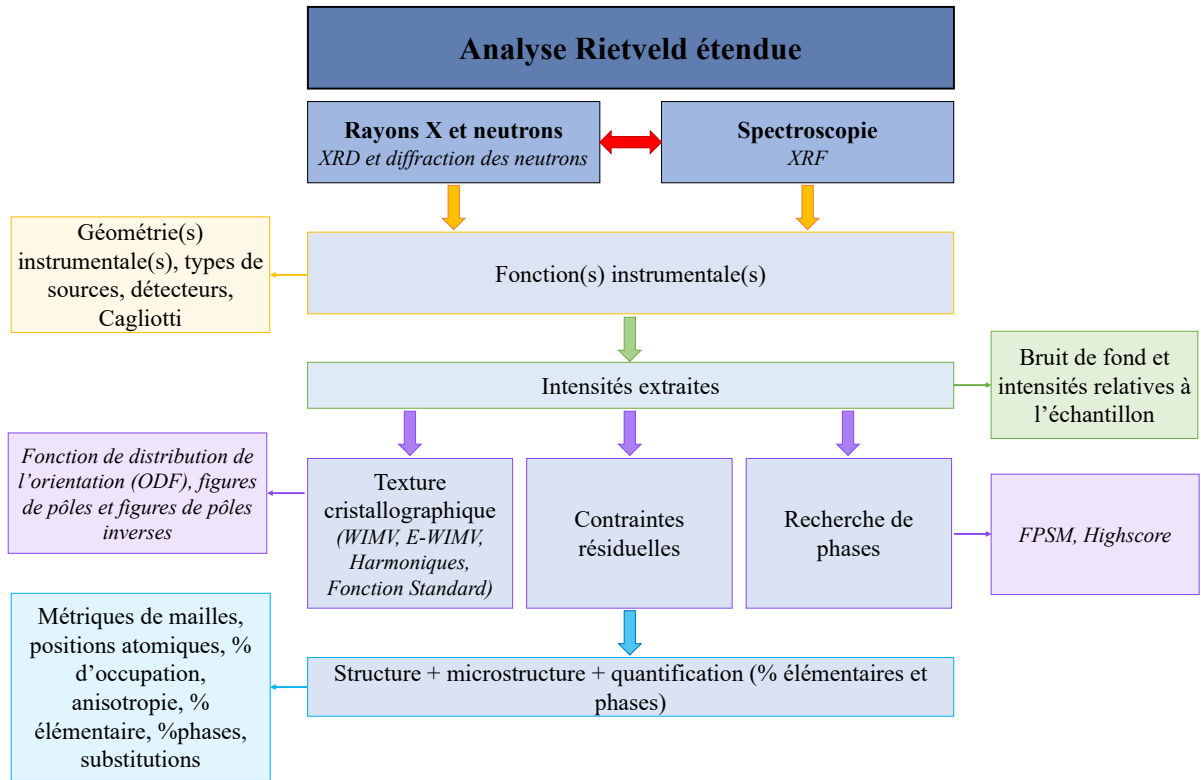


Figure 12 Schéma de l'analyse de Rietveld étendue en analyse combinée.

2 Méthode Rietveld étendue

Lors d'analyses combinées, la pondération de plusieurs jeux de données mesurées par différentes techniques lors de l'affinement est réalisée dans la fonction résidu globale, ou $M_{\text{combinée}}$. Cette fonction tient compte des résidus associés aux jeux de données individuels, M_{XRD} et M_{XRF} par exemple pour deux jeux de diffraction et de fluorescence X :

$$M_{\text{combinée}} = M_{\text{XRD}}w_{\text{XRD}} + M_{\text{XRF}}w_{\text{XRF}} \quad (29)$$

$$R_{\text{wp combiné}} = \sqrt{\frac{M_{\text{combinée}}}{\sum y_{i,\text{XRD}}^2 w_{i,\text{XRD}} + \sum y_{i,\text{XRF}}^2 w_{i,\text{XRF}}}} \quad (30)$$

$$R_{\text{exp combiné}} = \sqrt{\frac{N - P}{\sum y_{i,\text{XRD}} w_{i,\text{XRD}} + \sum y_{i,\text{XRF}} w_{i,\text{XRF}}}} \quad (31)$$

$$\chi^2_{\text{combiné}} = \frac{R_{wp \text{ combiné}}}{R_{exp \text{ combiné}}} \quad (32)$$

La **Figure 13** illustre l'apport du combiné XRF-XRD et la complémentarité des deux techniques sur un échantillon réel.

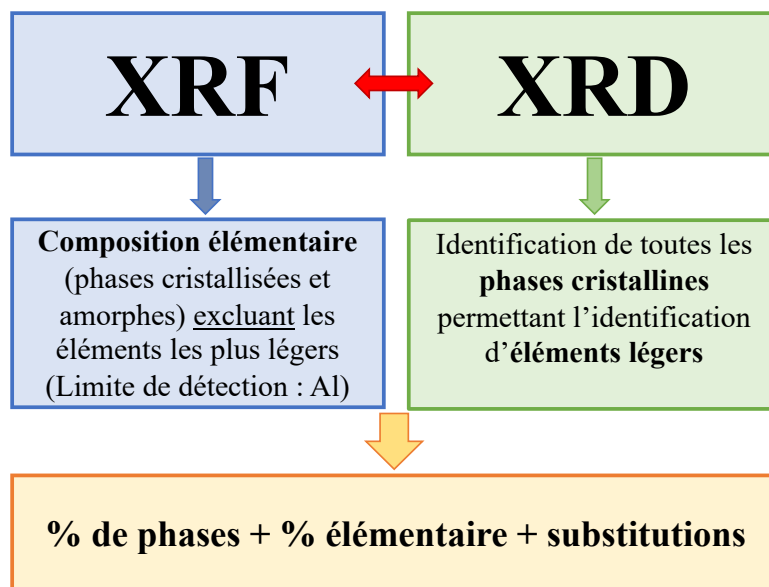


Figure 13 Apports et complémentarité de l'analyse combinée XRF-XRD.

Lors d'une analyse combinée, les poids des jeux de données (w_{XRD} et w_{XRF}) ne sont pas toujours égaux entre eux. En effet, plusieurs facteurs peuvent influencer le poids accordé à chacun des jeux de données comme la variation du volume sondé de l'échantillon, l'efficacité de la source, la tension d'accélération, le temps d'acquisition, etc. Dans le cas d'un instrument combiné doté d'une source unique pour les deux techniques, le volume sondé sera identique (cas de l'instrument ID1) ce qui ne sera pas le cas avec deux sources X différentes (cas de l'instrument ID2B).

De ce fait, le calcul du poids à associer à chacun des jeux de données n'apparaît pas trivial. Par exemple, le temps d'acquisition n'est pas nécessairement directement lié aux poids statistiques de chacun des jeux de données. En effet, les intensités recueillies en XRF sont souvent très nettement supérieures à celles des diagrammes de diffraction pour le même temps d'acquisition, d'au moins un ordre de grandeur. Il en résulte que dans le $M_{\text{combinée}}$, l'XRF compte beaucoup plus que l'XRD et si nous n'utilisons pas de poids pour redimensionner le $M_{\text{combinée}}$, le logiciel MAUD essaiera simplement d'affiner la XRF en ignorant presque le diagramme XRD. Ainsi,

la méthode choisie est de maintenir un M_{XRD} et M_{XRF} de même valeur en ajoutant une pondération w_{XRF} et w_{XRD} à l'un des deux jeux de données.

3 Analyse Quantitative Structurale (QSA) et Microstructurale (QMA)

À la suite à l'identification de phases et de la première quantification à l'aide du logiciel FPSM, un affinement de certains paramètres structuraux (*Quantitative Structure Analysis (QSA)*) et microstructuraux (*Quantitative Microstructure Analysis (QMA)*) demeure nécessaire pour permettre une quantification chimique et minéralogique.

La méthodologie d'affinement utilisée consiste à libérer un par un les paramètres de chacune des phases présentes dans l'échantillon (**Figure 14**). Lors de ces nombreux cycles de calcul, le paramètre affiné est automatiquement fixé après affinement afin de passer au paramètre suivant. Après ces affinements individuels de la totalité des paramètres sont libérés dans une dernière étape d'affinement. À chaque étape du calcul de Rietveld, une vérification opérée pour s'assurer qu'aucune divergence de paramètres vers des valeurs aberrantes n'est obtenue.

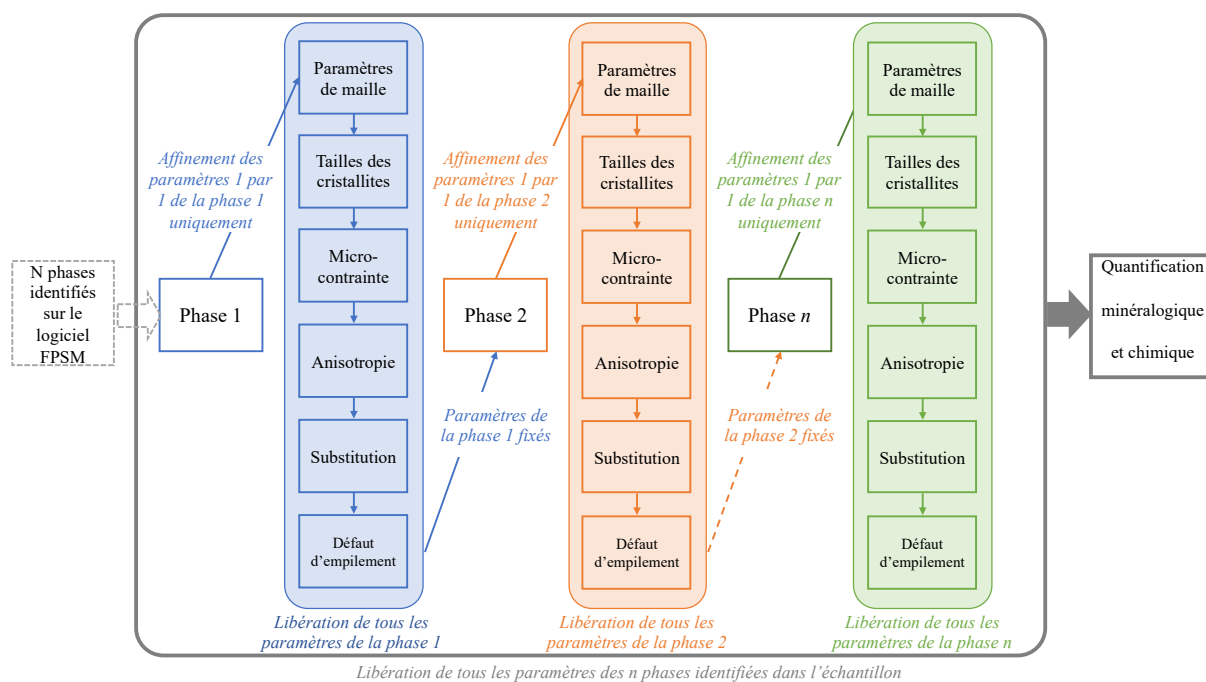


Figure 14 Étapes d'affinements lors des analyses XRD par méthode Rietveld.

Les paramètres de mailles et microdéformations ont été présentés dans le chapitre 1, car ce sont des paramètres couramment affinés lors du calcul de Rietveld par mesure classique. Dans cette partie, nous introduirons des paramètres plus spécifiques comme l'anisotropie au sein de l'échantillon, l'affinement des substitutions et le défaut d'empilement.

3.1 Anisotropie : Modèle de Popa

Popa (1998) a décrit un modèle qui utilise les harmoniques sphériques pour représenter l'anisotropie des tailles de cristallites et des microdéformations. Cette méthode prend en compte la dépendance des élargissements des pics de diffraction en fonction des indices hkl .

Ainsi la taille moyenne des cristallites selon une direction cristalline \vec{h} (réseau réciproque), notée $\langle R_{\vec{h}} \rangle$ est décomposée en série harmoniques dont les coefficients R_{ℓ}^m sont les paramètres affinaibles lors de l'analyse de Rietveld :

$$\langle R_{\vec{h}} \rangle = \sum_{\ell}^L \sum_{m=0}^{\ell} R_{\ell}^m [P_{2\ell}^m(\cos\chi) \cos(m\varphi) + P_{2\ell}^m(P_{2\ell}^m(\cos\chi)) \sin(m\varphi)] \quad (33)$$

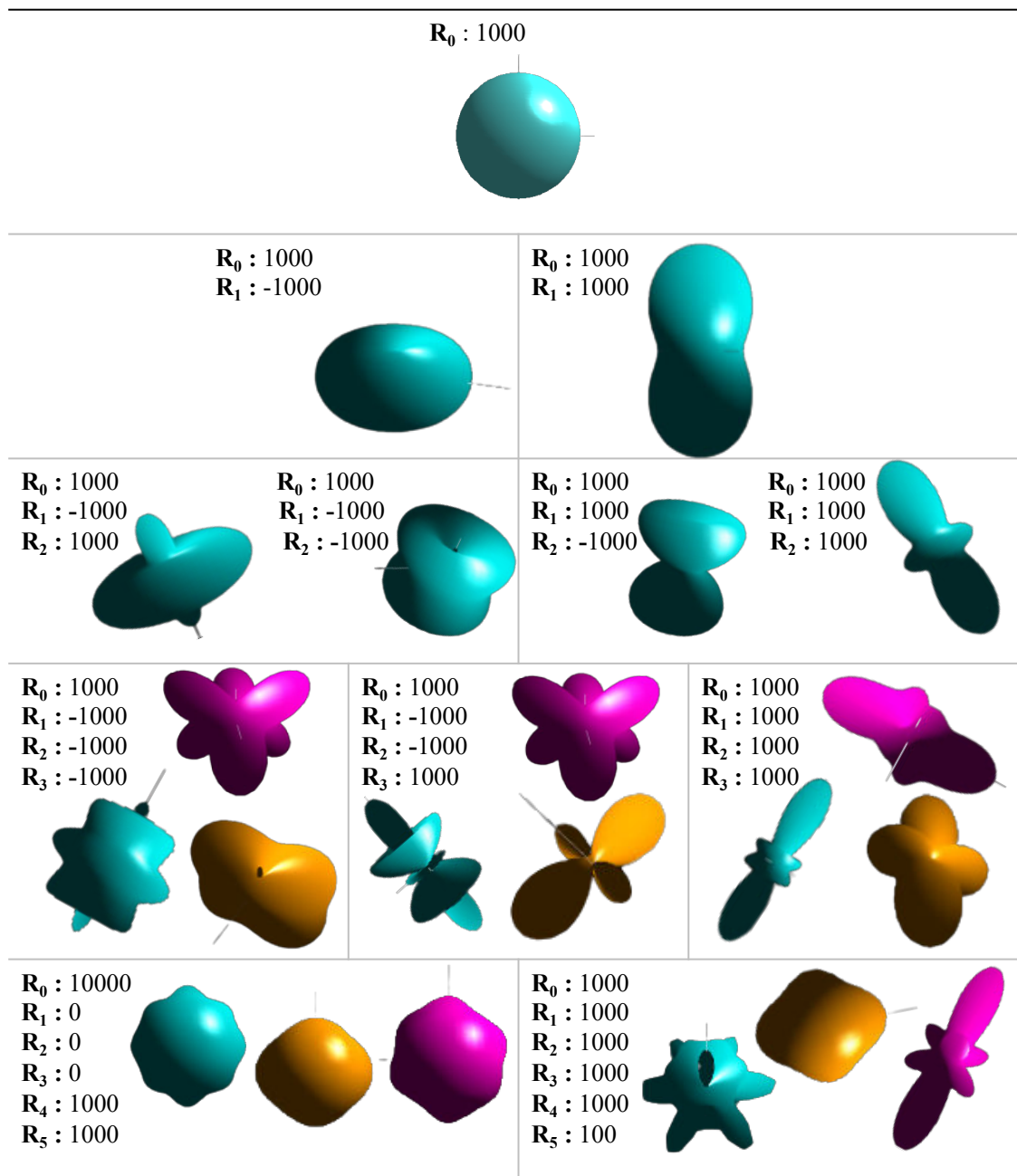
Où $P_{2\ell}^m(\cos\chi)$ sont les polynômes de Legendre ; les angles χ et φ sont respectivement les angles de co-latitude et d'azimut dans un système de coordonnées orthogonales liées au cristal.

Aussi, plus le nombre de pics de diffraction utilisés pour décrire la taille est grand, et meilleure est la représentation de la forme moyenne des cristallites.

Le premier terme R_0 représente alors la taille moyenne qu'auraient des cristallites isotropes (sphériques).

Popa associe les fonctions de la décomposition aux groupes ponctuels de symétrie, ce qui permet de générer des formes variées de cristaux (**Tableau 2**).

Tableau 2. Formes simulées de cristallites de 3 polymorphes de CaCO₃ (bleu : vaterite – hexagonal – 6/mmm ; rose : calcite – rhomboédrique – $\bar{3}m$; orange : aragonite – orthorhombique – mmm) à partir du modèle de Popa où les coefficients R_ℓ^m varient de 0 à 10000 et $\ell = [0 ; 1 ; 2 ; 3 ; 5]$



3.2 Substitutions

Par croisement entre analyse combinée XRF-XRD et les connaissances des phases identifiées dans les échantillons, il est possible d'affiner les substitutions. En effet, après avoir calibré les instruments et établi la fonction instrumentale, les données chimiques récoltées ne peuvent être

attribuées qu'à la composition chimique de l'échantillon, donc des phases identifiées. Cependant, comme introduit dans le chapitre 1, au-delà du manque d'identification des éléments légers par l'XRF (éléments plus légers que l'Al dans notre cas, voire Mg pour le prototype ID2B), la quantification chimique peut être affinée par la contribution de certaines substitutions potentielles au sein des phases. La **Figure 15** est une modélisation de la solution solide Fe-Mg-Ni de l'olivine. Cette figure illustre l'impact que peuvent avoir des substitutions sur un diffractogramme. Lors de la substitution d'un élément lourd par un élément léger (Fe-Mg), la modélisation montre que certains pics voient leurs intensités fluctuer. En revanche, en présence de substitution d'élément à faible différence de Z, il est difficilement possible d'affiner la contribution des éléments en jeu (Fe et Ni par exemple). Dans le second cas, il est alors préférable de compléter les analyses par d'autres techniques telles que la microsonde afin de valider le modèle proposé en amont par l'analyse combinée XRF-XRD.

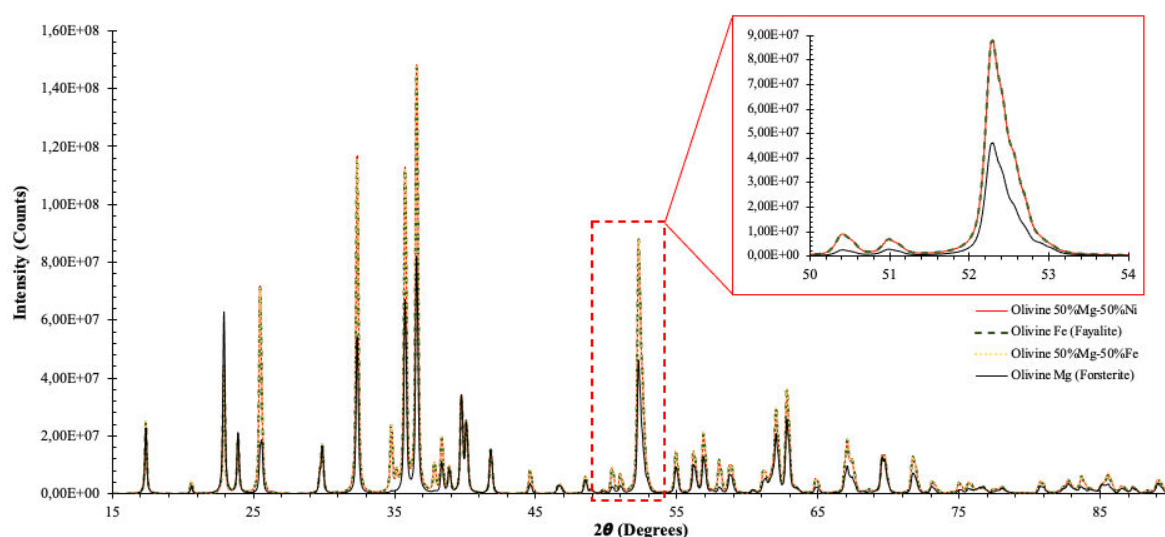


Figure 15 Modélisation des diffractogrammes théoriques de différentes solutions solides d'olivine avec un pôle magnésien pur (forstérite, ligne noire), un pôle ferreux pur (fayalite, points vert foncé), une olivine constituée de 50% Mg - 50%Fe (ligne jaune en pointillés), et une olivine constituée de 50% Mg - 50% Ni (ligne rouge) (d'après Maestracci et al. (2023)) .

3.3 Défauts d'empilements : le turbostratisme

Dans des structures constituées de plusieurs couches (structure lamellaire) dont les liaisons interfoliaires sont assez faibles, les positions relatives des couches successives peuvent varier même au sein de la maille élémentaire. C'est le cas par exemple de certaines argiles (Schingaro et al., 2021 ; Vinci, 2018 ; Wang et al., 2018), pour lesquelles les couches d'octaèdres et

tétraèdres s'empilent le long de l'axe \vec{c}^* avec peu d'ordre (**Figure 16B**). Ces défauts d'empilements, ou désordres turbostratiques, sont très fréquemment rencontrés dans les phyllosilicates, mais aussi par exemple dans le noir de carbone (Hart et al., 2019 ; Zheng et al., 1995 ; Zheng & Dahn, 1996) et les argiles. Sur les diagrammes de XRD, ces défauts d'empilements se traduisent par une très forte asymétrie et un élargissement de certains types de pics, usuellement $(hk\ell)$ avec ℓ faible pour des désordres autour de \vec{c}^* (**Figure 16A**).

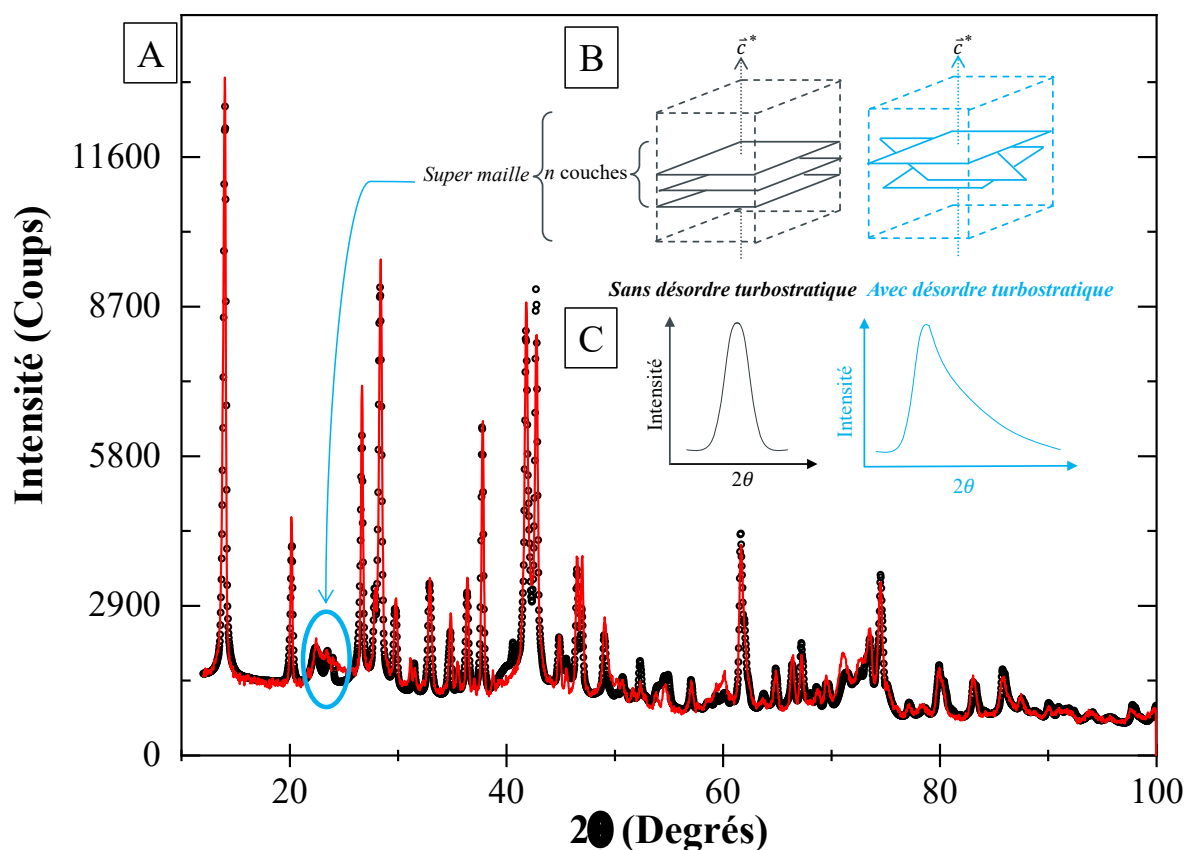


Figure 16 (A) Cas d'échantillon réel où une lizardite 1T possède un désordre turbostratique. **(B)** Schéma d'une structure lamellaire sans (gauche) et avec désordre turbostratique (droite) où n couches composent la super maille (Ufer et al. (2004)). **(C)** Raies de diffractions $(hk0)$ et $(hk\ell)$ avec ℓ faible schématisées dans les deux cas (d'après Maestracci et al. (2023)).

Ces défauts peuvent provenir de l'intercalation de molécules d'eau et/ou autres ions entre les couches de la structure, jouant le rôle de liaisons faibles entre couches adjacentes. À cause de ces défauts d'empilement, il n'est plus possible de définir une cellule unitaire. Warren (1941) puis (Drits & Tchoubar, 1990) développent les équations générales du turbostratisme pour les diagrammes de poudre. Un modèle plus récent (Ufer et al., (2004)) consiste à générer une super maille le long de l'axe \vec{c}^* au sein de laquelle les couches successives sont placées aléatoirement

autour de \vec{c}^* . Les plans $(hk\ell)$ avec ℓ faibles contribuent aussi aux bandes asymétriques observées (**Figure 16C**) pour les 2θ supérieurs aux raies $(hk0)$. L'algorithme moyenne alors toutes les translations et/ou rotations modélisées de la super maille afin de tendre au mieux vers les données mesurées.

4 Analyse Quantitative de la Texture cristallographique (QTA)

Comme énoncé précédemment, la texture cristallographique est un paramètre à prendre en compte lors d'affinements Rietveld. De ce fait, des modèles de corrections ont été établis afin de pallier aux manques ou à la sur-représentativité des intensités de certaines familles de plans. Classiquement, les mesures XRD sont des scans en θ - 2θ . Cette configuration instrumentale, peu chronophage, ne permet pas de fournir des informations quantitatives sur la texture. En effet, en θ - 2θ (la mesure ne sondant que les plans dont la normale s'aligne avec la bissectrice de l'angle formé par le faisceau incident et le faisceau diffracté), seuls les plans parallèles au plan de l'échantillon diffractent (**Figure 17**).

Ainsi, dans le cas d'une texture de haute symétrie avec une dispersion régulière, une simple fonction gaussienne suffit à qualifier et corriger la texture cristallographique. Cependant, un échantillon est un objet tridimensionnel et peut posséder une texture plus complexe à plusieurs composantes et/ou à dispersion irrégulière. De ce fait, seul un diffractomètre 4-cercles, où l'échantillon subit des rotations selon les axes χ - φ , permet d'obtenir une mesure complète des orientations cristallines de l'échantillon en amenant successivement les plans cristallins en position de diffraction. Cette mesure complète permet alors une analyse quantitative de texture (QTA pour *Quantitative Texture Analysis*). La représentation de la texture se fait sous forme de figures de pôles propres à chacune des familles de plans $\{hkl\}$ (*Warren, 1941*).

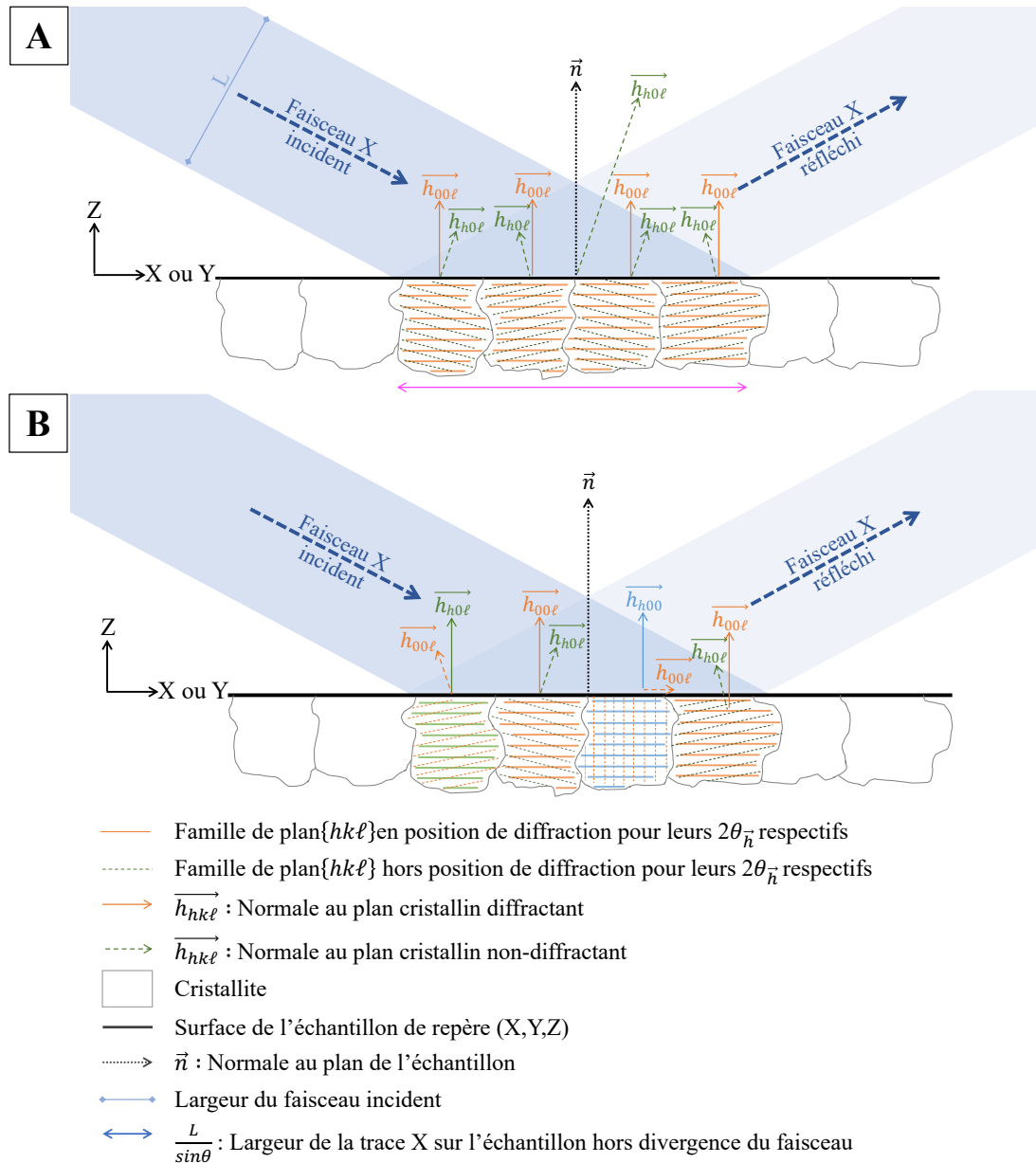


Figure 17 Schémas 2D d'un échantillon (A) texturé et (B) non texturé, mesuré sur un diffractomètre en géométrie Bragg-Brentano θ - 2θ où le faisceau X incident est considéré parfaitement parallèle.

4.1 Généralités

Pour une meilleure compréhension de la texture cristallographique, la définition précise des termes qui y sont associés est essentielle. Ainsi, un échantillon polycristallin (en poudre ou massif) est défini par un ensemble de grains qui peuvent eux-mêmes, être constitués de plusieurs cristallites.

L'échantillon possède un repère qui lui est propre, noté $R_{éch.}$ (X, Y, Z), et chacune des cristallites a également son propre repère, noté $R_{crist.}$ (x, y, z).

Connaître l'orientation g d'un cristal donné dans le repère $R_{éch}$ nécessite de déterminer les trois rotations successives de R_{crist} autour de trois axes de rotations pour que les deux repères soient parallèles entre eux.

$$R_{éch} = g \cdot R_{crist} \quad (34)$$

g peut être décomposée selon trois angles d'Euler (Matthies et al. (1987)) :

$$g = \{\alpha, \mathbf{0}, \mathbf{0}\}\{\mathbf{0}, \beta, \mathbf{0}\}\{\mathbf{0}, \mathbf{0}, \gamma\} = \{\alpha, \beta, \gamma\} \quad (35)$$

Déterminer la texture cristallographique d'un échantillon revient alors à connaître l'ensemble des orientations g de tous les cristaux le composant. Cette détermination s'effectue par diffraction de façon globale (rayons X, neutrons) ou plus locale (électrons). La distribution des cristaux est alors l'objet à déterminer.

4.2 La fonction de distribution d'orientation (ODF)

La fonction de distribution des orientations cristallines, noté ODF (*Orientation Distribution Function*) est largement utilisée en métallurgie, en sciences des matériaux, en géologie et dans d'autres domaines où la connaissance des orientations cristallines est importante pour en comprendre les propriétés.

Dans les années 1980, H.J. Bunge et al. ont décrit l'ODF sous la forme d'une fonction $f(g)$ de distribution statistique des orientations des cristallites :

$$\frac{\Delta V(g)}{V} = \frac{1}{8\pi^2} \cdot f(g) \cdot \Delta g \quad (36)$$

Où $\Delta V(g)$ est la fraction du volume de l'échantillon possédant des cristallites d'orientation allant de g à $g + \Delta g$; V est le volume total sondé par le faisceau incident ; Δg est l'élément d'orientation des figures de pôles mesurées ; le facteur $8\pi^2$ est une normalisation sur tout l'espace d'orientations ; $\Delta g = \sin(\beta) \cdot \Delta\beta \cdot \Delta\alpha \cdot \Delta\gamma$.

On voit dans cette équation que $f(g)$ est une densité de distribution d'orientations, pas directement une probabilité. Les valeurs de $f(g)$ sont comprises entre 0 et l'infini. Dans un échantillon sans orientation préférentielle (aléatoire), toutes les valeurs de $f(g)$ valent 1 m.r.d. (*multiple of random distribution*), et dans un échantillon parfaitement orienté (comme dans un monocristal), seules certaines valeurs de $f(g)$ valent l'infini et toutes les autres sont nulles.

4.3 Figures de pôles et figures de pôles inverses

L'intensité diffractée par une taille de plans $\{hkl\}$ est la même quelle que soit l'orientation du plan autour du vecteur diffusion. Les figures de pôles obtenues par diffraction sont donc des projections 2D de l'ODF suivant un chemin d'intégration de $f(g)$, $\tilde{\varphi}$, dépendant de la symétrie du cristal. Chaque figure de pôles $\{hkl\}$ est la représentation de toutes les normales $\langle hkl \rangle^*$, notées \vec{h} , de tous les plans $\{hkl\}$ des cristaux de l'échantillon dans le repère $R_{éch}$.

À chacun des points représentés dans une figure de pôle, on associe l'intensité diffractée mesurée $I_{hkl}(\chi, \varphi)$ ou $I_{\vec{h}}(\vec{y})$. Comme beaucoup de paramètres influent sur l'intensité diffractée (densité, composition, épaisseur, contraintes, etc.), les figures de pôles $I_{\vec{h}}(\vec{y})$ de différents échantillons ne sont pas directement comparables. Il faut donc effectuer une normalisation des intensités pour s'affranchir des contributions autres que l'orientation. Les figures de pôles normalisées obtenues s'expriment alors en densité de distribution d'orientations, notée $P_{\vec{h}}(\vec{y})$, et permettent la comparaison des orientations de différents échantillons. Cette normalisation est donc définie comme la fraction volumique des cristallites où \vec{h} est comprise entre \vec{y} et $\vec{y} + \Delta\vec{y}$:

$$\frac{\Delta V(\vec{y})}{V} = \frac{1}{4\pi} P_{\vec{h}}(\vec{y}) \cdot \Delta\vec{y} \quad (37)$$

On voit en combinant les équations (36) et (37) que l'on peut obtenir $f(g)$ à partir des figures de pôles en inversant l'équation fondamentale de QTA :

$$P_{\vec{h}}(\vec{y}) = \frac{1}{2\pi} \int_{\vec{y}/\vec{h}} f(g) d\tilde{\varphi} \quad (38)$$

Où l'on retrouve l'expression de la projection sur un chemin dans $f(g)$ pour obtenir $P_{\vec{h}}(\vec{y})$.

Cette équation fondamentale induit que chacune des figures de pôles est une projection d'une ODF, soit une projection bidimensionnelle d'un objet tridimensionnel, suivant un chemin particulier, noté $\tilde{\varphi}$, dépendant de la symétrie des cristallites.

Les figures de pôles inverses $R_{\vec{y}}(\vec{h})$ sont les représentations des densités de probabilités d'orientation de toutes les directions cristallographiques \vec{h} parallèles aux directions normales (ND), transversales (TD), et longitudinales (RD) de l'échantillon (Bunge, 1982).

$$R_{\vec{y}}(\vec{h}) = \frac{1}{2} \pi \int_{\vec{y}/\vec{h}} f(g) d\tilde{\varphi} \quad (39)$$

Où $\tilde{\varphi}$ est le chemin d'intégration dépendant de la symétrie cristalline.

Pour représenter toutes les directions cristallines \vec{h} parallèles à \vec{y} , nous utilisons le repère R_{crist} . Par symétrie de la maille, il est possible de représenter les figures de pôles inverses par des secteurs caractéristiques et ainsi éviter l'information redondante (**Figure 18**).

De la même manière que les figures de pôles, les figures de pôles inverses représentent des probabilités de densités de l'orientation résultant de l'ODF calculée, et s'expriment en m.r.d..

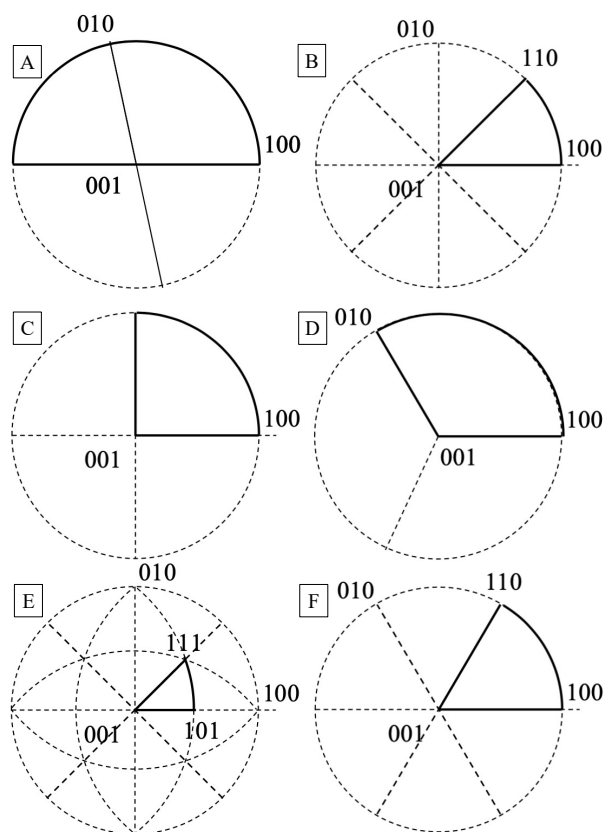


Figure 18 Secteurs indépendants des figures de pôles inverses en fonction de la symétrie cristalline(gras). (A) Monoclinique, (B) quadratique, (C) orthorhombique, (D) rhombohédrique (cellule unitaire hexagonale), (E) cubique, et (F) hexagonale. D'après Chateigner (2013).

4.4 Causes de la texture cristallographique

4.4.1 Préparation d'échantillon poudre

Lors d'une préparation d'échantillon poudre, il est possible que les cristallites (ou grains) s'orientent selon des directions privilégiées notamment lors de la compaction (**Figure 19**).

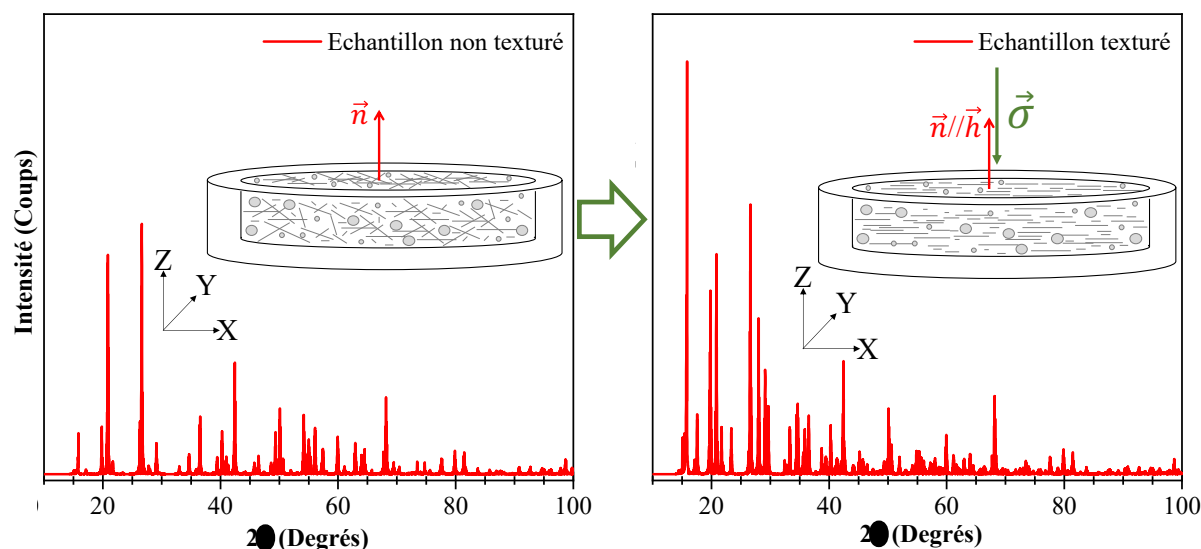


Figure 19 Schéma d'un échantillon poudre (A) non-texturé avant compaction et (B) texturé après compaction.

Classiquement, la préparation d'échantillon poudre se fait sur un porte-échantillon creusé et il est nécessaire de presser la poudre de façon unidirectionnelle afin de la compacter et de la maintenir dans le porte-échantillon, particulièrement lors d'un scan θ - 2θ . Or cette pression unidirectionnelle peut engendrer que des cristallites de forme planaire ou filaire s'orientent perpendiculairement à l'axe de pression $\vec{\sigma}$ exercée lors de la compaction.

4.4.2 Préparation de lame orientée

Le second type de préparation induisant des orientations préférentielles est celui des lames orientées. Cette préparation repose sur un protocole de sédimentation des phyllosilicates d'une granulométrie inférieure à $2\mu\text{m}$ (fraction argileuse), sur lame de verre. Étant des matériaux présentant des cristaux de morphologie planaire, la sédimentation induit une orientation préférentielle telle que le plan des cristaux s'aligne parallèlement à la surface de la lame de verre, donc telle que $\vec{h} // \vec{n}$ (**Figure 20**) et les plans aléatoirement orientés autour de \vec{n} .

Il est à noter qu'un échantillon naturel de dépôts (sédimentaire ou volcanique) parfaitement conservé et n'ayant subi aucune déformation post-sédimentation présentera des textures similaires, à la différence près que la roche ne sera pas uniquement constituée de phyllosilicates.

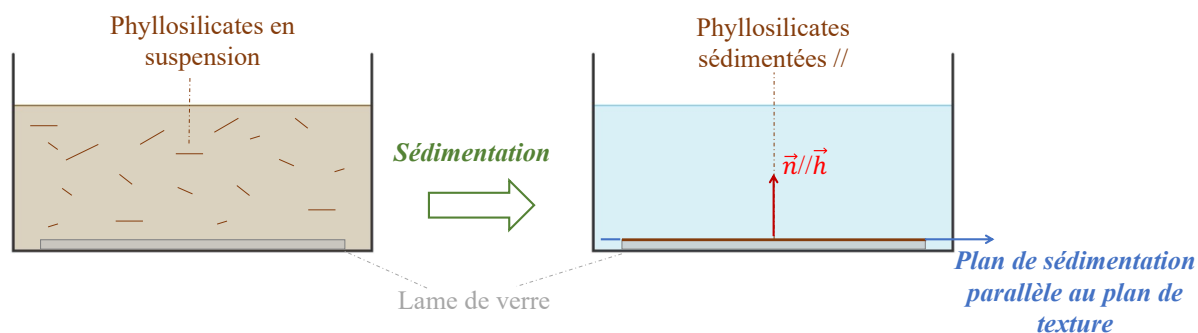


Figure 20 Schéma simplifié d'une préparation de lame orientée par sédimentation pour analyse XRD.

4.4.3 Direction de cristallisation

Si l'on souhaite analyser un échantillon brut massif, la préservation de la cristallisation d'objet géologique (veines, failles, figures de sédimentations, conditions P-T particulières, etc.) peut induire des textures cristallographiques. Par exemple, lors de circulation de fluide dans une roche fracturée et selon l'orientation de la veine dans le massif rocheux, la croissance cristalline du quartz, par exemple, va se faire selon une ou deux directions privilégiées (Figure 21).

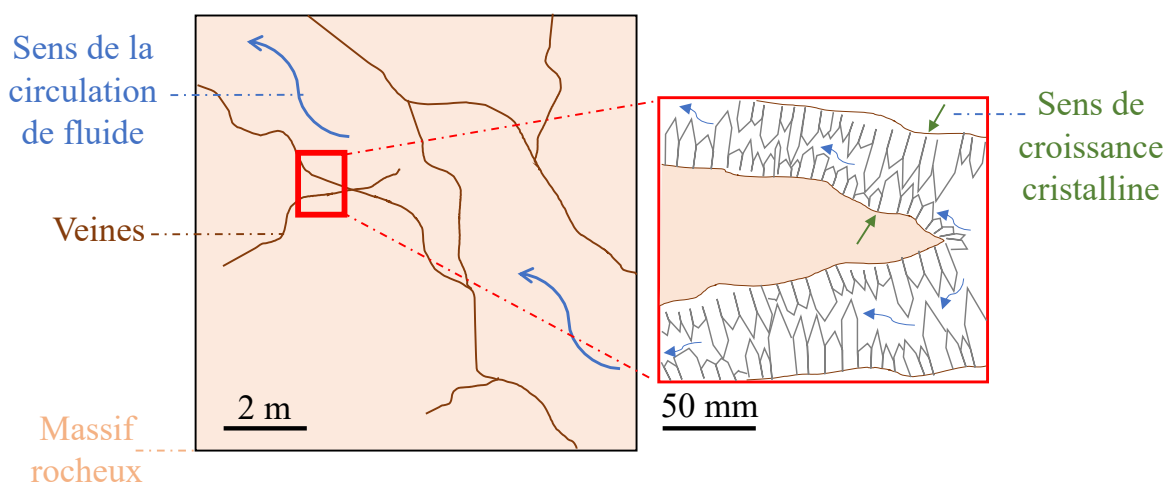


Figure 21 Schéma d'une circulation de fluide (flèches bleues) au sein d'un massif rocheux fracturé (traits marron) pouvant induire des directions de cristallisation contraintes (flèches vertes).

4.4.4 Symétrie de texture

Dans ce paragraphe, nous détaillerons la symétrie de texture (aussi appelé *sample symmetry*, un terme que nous préférons éviter car la texture est *a priori* indépendante de la forme de l'échantillon) et l'impact qu'elle peut avoir sur un diffractogramme et sur les figures de pôles et figures de pôles inverses.

Naturel ou synthétique, un échantillon composé d'une cristallite (cas du monocristal) ou d'une multitude de cristallites (cas d'échantillons poudres et massifs), possède une forme géométrique propre, finie, avec ou sans symétrie particulière (**Figure 22**). Lors de l'analyse d'échantillons pulvérulents par exemple, la forme de l'échantillon est régie par la forme du porte-échantillon (cylindre, parallélépipède, etc.). Dans le cas d'un échantillon brut, la forme peut être parfaitement asymétrique ou contrainte par la méthode de prélèvement (carotte de forage par exemple).

À une échelle d'observation plus petite, une cristallite possède également une forme géométrique finie ainsi qu'une symétrie de forme qui lui est propre. Par exemple, l'échantillon « standard » LaB_6 possède des cristallites de formes sphériques cristallisant dans le groupe d'espace $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ (sphère violette sur la **Figure 22**). Le caractère isotrope de la forme de ces cristallites ainsi que la répartition monomodale des tailles moyennes font de cet échantillon un excellent candidat comme échantillon de calibration, notamment par la quasi impossibilité de texturer la poudre en le compactant. À l'inverse, certaines cristallites peuvent présenter des formes anisotropes (*Cf* : **Chapitre 2-3.1**) pouvant favoriser la formation de texture, par exemple des « aiguilles » comme la barytine (BaSO_4) (cylindre vert sur la **Figure 22**) ou des « plaquettes » pour les argiles.

Ainsi, au final, la symétrie de la texture cristallographique dépend de la méthode d'élaboration et de la forme des cristaux. Si la méthode d'élaboration impose une symétrie lors de la formation de l'échantillon, celle-ci doit se retrouver à minima dans la symétrie de la texture (principe de Curie). Cette action cumulée à des formes de cristaux anisotropes peut occasionner des textures encore plus symétriques. C'est le cas par exemple de cristaux sous forme d'aiguilles soumis à une pression unidirectionnelle qui occasionne une texture planaire. Il faudra par conséquent prendre la précaution de positionner les échantillons sur le diffractomètre de façon à maîtriser les directions spécifiques de la méthode d'élaboration (axes de pression, de gradient thermique, de substrat, etc.), pour qu'elles correspondent à des axes remarquables sur les figures de pôles. Aussi, les figures de pôles dans ce travail sont toujours représentées de façon à ce que les axes

principaux X, Y, Z de l'échantillon soient alignés avec les axes horizontaux, verticaux et normaux des figures de pôles (**Figure 23B**).

Nous présenterons, ci-après les textures types par ordre de symétrie décroissante, qui ne peuvent être dissociées les unes des autres que par mesure complète de la texture de l'échantillon par diffractométrie et reconstruction de l'ODF à partir des figures de pôles mesurées.

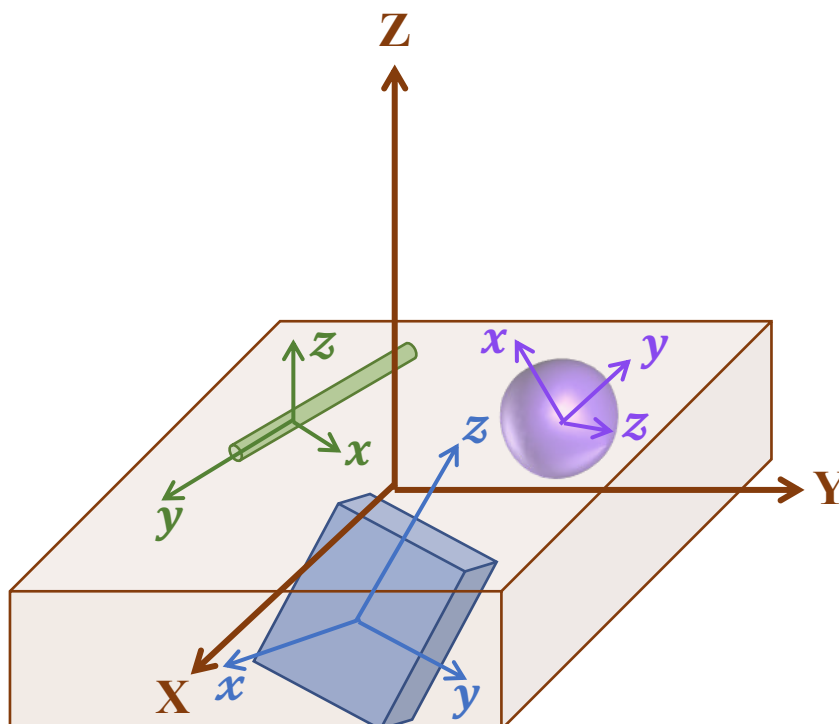


Figure 22 Représentation du repère de l'échantillon (XYZ) possédant une symétrie de pavé droit, et des repères de cristallites de formes sphérique, cylindrique et parallélépipédique (xyz).

4.4.5 Texture aléatoire

Un échantillon possédant un ensemble de cristallites dont les cristaux ont pu s'orienter aléatoirement par rapport au repère de l'échantillon, est dit sans texture ou de texture aléatoire. Dans ce type de texture, les cristaux ont eu trois degrés de liberté de rotation pour s'orienter dans l'échantillon. Ainsi, l'ensemble des plans (hkl) ont la même probabilité de se retrouver en position de diffraction quelle que soit la direction \vec{y} de l'échantillon, et le diagramme de diffraction est dit « de poudre » (**Figure 23A**). Les figures de pôles et figures de pôles inverses de ce type de texture montrent une densité d'orientation homogène et égale à 1 m.r.d. pour toutes les directions \vec{y} (**Figures 23B et 23C**). Cependant, bien qu'un tel échantillon puisse

exister, comme LaB_6 , la très grande majorité des échantillons montrent une texture plus ou moins prononcée, et plus ou moins maîtrisable.

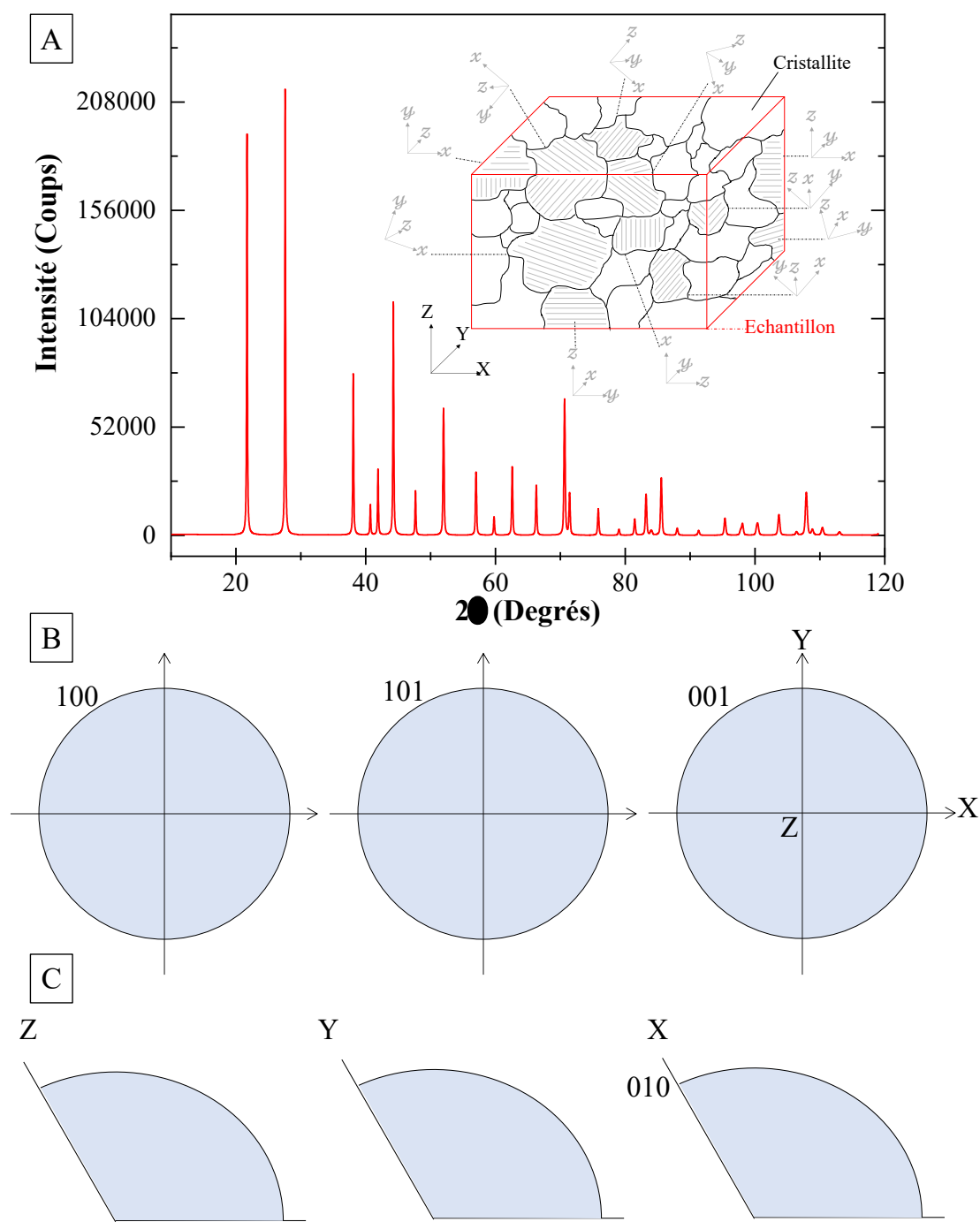


Figure 23 (A) Diffractogramme d'un échantillon de quartz ayant une texture parfaitement aléatoire avec la représentation 3D de l'échantillon dont XYZ est le repère de l'échantillon et xyz celui des cristallites. (B) Figures de pôles des plans $\{100\}$, $\{101\}$, $\{001\}$ et (C) figure de pôles inverses pour les trois directions de l'échantillon Z (ND), Y (RD) et X (TD).

4.4.6 Texture planaire

Une texture planaire est une texture dans laquelle les cristallites ont deux degrés de liberté pour s'orienter : une famille de plans cristallins $\{hkl\}$ présentent leurs normales $\langle hkl \rangle^*$ parallèles à un plan de l'échantillon, et aléatoirement orientés dans ce plan (**Figure 24**).

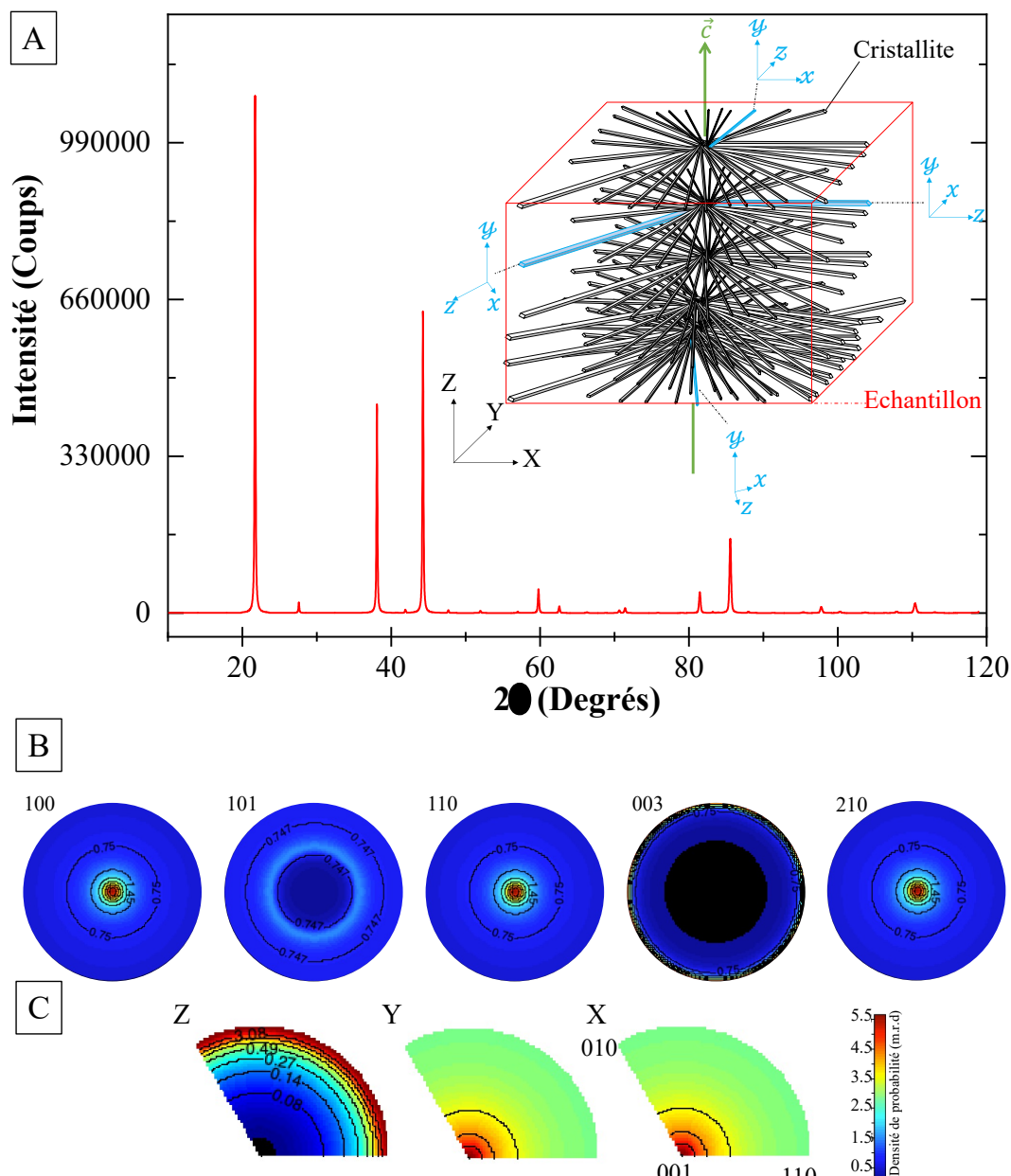


Figure 24 (A) Diffractogramme de l'échantillon de quartz ayant une texture planaire avec la représentation 3D de l'échantillon, avec XYZ comme repère de l'échantillon et xyz celui des cristallites ($\vec{c} // \vec{z}$). (B) Figures de pôles $\{100\}$, $\{101\}$, $\{110\}$, $\{003\}$ et $\{210\}$ (C) figure de pôles inverses pour les trois directions de l'échantillon Z (ND), Y (RD) et X (TD).

Dans ce type de texture, les niveaux de densités d'orientation sont globalement assez faibles (**Figure 24B**), et à cause de la symétrie assez élevée de la texture, beaucoup de figures de pôles possèdent la même signature (toutes les $\{hk0\}$ sont identiques dans l'exemple de la **Figure 24B**). Il devient nécessaire de mesurer un nombre assez grand de figures de pôles pour différencier ce type de texture d'une texture de fibre (la mesure dans cet exemple de seulement $\{100\}$ et $\{00\ell\}$ conduirait à conclure à une texture de fibre $\langle 100 \rangle^*$ au lieu d'une texture planaire). Heureusement, l'analyse du profil complet de diffraction permet la mesure d'un nombre de figures de pôles suffisant.

Ainsi en simulant une texture à partir d'un échantillon de quartz, pour une symétrie planaire où les axes \vec{c} sont parallèles à la surface XY de l'échantillon, les figures de pôles des familles de plans $\{hk0\}$ montrent une distribution d'orientation identique (**Figure 24B**). En revanche, la figure de pôle $\{00\ell\}$ présente un renfort à l'équateur témoignant d'axes \vec{c} parallèles à la surface XY de l'échantillon. En géologie, les « fleurs de barytine » dans les complexes Ba-F du Massif Central (Sizaret, 2002), sont souvent observées et peuvent conduire à observer ce type de symétrie de texture.

4.4.7 Texture de fibre

Une texture de fibre correspond à l'alignement des cristallites tel qu'une famille de plans cristallins $\{hk\ell\}$ soient coplanaires à un plan particulier de l'échantillon, ou encore que $\langle hkl \rangle^*$ soit parallèle à une direction de l'échantillon. Les cristallites n'ont plus qu'un seul degré de liberté de rotation pour s'orienter (**Figure 25A**).

La simulation d'une texture de fibre d'un échantillon de quartz où l'axe \vec{c} est parallèle à la direction X de l'échantillon montre des figures de pôles pour les familles $\{h00\}$ et $\{hk0\}$ avec des distributions d'orientations identiques (**Figure 25B**). Cependant, la figure de pôles $\{00\ell\}$ ne présente plus un renfort le long de l'équateur, mais deux renforts à 180° l'un de l'autre. La figure de pôles inverse pour la direction X de l'échantillon montre donc bien un renfort de densité en 001 (**Figure 25C**).

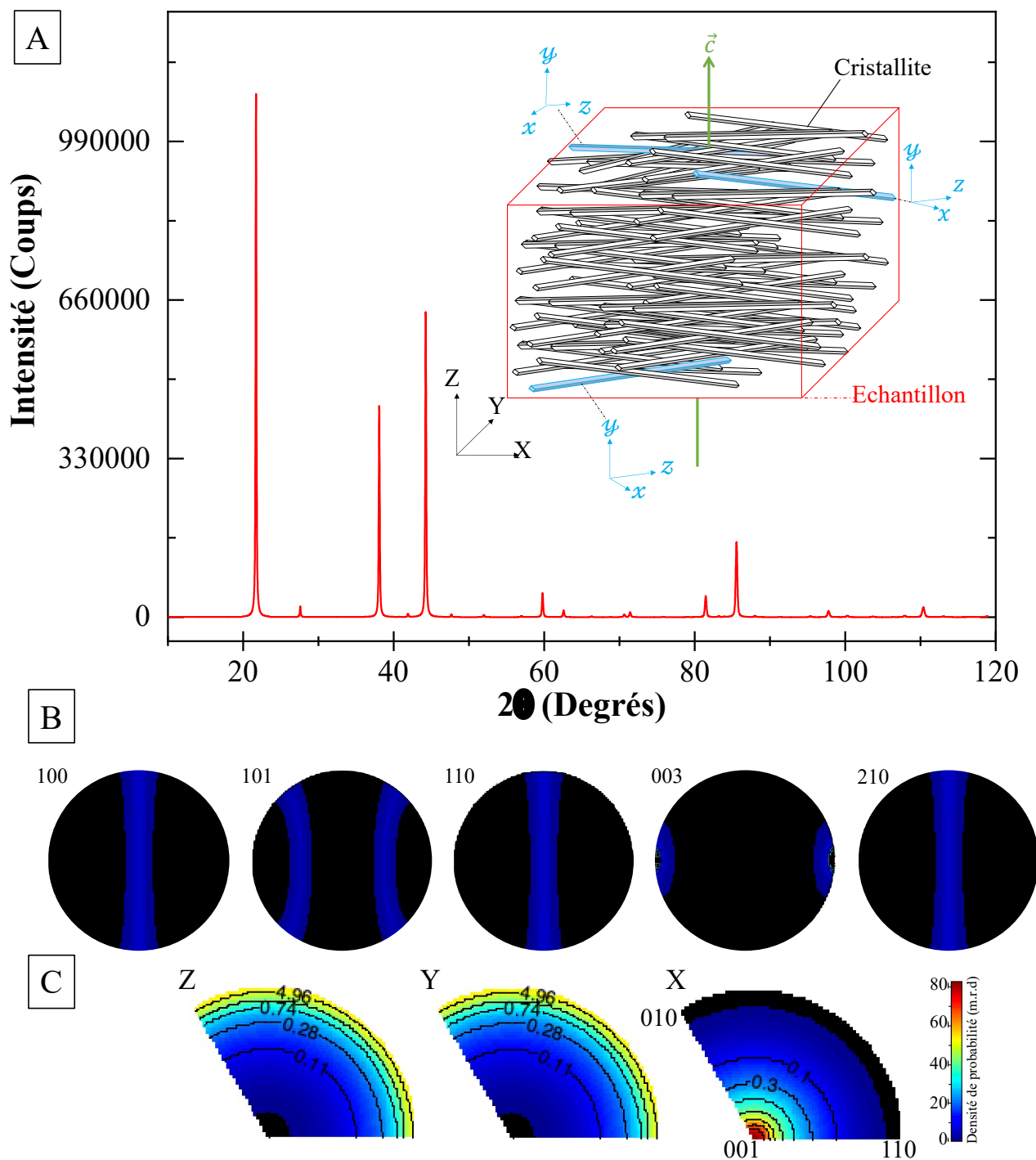


Figure 25 (A) Diffractogramme de l'échantillon de quartz ayant une texture de fibre avec la représentation 3D de l'échantillon avec XYZ repère de l'échantillon et xyz ceux des cristallites. (B) Figures de pôles des plans $\{100\}$, $\{101\}$, $\{110\}$, $\{003\}$ et $\{210\}$ et (C) figures de pôles inverses des trois directions X, Y et Z de l'échantillon.

4.4.8 Texture de type monocristal

Les cristallites ont perdu tous leurs degrés de liberté de rotation pour s'orienter dans le repère de l'échantillon (**Figure 26A**).

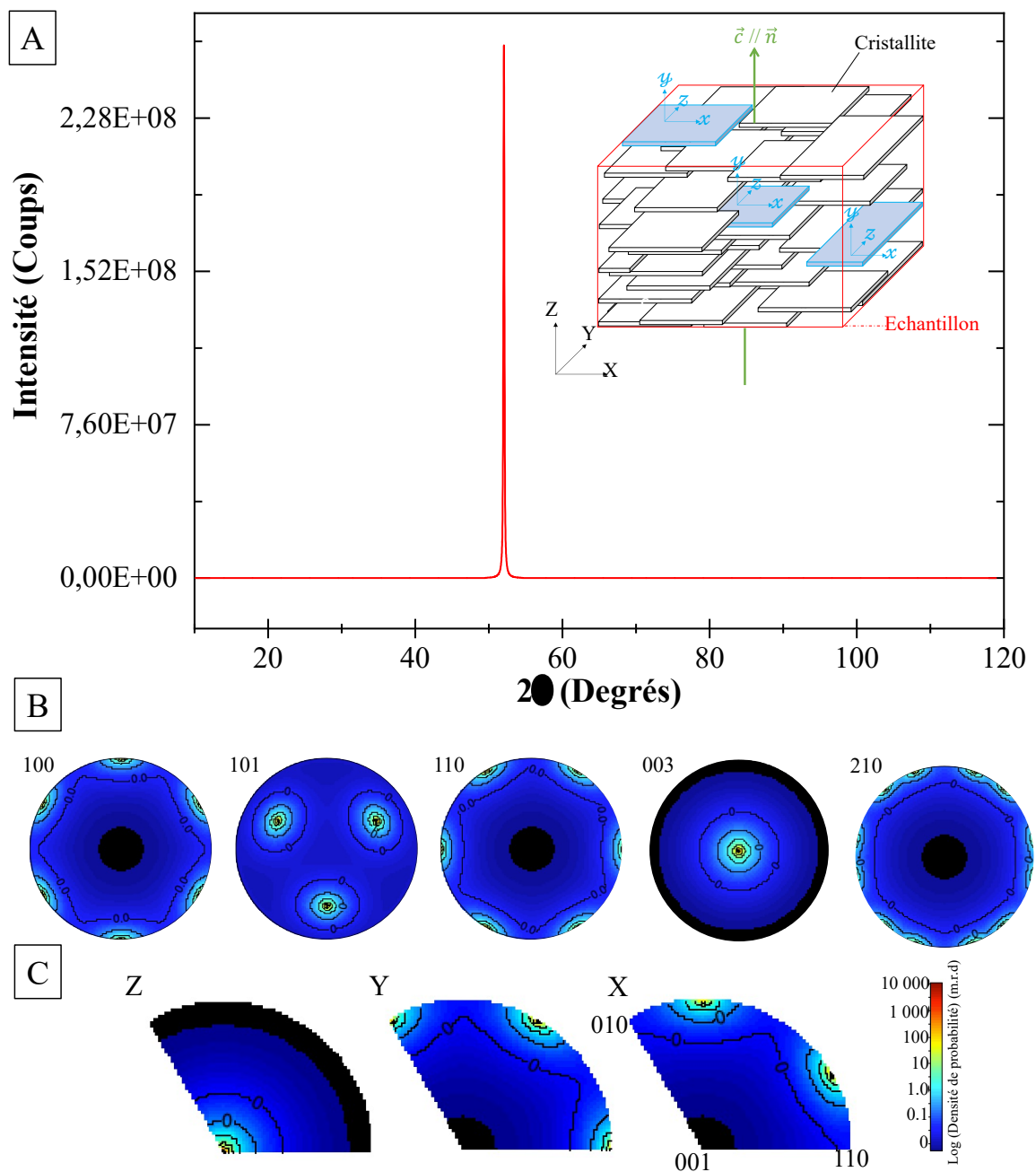


Figure 26 (A) Diffractogramme de l'échantillon de quartz ayant une texture de type monocristal avec la représentation 3D de l'échantillon. (B) Figures de pôles des plans $\{100\}$, $\{101\}$, $\{110\}$, $\{003\}$ et $\{210\}$ et (C) figures de pôles inverses dans les trois directions X, Y et Z de l'échantillon.

Un échantillon de quartz pour lequel l'axe \vec{c} est perpendiculaire à la surface XY de l'échantillon montre alors un diagramme de diffraction ne présentant que les pics 00ℓ , selon l'orientation du faisceau. Les figures de pôles et figures de pôles inverses indiquent une texture de type monocristal avec $\{003\}$ montrant un renfort prononcé au centre et les autres figures de pôles montrant la symétrie du cristal (**Figure 26B-C**). Ce type de texture peut être rencontrée lors de croissances épitaxiales de cristaux, mais également lors de mesures XRD sur des échantillons à très gros grains (massif ou pulvérulent).

4.5 Modèles correctifs de la texture

4.5.1 Texture arbitraire

Le paramètre de texture arbitraire n'est pas défini comme un modèle physique permettant l'interprétation de la texture, uniquement comme un paramètre de correction. Il permet de forcer le logiciel de Rietveld à pallier le manque de représentativité de l'intensité des pics mesurés en ajoutant des valeurs d'intensités arbitraires. Il fonctionne comme un « pattern matching ».

4.5.2 Le modèle de March-Dollase (MD)

Le second « modèle de correction » est le modèle de March-Dollase qui fera l'objet d'une étude plus approfondie dans ce manuscrit (chapitre 3).

En 1932, A. March établit une fonction permettant de corriger l'orientation préférentielle dans les diagrammes de diffraction dans le cas où l'échantillon de poudre a été pressé selon une direction. Il définit alors $P_{\vec{h}}$ comme :

$$P_{\vec{h}} = e^{-G_1 \alpha_{\vec{h}}^2} \quad (40)$$

Où G_1 est un coefficient compris entre]0; 1] et pris comme l'équivalent à une force de texture ($G_1 = 1$ est une poudre d'orientation totalement aléatoire) ; $\alpha_{\vec{h}}$ est l'angle aigu entre la direction de la texture \vec{h} et le vecteur de diffusion ($0 \leq \alpha_{\vec{h}} \leq 90^\circ$; $\alpha_{\vec{h}} = 0$ décrit une texture selon l'axe \vec{c} ; $\alpha_{\vec{h}} = 90$ décrit une texture selon l'axe \vec{a}).

En 1986, W.A Dollase démontre que la fonction de March peut-être plus efficace en étendant le modèle :

$$P_{\vec{h}} = \left(G_1^2 \cos^2 \alpha_{\vec{h}} + \frac{1}{G_1} \sin^2 \alpha_{\vec{h}} \right)^{-\frac{3}{2}} \quad (41)$$

4.6 Affinement de la texture cristallographique

Afin de modéliser la texture lors d'une QTA, plusieurs modèles représentant $f(g)$ et reposant sur des fonctions et des paramètres physiques, ont été développés.

4.6.1 Harmoniques sphériques et exponentielles harmoniques

Les figures de pôles normalisée $P_{\vec{h}}(\vec{y})$ peuvent être modélisées sous la forme d'une décomposition en séries harmoniques :

$$P_{\vec{h}}(\vec{y}) = P_{\vec{h}}(\vartheta, \varphi) = \sum_{\ell=0,2,4\dots}^n \sum_{m=-\ell}^{\ell} \alpha_{\ell}^m Y_{\ell}^m(\vartheta, \varphi) \quad (42)$$

Où $Y_{\ell}^m(\vartheta, \varphi)$ sont les fonctions harmoniques représentant les distributions d'orientations sur les $P_{\vec{h}}(\vec{y})$ et les coefficients α_{ℓ}^m sont les paramètres affinales lors du calcul de la texture et sont dépendants de la force de texture. Les fonctions $Y_{\ell}^m(\vartheta, \varphi)$ dépendent de la classe de Laue de la phase texturée (Bunge & Esling, 1982). Similairement l'ODF peut se décomposer en série harmoniques :

$$f(g) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{M(\ell)} \sum_{n=1}^{N(\ell)} C_{\ell}^{mn} T_{\ell}^{mn}(g) \quad (43)$$

Où $T_{\ell}^{mn}(g)$ représentent les fonctions harmoniques sphériques généralisées aux orientations et C_{ℓ}^{mn} leurs coefficients respectifs à affiner.

L'équation fondamentale de texture (Équation 44) permet d'exprimer $P_{\vec{h}}(\vec{y})$ en fonction de $f(g)$:

$$P_{\vec{h}}(\vec{y}) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2\ell+1} \sum_{m=-\ell}^{\ell} C_{\ell}^{mn} Y_{\ell}^m(\varrho_{\vec{h}}, \varphi_{\vec{h}}) \sum_{n=-1}^{\ell} Y_{\ell}^n(\mathbf{y}) \quad (44)$$

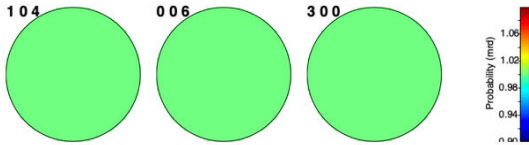
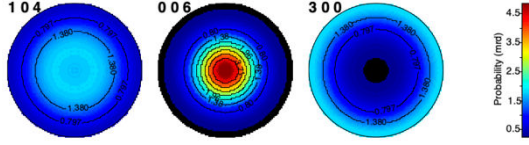
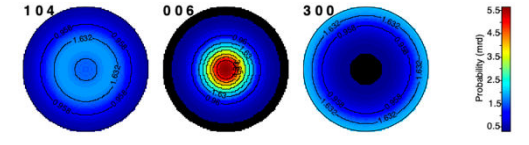
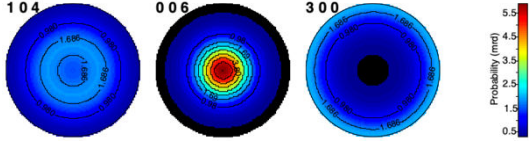
En pratique malheureusement l'expansion ne peut être étendue à l'infini (le domaine expérimental est fini) et la diffraction ne permet pas d'atteindre toutes les composantes de la décomposition : seuls les termes pairs de l'expansion sont accessibles. Il résulte qu'après affinement des zones de densité négatives apparaissent, ce qui n'est pas physiquement raisonnable.

Afin d'assurer la positivité de $f(g)$ et $P_{\vec{h}}(\vec{y})$, un modèle utilisant les harmoniques sphériques comme argument d'une fonction exponentielle peut être utilisé (Van Houtte, 1991). Cette

correction imposant une positivité de $f(g)$ reste toutefois arbitraire, même si la solution qui en découle reste forcément meilleure que de ne pas l'appliquer.

La **Figure 27** et le **Tableau 3** illustrent l'influence que peut avoir le paramètre ℓ_{max} sur un pic du diffractogramme d'un échantillon standard de corindon ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -(Kaiser & Watters, 2008)).

Tableau 3 Valeurs minimales et maximales de l'ODF, et représentation des figures de pôles $\{104\}$, $\{006\}$ et $\{300\}$ lors d'une simulation de la texture à partir d'une exponentielle harmonique à ℓ_{max} variant de 0 à 6 ainsi que les facteurs d'accord $\sqrt{\chi^2}$ associés au pic de diffraction de la figure 16.

	ODF et figures de pôles	$\sqrt{\chi^2}$
	1	
$\ell_{max} = 0$ $C_0^0 = 1$		11,45
	[0,21 – 4,88]	
$\ell_{max} = 2$ $C_2^1 = 0,7803(8)$		3,36
	[0,28 – 5,67]	
$\ell_{max} = 4$ $C_2^1 = 0,7421(8)$ $C_4^1 = 0,115(1)$ $C_4^2 = 0,0324(2)$		2,80
	[0,27 – 5,92]	
$\ell_{max} = 6$ $C_2^1 = 0,758(1)$ $C_4^1 = 0,098(2)$ $C_4^2 = 0,0532(3)$ $C_6^1 = 0,0471(2)$ $C_6^2 = -0,0120(2)$ $C_6^3 = -0,012(3)$		2,78

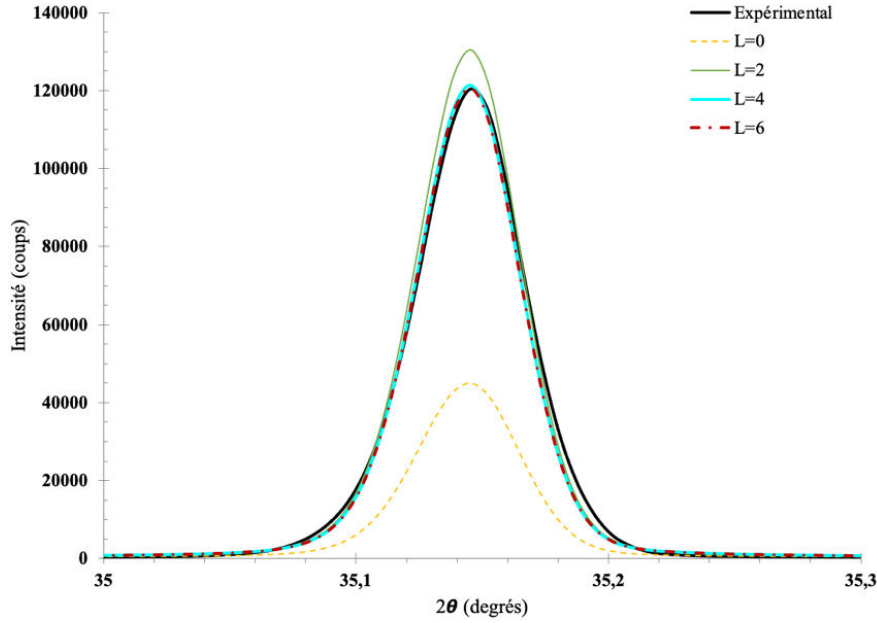


Figure 27 Modélisation de l'influence du paramètre l_{max} sur un pic de diffraction de l'échantillon standardisé de corindon (NIST-1976a) avec les données expérimentales en trait plein noir ; les données d'un échantillon d'orientations cristallines totalement aléatoire, en pointillé jaune ; les données où les valeurs C_l^{mn} sont indiquées dans le Tableau 2 et sont respectivement représentés par un trait plein vert, bleu turquoise et un trait en pointillé rouge.

4.6.2 Méthode de William-Imhof-Matthies-Vinel (WIMV) et son modèle étendu (E-WIMV)

La méthode de William-Imhof-Matthies-Vinel (WIMV) permet également d'affiner l'ODF et est la méthode la plus utilisée lors d'une QTA (Matthies et al., 1988 ; Wenk, Pawlik, et al., 1994). Elle repose sur un affinement itératif de l'ODF sous forme d'une série géométrique convergente basée sur les mesures de $P_{\vec{h}}(\vec{y})$ à l'étape $n+1$:

$$f(\mathbf{g})^{n+1} = N_n \frac{f(\mathbf{g})^n \cdot f(\mathbf{g})^0}{\left(\prod_{h=1}^I \prod_{m=1}^{M_{\vec{h}}} P_{\vec{h}}^n(\vec{y}) \right)^{\frac{1}{IM_{\vec{h}}}}} \quad (45)$$

Où N_n est un facteur de normalisation à l'étape n d'itération ; $f(\mathbf{g})^n$ et $P_{\vec{h}}^n(\vec{y})$ sont respectivement les valeurs de l'ODF et de $P_{\vec{h}}(\vec{y})$ à la $n^{\text{ième}}$ itération, ces valeurs sont calculées à chacune des itérations ; $f(\mathbf{g})^0 = N_0 \left(\prod_{h=1}^I \prod_{m=1}^{M_{\vec{h}}} P_{\vec{h}}^{exp}(\vec{y}) \right)^{\frac{1}{IM_{\vec{h}}}}$; $M_{\vec{h}}$ est le facteur de multiplicité des intensités mesurées.

WIMV découle du principe de maximisation de l'entropie (Schaeben, 1988).

WIMV est une méthode qui nécessite d'avoir une mesure des figures de pôles à pavage régulier en $d\vec{y}$ avec des anneaux complets en $\varphi_{\vec{y}}$. Par conséquent selon la géométrie instrumentale et le scan opéré, il est nécessaire, après extraction des intensités intégrées, de reconstruire les figures de pôles par interpolation sur le pavage régulier (Wenk, Matthies, et al., 1994 ; Matthies et al., 1997).

La méthode étendue E-WIMV (*pour Entropy-modified William-Imhof-Matthies* (Lutterotti et al., 2004)), permet un calcul de $f(g)$ avec une grille irrégulière avec la possibilité d'induire un poids de réflexions (w_h) et de lisser les mesures similairement à la méthode ADC (Wenk et al., 1994):

$$f(g)^{n+1} = f(g)^n \prod_{m=1}^{M_{\vec{h}}} \frac{P_{\vec{h}}(\vec{y})^{r_n w_h}}{P_{\vec{h}}^n(\vec{y})} \quad (46)$$

Avec r_n , un paramètre de relaxation compris en 0 et 1.

Pour nos études, l'ensemble des ODF sont affinées à l'aide du modèle E-WIMV implémenté dans MAUD. La boucle supplémentaire ajoutée à l'algorithme de Rietveld, pratiqué sur tous les diagrammes mesurés à chacune des orientations χ et φ (**Figure 28**), permet de converger progressivement vers une solution satisfaisant les variations des intensités dans les diagrammes de diffraction mesurés à différents (χ, φ) , c'est-à-dire l'affinement structural et microstructural, et la détermination de $f(g)$. Ainsi on combine analyse QTA et la détermination des paramètres accessibles à l'analyse de Rietveld (structure, tailles, etc.).

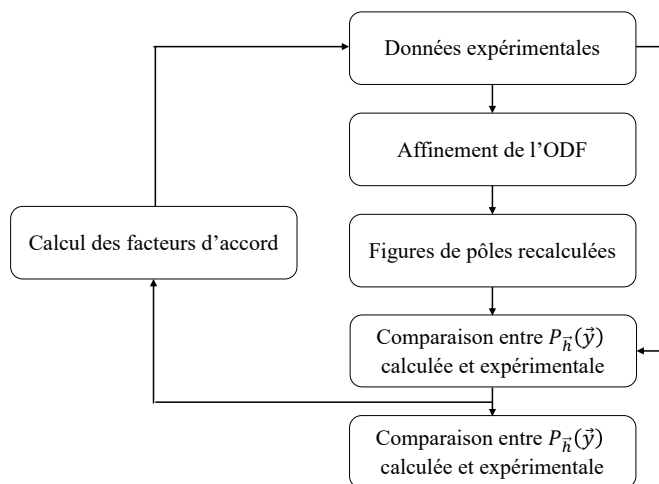


Figure 28 Organigramme de l'algorithme E-WIMV sur le logiciel MAUD.

4.6.3 La fonction standard (SF)

Les fonctions standards (SF) (*Standard Function*) permettent la modélisation de l'ODF à l'aide de composantes simples : une composante de fibre par exemple pour représenter une texture de fibre, ou bien une composante sphérique pour représenter une orientation de type monocristal. La distribution de chacune de ces composantes peut être Gaussienne ou Lorentzienne ou une combinaison linéaire des deux (Lutterotti et al., 2007). Les fonctions standards à une ou plusieurs composantes ont permis de minimiser le nombre de données à acquérir en présence notamment de texture forte. En effet, en présence de texture extrêmement forte, seules quelques cellules de l'espace d'orientations seront importantes alors que les autres seront nulles. Dans ce cas, il sera nécessaire d'acquérir un jeu de données très grand afin de recouvrir l'espace de distribution. Pour limiter ce grand nombre d'acquisition, qui peut éventuellement tendre vers des jeux de données infiniment grand, des fonctions simples peuvent être utilisées pour représenter l'ODF. Ainsi en présence d'une texture spécifique d'orientation $g = g^c$ représentée par la fonction $f^c(g)$, l'ODF peut-être défini par :

$$f(g) = F + \sum_c I^c f^c(g) \quad (47)$$

Où I^c correspond à la fraction volumique des cristallites appartenant à la composante g^c de la distribution $f^c(g)$, et F est la fraction volumique de cristallites orientées de façon aléatoire

Ce type de fonctions a pour avantage d'avoir un faible nombre de paramètres affinaibles lors du calcul. Par contre, dès lors que la texture de l'échantillon est plus complexe, et/ou admet des distributions non symétriques des orientations, il faut avoir recours à beaucoup de composantes et l'affinement de $f(g)$ devient obligatoire. Les paramètres sont (**Tableau 4**) :

- La symétrie de la texture à gérer (triclinique, monoclinique, orthorhombique ou planaire) pour éventuellement simuler des textures à plus de deux degrés de liberté de rotations.
- Ou les types de composante, pour permettre par exemple des élargissements en pieds de raies.

Tableau 4 Paramètres d'une fonction standard à composante de fibre ou sphérique.

	Fibre	Sphérique
Paramètres ajustables	Nombre N de composantes	
	Symétrie de la texture de la composante	

Intensité
Largueur à mi-hauteur (FWHM)
Coefficient de gaussianité
$\theta(\vec{y}), \varphi(\vec{y})$
$\theta(\vec{h}), \varphi(\vec{h})$
(α, β, γ)

Profitons de l'opportunité des modèles de fonction standard pour illustrer une confusion souvent rencontrée. La **Figure 29** est une modélisation de Rietveld du pic de diffraction 006 de l'échantillon standard de corindon (NIST 1976a), en utilisant les deux modèles, de fibre et sphérique, des fonctions standards pour tenir compte de la texture. Cette figure montre que quelle que soit la composante de texture utilisée, le diffractogramme calculé est le même (respectivement en pointillés vert et jaune pour les composantes sphérique et de fibre) pour ce pic de diffraction. Les facteurs d'accords $\sqrt{\chi^2}$ du fit (diagramme complet) et les forces de texture sont proches pour les deux types de composantes (**Tableau 5**).

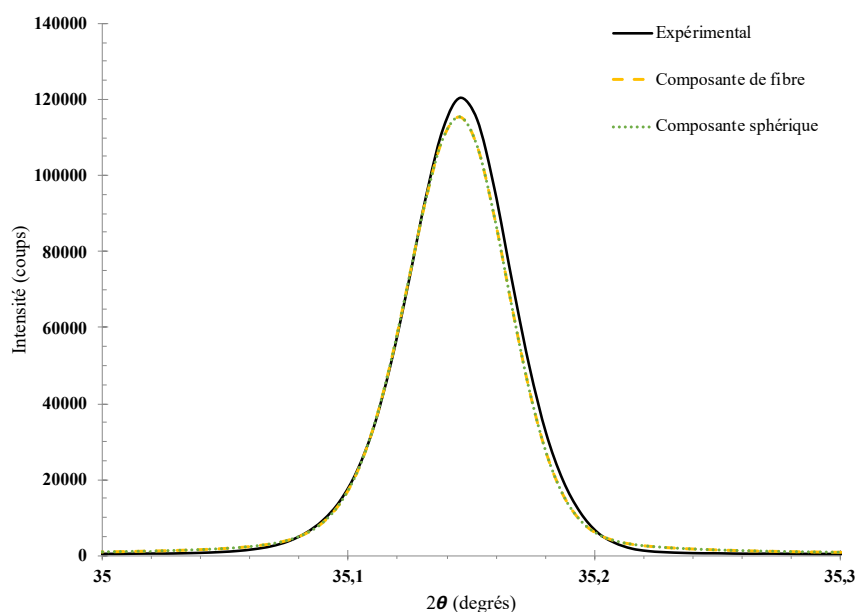
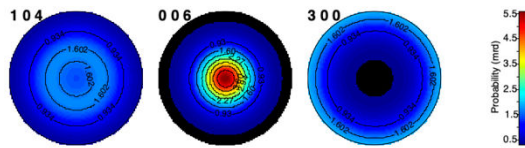
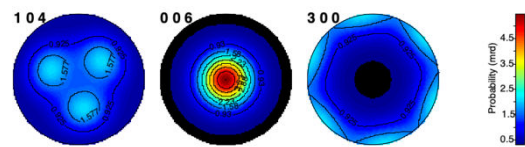


Figure 29 Modélisation Rietveld du diagramme de diffraction en mode θ - 2θ de l'échantillon de standard de corindon (NIST-1976a). Seul le pic 006 est représenté (Trait plein noir : points expérimentaux ; pointillés jaunes : composante de texture de fibre ; pointillés verts : composante de texture sphérique).

En revanche, les figures de pôles sont très différentes, comme on le voit sur $\{104\}$, $\{006\}$, et $\{300\}$. Si l'on ne se fie qu'au facteur d'accord $\sqrt{\chi^2}$ comme indicateur de la justesse de

l'affinement, alors la composante sphérique semble être la correction de la texture la plus appropriée dans cet exemple. Pour rappel, $\sqrt{\chi^2}$ ne prend pas en compte la robustesse physique des paramètres affinés. En d'autres termes, pour cet exemple-ci, bien que $\sqrt{\chi^2}$ soit plus faible pour la composante sphérique, l'incomplétude de la mesure (un diagramme θ - 2θ ne sonde que le centre des figures de pôles) ne permet pas de décider de l'orientation, les deux modèles utilisés fournissant la même « qualité » d'affinement. Nous précisons ce type de confusion au Chapitre 3.

Tableau 5 Valeurs minimales et maximales de l'ODF, et représentation des figures de pôles $\{104\}$, $\{006\}$ et $\{300\}$ lors d'une simulation de la texture à partir d'une fonction standard à composante de fibre ou sphérique ainsi que les facteurs d'accord $\sqrt{\chi^2}$ associés au pic de diffraction de la figure 18.

	ODF et figures de pôles	$\sqrt{\chi^2}$
	[0,27 – 5,61]	
Composante de fibre		3,49
	[0,27 – 5,49]	
Composante sphérique		3,40

5 Optimisation des instruments combinés ID1 et ID2B

Deux prototypes ont été qualifiés et utilisés dans ce travail afin d'obtenir des analyses combinées quantitatives. Ces deux prototypes ont été développés au cours du projet H2020 SOLSA (<https://www.solsa-mining.eu>) regroupant 9 partenaires et ayant pris fin en 2021. Dans cette partie, il sera exposé l'intérêt de tels outils au service du monde minier et après-mine, un état de l'art sur les techniques d'outils combinés de terrain existant, et les caractéristiques, paramètres optimaux, qualifications et calibrations des deux prototypes ID1 et ID2B.

5.1 Conceptualisation et utilité

Actuellement, l'outil de terrain le plus utilisé dans le domaine minier et post-minier est l'analyse par fluorescence X portable (pXRF), qui permet d'obtenir une analyse élémentaire semi-quantitative après correction de matrices à l'aide de modes préenregistrés dans l'instrument. Néanmoins, cette technique bien que suffisante pour avoir un indicateur rapide sur le terrain est limitée. D'une part, la quantification précise n'est pas possible par méconnaissance préalable des phases présentes au sein de l'échantillon analysé sur le terrain. En effet, les matrices préenregistrées dans l'instrument renvoient à la composition réelle de l'échantillon par nature inconnue ou imparfaitement connue au préalable. D'autre part, par manque de connaissance des phases porteuses, il est parfois difficile d'indiquer à l'instrument les bons paramètres pour permettre une bonne quantification et l'exploitation d'un élément d'intérêt (élément à exploiter ou suivi et/ou recyclage d'un élément polluant ou indésirable). Ce manque de connaissance induit, par exemple, un enrichissement d'élément d'intérêt dans un terril après traitement, ce qui induit directement un manque à gagner pour l'entreprise exploitante. Enfin, la technique par pXRF ne permet pas l'identification d'éléments légers, par exemple le lithium.

Dans ce contexte, l'analyse combinée par XRF-XRD transportable sur le terrain permet d'identifier la minéralogie et la chimie des échantillons, d'appréhender l'effet de matrice pour obtenir une quantification élémentaire en connaissant la minéralogie, de générer des bases de données restreintes, et également d'optimiser une campagne de terrain par une réduction drastique des coûts de transports et d'analyses. Ce dernier point implique par ailleurs une réduction d'émission de gaz à effet de serre en analysant directement dans la zone d'étude et non dans un laboratoire bien souvent situé à des distances importantes des points de prélèvements. Tout l'intérêt d'un tel outil ne réside pas dans une corrélation croisée des deux techniques, mais bien dans la combinaison des deux techniques permettant ainsi de réduire les limites de chacune d'elle.

5.2 Caractéristiques instrumentales

Le prototype XRF-XRD de laboratoire ID1 est muni d'une microsource au cuivre monochromatisée par un miroir elliptique ($K_{\alpha 1} = 1,540598 \text{ \AA}$ et $K_{\alpha 2} = 1,54439 \text{ \AA}$) et est équipé d'un détecteur CPS 120 pour la XRD et d'un détecteur SDD (Silicon Drift Detector) pour l'XRF. Ayant une unique source pour les deux techniques, toutes les analyses ont été acquises à partir d'un unique point de mesure sur l'échantillon et donc le même volume sondé (**Figure 30**). Cette configuration a été choisie notamment pour faciliter la superposition des données s'il

était nécessaire de le faire en utilisant un seul référentiel commun aux deux techniques. L'ensemble des données a été collecté à température ambiante (25°C), de 5° à 120° en 2 θ pour les analyses XRD et jusqu'à 8 keV pour les analyses XRF. La tension et le courant utilisés sont respectivement de 40 kV et 0,8 mA. Le temps d'analyse, les positions des translations X-Y et la valeur de l'axe ϕ ont été variables et seront précisés au cas par cas. Concernant l'axe χ , celui-ci est resté fixe et égal à 0 pour toutes les analyses.

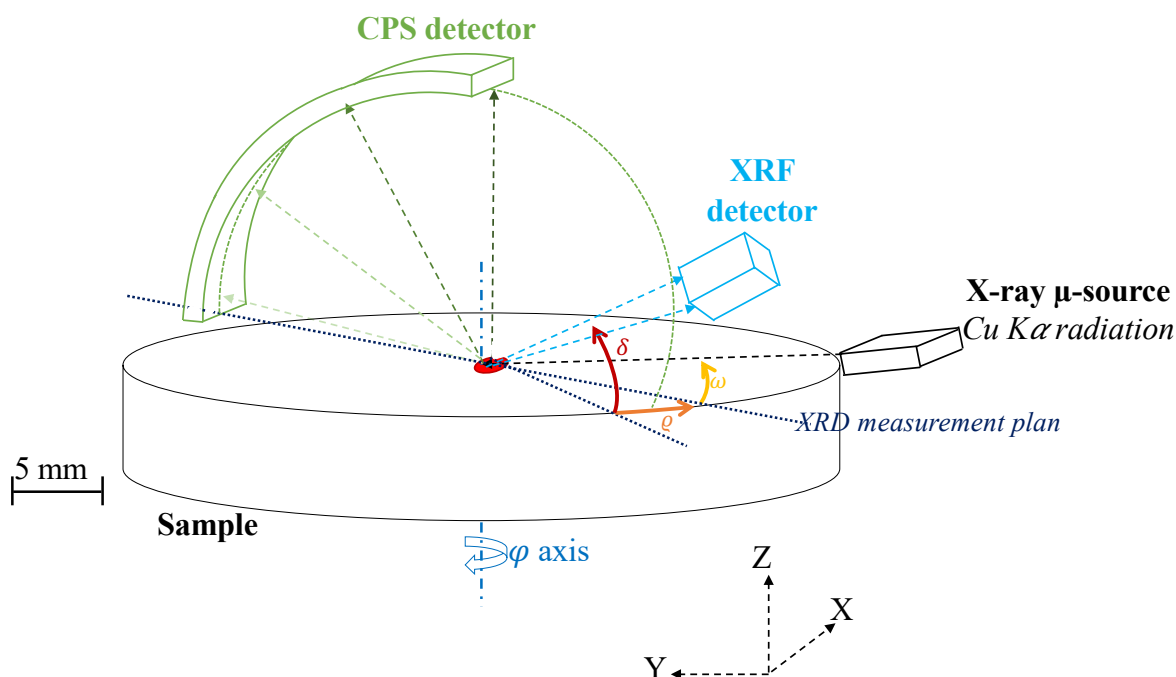


Figure 30 Schéma de l'instrument de mesure combinées ID1 montrant la source de rayons X et les détecteurs CPS et SDD. La zone rouge représente la zone analysée sur l'échantillon qui peut être déplacée sur la surface de l'échantillon à l'aide des translations X-Y. Les lignes en pointillées noires représentent respectivement les plans de mesures des deux techniques. Les flèches en pointillées vertes et bleues représentent les chemins parcourus par les faisceaux X diffractés et fluorescés respectivement. L'angle ω est l'angle entre la source et le plan de l'échantillon. L'angle ρ est l'azimutal entre la source et le détecteur SDD où ce dernier est à la latitude δ .

Le prototype XRF-XRD de terrain ID2B est muni d'une source au cobalt ($K_{\alpha 1} = 1,78897 \text{ \AA}$ et $K_{\alpha 2} = 1,79285 \text{ \AA}$) pour la XRD, d'une source au Mo ($K_{\alpha} = 20 \text{ keV}$) pour l'XRF et comme ID1, il est équipé d'un détecteur CPS 120 pour la XRD et d'un détecteur SDD pour l'XRF. Contrairement à ID1, ce prototype de laboratoire n'a pas un unique point de mesure, mais un

point d'analyse différent pour les deux techniques (**Figure 31**). Cette géométrie engendre donc un référentiel spatial spécifique pour les deux techniques où les points d'analyses sont à 180° l'un de l'autre. Cependant, par rotation de l'échantillon autour de l'axe φ , les points mesurés vus par les deux techniques seront similaires (aux extensions de faisceaux près). Les volumes sondés seront alors dépendants de ω , ω' et du matériau mesuré. Les jeux de données ont été collectés à température ambiante (25°C), de 5° à 120° en 2θ pour les analyses XRD. La tension et le courant utilisés sont respectivement de 40 kV et 40 mA. Le temps d'analyse, les positions des translations X-Y et la valeur de l'axe φ ont été variables et ces paramètres seront précisés tout au long de ce manuscrit.

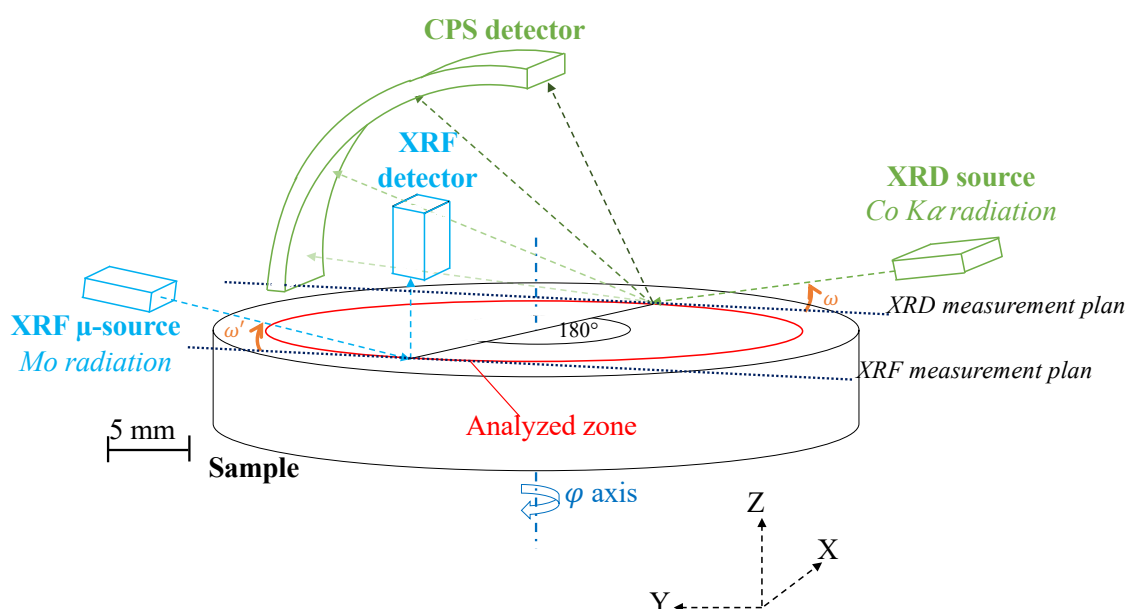


Figure 31 Schéma de l'instrument combiné ID2B montrant les différentes sources et détecteurs. La zone en rouge est la zone analysée par les deux techniques lors d'une rotation complète de l'échantillon selon l'axe φ . Les pointillés noirs représentent les plans de mesures de chacune des deux techniques où ω et ω' sont les angles entre respectivement les sources de l'XRD et de l'XRF, et le plan de l'échantillon. Les flèches vertes et bleues sont les chemins parcourus par le faisceau X pour les deux techniques.

5.3 Calibrations

Afin d'obtenir des résultats quantitatifs, une étape de calibration est essentielle pour tenir compte de la contribution de l'instrument à la mesure de l'échantillon. Cette étape passe par la prise en compte d'un maximum de paramètres pouvant interférer dans la mesure et qui n'est

pas propre à l'échantillon tel que le chemin parcouru par les RX, les composants des instruments, la géométrie du prototype, etc.

La calibration d'un diffractomètre est facilement établie par mesure d'un échantillon standard (ici LaB₆ 660c) comme utilisé pour les instruments de laboratoire (Dudka, 2015). Concernant la calibration instrumentale de l'XRF, deux méthodes de calibration peuvent être utilisées, l'une par l'utilisation d'échantillon étalon et l'autre par méthode fondamentale.

Conventionnellement, l'analyse quantitative par XRF dans des conditions de laboratoire se fait par une calibration pondérale de l'intensité d'un élément donné j dans un échantillon donné i : (De Vries & Vrebos, 2002; Weltje & Tjallingii, 2008) :

$$C_{ij} = K_{ij} I_{ij} M_{ij} S_i \quad (48)$$

Où C_{ij} est la concentration massique en pourcent (wt%) de l'élément j dans l'échantillon i ; K_{ij} est une constante d'étalonnage du détecteur de l'élément j ; I_{ij} est l'intensité en cps/s, après soustraction du fond continu et du pic d'échappement ; M_{ij} est l'effet de matrice (Chapitre 4.4); et S_i est un paramètre indicateur de l'hétérogénéité de l'échantillon soit de l'écart par rapport aux conditions de mesure standard.

À la différence d'une méthode de calibration conventionnelle en XRF, l'analyse combinée XRF-XRD permet de conforter le bilan entre la chimie et la minéralogie. L'apport de l'XRD sur l'XRF consiste en une meilleure connaissance des densités et l'apport de l'XRF sur l'XRD est une meilleure estimation de la composition chimique de chacune des phases afin de mieux aborder les substitutions éventuelles.

Ainsi, la calibration de ces instruments se fait par une méthode de calibration fondamentale où la contribution de l'instrument et de son environnement de mesure se doit d'être parfaitement connue. Pour ce faire, il faut connaître l'influence du chemin parcouru entre la source et l'échantillon et celui parcouru entre l'échantillon et le détecteur. Les conditions d'alimentation du générateur lors des analyses XRF influencent la réponse spectrale de l'échantillon, en l'énergie et intensités maximales mesurées, et également sur la contribution des composants au voisinage du faisceau : colonne d'air traversée, nature de la source, collimateur, présence de filtre, etc.

Une caractérisation des différentes contributions des sources d'excitation a été réalisée à l'aide de l'échantillon Y₂O₃ et a permis :

- La conversion de canaux en énergie à l'aide d'une fonction affine.

- De connaître la contribution de chacun des composants traversés et/ou rencontrés par le faisceau X lors des chemins source/échantillon et échantillon/détecteur : Be (fenêtre du tube X), Mo-Fe-Ni (composants du tube X), Si-Au-Al (composants du détecteur SDD), et O-N-Ar (colonne d'air).

Enfin, pour connaître le profil des raies, un second échantillon a été créé en laboratoire à l'aide de différents précurseurs recouvrant une large gamme de détection (éléments légers à lourds) (**Figure 32**). Les précurseurs utilisés sont MgO, NaCl, Al₂O₃, Si, TiO₂, ZrO₂ et BaSO₄. Cependant, cet échantillon se doit de répondre à une distribution homogène des éléments sur la surface analysée. Pour cela, une étape de broyage et de mélange à l'aide d'un bol en agate avec des billes en agates a été réalisée (5 étapes de 4 minutes à 450 rotations par minute) ainsi qu'une caractérisation en laboratoire et sur le combiné XRF-XRD a permis de confirmer le caractère homogène des pastilles obtenues. Après ces étapes de préparation et de qualification, cet échantillon a permis :

- d'affiner les profils des raies par la fonction instrumentale (forme et largeur des pics, asymétrie, etc.)
- de déterminer les limites basses de détection de l'échantillon, soit l'élément le plus léger identifié sur ID1 et ID2B, respectivement Al et Mg.

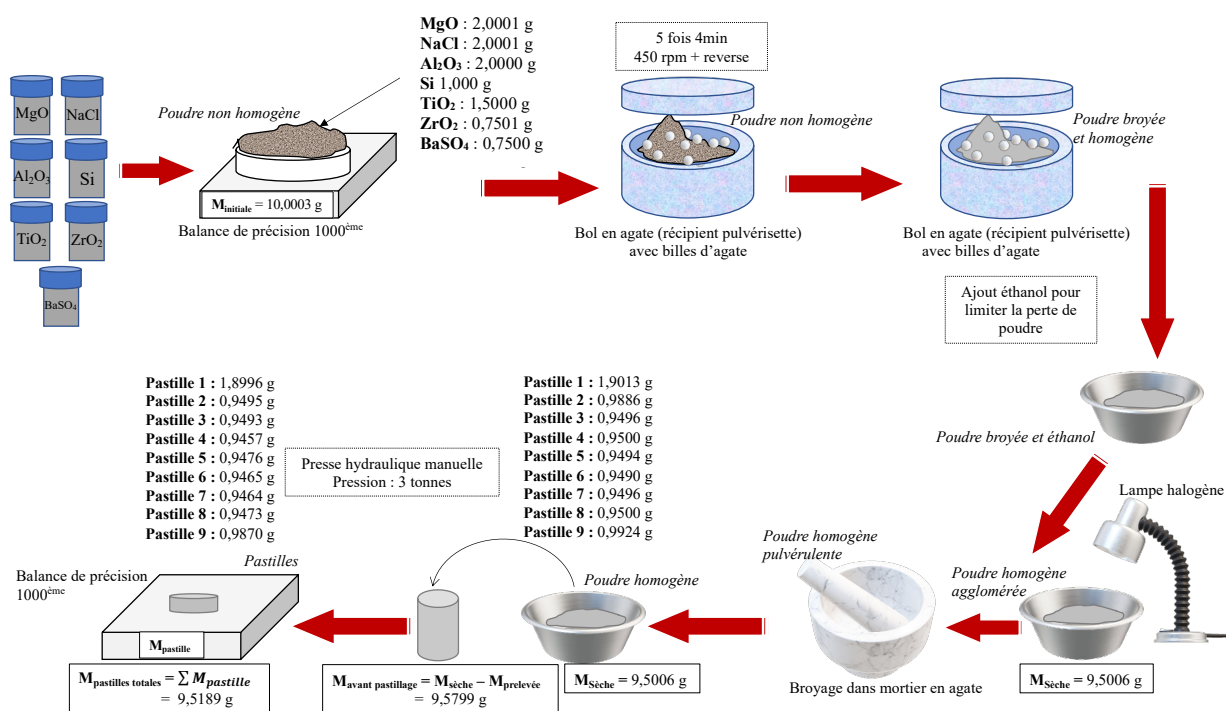


Figure 32 Schéma de préparation de l'échantillon standard réalisé en laboratoire à partir des précurseurs MgO, NaCl, Al₂O₃, Si, TiO₂, ZrO₂ et BaSO₄.

5.4 Impacts et effets sur la mesure

5.4.1 Temps d'acquisition

Le temps d'acquisition est un paramètre déterminant pour un instrument dit « de terrain ». Le compromis à obtenir se situe entre une mesure rapide et une maximisation de la qualité de l'information obtenue. Concernant l'XRF, l'acquisition peut être réalisée très rapidement, une mesure de quelques secondes suffit à avoir une information exploitable. En revanche, le temps de comptage en XRD est bien plus conséquent, l'ordre de grandeur est typiquement 10 fois ou 20 fois plus long qu'en XRF (**Figure 33**).

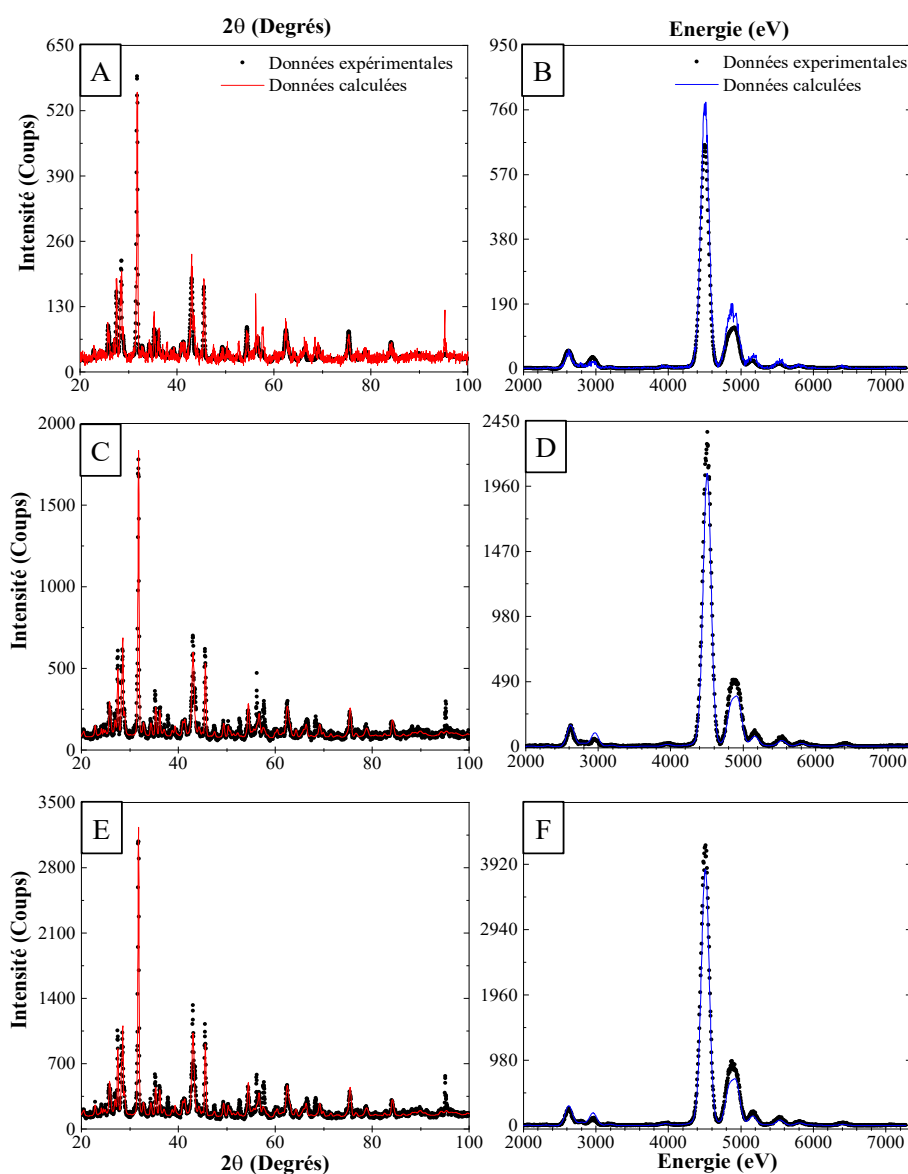


Figure 33 Diffractogrammes et spectres XRF de l'échantillon NAR-05 (Nartau, France) mesuré sur ID1 à (A-B) 15min, (C-D) 30 min et (E-F) 1h.

Les tests effectués sur les deux prototypes nous montrent qu'une acquisition de 10 minutes permet l'identification des phases dont les pics de diffraction sont dissociables du fond continu, soit les phases très bien cristallisées. En effet, pour un temps de comptage de 10 minutes, le rapport signal/bruit n'est pas optimal et conduit à une indissociation des pics de diffraction de faibles intensités. Ce manque de discrimination introduit alors une incapacité d'identifier des phases mal cristallisées ou en faibles proportions volumiques ($\pm 1\%$). Pour un temps d'acquisition de 30 minutes, les phases minoritaires ou mal cristallisées peuvent être dissociées du fond continu et donc identifiées. Après 1h d'acquisition, le rapport signal/bruit est fortement amélioré. Cependant, une telle durée d'acquisition n'est envisageable que pour un instrument sur site et non un instrument transportable sur le terrain. Un temps d'acquisition de 30 minutes semble optimal dès lors que l'échantillon analysé contient des phases mal cristallisées.

5.4.2 Effet de fluorescence sur un diffractogramme XRD

Lors d'une analyse par XRD, l'échantillon analysé peut fluorescer au cours de l'expérience selon la longueur d'onde utilisée. Cet effet est maximisé lorsque l'énergie du rayonnement K_{α} de la source X est légèrement supérieure au rayonnement caractéristique de l'échantillon. Par exemple, il est particulièrement fréquent d'avoir des effets de fluorescence pour des mesures effectuées à l'aide d'un tube à rayons X au cuivre sur des échantillons contenant du fer (échantillon NAR-05 (Nartau, France) acquis sur le diffractomètre ID1, **Figure 34A**).

Bien qu'il soit possible d'améliorer le signal à l'aide de détecteurs à discrimination d'énergie, filtres ou cristaux analyseurs, les effets de micro-absorption induits par la fluorescence ne peuvent être réduits. La micro-absorption va alors provoquer, presque systématiquement, des erreurs dans les résultats quantitatifs. Une normalisation « min-max » du signal à 15 min, 30 min, 1h et 2h (**Figure 34C-D**) a permis de mettre en évidence que l'augmentation du temps de comptage en présence de fluorescence n'a aucune influence sur l'amélioration du fond continu.

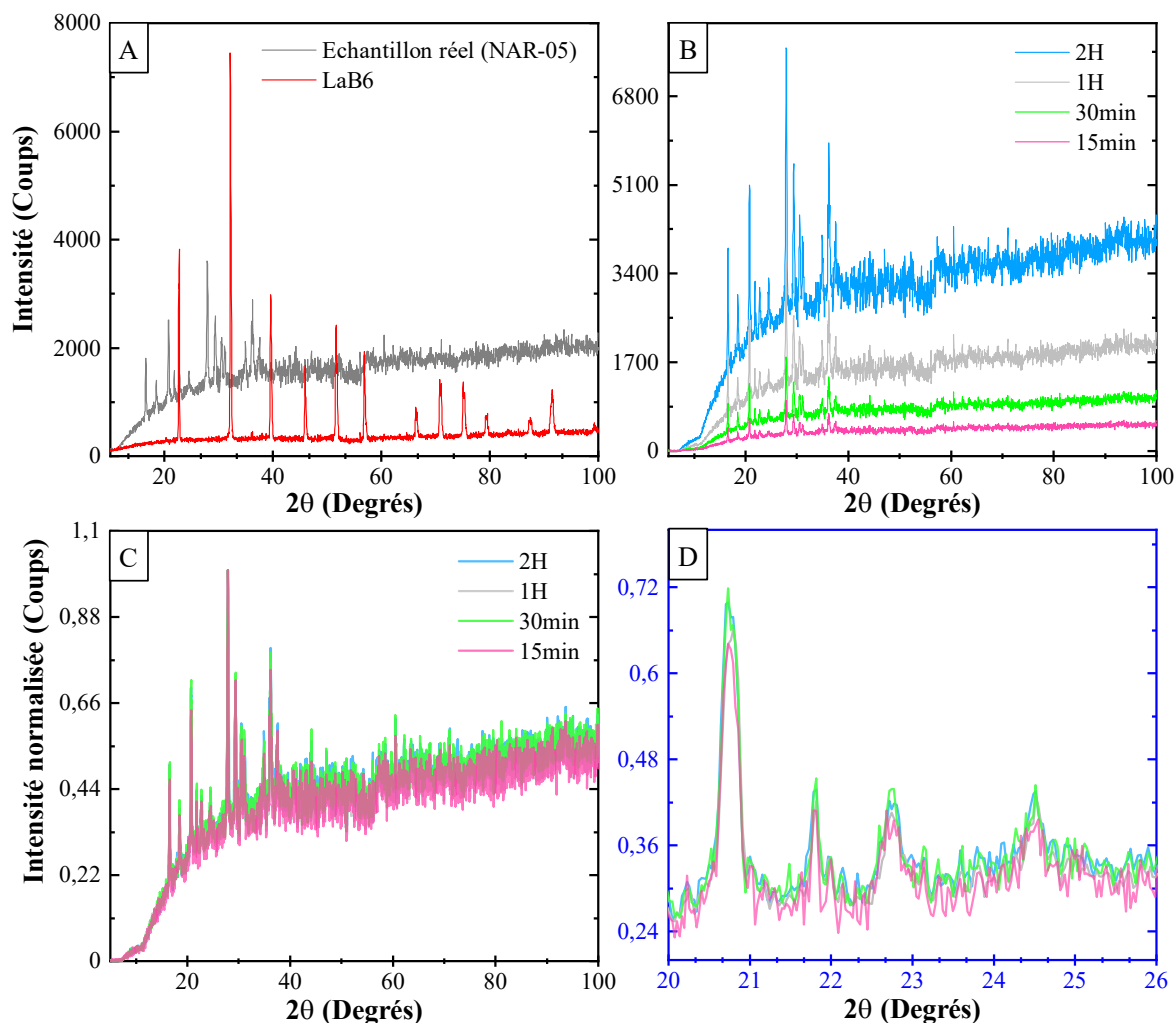


Figure 34 (A) Diffractogrammes d'un échantillon réel provenant de la Verse de Nartau (France) enrichie en Fe et d'un échantillon de LaB₆ 660c acquis sur le prototype ID1 où l'échantillon de Nartau induit des effets de fluorescence lors de la mesure. (B) Diffractogrammes de l'échantillon de Nartau et (C-D) la normalisation « min-max » des intensités diffractées de l'échantillon de Nartau à 15min, 30min, 1h et 2h acquis sur ID1.

5.4.3 État de préparation de l'échantillon

L'analyse sur poudre est l'analyse la plus commune sur le terrain (Lemière & Uvarova, 2020). Elle permet une meilleure statistique de comptage en XRD et réduit l'effet de taille de grain sur le signal (XRD et XRF). Néanmoins, cette préparation d'échantillon est souvent fastidieuse sur le terrain et nécessite un broyeur. Les prototypes ID2B et ID1 ont été conçus pour analyser tous types de préparation passant d'échantillons broyés (poudre) à échantillons bruts sous forme pulvérulente ou massive. Sur une analyse d'un échantillon brut, plusieurs effets doivent être pris en compte tels que :

- La taille des grains au regard du faisceau qui peuvent engendrer des élargissements de pics (statistique de comptage),
- Les variations de z de l'échantillon surtout dans le cas d'un échantillon pulvérulent et réel,
- Les orientations préférentielles qui favoriseront la diffraction de certains plans hkl en un point donné de l'analyse (systématiquement observés sur des échantillons massifs) et ne permettent pas toujours d'obtenir tous les plans hkl en position de diffraction,
- Les surestimations des pourcentages massiques de certaines phases dépendant de la taille des grains analysés et du chemin parcouru par le faisceau sur l'échantillon.

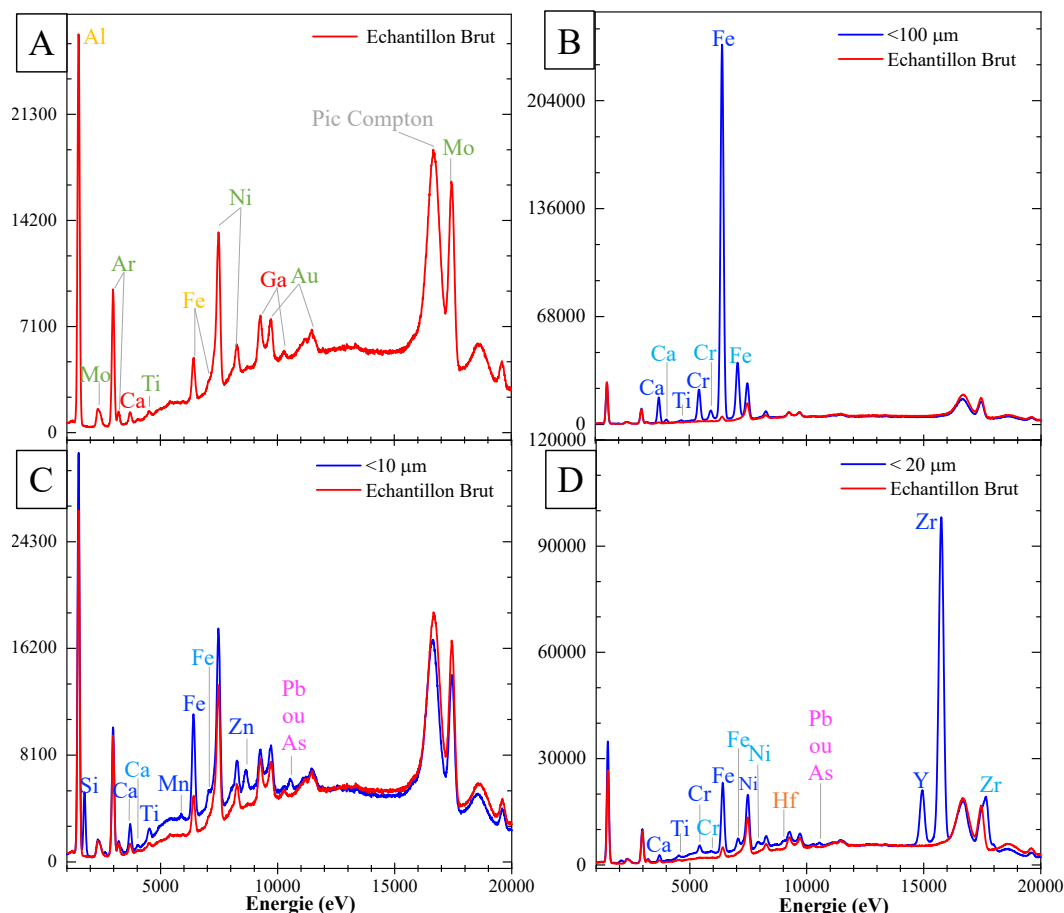
Il est à noter que les échantillons massifs analysés par les deux prototypes ID1 et ID2B sont bien souvent un minimum préparé à l'aide d'une scie pour obtenir un échantillon avec, au moins une surface plane. Pour un instrument sur site, il est donc possible de réaliser ce type de préparation, mais il est plus difficilement d'envisager ce type de préparation dès lors que l'on introduit la notion d'instrument transportable sur le terrain.

5.4.4 Contamination par broyage

Lors d'une analyse sur site, la préparation par broyage d'échantillons pour une analyse combinée peut entraîner des complications logistiques (broyeur, microniseur, consommation électrique, etc.), mais également des contaminations potentielles (érosion du bol de broyage, mauvais nettoyage des instruments de préparation, environnement poussiéreux, etc.).

Pour cette étude, nous avons utilisé un échantillon de corindon en poudre certifié et composé de Al, Fe et Na à respectivement 52,8 wt%, 0,016 wt% et 0,14 wt%. Cet échantillon a été mesuré sur le prototype ID2B. Étant un matériau à forte résistance mécanique, l'étape de broyage par différents instruments (bol en zircon, broyeur inox et microniseur avec billes d'agate) a systématiquement engendré des contaminations. En effet, ayant une dureté plus élevée que la composition de chacun des broyeurs, le broyage mécanique du corindon a contribué à l'érosion de surface de chacun des broyeurs (**Figure 35 et Tableau 6**). En plus de cette contamination, les composants de l'instrument XRF et l'environnement de mesure (mesure sous air ambiant) entraînent également des contributions dans les spectres XRF acquis sur ID2B (**Figure 35A**). Afin de connaître les contributions instrumentales (détecteur, source, collimateur) et environnementales, un échantillon de standard d'oxyde d'yttrium a été enregistré dans les mêmes conditions. Les composants identifiés comme appartenant à l'XRF

sont l'Al et le Fe en faible quantité, ainsi que du Ti, Au, Ni, Si et Mo (**Tableau 6**).



Légende :

- | | | |
|--|---|--|
| <p>Contribution de l'échantillon et de l'instrument</p> <p>Contribution instrumentale</p> <p>Contribution de l'échantillon</p> | <p><u>Contamination broyeur :</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • Raie Kα • Raie Kβ • Raie L | <p><u>Contamination extérieure :</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • Contribution d'origine inconnue |
|--|---|--|

Figure 35 Spectres XRF de Al₂O₃ (A) brut (250-316 μm, courbes rouges) et broyé (courbes bleues) dans (B) un broyeur à rotor (<100μm, courbe bleue), (C) un microniseur avec billes d'agate (<10μm) et (D) un bol en zircon (<20 μm).

La **Figure 35B** montre un spectre XRF de l'échantillon de corindon broyé à l'aide d'un broyeur à rotor afin d'obtenir une granulométrie inférieure à 100 μm. L'analyse élémentaire de cet échantillon présente une contamination au Fe, Ca, Ti et Cr. La **Figure 35C** est le spectre XRF obtenu sur un échantillon de corindon micronisé à l'aide de bille d'agate (granulométrie inférieure à 10 μm) où l'étape de broyage a introduit une contamination de l'échantillon en Ca, Si, Mn, Fe et Zn. Pour la préparation obtenue avec le microniseur un pic d'As (raie K α) ou de

Pb (raie L_{α}) a été observé. Cependant, l'origine de cette contamination n'a pas pu être identifiée. Le pic d'As ou de Pb a également été observé dans la préparation de l'échantillon de corindon broyé dans un bol de zircon où une contamination en Zr, Y, Cr, Fe, Ni et Hf a été identifiée.

Tableau 6 Compositions élémentaires de l'échantillon analysé ($Al_2O_3-\alpha$), de l'instrument et l'environnement de mesure, des différents instruments de préparations et des contaminations d'origine inconnue.

Granulométrie de l'échantillon	Composition élémentaire de l'instrument et de l'environnement	Composition élémentaire de l'échantillon ($Al_2O_3-\alpha$)	Composition élémentaire des instruments de préparations	Composition élémentaire d'origine inconnue
Broyeur à rotor ($< 100 \mu m$)	<u>Sources XRF et collimateur</u> : Mo, Fe, Ni		Ca, Ti, Cr, Fe	
Broyage avec le bol en Zircon ($< 20 \mu m$)	<u>Air ambiant</u> : Ar <u>Détecteur SDD</u> : Au, Si, Al	Al, Fe, Ga	Ca, Ti, Cr, Fe, Ni, Hf, Y, Zr	Pb ou As
Billes d'agates ($< 10 \mu m$)			Si, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn	Pb ou As

5.4.5 Effet de taille de grains

Afin de minimiser les étapes de préparation de l'échantillon, une étude sur l'influence de la granulométrie sur la mesure a été réalisée sur un échantillon poudre de corindon certifié, broyé puis tamisé à différentes granulométries ($<20\mu m$; $20-50 \mu m$; $50-100 \mu m$; $100-160 \mu m$; $160-200 \mu m$; $200-250 \mu m$; $250-316 \mu m$). La problématique de cette étude repose sur la relation entre granulométrie et statistique de comptage en termes de nombre de cristaux irradiés et diffractant dans une analyse XRD. Autrement dit, à partir de combien de points de mesures individuels parcourus par le faisceau X considère-t-on que le nombre de grains est suffisant pour se rapprocher d'un diagramme de poudre homogène classique pour lequel tous les plans (hkl) d'une phase donnée sont en position de diffraction de façon équiprobable (et les intensités intégrées égales aux intensités théoriques).

Il est donc évident de trouver des méthodes permettant d'améliorer la représentativité d'un échantillon donné :

- Soit en effectuant un broyage de la poudre pour augmenter le nombre de cristallites désorientées vu par le faisceau,
- Soit en augmentant la surface à analyser et effectuer l'enregistrement en mode mapping,
- Soit en effectuant une rotation goniométrique (généralement suivant l'axe φ),
- Soit en remplaçant la poudre de manière continue (Brevet CSIRO pour les ciments)

Dans le cas où l'échantillon ne peut être broyé, il est alors nécessaire d'augmenter considérablement la quantité de matière lorsque la granulométrie est élevée. La surface à analyser peut-être augmentée en déplaçant la surface de l'échantillon, soit par translation, soit par rotation. Cependant, la quantité à mesurer est finie, et dépend de la taille du faisceau et de l'amplitude accessible pour les mouvements. Pour la rotation selon l'axe φ , cela ne dépend que de la taille de l'échantillon. Dans le cas de ID2B, l'axe de rotation du porte échantillon est excentré ; cela permet de couvrir une plus grande surface. Mais là encore, la quantité mesurée est limitée.

Madsen et al. (2002) avaient développé un porte échantillon permettant la mesure en continue d'une poudre provenant d'une ligne de production du clinker. Sans argumenter l'avantage de la représentativité de la mesure, ils avaient trouvé une méthode pour permettre l'analyse en continue. Nous avons étudié les conditions de mesure sur des échantillons de granulométries élevées. Nous avons mis au point une méthode qui permettrait d'identifier le degré de représentativité de la mesure pour un échantillon donné. Ainsi, par cette méthode, il est possible de donner une indication dès lors que la quantité de matière mesurée est suffisante.

La technique ne sera pas décrite dans le cadre de ce manuscrit, pour des raisons de dépôts de brevet.

5.4.6 Effet de matrice en XRF

Afin de déterminer une concentration massique de chaque élément composant l'échantillon analysé, il est nécessaire de prendre en compte l'effet de matrice. La relation entre intensités mesurées sur une raie spectrale et la concentration massique de l'élément n'étant pas proportionnelle, plusieurs phénomènes doivent être corrigés pour obtenir une quantification élémentaire de l'échantillon. Le premier concerne l'absorption des rayons X par la matière avant d'atteindre « l'atome cible », appelé également absorption primaire. Le second phénomène est l'excitation d'un atome par la fluorescence provenant d'un atome voisin couplé aux rayons X émis par la source, appelé fluorescence secondaire. Communément, pour quantifier l'échantillon, les spectromètres sont calibrés à partir d'échantillon possédant une

matrice proche de l'échantillon cible afin de générer des courbes étalons de chacun des éléments. Cependant, il est important de distinguer matrice et nature de l'échantillon. En géologie, il est courant, voire systématique, de calibrer les pXRF à l'aide d'échantillon de nature différente telle que des sols, minerais, roches mères, sédiments, eau, etc (Laperche et al., 2017). Or des échantillons de natures différentes peuvent être composés d'une matrice similaire. Ainsi par cette méthode de calibration, on ne parle pas de quantification, mais de semi-quantification élémentaire. Dans le cas d'une analyse combinée XRF-XRD, l'identification des phases minéralogiques permet de prendre en compte l'effet de matrice en XRF et d'ainsi obtenir une quantification élémentaire directement sur site.

6 Bibliographie du Chapitre 2

- Bunge, H. J. (1982). *Texture Analysis in Materials Science*, translated by PR Morris. Butterworths, London.
- Bunge, H. J., & Esling, C. (1982). Three-Dimensional Texture Analysis after Bunge and Roe: Correspondance Between the respective mathematical techniques. *Textures and Microstructures*, 5, 95-125.
- Bunge, H. J., Wenk, H. R., & Pannetier, J. (1982). Neutron Diffraction Texture Analysis using a 20-Position Sensitive Detector. *Textures and Microstructures*, 5, 153-170.
- Chateigner, D., Ouhenia, S., Krauss, C., Hedegaard, C., Gil, O., Morales, M., Lutterotti, L., Rousseau, M., & Lopez, E. (2010). Voyaging around nacre with the X-ray shuttle : From bio-mineralisation to prosthetics via mollusc phylogeny. *Materials Science and Engineering: A*, 528(1), 37-51. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.07.032>
- De Vries, J. L., & Vrebos, B. A. R. (2002). Quantification of infinitely thick specimens by XRF analysis. In *Handbook of X-Ray spectrometry*. 341-406. ISBN: 9780429208270
- Dollase, W. A. (1986). Correction of intensities for preferred orientation in powder diffractometry : Application of the March model. *Journal of Applied Crystallography*, 19(4), 267-272. <https://doi.org/10.1107/S0021889886089458>
- Drits, V. A., & Tchoubar, C. (1990). The Modelization Method in the Determination of the Structural Characteristics of Some Layer Silicates : Internal Structure of the Layers, Nature and Distribution of the Stacking Faults. In V. A. Drits & C. Tchoubar (Éds.), *X-Ray Diffraction by Disordered Lamellar Structures : Theory and Applications to Microdivided Silicates and Carbons*, 233-303. Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-74802-8_8
- Dudka, A. P. (2015). Calibration of X-Ray diffractometer by the experimental comparison method. *Crystallography Reports*, 60(4), 601-609. <https://doi.org/10.1134/S1063774515040100>
- Hart, A. G., Hansen, T. C., & Kuhs, W. F. (2019). A hidden Markov model for describing turbostratic disorder applied to carbon blacks and graphene. *Acta Crystallographica Section A*, 75(3), 501-516. <https://doi.org/10.1107/S2053273319000615>
- Kaiser, D. L., & Watters, R. L. (2008). Standard Reference Material 1976a. *National Institute of Standards and Technology*, 1-4.
- Laperche, V., Métayer, C., Quiniou, T., Wavrer, P., & Brochot, S. (2017). *Mesure in situ des teneurs 2 en Nouvelle-Calédonie* (Nickel et son environnement, p. 169) [Rapport Scientifique]. CNRT.
- Lemière, B., & Uvarova, Y. (2020). New developments in field-portable geochemical

- techniques and on-site technologies and their place in mineral exploration. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 20, 205-219. <https://doi.org/10.1144/geochem2019-044>
- Léon, F. (2009). Développement de l'analyse quantitative de texture utilisant des détecteurs bidimensionnels : Application à la texture magnétique. *Université de Caen*.
- Lutterotti, L., Bortolotti, M., Ischia, G., Lonardelli, I., & Wenk, H.-R. (2007). Rietveld Texture Analysis from Diffraction Images. *Zeitschrift für Kristallographie Supplements*, 2007. https://doi.org/10.1524/zksu.2007.2007.suppl_26.125
- Lutterotti, L., Chateigner, D., Ferrari, S., & Ricote, J. (2004). Texture, residual stress and structural analysis of thin films using a combined X-ray analysis. *Thin Solid Films*, 450(1), 34-41. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2003.10.150>
- Lutterotti, L., Matthies, S., & Wenk, H. R. (1999). Quantitative Phase Analysis. *Newsletter CPD*, 21, 14-15.
- Lutterotti, L., Matthies, S., Wenk, H.-R., Schultz, A. S., & Richardson, J. W. (1997). Combined texture and structure analysis of deformed limestone from time-of-flight neutron diffraction spectra. *Journal of Applied Physics*, 81(2), 594-600. <https://doi.org/10.1063/1.364220>
- March, A. (1932). Mathematische Theorie der Regelung nach der Korngestalt bei affiner Deformation. *Zeitschrift für Kristallographie*, 285-297. <https://doi.org/10.1524/zkri.1932.81.1.285>
- Matthies, S., Lutterotti, L., & Wenk, H. R. (1997). Advances in Texture Analysis from Diffraction Spectra. *Journal of Applied Crystallography*, 30(1), 31-42. <https://doi.org/10.1107/S0021889896006851>
- Matthies, S., Vinel, G. W., & Helming, K. (1987). *Standard distributions in texture analysis : Maps for the case of cubic-orthorhombic symmetry* (Vol. 1). De Gruyter Akademie Forschung.
- Matthies, S., Wenk, H.-R., & Vinel, G. W. (1988). Some basic concepts of texture analysis and comparison of three methods to calculate orientation distributions from pole figures. *Journal of Applied Crystallography*, 21(4), 285-304. <https://doi.org/10.1107/S0021889888000275>
- Popa, N. C. (1998). The (hkl) Dependence of Diffraction-Line Broadening Caused by Strain and Size for all Laue Groups in Rietveld Refinement. *Journal of Applied Crystallography*, 31(2), 176-180. <https://doi.org/10.1107/S0021889897009795>
- Schaeben, H. (1988). Entropy Optimization in Texture Goniometry. I. Methodology. *Physica Status Solidi (b)*, 148(1), 63-72. <https://doi.org/10.1002/pssb.2221480104>
- Schingaro, E., Ventruti, G., Vinci, D., Balassone, G., Mondillo, N., Nieto, F., Lacalamita, M., & Leoni, M. (2021). New insights into the crystal chemistry of sauconite (Zn-smectite)

- from the Skorpion zinc deposit (Namibia) via a multi-methodological approach. *American Mineralogist*, 106(2), 290-300. <https://doi.org/10.2138/am-2020-7460>
- Sizaret, S. (2002). Genèse du système hydrothermal à fluorine-barytine-fer de Chaillac (Indre, France) : Approche texturale par la méthode ASM, géochimie de la minéralisation et origine de l'hydrothermalisme. *Université d'Orléans*.
- Ufer, K., Roth, G., Kleeberg, R., Stanjek, H., Dohrmann, R., & Bergmann, J. (2004). Description of X-ray powder pattern of turbostratically disordered layer structures with a Rietveld compatible approach. *Zeitschrift Für Kristallographie - Crystalline Materials*, 219(9), 519-527. <https://doi.org/10.1524/zkri.219.9.519.44039>
- Van Houtte, P. (1991). A method for the generation of various ghost correction algorithms— The example of the positivity method and the exponential method. *Texture and Microstructures*, 13, 199-212.
- Vinci, D. (2018). Investigation of hydration properties and interlayer organization of water and ions in smectite minerals by modeling of X-ray diffraction profiles and molecular simulations. *University of Grenoble Alpes*.
- Wang, X., Ufer, K., & Kleeberg, R. (2018). Routine investigation of structural parameters of dioctahedral smectites by the Rietveld method. *Applied Clay Science*, 163, 257-264. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.07.011>
- Warren, B. E. (1941). X-Ray Diffraction in Random Layer Lattices. *Physical Review*, 59(9), 693-698. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.59.693>
- Weltje, G., & Tjallingii, R. (2008). Calibration of XRF core scanners for quantitative geochemical logging of sediment cores: Theory and application. *Earth and Planetary Science Letters*, 274, 423-438. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2008.07.054>
- Wenk, H. R., Matthies, S., & Lutterotti, L. (1994). Texture analysis from diffraction spectra. *Materials Science Forum*, 157, 473-480. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.157-162.473>
- Wenk, H. R., Pawlik, K., Pospiech, J., & Kallend, J. S. (1994a). Deconvolution of superposed pole figures by discrete ODF methods : Comparison of ADC and WIMV for quartz and calcite with trigonal crystal and triclinic specimen symmetry. *Texture, Stress and Microstructure*, 22, 233-260. <https://doi.org/10.1155/TSM.22.233>
- Zheng, T., & Dahn, J. R. (1996). Effect of turbostratic disorder on the staging phase diagram of lithium-intercalated graphitic carbon hosts. *Physical Review B*, 53(6), 3061-3071. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.53.3061>
- Zheng, T., Reimers, J. N., & Dahn, J. R. (1995). Effect of turbostratic disorder in graphitic carbon hosts on the intercalation of lithium. *Physical Review B*, 51(2), 734-741. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.734>

Chapitre 3

Le modèle de March-Dollase

Tables des matières du Chapitre 3

1	Introduction	101
2	Principe	102
3	Échantillons	103
3.1	Échantillon standard de corindon (NIST-SRM 1976a)	103
3.2	Échantillon d'iodure de mercure	105
3.3	Échantillon de gypse	106
4	Analyses combinées	108
4.1	Corindon (NIST-SRM 1976a)	108
4.2	Iodure de mercure	111
4.3	Gypse	114
5	Les limites de modèle de March-Dollase	117
5.1	Absence d'affinement d'ODF	117
5.2	Impacts sur les positions libres	118
5.2.1	Méthode	118
5.2.2	Résultats et discussions	119
	<i>Facteurs d'accords</i>	<i>120</i>
	<i>Positions atomiques libres</i>	<i>122</i>
	<i>Longueur des liaisons chimiques</i>	<i>124</i>
5.2.3	Conclusions	125
5.3	Représentation de textures simulées	126
5.3.1	Méthode	126
5.3.2	Résultats et discussions	129
6	Conclusions	133
7	Bibliographie du Chapitre 3	135

1 Introduction

L'utilisation d'un outil combiné XRF-XRD de terrain avec une analyse simultanée des deux techniques doit de préférence être dotée d'un logiciel de traitement de données rapide, ce que les logiciels de Rietveld actuels tels que MAUD peuvent réaliser pourvu que les modèles nécessaires ne soient pas trop gourmands en temps de calcul. Cependant, pour obtenir une quantification, bon nombre de paramètres doivent être affinés (**chapitres 1 et 2**) notamment dans les modèles de texture. De plus, ayant pour ambition la réduction des étapes de préparations des échantillons (traitement *in situ*), l'analyse combinée XRF-XRD sera d'autant plus impactée par les phénomènes de textures que les grains (cristaux) seront gros comparés au faisceau. Dans ce contexte, une étude du choix du modèle de texture à intégrer dans le logiciel utilisateur a été menée car certains modèles (March-Dollase (MD), composante) sont moins lourds que d'autres (E-WIMV, harmonique sphérique). En effet, lorsqu'un seul cristal est baigné par le faisceau incident, il n'est pas toujours, selon la géométrie instrumentale par exemple, possible de remonter à l'ODF. Dans ce cas, une correction de texture peut tout de même être appliquée, avec plus ou moins de cohérence physique du modèle. En utilisant un seul diagramme de diffraction et un détecteur 1D courbe (notre dispositif de mesure), seuls les modèles MD, « fonction standard » et « harmoniques sphériques » peuvent permettre une correction sous certaines conditions, mais parmi eux, le modèle de MD semble beaucoup plus restreint. L'étude présentée dans ce troisième chapitre met en évidence certaines limites du modèle de March-Dollase qui est le modèle de correction de l'orientation préférentielle le plus utilisé et le seul intégré dans tous les logiciels de Rietveld (**Tableau 7**).

Tableau 7 Modèles de correction des orientations préférentielles intégrées dans les logiciels de Rietveld et ayant (ou non) la capacité de faire une analyse quantitative de la texture (QTA) avec détermination de la fonction de distribution des orientations (ODF) (Chateigner, 2013).

	Logiciel	GSAS	Fullprof	Topas	Jana	BGMN	MAUD
Nom du modèle de texture	<i>Correction de l'orientation préférentielle / Analyse quantitative de texture</i>						
	March-Dollase	O/N	O/N	O/N	O/N	O/N	O/N
	Harmoniques sphériques	O/O	N/N	O/N	N/N	N/N	O/O
	Exponentielles harmoniques	N/N	N/N	N/N	N/N	O/N	O/O
	Fonction standard	N/N	N/N	N/N	N/N	N/N	O/O

EWIMV

N/N

N/N

N/N

N/N

N/N

O/O

Nous montrons alors que son utilisation en affinement structural conduit à des déviations sur les positions atomiques affinées que seul un modèle complet déterminant une ODF permet de rétablir à leurs valeurs correctes.

2 Principe

Le modèle de March-Dollase (MD), définit en 1932 par March puis revu par Dollase en 1986 a été développé dans le but de corriger les mauvaises représentations d'intensités des pics causées par la présence d'orientations préférentielles dans l'échantillon, plus particulièrement lors de mesures sur des échantillons en poudre pressées de façon unidirectionnelle. Théoriquement, cette méthode corrective permet ainsi de se dispenser d'une mesure complète de la texture (QTA) qui elle nécessite l'utilisation d'un diffractomètre multiaxes (et/ou multi détecteur) et d'améliorer la représentativité des intensités en présence de texture. Grâce au modèle de MD, depuis les années 80-90, de nombreuses études de matériaux texturés ont permis de relier l'orientation préférentielle des cristallites à la quantité de déformations qu'a subi l'échantillon (O'Brien et al., 1987; Siegesmund et al., 1995). Le modèle de MD est défini par :

$$P_{\vec{h}} = \left(G_1^2 \cos^2 \alpha_{\vec{h}} + \frac{1}{G_1} \sin^2 \alpha_{\vec{h}} \right)^{-\frac{3}{2}} \quad (49)$$

Dans cette fonction deux termes sont affinaibles, le premier est l'angle $\alpha_{\vec{h}}$ qui est compris entre 0° et 90° . Ainsi, $\alpha_{\vec{h}} = 0$ décrit une texture avec l'axe cristallographique moyen \vec{c} parallèle à \vec{n} où \vec{n} est la perpendiculaire au plan de l'échantillon et $\alpha_{\vec{h}} = 90^\circ$ avec \vec{a} parallèle à \vec{n} , dans un système cristallin présentant \vec{a} perpendiculaire à \vec{c} . Il est défini comme l'angle entre la direction sondée de l'échantillon (souvent la normale \vec{n} au plan de l'échantillon en méthode par réflexion symétrique), le long de l'orientation préférentielle et la normale au plan cristallographique hkl , notée \vec{h} . Le second terme est le coefficient de MD, noté G_1 , qui est compris entre 0 et 1 et est corrélé à la force de texture, avec $G=0$ correspondant à une texture « parfaite » et $G_1=1$ à une texture « parfaitement » aléatoire. Cependant G_1 , s'il est corrélé à la force de texture cristallographique (voir **Chapitre 2**), ne permet pas de décrire de relation univoque avec cette dernière, puisqu'un seul paramètre angulaire ne peut suffire à décrire une composante

d'orientation. Il découle qu'un jeu de paramètres ($G_1, \alpha_{\vec{h}}$) peut correspondre à un nombre très grand de textures différentes.

3 Échantillons

Plusieurs échantillons ont été utilisés au cours de cette étude afin de s'assurer sur plusieurs assemblages polycristallins de groupes d'espaces différents, des limites du modèle MD. En effet si la figure X montre clairement les degrés de liberté laissés à la texture par l'utilisation de ($G_1, \alpha_{\vec{h}}$), l'utilisation de MD à des fins structurales reste plus subtile. Au regard de l'utilisation quasi routinière du modèle, il convient de vérifier nos observations pour éviter d'éventuels artefacts méthodiques sur une variété d'exemples différents.

3.1 Échantillon standard de corindon (NIST-SRM 1976a)

L'échantillon de corindon utilisé est un échantillon standard d'alumine ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) d'un diamètre de 25,6 mm et d'une épaisseur de 2,2 mm. Cet échantillon est fabriqué par le National Institute of Standards and Technology (NIST) et utilisé comme échantillon de référence pour déterminer les fonctions instrumentales des diffractomètres (Kaiser & Watters, 2008). Fritté à haute température afin d'assurer une haute pureté du composé, l'échantillon SRM 1976a a des grains en plaquette allant de 2 à 10 μm de diamètre pour une épaisseur de 2 à 3 μm . Des analyses par microscope à balayage électronique (SEM) confirment la taille des grains observés dans l'échantillon reçu et la haute pureté de l'échantillon (**Figure 36**).

D'un point de vue cristallographique, l'oxyde d'aluminium $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ cristallise dans un système trigonal de groupe d'espace $R\bar{3}c$ (Pauling & Hendricks, 1925) où les atomes d'Al ont pour positions $(0, 0, z)$ et les O $(x, 0, 1/4)$, soit deux positions libres au total dans la structure, dont les valeurs sur monocristaux sont $z_{\text{Al}}=0,35222(4)$ Å et $x_{\text{O}}=0,3063(2)$ Å (Kirfel & Eichhorn, 1990; Maslen et al., 1993). Ces deux valeurs serviront de références dans ce chapitre pour comprendre l'impact que peut avoir un modèle de texture inapproprié lors d'un affinement structural sur « poudre ». En effet, celles-ci ont été obtenues par diffraction sur monocristaux, méthode de choix pour la détermination structurale.

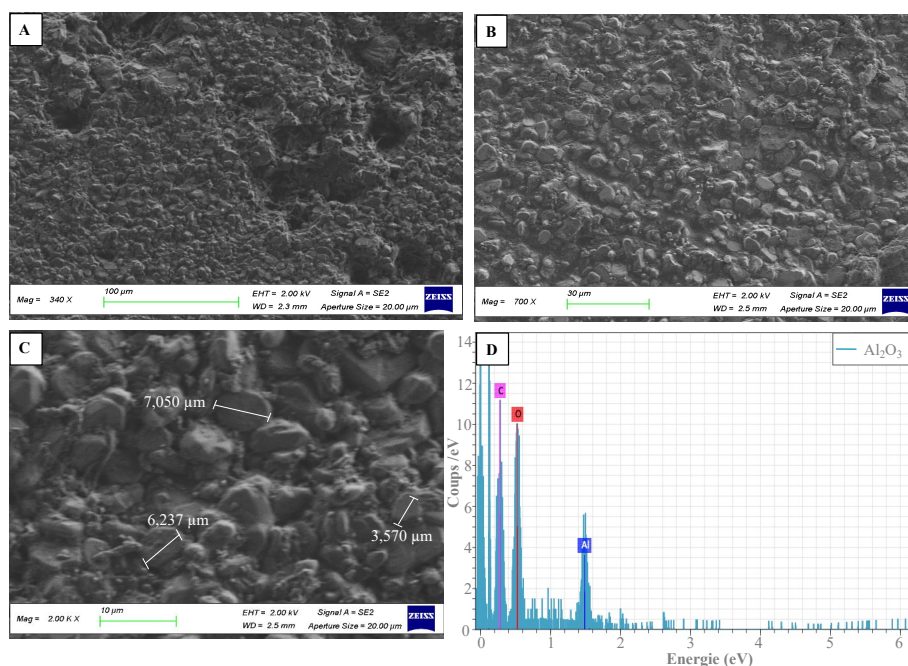


Figure 36 (A,B,C) Photographies de l'échantillon α - Al_2O_3 du NIST (SRM 1976a) par SEM à grossissement croissants. (D) Spectre EDS montrant la pureté élémentaire de l'échantillon.

Les analyses synchrotron réalisées à $T=298\text{K}$ sur monocristaux ont permis de déterminer une dimension de maille moyenne de $a=4,7540(5) \text{ \AA}$, $c=12,9820(6) \text{ \AA}$ et $V=254,09 \text{ \AA}^3$. Les valeurs des paramètres de maille fournis dans le certificat du NIST sont quant à eux, $a=4,758877(113) \text{ \AA}$ et $c=12,992877(164) \text{ \AA}$. La Figure 37 montre que les atomes d'Al occupent les deux tiers des sites octaédriques et sont entourés de six atomes d'O. N'étant pas centrés dans les octaèdres, les atomes d'Al induisent des distorsions où les distances des arrêtes (O-O) fluctuent de $2,5215(10) \text{ \AA}$ à $2,8629(12) \text{ \AA}$, les liaisons Al-O de $1,8525(5) \text{ \AA}$ à $1,9700(2) \text{ \AA}$, et les angles O-Al-O de $50,155(13)^\circ$ à $164,28(4)^\circ$.

Les affinements de Rietveld présentés par la suite ont été réalisés à partir du fichier cristallographique 1000032 de la COD (Lutterotti & Scardi, 1990).

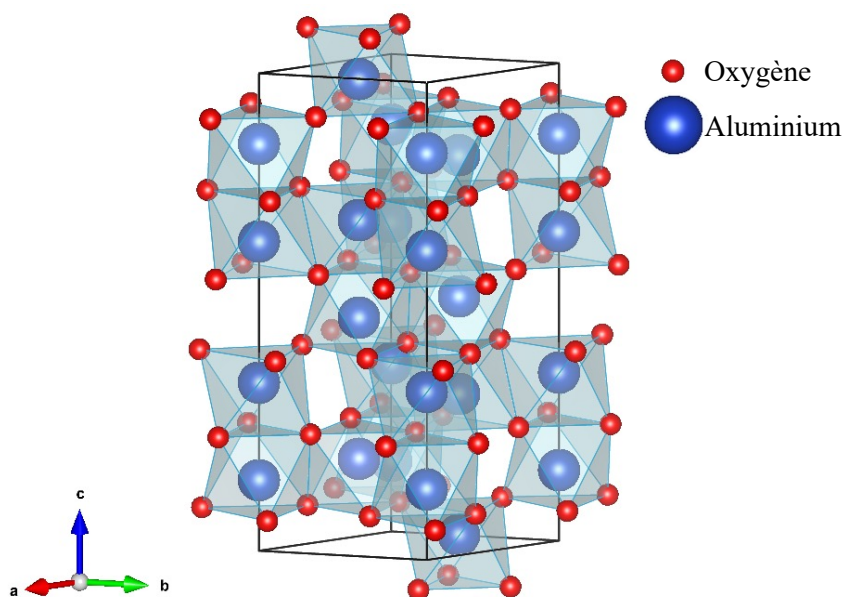


Figure 37 Représentation d'une maille élémentaire de α -Al₂O₃ modélisée à l'aide du logiciel VESTA.

3.2 Échantillon d'iodure de mercure

L'échantillon d'iodure de mercure (HgI₂) présenté dans ce chapitre est une pastille pressée d'un diamètre de 1,2 mm et d'une épaisseur de 1 mm développé pour ses propriétés optiques comme éventuel composant dans les détecteurs de rayons X (Gospodinov et al., 2005). Cet échantillon est constitué du seul polymorphe de HgI₂ stable à température ambiante appelé HgI₂-rouge (ou HgI₂-III) (Jeffrey & Vlasse, 1967).

D'un point de vue cristallographique, HgI₂-III cristallise dans un système quadratique de groupe d'espace P4₂/nmc où les atomes d'Hg ont pour position ($1/4, 3/4, 1/4$) et les atomes d'I ($1/4, 1/4, z$). Une seule position libre est donc affinaible, dont la valeur moyenne déterminée par XRD sur monocristaux et diffraction sur poudre aux neutrons est de 0,3894(4) Å (Schwarzenbach et al., 2007; Turner & Harmon, 1989).

De même que précédemment, c'est cette valeur qui servira de référence par la suite pour comparer l'effet d'un modèle de texture. La dimension moyenne de la maille est $a=4,368(3)$ Å, $c=12,4535(3)$ Å et $V=237,55$ Å³. La **Figure 38** montre une structure lamellaire tétraédrique où chacun des atomes de Hg est entouré de trois I. Les liaisons Hg-I sont de $2,792(4)$ Å, les angles

I-Hg-I de 103° et les distances I-I (distance entre deux tétraèdres) de $4,131(4) \text{ \AA}$ (Schwarzenbach et al., 2007).

Tous les affinements de Rietveld présentés par la suite ont été réalisés à partir du fichier n° 9014330 de la COD (Schwarzenbach et al., 2007).

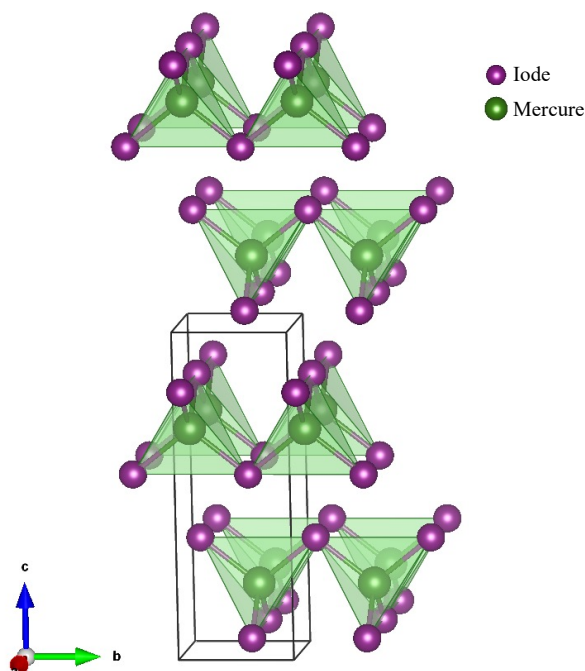


Figure 38. Représentation 3D de la maille élémentaire de $\text{HgI}_2\text{-III}$ modélisée à l'aide du logiciel VESTA.

3.3 Échantillon de gypse

L'échantillon de gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) présenté dans ce chapitre est un échantillon pressé de forme rectangulaire de $25 \times 23 \times 9 \text{ mm}$. Ce minéral d'origine naturelle (famille des évaporites) ou synthétique, est essentiellement utilisé dans les matériaux de construction (plâtre, ciments, etc.). L'analyse QTA de ce type de matériau permet de faire le lien entre préparation, texturation et propriétés mécaniques du matériau. D'un point de vue cristallographique, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ cristallise dans un système monoclinique appartenant au groupe d'espace $C2/c$. Ce sulfate de calcium hydraté présente une structure lamellaire selon la direction \vec{c} avec une alternance de couches constituées uniquement de molécules d'eau intercalées entre deux couches constituées de tétraèdres SO_4 (Figure 39). Les positions atomiques de l'ensemble des éléments ont été déterminées sur monocristaux par Boeyens & Ichharam (2002) (Tableau 8):

Tableau 8 Positions atomiques du gypse.

Site	x	y	z
S	0	0,07724(2)	0,75
Ca	0,5	0,07856(1)	0,75
O ₁	0,0372(1)	0,13198(5)	0,5872(1)
O ₂	0,2424(1)	0,02211(4)	0,9092(1)
O _{water}	0,6202(2)	0,18197(5)	0,0784(1)
H ₁	0,749(3)	0,162(1)	0,251(4)
H ₂	0,584(5)	0,235(2)	0,073(5)

Chaque atome de ce composé possède au moins une position libre et les atomes les plus légers, soient O et H, ont trois positions libres pour chacun des sites. Les positions obtenues par Boeyens & Ichharam (2002) serviront de références. La dimension de la maille est $a=6,28 \text{ \AA}$, $b=15,20 \text{ \AA}$, $c=6,52 \text{ \AA}$, $\beta=127,4^\circ$ et $V=622,37 \text{ \AA}^3$. Les molécules d'eau dans le gypse sont asymétriques avec des liaisons interatomiques O-H variant de $0,835(1)$ à $0,954(1) \text{ \AA}$ et des contacts H-H variant de $2,816$ à $2,896 \text{ \AA}$. Les liaisons S-O sont de $1,478(4) \text{ \AA}$ et les angles O-S-O varient entre $106,24$ et $111,10^\circ$. Les liaisons Ca-O varient de $2,365$ à $2,55 \text{ \AA}$ et les angles O-Ca-O de $81,733$ à $143,528^\circ$. Pour cette phase, seules les positions libres de Ca et S ont été affinées en XRD. Les affinements de Rietveld présentés ici ont été réalisés à partir du fichier n° 2300258 de la COD (Henry et al., 2009).

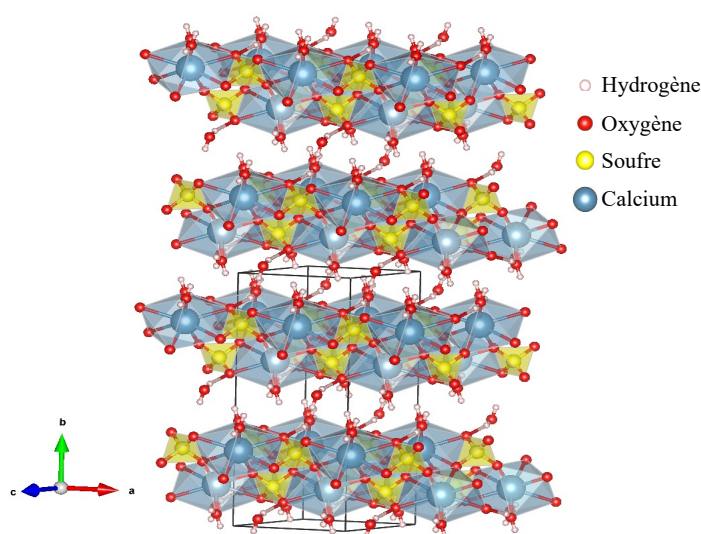


Figure 39 Représentation de la maille élémentaire de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ modélisée à l'aide du logiciel VESTA.

4 Analyses combinées

Pour l'ensemble des analyses quantitatives de texture (QTA), seul le diffractomètre 4-cercles Ecocorail a été utilisé. Pour rappel ce diffractomètre est équipé d'un détecteur CPS 120 et d'un tube au Cu ($K\alpha$) (**Chapitre 1**). Les mesures ont été réalisées à 40 kV et 40 mA avec une empreinte du faisceau sur l'échantillon ne dépassant pas les 2 mm². Les mesures QTA ont consisté à mesurer un diagramme complet de diffraction (25-110° en 2θ) tous les 5° en χ de 0 à 60° et en φ de 0 à 355° pour un ω fixé à 20°. Pour chacune des QTA effectuées, les paramètres de mailles, les tailles de cristallites et les microdéformations ont été affinés. Le modèle de texture utilisé permettant de prendre en compte l'ensemble des diagrammes, est le modèle E-WIMV (**Chapitre 2**; Lutterotti et al., 2004). Ce modèle permet d'affiner l'ODF à partir des figures de pôles mesurées, avec une grille d'affinement de l'ODF de 3,75°.

4.1 Corindon (NIST-SRM 1976a)

La mesure complète de la texture effectuée sur l'échantillon Al₂O₃ a été réalisée avec un temps de mesure par diagramme 2θ de 300 secondes soit un total de 72 heures d'acquisition pour un total de 864 diffractogrammes.

Les facteurs d'accords (**Tableau 9**) obtenus après affinement montrent une modélisation proche des données récoltées avec une bonne représentation de la texture (**Figure 40**) avec un GoF global de 1,2. L'accord de l'affinement est aussi visible en comparant visuellement les diagrammes recalculés (**Figure 40A, haut**) et mesurés (**Figure 40A, bas**), et en zoomant sur des zones en 2θ pour faire apparaître les raies les plus faibles (**Figure 40B**).

On remarque au passage l'élargissement des raies avec χ , dû au phénomène d'élargissement d'empreinte du faisceau sur l'échantillon (« défocalisation »). On pourrait penser que le facteur R_{wp} est assez large. Il n'en est rien car rappelons que ce dernier dépend du nombre de points de mesures affinés, et que celui-ci est de 864x3200 soit près de 3 millions de points.

La valeur du R_{exp} reflète bien ce problème. Ayant un certificat de conformité fourni avec l'échantillon (NIST, 2015), les paramètres de maille n'ont pas été affinés pendant l'affinement QTA. Globalement, les positions atomiques libres obtenues sont très proches de celles mesurées sur monocristal.

Cependant, il y a une différence plus grande entre les positions libres de l'élément le plus léger (O) et celui du plus « lourd » (Al) avec $\Delta z_{Al}=0,05.10^{-4}$ Å et $\Delta x_O=0,3.10^{-4}$ Å

Tableau 9 Informations cristallographiques (paramètres de mailles, positions libres, tailles de cristallites et microdéformations) d'un monocristal et de la pastille d' α -Al₂O₃ du NIST (SRM 1976a) après affinement sur le logiciel MAUD avec les facteurs d'accords associés et les informations globale de force de texture.

		Résultats après affinement	Monocristal
		<i>Kirfel & Eichhorn (1990) - N°1 000 032</i>	
COD ID			
Paramètres de maille (Å)	a	4,758877(13)	4,7540(5)
	c	12,99288(17)	12,9820(6)
Tailles des cristallites (Å)		21 184(797)	-
Microdéformations (r.m.s)		1.10 ⁻⁴	-
Positions libres (Å)	Z _{Al}	0,352225(7)	0,35222(4)
	X _O	0,30633(5)	0,3063(2)
Facteurs d'accord	GoF	1,2	
	R _{wp} (%)	29,1	-
	R _B (%)	22,2	
	R _{exp} (%)	24,0	
Texture	Grille ODF (°)	3,75	
	F ² (m.r.d ²)	2,57	-
	ODF (min-max) (m.r.d)	0-29	

L'affinement de la texture du corindon a été réalisé en utilisant toutes les figures de pôles des diagrammes. Nous ne représenterons ici que les figures de pôles {006}, {300}, {104} (**Figure 40C**) et les figures de pôles inverses (**Figure 40D**). La densité d'orientation maximale des figures de pôles est de 7,41 m.r.d avec une force de texture (F²) modérée de 2,57 m.r.d². Cette force de texture globalement faible est caractéristique d'une texture de fibre mais reste supérieure à celle de poudres positionnées sans précaution dans un porte-échantillon. L'analyse des figures de pôles couplées aux figures de pôles inverses met en évidence deux composantes, l'une majoritaire à 99% avec la direction <00 ℓ > moyenne de la distribution orientée perpendiculairement au plan de l'échantillon, et une seconde, mineure à 1%, telle que <h00>

est parallèle à \vec{n} . 100% du volume sondé est dans les composantes de texture car $f(g)_{\min} = 0$ m.r.d..

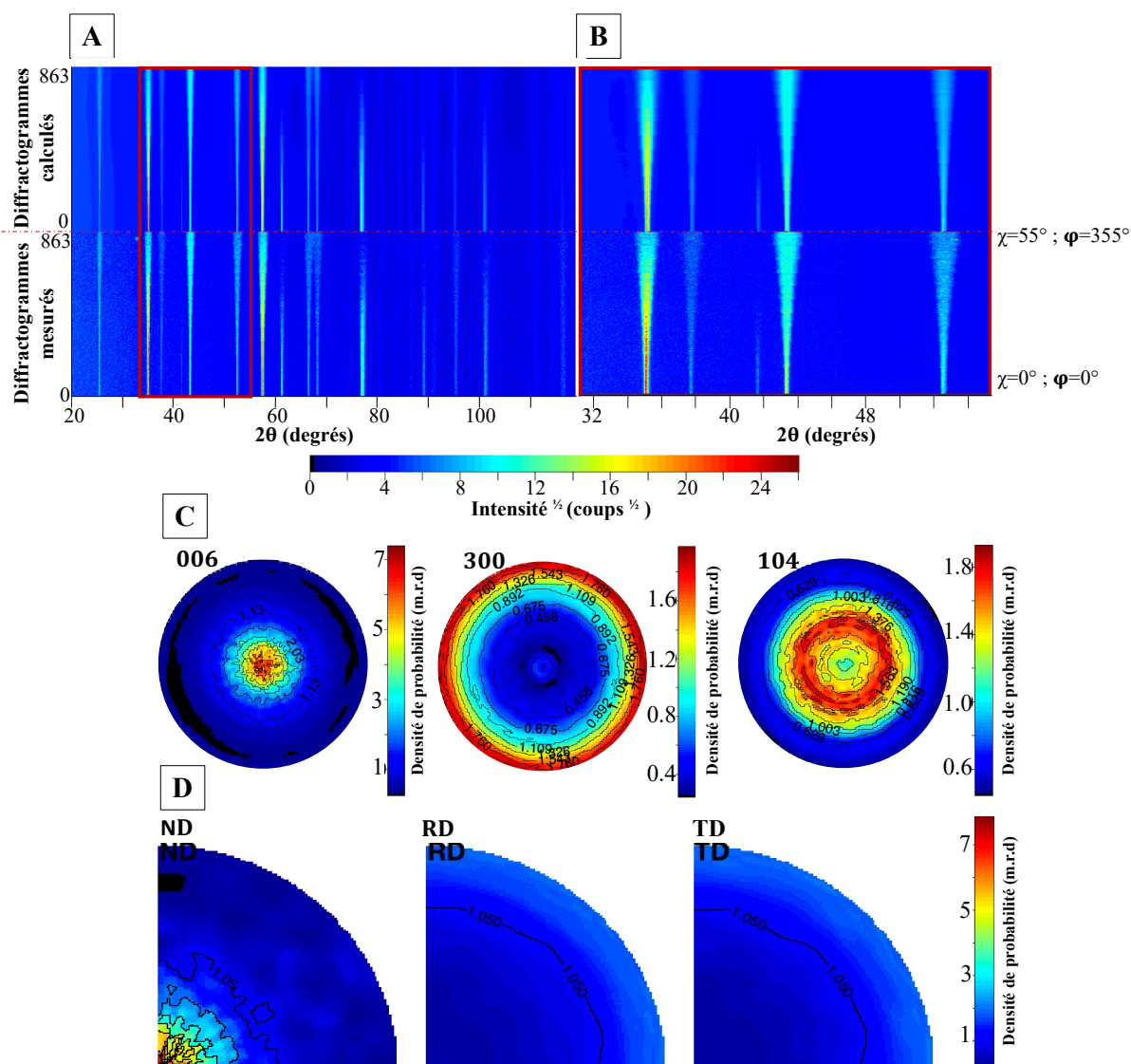


Figure 40 (A, B) 864 diffractogrammes de l'échantillon α -Al₂O₃ du NIST (SRM 1976a), acquis avec le diffractomètre 4-cercles Ecocorail, représentés sous forme de tracés 2D avec en bas les diffractogrammes mesurés et en haut les diffractogrammes affinés par méthode Rietveld avec prise en compte de l'ODF. (C,D) Figures de pôles (00 l , $h00$, $h0l$) et figures de pôles inverses obtenues après affinement de l'ODF en utilisant le modèle E-WIMV.

Les figures de pôles {300} et {104} montrant l'orientation aléatoire des axes \vec{a} et \vec{b} autour de \vec{c} , forment un renfort de densités d'orientations sur l'équateur vers $\chi=90^\circ$, et vers $\chi=37,5^\circ$ respectivement. Ce type de texture est typiquement observé pour un échantillon pressé

unidirectionnellement, dans le cas de cristaux en formes de plaquettes. Le centre de la figure de pôles {300} montre un léger renfort de densité, signature de la composante d'orientation avec $\langle h00 \rangle // \vec{n}$. Les figures de pôles inverses montrent également la symétrie axiale avec un renfort de l'équateur pour tout $[hk0]$, et aucune composante hors $\langle 00\ell \rangle$ parallèle à \vec{n} (figure de pôles inverse ND).

4.2 Iodure de mercure

Le temps de mesure utilisé pour l'échantillon HgI₂-III a été de 420 secondes par diagramme soit une durée totale d'acquisition de 92,5 heures pour 792 diffractogrammes enregistrés.

Dans cet échantillon, un décalage des raies de diffraction avec l'inclinaison en χ a été observé, signature de l'existence de contraintes résiduelles dans l'échantillon. Ces contraintes résiduelles ont été affinées en tenant compte de l'ODF (Matthies & Humbert, 1995) et du tenseur de rigidité élastique C_{ijkl} du monocristal. Les valeurs des coefficients de rigidité élastique c_{ij} (MPa) (**Tableau 10**) ont été obtenues à partir de mesures sur monocristaux (Boulanger & Hayes, 1998). Ce tenseur possède 5 composantes indépendantes.

Tableau 10 Tenseur de rigidité élastique c_{ij} (MPa) de la phase HgI₂ d'après Boulanger & Hayes (1998).

330,3	55,9	116,8	0	0	0
	330,3	116,8	0	0	0
		163,4	0	0	0
			72,3	0	0
				72,3	0
					23,1

Les résultats obtenus après affinement (**Tableau 11**) confirment que le modèle d'affinement utilisé est approprié. Ce modèle intègre une bonne représentation des contraintes résiduelles et de la composante texture (**Figure 41 et Tableau 11**), avec un GoF de 1,1. De plus, la position atomique libre z_1 obtenue après affinement à l'aide du modèle de texture E-WIMV est très proche de celle obtenue à partir d'un monocristal, avec une différence de seulement $0,7 \cdot 10^{-4} \text{Å}$.

Tableau 11 Résultats d'affinements (paramètres de mailles, positions libres, tailles de cristallites et microdéformations) d'un monocristal et de la pastille d'HgI₂ après affinement sur le logiciel MAUD avec les facteurs d'accords associés, les informations de texture et de contraintes résiduelles.

		Résultats après affinement	Monocristal
	COD ID	<i>Schwarzenbach et al., (2007) - N°9 014 330</i>	<i>Schwarzenbach et al., (2007) - N°9 014 330</i>
Paramètres de maille (Å)	a	4,36045(7)	4,368(3)
	c	12,4053(2)	12,4535(3)
Tailles des cristallites (Å)		754(96)	-
Microdéformations (r.m.s)		1.10 ⁻⁴	-
Position libre (Å)	z _I	0,38947(4)	0,3894(4)
	GoF	1,1	
Facteurs d'accord	R _{wp} (%)	44,4	-
	R _B (%)	36,4	-
	R _{exp} (%)	41,7	-
	Grille ODF (°)	3,75	-
Texture	F ² (m.r.d ²)	1,24	-
	ODF (min-max) (m.r.d)	0-25	-
Contraintes résiduelles (MPa)	σ_1	-0,183(4)	-
	σ_2	-0,322(4)	-

Comme précédemment, les diagrammes affinés représentent bien les mesures (**Figure 41 A, B**). Sur un zoom des diffractogrammes (**Figure 41 B**), l'inclinaison en χ provoquant le décalage des pics est très visible. Ce décalage se situe vers les grandes valeurs de 2θ pour des angles χ élevés (correspondant à des plans cristallins se rapprochant d'une position perpendiculaire au plan de l'échantillon). Les contraintes sont donc de compression dans le plan de l'échantillon et telles que σ_1 et σ_2 soient égales à -0,19 MPa et -0,32 MPa respectivement. Nous avons utilisé un modèle biaxial de contraintes, avec $\sigma_i \neq \sigma_j$ et $\sigma_k = 0$, résultant des valeurs relativement élevées

de contraintes. Ce modèle est justifié par la symétrie imparfaitement axiale autour de \vec{n} de la texture.

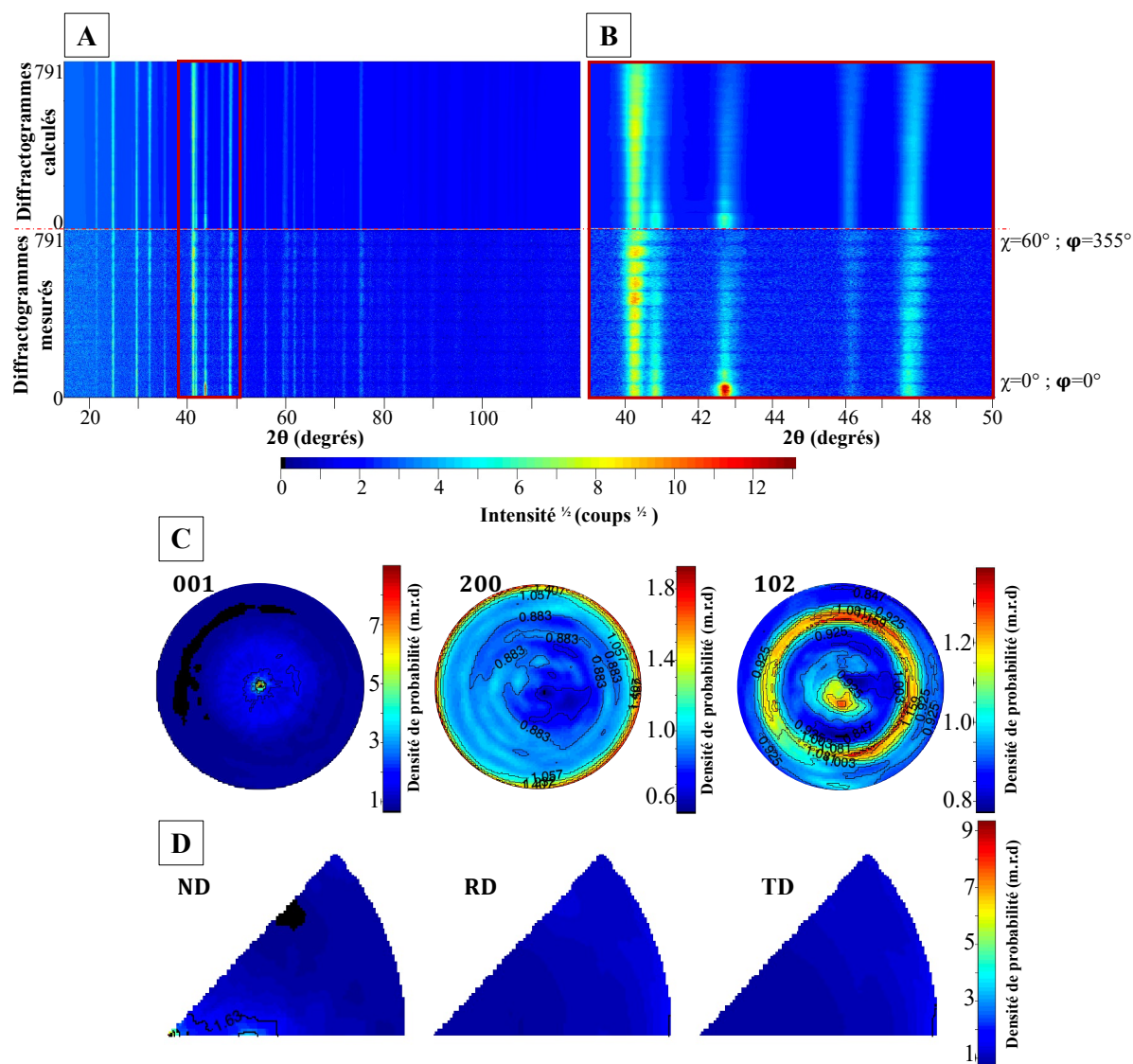


Figure 41 (A, B) 792 diffractogrammes de l'échantillon HgI₂, acquis avec le diffractomètre 4-cercles Ecocorail, représentés sous forme de tracés 2D avec en bas les diffractogrammes mesurés et en haut les diffractogrammes affinés par méthode Rietveld avec correction de l'ODF et de contraintes résiduelles. (C,D) Figures de pôles {001}, {200} et {102} et figures de pôles inverses obtenues après affinement de l'ODF en utilisant le modèle E-WIMV.

Les figures de pôles {001}, {200}, {102} (**Figure 41 C**) et figures de pôles inverses (**Figure 41D**) indiquent effectivement une texture se détachant de fibre avec une composante majeure avec $\langle 00\ell \rangle$ parallèle à \vec{n} , et une composante mineure $\langle h0\ell \rangle$ légèrement inclinée par rapport à

l'axe de pression \vec{F}_p . Les figures de pôles {200} et {102} montrent un renfort de densités d'orientation respectif vers $\chi=90^\circ$ et $\chi=63^\circ$. La densité d'orientation maximale pour cet échantillon est de 9,21 m.r.d avec F^2 plutôt faible de 1,24 m.r.d². Ceci est dû au fait que, même si le maximum pour la première composante correspond à une dispersion très faible de la distribution, il reste en faible proportion volumique, alors que le reste de l'échantillon présente une orientation plus dispersée.

Comme pour l'échantillon précédent, $f(g)_{\min}=0$ donc la totalité du volume de l'échantillon est inclus dans ces deux composantes de texture.

4.3 Gypse

Le temps de mesure par scan pour l'échantillon CaSO₄.2H₂O lors des mesures QTA a été de 420 secondes soit un total de 92,5 heures pour 792 diagrammes.

Bien que l'élargissement des pics lorsque χ augmente n'est pas parfaitement représenté (**Figure 42A, B**), les facteurs d'accords obtenus (**Tableau 12**) après affinement indiquent une bonne représentation de la texture réelle de l'échantillon avec un GoF de 1,1.

Tableau 12 Paramètres affinés (paramètres de mailles, positions libres, tailles de cristallites et microdéformations) d'un monocristal et de la pastille de CaSO₄.2H₂O après affinement avec le logiciel MAUD, facteurs d'accords associés et informations de texture.

		Résultats après affinement	Monocristal Boeyens & Ichharam (2002)
	COD ID		
Paramètres de maille (Å)	a	6,30406(9)	6,28
	b	15,2209(3)	15,20
	c	6,5351(1)	6,52
	β (°)	127,474(1)	127,4
Tailles des cristallites (Å)		1 316 (9)	-
Microdéformations (r.m.s)		1×10^{-4}	-
Positions libres (Å)	y _s	0,0806(0)	0,07724
	y _{Ca}	0,0778(0)	0,7856
Facteurs d'accord	GoF	1,1	-
	R _{wp} (%)	23,9	-

Texture	R _B (%)	18,0
	R _{exp} (%)	21,9
	Grille ODF (°)	3,75
	F ² (m.r.d ²)	1,03
	ODF (min-max)	-
	(m.r.d)	0-1,85

De nombreuses positions libres sont présentes dans la structure du gypse. Nous ne nous intéresserons pour cet échantillon qu'aux positions atomiques libres de Ca et de S, éléments les plus lourds de la structure. Les positions atomiques libres y_{Ca} et y_S obtenues après affinement avec le modèle de texture E-WIMV sont proches de celles obtenues sur monocristaux, avec $\Delta y_{Ca} = 33,6 \cdot 10^{-4} \text{Å}$ et $\Delta y_S = 7,6 \cdot 10^{-4} \text{Å}$.

Les figures de pôles {002}, {200}, {040} (**Figure 42C**) et figures de pôles inverses (**Figure 42D**) montrent une composante de texture selon la direction $\langle 0k0 \rangle$ avec une légère inclinaison de l'axe de fibre par rapport à la perpendiculaire au plan de l'échantillon. Les index de texture sont relativement faibles et soulignent le caractère presque isotrope de cet échantillon avec F² égal à 1,03 m.r.d² et une densité d'orientation maximale de f(g) égal à 1,85 m.r.d..

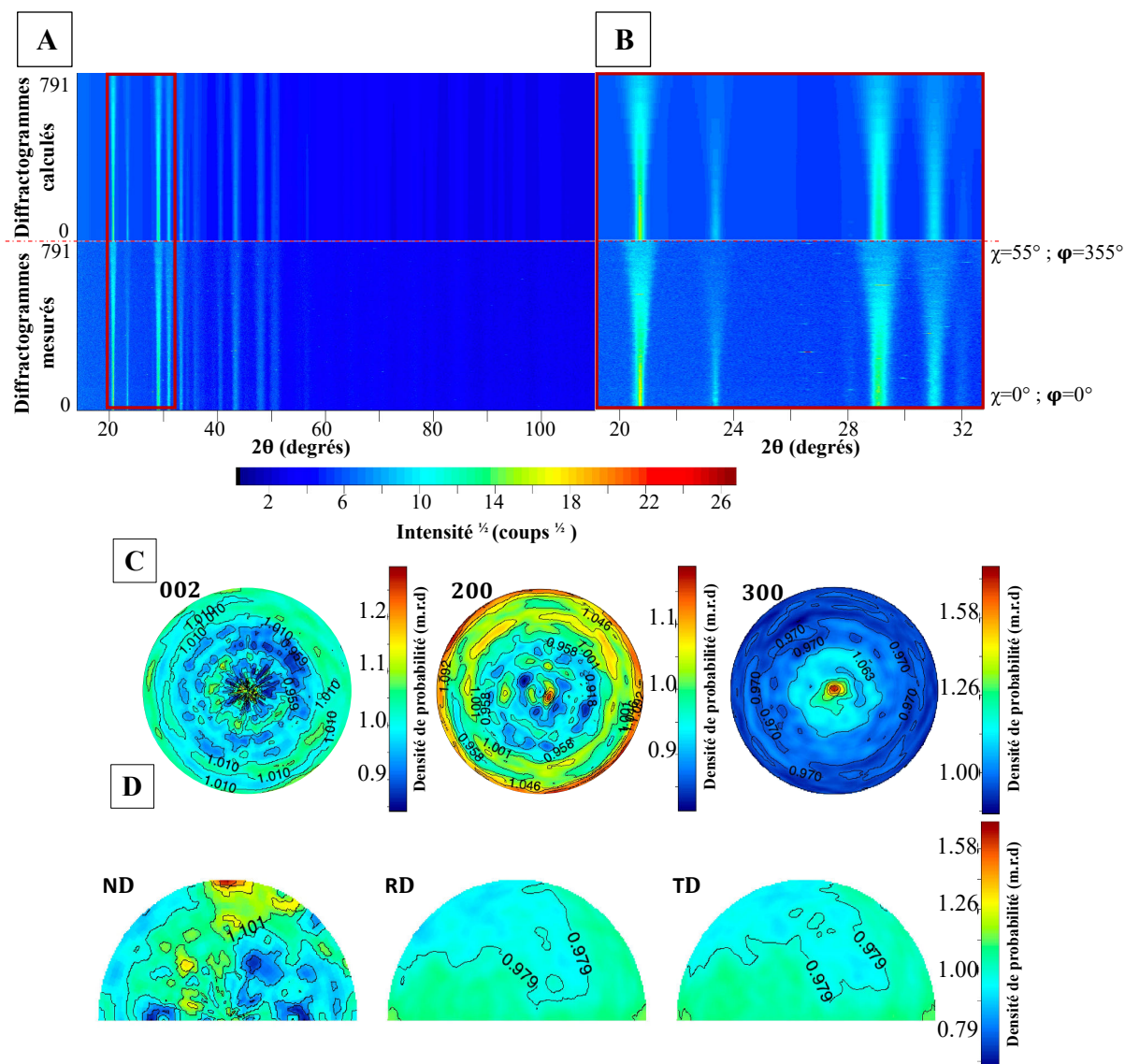


Figure 42 (A-B) 792 diffractogrammes de l'échantillon $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, acquis avec le diffractomètre 4-cercles Ecocorail, représentés sous forme développés le long de χ - φ 2D avec en bas les diffractogrammes mesurés et en haut les diffractogrammes affinés par méthode Rietveld avec correction de l'ODF. (C,D) Figures de pôles $\{002\}$, $\{200\}$ et $\{040\}$ et figures de pôles inverses obtenues après affinement de l'ODF en utilisant le modèle E-WIMV.

5 Les limites de modèle de March-Dollase

5.1 Absence d'affinement d'ODF

D'après la définition du modèle de March (1932) et de Dollase (1986), celui-ci ne prend en compte qu'une direction d'orientation dans l'espace échantillon. Or une orientation nécessite la présence de deux directions dans l'espace, ce qui nécessite trois angles d'Euler, correspondants aux trois degrés de liberté de rotation. L'une des conséquences de ce manque de représentativité est l'impossibilité d'obtenir une fonction de distribution des orientations et donc de ne pas reposer sur un fondement mathématique justifiable. En prenant par exemple, un échantillon Al_2O_3 doté d'une texture parfaite selon MD ($G_1 = 0$) l'axe \vec{c} parallèle à \vec{n} ($\alpha_h = 0$), le même diffractogramme associé convient au moins à deux cas de textures possibles, soit une composante de fibre, soit une composante sphérique (**Figure 43**).

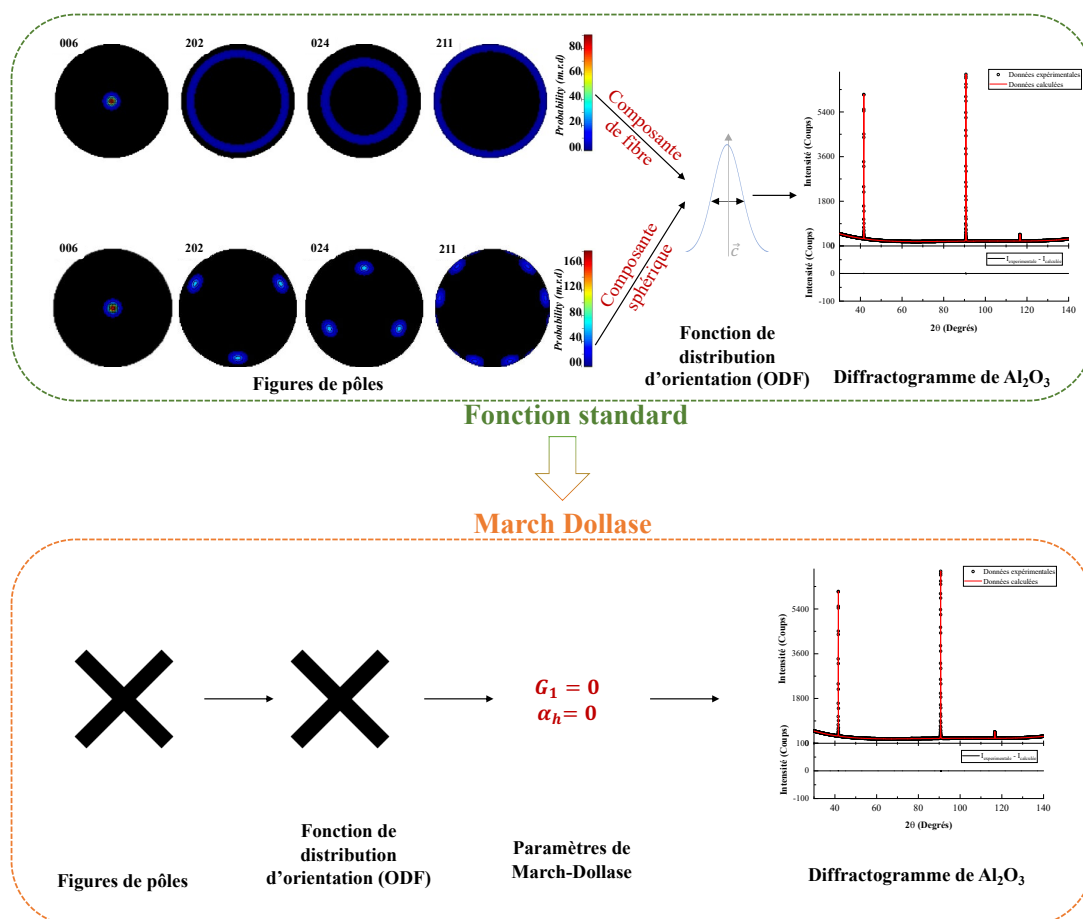


Figure 43 Schéma d'un cas particulier où la texture d'un échantillon peut correspondre à deux composantes de texture, soit fibre soit sphérique (encadré vert) dissociables par leurs figures de pôles (encadré orange) mais pas en utilisant MD.

Les deux textures simulées montrent des figures de pôles différentes qui correspondent à des ODF différentes (**Figure 43**). Ces textures peuvent être déterminées par une mesure complète de l'échantillon, soit une mesure à χ et φ variables. A partir de ce diagramme, le modèle MD ne peut pas dissocier une composante sphérique d'une composante de fibre. Cependant, même avec une mesure complète QTA, ce modèle reste insuffisant puisque $\alpha_{\bar{h}}$ ne permet pas de positionner les pôles de la composante sphérique le long de l'azimuth des figures de pôles. D'autre part, plusieurs dispersions de la texture par exemple avec une distribution de 1° ou 2° (donc de force de texture différente), peuvent être simulées par le même $G_1=0$ (**Figure 43**). On voit finalement que le modèle de MD est loin de pouvoir représenter une texture physiquement.

5.2 Impacts sur les positions libres

Une seconde limite du modèle de MD peut être mise en évidence en comparant les positions atomiques affinées et les angles de liaisons interatomiques obtenues sur monocristaux et sur échantillons polycristallins texturés, quand la texture est modélisée à partir de différents modèles.

5.2.1 Méthode

La méthode utilisée pour cette étude comparative (**Figure 44**) consiste, dans un premier temps, à relever par recherche bibliographique les positions atomiques libres des matériaux ciblés déterminés par des mesures hautes résolutions. Dans un second temps les échantillons sont mesurés sur un diffractomètre 4-cercles afin d'obtenir une analyse complète de la texture (QTA). Enfin les mêmes échantillons sont mesurés sur un diffractomètre en mode Bragg-Brentano. Cette géométrie instrumentale a été choisie par sa forte fréquence d'utilisation lors d'une détermination structurale ou d'un affinement sur poudre. Après avoir acquis les mesures des trois échantillons sélectionnés sur les deux diffractomètres, l'ensemble des données est affiné avec tous les modèles de textures disponibles sur le logiciel de Rietveld MAUD, soit E-WIMV, modèle « exponentielles harmoniques », fonctions standards et modèle de March-Dollase. En plus de la texture, les paramètres de mailles (pour les échantillons non standards), la taille des cristallites, les contraintes résiduelles éventuelles et les positions atomiques libres ont été affinés. Après avoir considéré les facteurs d'accord comme optimaux, les valeurs des positions atomiques libres et relations angulaires des atomes constituant les échantillons ont été relevées et comparées aux valeurs de références obtenues sur monocristaux.

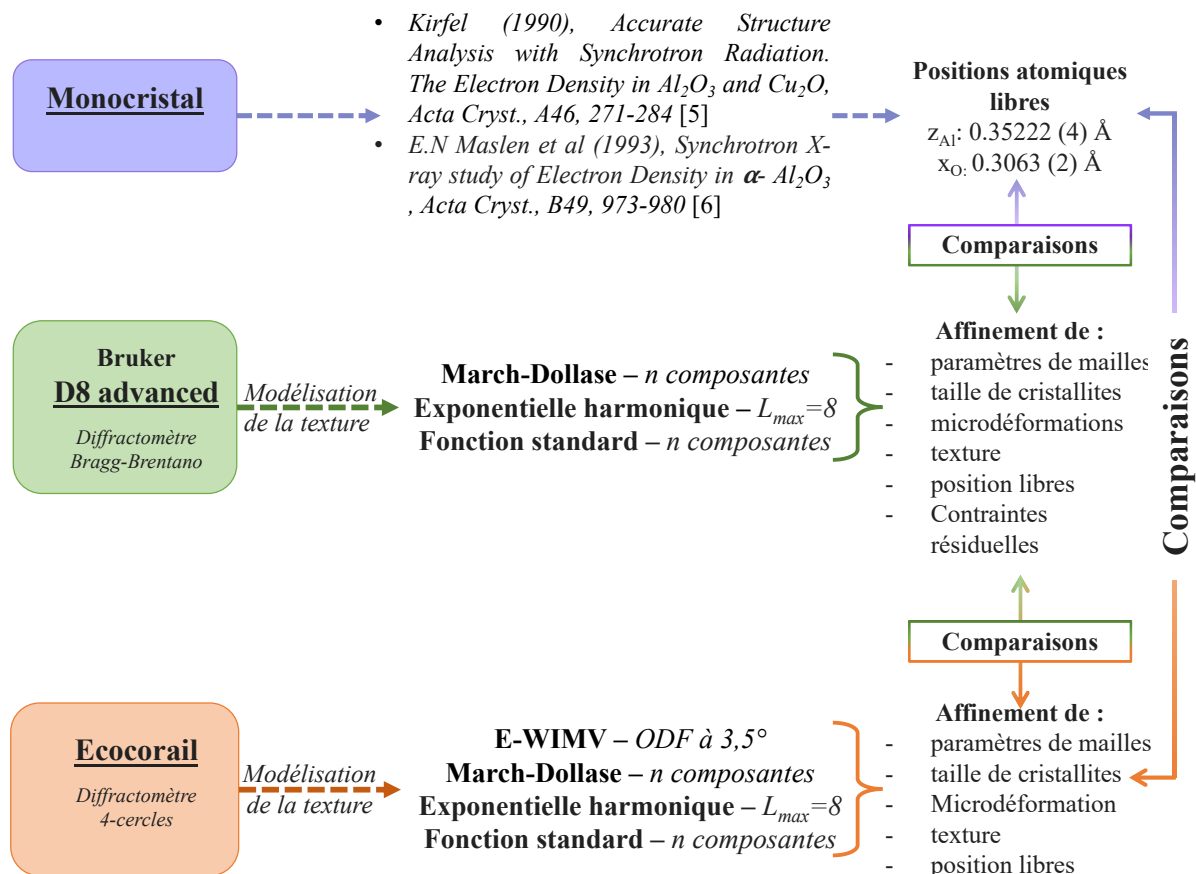


Figure 44 Méthodologie appliquée pour l'étude de l'influence du modèle de texture lors d'un affinement structural.

5.2.2 Résultats et discussions

Les échantillons analysés présentent souvent des textures comportant plusieurs composantes comme α -Al₂O₃, ou des textures correspondant à un modèle imparfaitement symétrique. Pour homogénéiser les comparaisons entre modèles de textures et géométrie de mesures, toutes les composantes de texture observées en QTA sont intégrées dans les modèles quelle que soit la géométrie de mesures (4-cercles ou Bragg-Brentano) lors de l'affinement. Pour autant, il est à noter qu'un scan $\theta - 2\theta$ en mode Bragg-Brentano symétrique (acquis sur le D8 Advanced) ne permet pas d'observer des plans inclinés par rapport au plan de l'échantillon (ou bien des plans correspondant à une seule orientation), seule une analyse complète de la texture à l'aide d'un diffractomètre 4-cercles le permettant. Il sera discuté ci-après de l'évolution (1) des facteurs d'accords, (2) des positions libres, et (3) longueurs des liaisons atomiques, en fonction des différents modèles de textures et instruments utilisés.

Facteurs d'accords

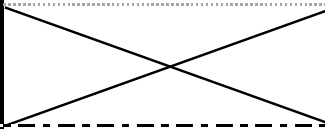
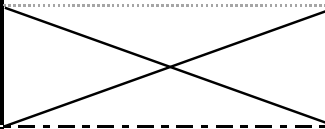
Le **Tableau 13** présente l'ensemble des facteurs d'accord obtenus après affinement des jeux de données sur les deux diffractomètres D8 Advanced et Ecocorail pour chacun des modèles de texture. Pour rappel, un diffractogramme n'est pas composé du même nombre de points de mesures d'un diffractomètre à l'autre (7779 pour le D8 Advanced contre 3200 pour Ecocorail) et entraîne donc un poids des données et une résolution différents. Le diffractomètre D8 Advanced possède la meilleure résolution instrumentale. Aussi, plus l'instrument est résolu et plus les diffractogrammes mesurés montrent des détails (par exemple la présence de pics $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ dissociables l'un de l'autre), et le modèle simulé devra être d'autant plus détaillé que l'instrument sera résolu. Nous ne pouvons donc pas comparer avec aisance des facteurs d'accords provenant de simulations obtenues sur des conditions instrumentales variant d'un jeu de données à l'autre.

Cependant la comparaison des facteurs d'accords obtenus sur les modélisations de jeux de données acquis sur Ecocorail, montre que pour les 3 échantillons, les modèles de texture cohérents physiquement (E-WIMV, « fonction standard » et « exponentielles harmoniques ») sont ceux qui permettent de représenter au mieux les diffractogrammes mesurés. Les facteurs d'accords les plus grands sont ceux obtenus à partir du modèle de MD pour les trois échantillons. Cette observation conforte que le modèle de MD n'est pas suffisant pour représenter toutes les textures.

A présent, si nous comparons les facteurs d'accords des simulations obtenus sur les jeux de données récoltés sur le D8 Advanced, le modèle « exponentielles harmoniques » présente le GoF le plus bas, et de nouveau le modèle de MD présente les facteurs d'accords les plus grands. En conclusion, pour deux jeux de données d'échantillons différents et dans des conditions instrumentales différentes, les facteurs d'accords indiquent que le modèle de MD est celui qui représente le moins bien les mesures, incluant la texture.

Les facteurs d'accord ne sont que des « vues » statistiques pour différencier une adéquation du modèle avec l'observation. Le modèle n'est toutefois pas à l'abri d'artefacts plus ou moins locaux et invisibles dans la moyenne des écarts quadratiques. Il est nécessaire, pour s'assurer de la cohérence des résultats, d'observer les valeurs obtenues, indépendamment en première approche de la valeur du GoF. Ceci est vrai d'autant plus que les valeurs observées ici, restent semblables entre les différents affinements, et même si l'approche de MD se détache en sa défaveur.

Tableau 13 Facteurs d'accords obtenus après affinement de la texture par les modèles MD, "exponentielle harmonique", "fonction standard" et E-WIMV à partir de mesures sur un diffractomètre 4-cercles (EcoCorail) et d'un diffractomètre 2-cercles (D8 Advance), sur les échantillons Al₂O₃, HgI₂, et CaSO₄.2H₂O.

		Inel Ecocorail Diffractomètre 4-cercles		BRUKER D8 Advance Diffractomètre 2-cercles	
<i>Modèles de texture</i>		<i>Facteurs d'accords</i>	<i>Valeurs</i>	<i>Valeurs</i>	
Al₂O₃	Exponentielle harmonique <i>L_{max}=8</i>	GoF	1,2	2,7	
		R _{wp} (%)	28,6	11,4	
		R _b (%)	21,6	8,4	
		R _{exp} (%)	24,0	4,3	
	Fonction standard	GoF	1,2	3,5	
		R _{wp} (%)	28,6	14,9	
		R _b (%)	21,6	9,8	
		R _{exp} (%)	24,0	4,3	
	March-Dollase	GoF	1,4	4,9	
		R _{wp} (%)	33,9	16,4	
		R _b (%)	26,5	13,3	
		R _{exp} (%)	24,0	3,3	
E-WIMV <i>ODF : 3,75°</i>	GoF	1,2			
	R _{wp} (%)	29,1			
	R _b (%)	22,2			
	R _{exp} (%)	24,0			
HgI₂	Exponentielle harmonique <i>L_{max}=8</i>	GoF	1,1	2,9	
		R _{wp} (%)	44,2	19,6	
		R _b (%)	36,2	14,6	
		R _{exp} (%)	14,7	2,4	
	Fonction standard	GoF	1,1	3,0	
		R _{wp} (%)	45,1	21,57	
		R _b (%)	37,1	15,88	
		R _{exp} (%)	42,6	2,4	
	March-Dollase	GoF	1,1	4,0	
		R _{wp} (%)	44,8	39,5	
		R _b (%)	36,7	26,9	
		R _{exp} (%)	41,7	2,4	
E-WIMV <i>ODF : 3,75°</i>	GoF	1,1			
	R _{wp} (%)	44,4			
	R _b (%)	37,2			
	R _{exp} (%)	36,4			
CaSO₄.2H₂O	Exponentielle harmonique <i>L_{max}=8</i>	GoF	1,1	2,7	
		R _{wp} (%)	24,0	14,1	
		R _b (%)	18,1	9,1	
		R _{exp} (%)	21,9	5,3	
	Fonction standard	GoF	1,1	2,7	
		R _{wp} (%)	24,0	14,3	
		R _b (%)	18,3	9,2	
		R _{exp} (%)	21,9	5,3	
	March-Dollase	GoF	1,1	2,8	
		R _{wp} (%)	24,1	14,5	
		R _b (%)	18,2	9,5	
		R _{exp} (%)	21,9	5,3	

Positions atomiques libres

Les positions atomiques libres obtenues après affinement (**Tableau 14**) montrent qu'une mesure complète de la texture avec affinement par le modèle E-WIMV, permet d'approcher au mieux les valeurs de référence obtenues sur monocristaux, quel que soit l'échantillon. Ce modèle de texture appliqué à une mesure complète de la texture semble apparaître comme la méthode la plus rigoureuse pour une détermination des positions atomiques libres sur échantillon texturé.

En effet, les différences de positions libres entre la référence et l'analyse E-WIMV sont inférieures à 1.10^{-4} Å pour deux des trois échantillons (Al_2O_3 et HgI_2). La différence est plus grande pour l'échantillon de gypse avec un ordre de grandeur de 10^{-3} Å pour la position y_s . Néanmoins cette différence reste toujours inférieure aux autres positions atomiques obtenues avec les autres modèles de texture.

Globalement, les résultats montrent que le modèle MD induit les plus grands écarts aux valeurs des positions libres obtenues sur monocristaux et ce quel que soit l'instrument utilisé. La position atomique z_1 obtenue à partir de la mesure acquise sur le D8 Advanced admet une différence avec celle du monocristal de $9,767.10^{-2}$ Å pour le modèle MD alors que les autres modèles admettent une différence d'en moyenne 10^{-3} Å.

Les modèles « exponentielle harmonique » et « fonction standard » montrent des résultats quasi similaires sur les positions atomiques libres sur le jeu de données acquis sur Ecocorail. Cependant de façon systématique, le modèle « fonction standard » induit une différence entre les positions atomiques des monocristaux et celles calculées, plus faibles sur le jeu de données acquis sur le D8 Advanced que celles obtenues avec le modèle « exponentielle harmonique ». Ainsi, un modèle cohérent de la texture (incluant une ODF) permet de prendre en compte avec satisfaction les variations relatives des intensités diffractées entre différents hkl , dues à la texture. Cela peut paraître évident dans la mesure où l'ODF est introduite explicitement pour tenir compte de cet effet de « texture » dans les diagrammes mesurés. Cette meilleure prise en compte des variations de l'intensité est également visible sur un seul diagramme mesuré en $\theta-2\theta$. Il n'était donc pas si évident de le montrer, surtout devant l'abondance de résultats publiés utilisant le modèle de MD, manifestement moins approprié.

Tableau 14 Positions atomiques libres obtenues après affinement de la texture et des contraintes résiduelles par les modèles MD, "exponentielle harmonique", "fonction standard" et E-WIMV à partir de mesures sur un diffractomètre 4-cercles (EcoCorail) et d'un diffractomètre 2-cercles (D8 Advanced), sur les échantillons Al₂O₃, HgI₂, et CaSO₄.2H₂O.

		Inel Ecocorail Diffractomètre 4-cercles			BRUKER D8 Advance Diffractomètre 2-cercles	
	<i>Modèles de texture</i>	<i>Positions atomiques</i>	<i>Positions atomiques libres (Å)</i>	<i>Δ_{monocristal-échantillon} (10⁻⁴ Å)</i>	<i>Positions atomiques libres (Å)</i>	<i>Δ_{monocristal-échantillon} (10⁻⁴ Å)</i>
Al₂O₃	Exponentielle harmonique <i>L_{max}=8</i>	ZAl	0,352568 (7)	4	0,35214 (2)	0,8
		XO	0,30874 (5)	20	0,3066 (1)	3
	Fonction standard	ZAl	0,352584 (7)	4	0,35219 (2)	0,3
		XO	0,30873 (5)	24	0,3054 (2)	9
March-Dollase	ZAl	0,35210 (1)	1	0,35232 (2)	1	
	XO	0,31464 (5)	80	0,3094 (2)	30	
E-WIMV <i>ODF : 3,75°</i>	ZAl	0,352225 (7)	0,05	 	 	
	XO	0,30633 (5)	0,3			
HgI₂	Exponentielle harmonique <i>L_{max}=8</i>	ZI	0,38967 (3)	2,7	0,3898 (1)	3,3
		ZI	0,38952 (3)	1,2	0,3896 (1)	1,3
	March-Dollase	ZI	0,39094 (4)	15,4	0,2918 (7)	976,7
		ZI	0,38947 (3)	0,7	 	
CaSO₄.2H₂O	Exponentielle harmonique <i>L_{max}=8</i>	yS	0,0810 (1)	38	0,0801 (2)	29
		yCa	0,0779 (1)	7	0,0801 (2)	11
	Fonction standard	yS	0,0811 (2)	38	0,0799 (2)	26
		yCa	0,0774 (1)	12	0,0773 (2)	13
	March-Dollase	yS	0,0815 (1)	43	0,0803 (2)	30
		yCa	0,0780 (3)	5	0,0779 (2)	6
	E-WIMV <i>ODF : 3,75°</i>	yS	0,0806 (1)	34	 	
		yCa	0,0778 (1)	8		

Longueur des liaisons chimiques

Les longueurs des liaisons atomiques obtenues (**Tableau 15**) après affinement avec le modèle E-WIMV sont également les plus proches de celles obtenues sur monocristaux avec respectivement pour les liaisons Al-O, Hg-I, S-O et Ca-O des valeurs de 1,851Å ; 2,795Å ; 1,477 et [2,365 – 2,550Å]. La liaison S-O présente également la même valeur avec le modèle de MD. Cependant pour toutes les autres distances interatomiques obtenues par affinement de la texture avec les modèles MD, « fonction standard » et « exponentielle harmonique », les résultats sont plus fluctuants et s'éloignent des données de références.

Tableau 15 Longueurs des liaisons atomiques obtenues après affinement de la texture par les modèles MD, "exponentielle harmonique", "fonction standard" et E-WIMV à partir de mesures sur un diffractomètre 4-cercles (EcoCorail) et d'un diffractomètre 2-cercles (D8 Advanced), sur les échantillons Al₂O₃, HgI₂, et CaSO₄.2H₂O.

		Inel Ecocorail <i>Diffractomètre 4-cercles</i>		BRUKER D8 Advance <i>Diffractomètre 2-cercles</i>
	<i>Modèles de texture</i>	<i>Liaisons atomiques</i>	Distance (Å)	Distance (Å)
Al ₂ O ₃	Exponentielle harmonique <i>L_{max}=8</i>	Al-O	2,547	1,854
	Fonction standard	Al-O	2,537	1,856
	March-Dollase	Al-O	1,830	1,846
	E-WIMV <i>ODF : 3,75°</i>	Al-O	1,851	1,851
HgI ₂	Exponentielle harmonique <i>L_{max}=8</i>	Hg-I	2,783	2,794
	Fonction standard	Hg-I	2,782	2,797
	March-Dollase	Hg-I	2,776	2,252
	E-WIMV <i>ODF : 3,75°</i>	Hg-I	2,795	2,795
CaSO ₄ .2H ₂ O	Exponentielle harmonique <i>L_{max}=8</i>	S-O	1,462	1,481
		Ca-O	2,442-2,547	2,359-2,618
	Fonction standard	S-O	1,475	1,489
		Ca-O	2,460-2,537	2,376-2,507
	March-Dollase	S-O	1,477	1,493
		Ca-O	2,435-2,559	2,378-2,511
	E-WIMV <i>ODF : 3,75°</i>	S-O	1,477	1,477
		Ca-O	2,365-2,550	2,365-2,550

5.2.3 Conclusions

En conclusion, l'utilisation d'un diffractomètre 4-cercles pour une mesure QTA appliquée avec un affinement de la texture par le modèle E-WIVM apparaît comme la méthode la plus fiable pour faire un affinement structural sur des échantillons texturés. Cependant ces mesures complètes présentent certains inconvénients ne permettant pas l'utilisation systématique de cette technique lors d'une détermination et d'affinement structural. En effet, l'utilisation d'un diffractomètre 4-cercles n'est pas systématiquement possible dans les laboratoires et le traitement par analyse combinée nécessite un apprentissage. La variation $\chi - \varphi$ à pas constant entraîne également un grand nombre de scans à acquérir et donc un temps de mesure plus important qu'un scan en $\theta - 2\theta$ même si des détecteurs multiples 2D commencent à être plus routiniers. L'ensemble de ces diffractogrammes se doit d'être traité de façon simultanée pour un résultat optimal et une bonne interprétation des paramètres affinés. Or ce traitement n'est possible que sur les logiciels de Rietveld MAUD, GSAS et Fullprof où seuls MAUD et GSAS permettent l'utilisation de divers modèles de textures.

Concernant les modèles de texture « exponentielle harmonique » et « fonction standard », les résultats ne permettent pas de conclure si l'un des deux modèles est plus adapté que l'autre. Cependant, le modèle « exponentielle harmonique » (ou « harmoniques sphériques généralisées ») est implémenté dans plusieurs autres logiciels de Rietveld tel que GSAS et Topas pour le modèle « harmonique sphérique », et BGMN pour le modèle « exponentielle harmonique ».

Bien que le modèle de MD ait été défini comme un modèle de texture applicable en présence d'échantillons pressés de façon unidirectionnelle, cette étude a permis de mettre en évidence que ce modèle de texture est celui qui apparaît comme le moins approprié pour les trois échantillons présentés qui remplissent ces conditions. En effet, les paramètres structuraux obtenus après affinement montrent systématiquement les plus grandes différences par rapport aux données de références que les autres modèles de texture et ce quel que soit le mode de mesure choisie.

La stabilisation d'une texture dans l'échantillon apparaît finalement comme une voie intéressante pour permettre un meilleur affinement structural lorsque par exemple l'obtention de monocristal suffisamment gros est impossible, ou pour travailler sur échantillons réels non destructibles (films minces par exemple). En fait, plus la texture est forte et meilleure est la détermination des positions atomiques, si toutefois les références choisies ici sont bien choisies. C'est sur l'échantillon de gypse (le moins texturé) que l'amélioration due à la mesure complète

est la moins grande. En revanche, la présence de composantes très pointues de texture (HgI₂-III), en volume faible, semble perturber fortement le modèle de MD, non reposé sur un fondement physique d'orientation. Finalement, c'est l'expression des contraintes angulaires entre les liaisons atomiques qui, parce qu'elles sont physiquement interprétées dans l'ODF, et ce d'autant plus que la texture est forte, permet à l'affinement de stabiliser une solution (c'est-à-dire proche de celle obtenue sur monocristal).

5.3 Représentation de textures simulées

5.3.1 Méthode

A partir de la mesure de l'échantillon de corindon (NIST – 1976a SRM) acquis sur le D8 Advanced en mode $\theta - 2\theta$, nous avons simulé différentes textures passant d'un échantillon parfaitement orienté à un échantillon non texturé en utilisant le modèle « fonction standard » où nous avons fait varier le paramètre FWHM (Full Width at Half Maximum) de 0 à 180. Un diffractogramme affiné avec une fonction standard où à FWHM égale à 5°, est indicateur d'une texture « quasi parfaite » (**Figure 45D**) (ou se rapprochant d'un diffractogramme d'un monocristal) où une seule famille de plans cristallins est en position de diffraction jusqu'à $2\theta = 150^\circ$, par exemple $\{00\ell\}$ (**Figure 45A**). Au-delà de $2\theta = 150^\circ$, d'autres familles de plans cristallins $\{hkl\}$ avec ℓ grand devant h et k pourraient se trouver en position de diffraction mais la limite de l'instrument ne permet pas d'observer ces raies. Les figures de pôles des familles de plans $\{00\ell\}$ et $\{1010\}$ (**Figure 45B**) témoignent d'un renfort de la densité d'orientation à $\chi = 0^\circ$ et $\chi = 19,5^\circ$ respectivement (**Figure 45C**).

En revanche, si le diffractogramme mesuré est affiné avec une fonction standard dont le paramètre FWHM est égal à 20° (**Figure 46D**), le diffractogramme témoigne de la texture $\langle 00\ell \rangle$ mais d'autres familles de plans cristallins sont également en position de diffraction (**Figure 46A**), par exemple $\{h0\ell\}$. Dans ce cas-ci, les figures de pôles $\{00\ell\}$ et $\{h0\ell\}$ montrent un renfort de la densité d'orientation pour les mêmes χ mais avec une distribution de l'orientation plus étalée.

L'ensemble des diffractogrammes simulés avec la fonction standard, en ne faisant varier que le paramètre FWHM, ont été enregistrés comme mesures réelles pour ensuite être affinés avec le modèle de MD (**Figure 47**). La composante d'orientation utilisée est $g = \{0,0,0\}$, avec des axes \vec{c} et \vec{n} parallèles.

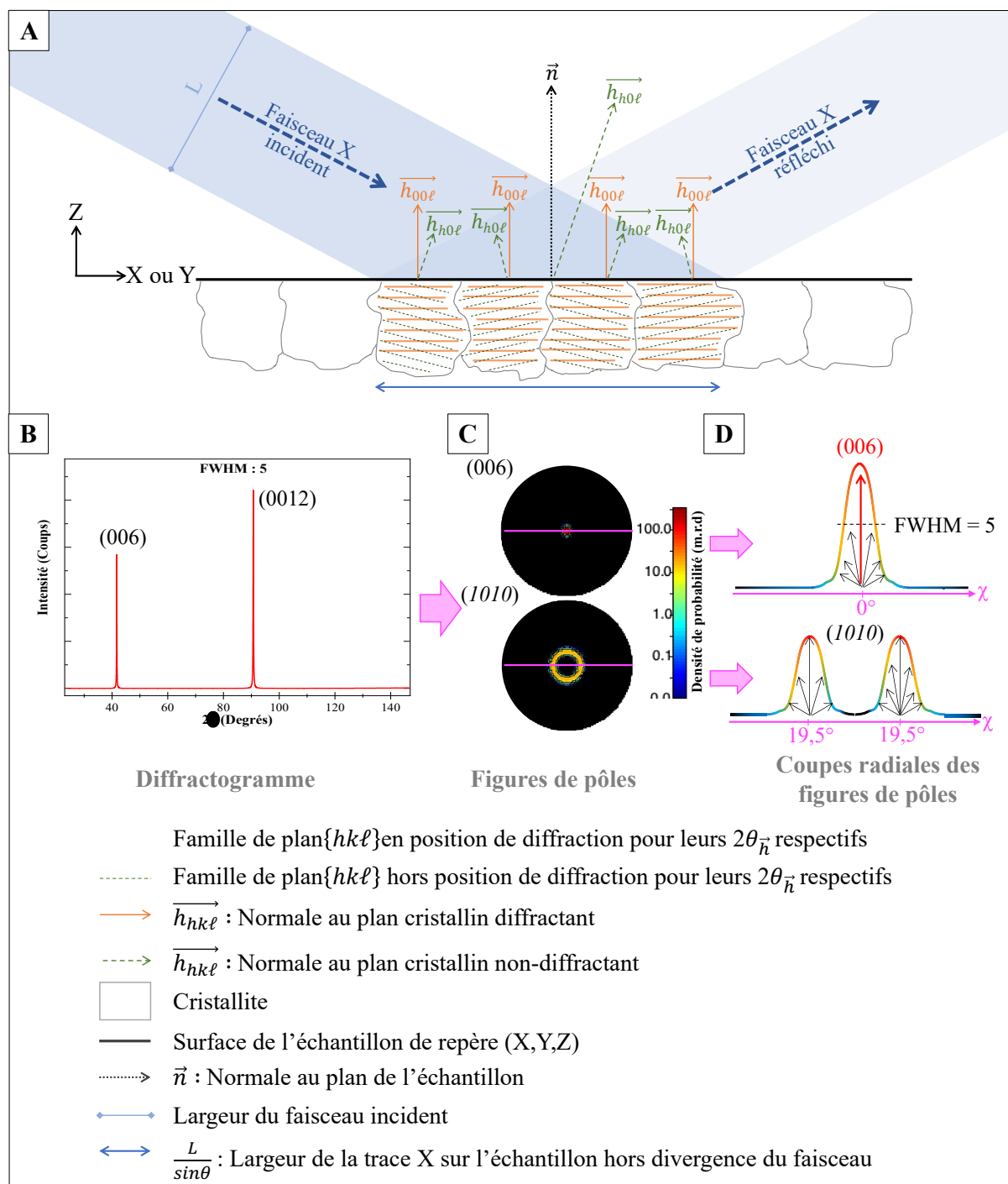


Figure 45 (A) Schéma d'un échantillon poudre à texture quasi parfaite, orienté $\langle 00\ell \rangle // \vec{n}$ et analysé sur un diffractomètre en mode θ - 2θ Bragg-Brentano. (B) Diffractogramme de l'échantillon à texture quasi parfaite de composante $\langle 00\ell \rangle$. (C) Figures de pôles {006} et {1010} associées à une composante de texture affiné avec une fonction standard dont le paramètre FWHM=5°. Et (D) Coupes radiales des figures de pôles {006} et {1010}.

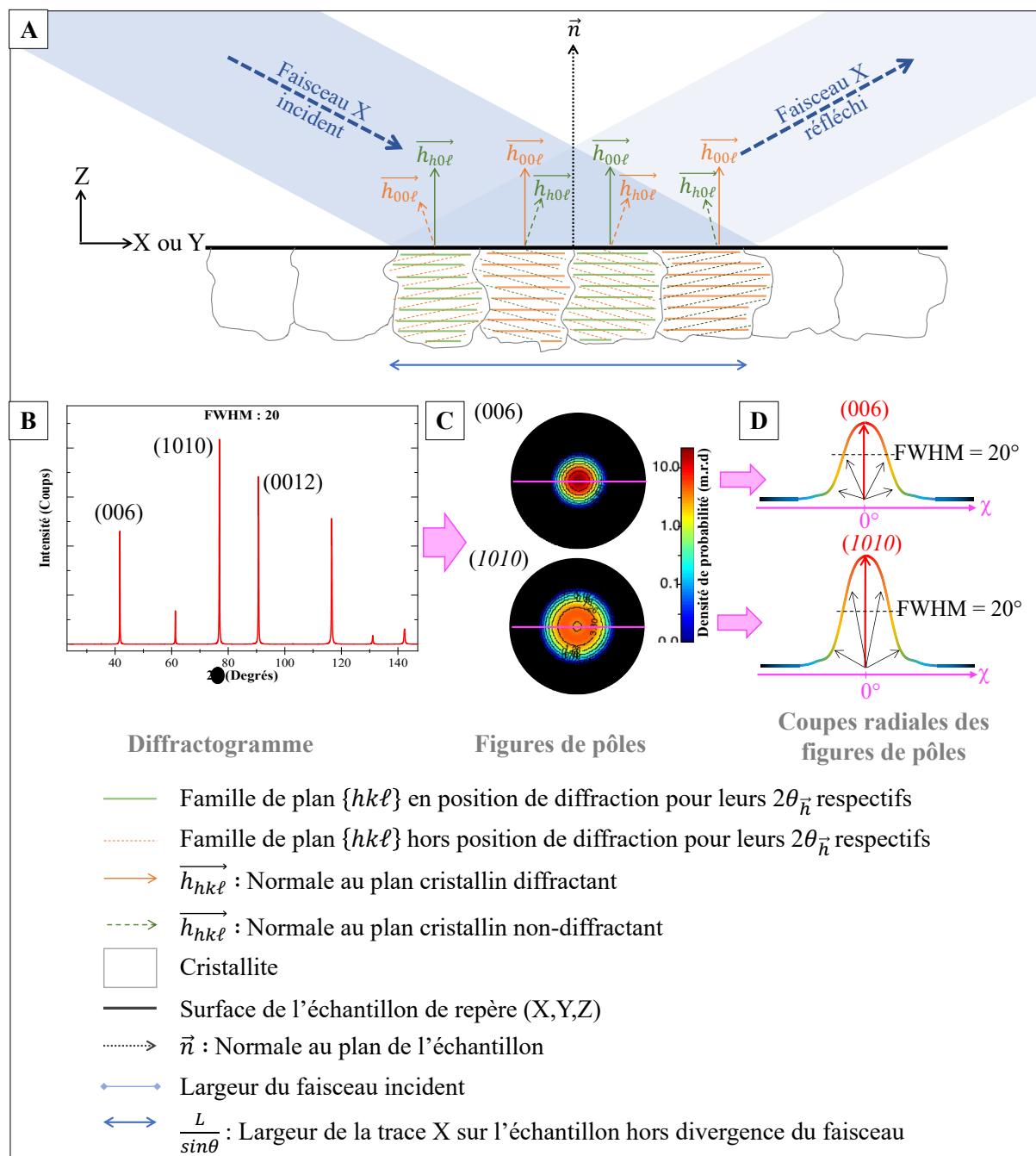


Figure 46 (A) Schéma d'un échantillon poudre texturé analysé sur un diffractomètre en mode θ - 2θ Bragg-Brentano dont la composante de texture majoritaire est $\langle 00\ell \rangle$. (B) Diffractogramme de l'échantillon texturé avec $\langle 00\ell \rangle // \vec{n}$. (C) Figures de pôles $\{006\}$ et $\{1010\}$ associées à une composante de texture affinée avec une fonction standard dont le paramètre FWHM=20°. Et (D) Coupes radiales des figures de pôles $\{006\}$ et $\{1010\}$.

5.3.2 Résultats et discussions

Les affinements obtenus avec le modèle de MD montrent de fortes lacunes de représentation de texture. En effet d'après cette simulation sur des échantillons texturés de corindon, le modèle de MD ne semble pouvoir représenter que les deux cas extrêmes :

- Un échantillon parfaitement orienté (cas proche du monocristal mais sans dissocier texture de fibre et composante sphérique, **Figure 47A**) où seuls les plans $\{00\ell\}$ sont en position de diffraction. Dans ce cas-ci, le coefficient de MD G_1 est alors proche de 0 comme attendu, et le diffractogramme simulé représente bien le diffractogramme mesuré. Ceci semble alors cohérent puisque seuls les pics $\{00\ell\}$ apparaissent sur le diffractogramme.
- Un échantillon non texturé (cas de la texture aléatoire, **Figure 47F**) où tous les plans réticulaires sont en position de diffraction avec la même probabilité. Dans ce cas-ci, le coefficient de MD G_1 est alors proche de 1.

Cependant dès que l'échantillon présente une texture s'éloignant de ces deux cas extrêmes, cas le plus fréquemment rencontré sur échantillons réels, le GoF est extrêmement grand ce qui souligne l'impossibilité du modèle de MD à affiner l'ensemble des données mesurées. Par exemple, la **Figure 47B** représente une texture un peu plus éloignée de celle du monocristal mais toujours avec une seule composante majoritaire $\langle 00\ell \rangle$. Dans ce cas-là, l'intensité des raies 00ℓ est bien représentée mais le modèle de MD ne représente pas ou très peu les autres familles de plans pourtant bien visibles. Ceci est normal puisque le modèle de MD ne favorise qu'un type de réflexion (un seul $\alpha_{\vec{h}}$) alors que l'orientation devenant moins forte des raies autres que (00ℓ) apparaissent dans le diagramme (**Figures 45-46-47B**). Il devient alors nécessaire d'étendre le modèle de MD à d'autre \vec{h} , ce qui est possible dans MAUD et d'autres programmes. De même, dans le cas d'une texture intermédiaire entre un échantillon parfaitement texturé et non texturé (**Figure 47C**), on remarque que la quasi-totalité des raies de diffraction sont affinées mais qu'en revanche aucune des intensités n'est en accord avec les données mesurées. Ce manque de représentation de l'intensité induit donc un GoF extrêmement fort reflétant l'impossibilité de représenter cette texture par le modèle de MD. Enfin, moins l'échantillon est texturé plus le modèle de MD permet un affinement du diffractogramme mesuré (**Figure 47E**), ce qui explique pourquoi dans la majorité des cas d'affinement structural, le modèle de MD semble fonctionner.

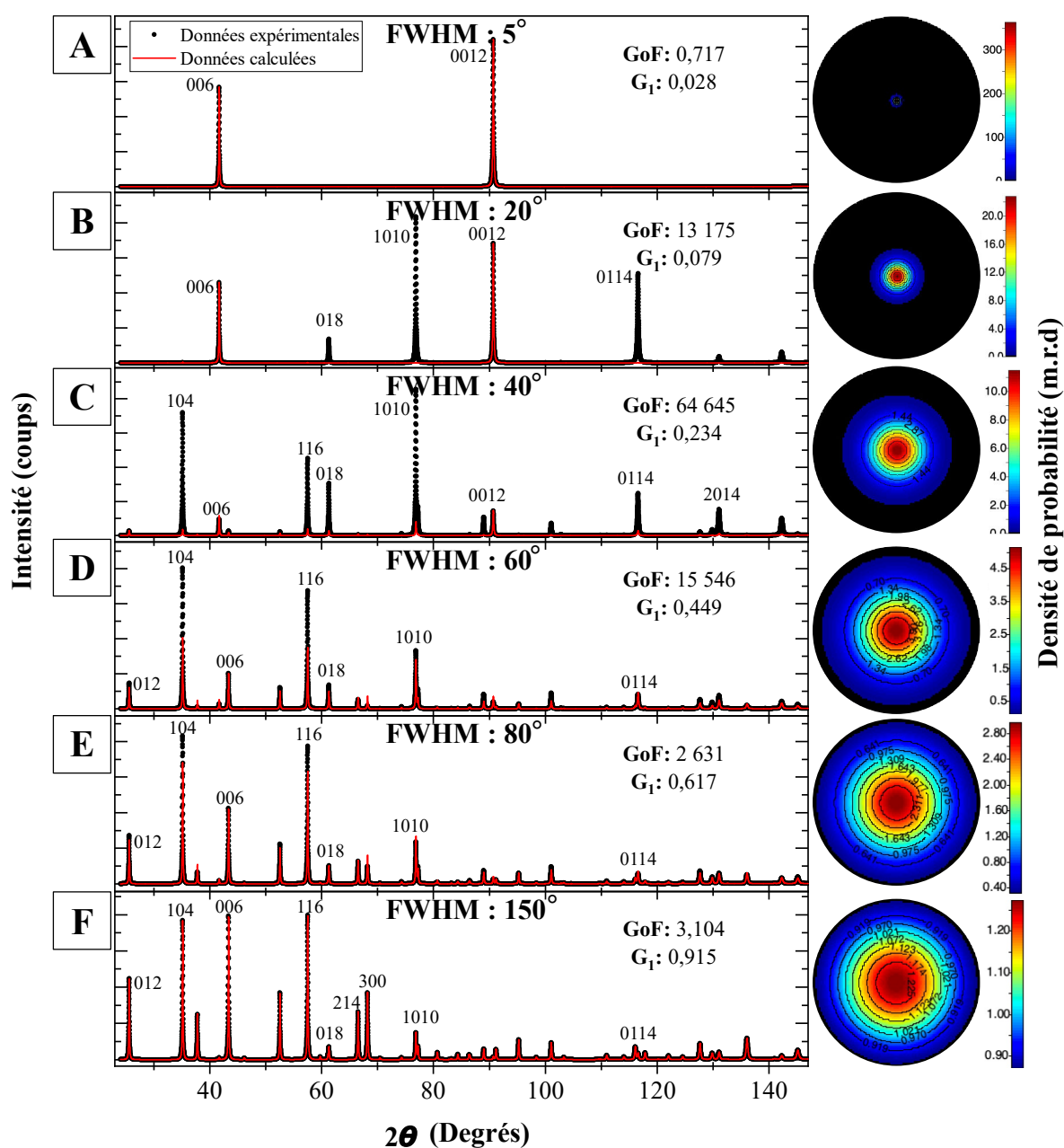


Figure 47 Diffractogrammes et figures de pôles associées d'échantillons de corindon texturés simulés à partir de fonctions standards (points noirs) où le paramètre FWHM est croissant de A à F respectivement de 5° à 150°, et affinés avec le modèle de MD (courbes rouges).

On peut noter que rajouter des composantes de MD pour représenter mieux le diagramme mesuré permet *à fortiori* d'obtenir une meilleure reliabilité de l'affinement. Toutefois, opérer dans ce sens revient à rajouter autant de paramètres ($\alpha_{\vec{h}i}$; G_{1i}) que de raies mal représentées par l'affinement, sans contrainte entre les différentes intensités des raies de $\alpha_{\vec{h}i}$ différents. A la limite, pour un échantillon aléatoirement orienté, il devient nécessaire de déclarer autant de $\alpha_{\vec{h}i}$

que de raies $\{hk\ell\}$ dont les plans ne sont pas parallèles. L'échantillon aléatoire est vu comme un ensemble de cristaux de texture parfaite procurant des intensités diffractées arbitrairement non contraintes, équivalent à opérer un « pattern matching ». Il va pourtant de soi que dans un diagramme de poudre les intensités sont liées par les facteurs de structure $F_{\vec{h}}$ (au moins) et ne peuvent pas apparaître comme une simple addition de i intensités diffractées par des cristaux indépendamment orientés d'un angle $\alpha_{\vec{h}i}$. En ce sens, un modèle MD comportant plusieurs composantes peut tout aussi bien corriger des intensités de phases différentes (pourvu que les mailles correspondent aux mêmes 2θ observés) que des intensités différentes d'une même phase modifiées par l'orientation cristalline. Il convient de rajouter aux problèmes précédents, que s'il existe une relation entre forme globale de texture (F^2) et G_1 , celle-ci dépend de la texture considérée. **La figure 48** illustre ce fait dans le cas de la texture de fibre. G_1 et FWHM n'évoluent pas, dans le cas d'une texture de fibre, de la même façon (**Figure 48**). Pour une FWHM variant de 0° à 20° , le coefficient G_1 évolue très peu et n'est donc pas indicateur d'une « force de texture » différente (encadré rouge de la **Figure 48**). Néanmoins, **la figure 47** montre bien une évolution franche entre un diffractogramme à FWHM = 5 où seules les raies 00ℓ sont en position de diffraction, et à FWHM = 20 où d'autres familles de plans sont en position de diffraction. Les figures de pôles associées indiquent également une évolution de la fonction de distribution plus étalée quand FWHM est grand, et donc une force de texture différente, soit plus faible quand FWHM est grand. A FWHM compris entre 50° et 120° , G_1 évolue de façon quasi-linéaire avec une rupture de pente à environ 120° . Dès lors que le FWHM est supérieure à 170° l'évolution du coefficient G_1 tend vers 1 jusqu'à atteindre un FWHM de 360° .

Concernant l'évolution du maximum de la densité de probabilité d'orientation pour ces mêmes FWHM, **la figure 48** témoigne d'une évolution exponentielle avec une valeur minimale de 1 atteinte pour des FWHM grands, soit compris entre 170° et 360° .

Ainsi, bien que la fonction standard témoigne d'une évolution de la texture et donc de la force de la texture lorsque le paramètre FWHM varie, le modèle de MD ne permet pas à l'aide du coefficient G_1 d'indiquer la force texture de n'importe quel échantillon texturé

En conclusion, par cette étude le modèle de MD ne semble pas adapté à tous les échantillons texturés, uniquement aux cas extrêmes soient parfaitement texturés ou très peu texturés, voire parfaitement isotropes.

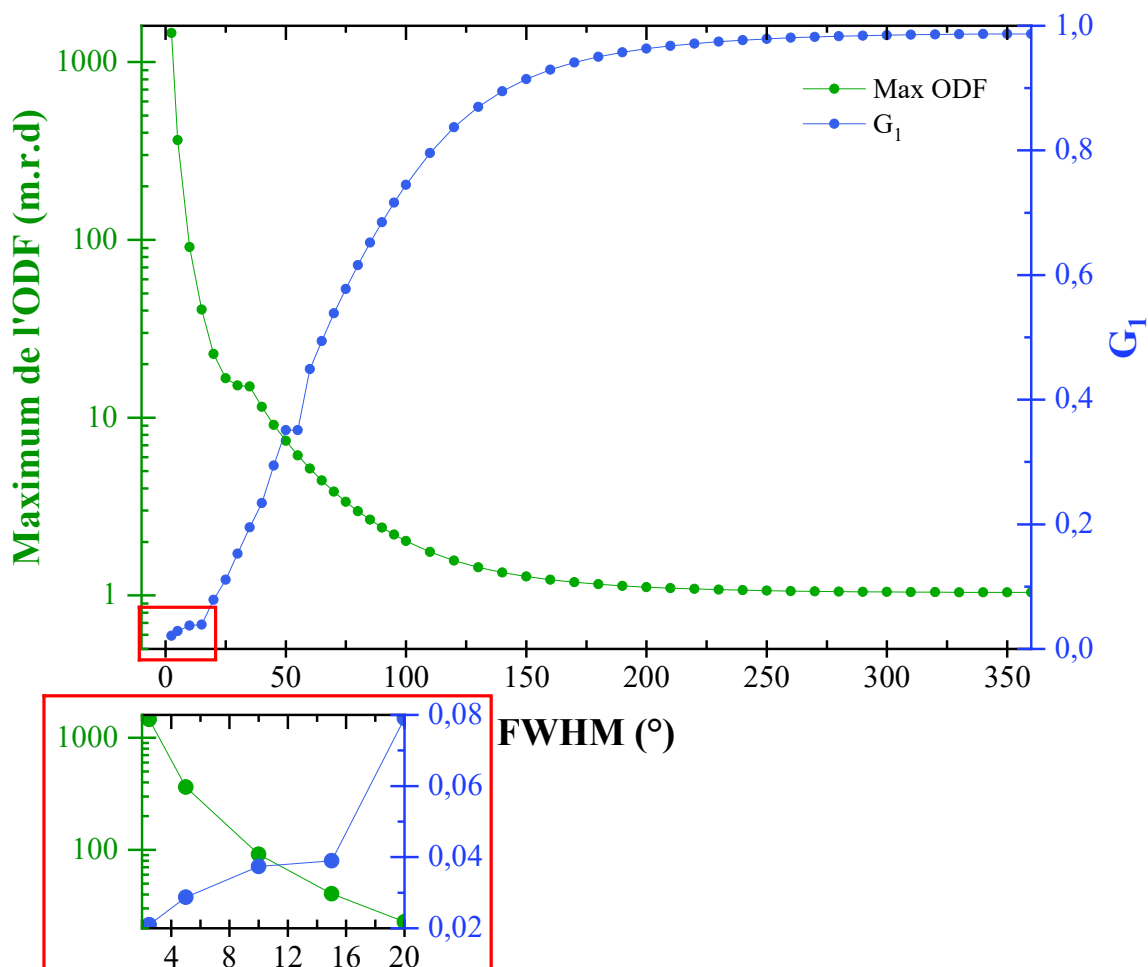


Figure 48 Graphique du paramètre FWHM de la fonction standard en fonction du coefficient de MD G_1 avec une zone d'évolution quasi constante de G_1 où FWHM est compris entre 0 et 20 (zone rouge).

6 Conclusions

Lors des mesures en analyse combinée, et pour arriver à des quantifications chimiques et minéralogiques de l'échantillon, il est important de choisir un modèle de texture adapté et le plus adaptable à toutes textures rencontrées afin de faciliter le traitement de la donnée par l'opérateur. Ainsi dans cette étude nous avons pu mettre en évidence de nombreuses limites du modèle de MD qui est à ce jour le modèle de texture le plus utilisé et le plus présent dans les logiciels de Rietveld. En effet, grâce à ces nombreux tests sur différents échantillons cristallins (monoclinique, quadratique et trigonal) nous avons pu montrer que :

- G_1 , défini comme apparenté à la texture, ne peut suffire à décrire une texture car le modèle de MD n'est défini qu'à partir d'un seul paramètre angulaire or pour une description complète de la texture deux angles doivent être pris en compte.
- L'absence de représentation de l'ODF et donc des figures de pôles ne permettent pas de définir ce modèle comme un modèle de texture mais plutôt comme un modèle compensatoire des intensités mesurées, soit un modèle de correction.
- Pour deux géométries de mesures différentes, les facteurs d'accord sont systématiquement plus grands avec le modèle de MD qu'avec tout autre modèle de texture et sont donc indicateurs d'une modélisation moins concluante qu'avec les autres modèles.
- Les positions atomiques libres divergent des données de références lors d'un affinement avec ce modèle, et les différences sont d'autant plus grandes qu'avec d'autres modèles de texture.
- Le modèle de MD ne suffit pas à représenter toutes les textures possibles et semble n'être adapté qu'aux cas extrêmes, soit une texture « parfaite » (ou monocristal), soit une texture complètement aléatoire.
- Un affinement d'une mesure complète de la texture (QTA) par le modèle E-WIMV présente les meilleurs résultats et les plus faibles différences entre la référence et la mesure sur la métrique de la maille, les positions libres et les relations angulaires.
- Le modèle E-WIMV ne pouvant être utilisé que pour l'affinement d'une mesure complète de la texture, la fonction standard et/ou le modèle « exponentielle harmonique » semblent être les meilleurs compromis pour une prise en compte de la texture sur des

mesures dites « routinières » et semblent être les plus simple d'utilisation et de compréhension pour l'opérateur qui traitera les données.

7 Bibliographie du Chapitre 3

- Boeyens, J. C. A., & Ichharam, V. V. H. (2002). Redetermination of the crystal structure of calcium sulphate dihydrate, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: *Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures*, 217(1), 9-10. <https://doi.org/10.1524/ncrs.2002.217.1.9>
- Boulanger, Ph., & Hayes, M. (1998). Acoustic axes for elastic waves in crystals : Theory and applications. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 454(1977), 2323-2346. <https://doi.org/10.1098/rspa.1998.0261>
- Chateigner, D. (2013). Combined Analysis: Structure-texture-microstructure-phase-stresses-reflectivity-fluorescence-PDF determination by x-ray, neutron and electron scattering *DEA*, Vol 1-1, pp 496. cel-00109040v2f
- Dollase, W. A. (1986). Correction of intensities for preferred orientation in powder diffractometry : Application of the March model. *Journal of Applied Crystallography*, 19(4), 267-272. <https://doi.org/10.1107/S0021889886089458>
- Gospodinov, M. M., Petrova, D., Yanchev, I. Y., Daviti, M., Manolopoulou, M., Paraskevopoulos, K. M., Anagnostopoulos, A. N., & Polychroniadis, E. K. (2005). Growth of single crystals of $\text{Hg}(\text{Br}_{1-x}\text{I}_x)_2$ and their detection capability. *Journal of Alloys and Compounds*, 400(1-2), 249-251. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.03.079>
- Henry, P. F., Weller, M. T., & Wilson, C. C. (2009). Neutron powder diffraction in materials with incoherent scattering: An illustration of Rietveld refinement quality from nondeuterated gypsum. *Journal of Applied Crystallography*, 42(6), 1176-1188. <https://doi.org/10.1107/S0021889809043210>
- Jeffrey, G. A., & Vlasse, M. (1967). Crystal structures of the red, yellow, and orange forms of mercuric iodide. *Inorganic Chemistry*, 6(2), 396-399. <https://doi.org/10.1021/ic50048a048>
- Kaiser, D. L., & Watters, R. L. (2008). *Certificate of Analysis: Standard Reference Material 1976a* (p. 1-4). National Institute of standards & technology.
- Kirfel, A., & Eichhorn, K. (1990). Accurate structure analysis with synchrotron radiation. The electron density in Al_2O_3 and Cu_2O . *Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography*, 46(4), 271-284. <https://doi.org/10.1107/S0108767389012596>
- Lutterotti, L., Chateigner, D., Ferrari, S., & Ricote, J. (2004). Texture, residual stress and structural analysis of thin films using a combined X-ray analysis. *Thin Solid Films*, 450(1), 34-41. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2003.10.150>
- Lutterotti, L., & Scardi, P. (1990). Simultaneous structure and size-strain refinement by the Rietveld method. *Journal of Applied Crystallography*, 23(4), 246-252. <https://doi.org/10.1107/S0021889890002382>
-

- March, A. (1932). Mathematische Theorie der Regelung nach der Korngestalt bei affiner Deformation. *Zeitschrift für Kristallographie*, 285-297.
<https://doi.org/10.1524/zkri.1932.81.1.285>
- Maslen, E. N., Streltsov, V. A., Streltsova, N. R., Ishizawa, N., & Satow, Y. (1993). Synchrotron X-ray study of the electron density in α -Al₂O₃. *Acta Crystallographica Section B Structural Science*, 49(6), 973-980.
<https://doi.org/10.1107/S0108768193006901>
- Matthies, S., & Humbert, M. (1995). On the Principle of a Geometric Mean of Even-Rank Symmetric Tensors for Textured Polycrystals. *Journal of Applied Crystallography*, 28(3), 254-266. <https://doi.org/10.1107/S0021889894009623>
- NIST. (2015). Line position and Line Shape Standard for Powder Diffraction (Lanthanum Hexaboride Powder). *National Institute of Standards and Technology; US Department of Commerce Gaithersburg.*, 1-5.
- O'Brien, D. K., Wenk, H.-R., Ratschbacher, L., & You, Z. (1987). Preferred orientation of phyllosilicates in phyllonites and ultramylonites. *Journal of Structural Geology*, 9(5-6), 719-730. [https://doi.org/10.1016/0191-8141\(87\)90155-6](https://doi.org/10.1016/0191-8141(87)90155-6)
- Pauling, L., & Hendricks, S. B. (1925). The crystal structures of Hematite and Corundum. *Journal of the American Chemical Society*, 47(3), 781-790.
<https://doi.org/10.1021/ja01680a027>
- Schwarzenbach, D., Birkedal, H., Hostettler, M., & Fischer, P. (2007). Neutron diffraction investigation of the temperature dependence of crystal structure and thermal motions of red HgI₂. *Acta Crystallographica Section B Structural Science*, 63(6), 828-835.
<https://doi.org/10.1107/S0108768107043327>
- Siegesmund, S., Ullemeyer, K., & Dahms, M. (1995). Control of magnetic rock fabrics by mica preferred orientation: A quantitative approach. *Journal of Structural Geology*, 17(11), 1601-1613. [https://doi.org/10.1016/0191-8141\(95\)00047-H](https://doi.org/10.1016/0191-8141(95)00047-H)
- Turner, D. E., & Harmon, B. N. (1989). Electronic structure of red mercuric iodide. *Physical Review B*, 40(15), 10516-10522. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.40.10516>

Chapitre 4

District aurifère de Salsigne - application à
la verse de Nartau

Tables des matières du Chapitre 4

1	Introduction	141
	Partie I.....	143
2	Contexte géologique et métallogénique	145
2.1	Lithostratigraphie et Histoire géologique du district de Salsigne	145
2.2	Métallogénie	150
2.3	Historique du mégasite minier de Salsigne et ses problèmes environnementaux. ..	153
2.4	Verse de Nartau	155
3	Approche méthodologique.....	158
3.1	Validation de concept	159
3.1.1	Description de l'échantillon HI0	159
3.1.2	Composition chimique de l'échantillon HI0	161
3.2	Composition minéralogique et QPA	164
3.3	QSA et QTA	169
3.3.1	Comparaison des résultats entre laboratoire et ID2B sur poudre.....	170
3.3.2	Comparaison entre échantillon poudre et massif sur ID2B.....	170
3.3.3	Conclusion.....	172
3.4	Échantillonnages et préparations d'échantillons	173
3.4.1	Avantages et inconvénients des différents types de préparations.	175
	Partie II	179
4	Caractérisation en laboratoire	181
4.1	Minerai	181
4.2	Ferricrête	188
4.3	Résidus	192
4.4	Stérile	198
4.5	Sol	200
4.6	Conclusion	204
5	Comparaison laboratoire/Analyses combinées.....	207
5.1	Échantillon de minerai : NAR-02	208
5.2	Échantillon de résidu : NAR-05	211
5.3	Échantillon de sol : NAR-07	214

Chapitre 4 : Application à la verse de Nartau

5.4	Échantillon de ferricrête : NAR-04	218
5.5	Conclusion	220
6	Bibliographie du Chapitre 4	221

1 Introduction

A des fins d'applications sur site, la verse de Nartau, au nord de la mine de Salsigne (Aude, France), a été sélectionnée comme site test pour confirmer la robustesse et l'intérêt d'un instrument combiné XRF-XRD transportable sur le terrain. En effet, ce site fait actuellement l'objet de nombreux suivis post-minier notamment pour des problématiques de pollutions en As. L'objectif est donc de comprendre les forces et points faibles du combiné XRF-XRD sur des échantillons réels, mais également d'apporter une étude chimique et minéralogique approfondie de la verse de Nartau par de nombreuses caractérisations en laboratoire.

La première partie de ce chapitre sera consacrée au contexte géologique et métallogénique de la zone d'étude ainsi qu'un historique de la verse de Nartau qui est une ancienne mine artisanale exploitant principalement, au XXe siècle, de l'As et du Fe. Il sera également présenté la méthode utilisée afin de valider le concept d'analyses combinées XRF-XRD de terrain.

La seconde partie réunira (1) la synthèse des analyses en laboratoire, réalisées sur 11 échantillons réels, de natures géologiques différentes (sol, résidu, minerai, etc.) et (2) la comparaison entre analyses combinées XRF-XRD et analyses de laboratoire.

Partie I

État de l'art

2 Contexte géologique et métallogénique

Le district aurifère de Salsigne est situé à 15 km de la ville de Carcassonne dans l'Aude (France), sur le flanc sud de la Montagne Noire. S'étendant sur près de 80 km², la morphologie correspond à des plateaux pentés vers le sud et traversés par l'Orbiel et ses affluents (Rieu Sec et le Grésillou, **Figure 49**). Après plus d'un siècle d'exploitation, cet ancien site aurifère fait, depuis les années 2000, l'objet de nombreuses recherches scientifiques pour comprendre et gérer les pollutions environnantes suite à l'exploitation de ce complexe minier Au-As-Bi-Ag-Cu (Demange et al., 2006) notamment par des établissements de fond pédogéochimiques (Delplace et al., 2022; Melleton et al., 2021). Dans cette partie, nous introduirons brièvement le contexte géologique et métallogénique du site, l'historique de la mine et les problèmes environnementaux actuels du site.

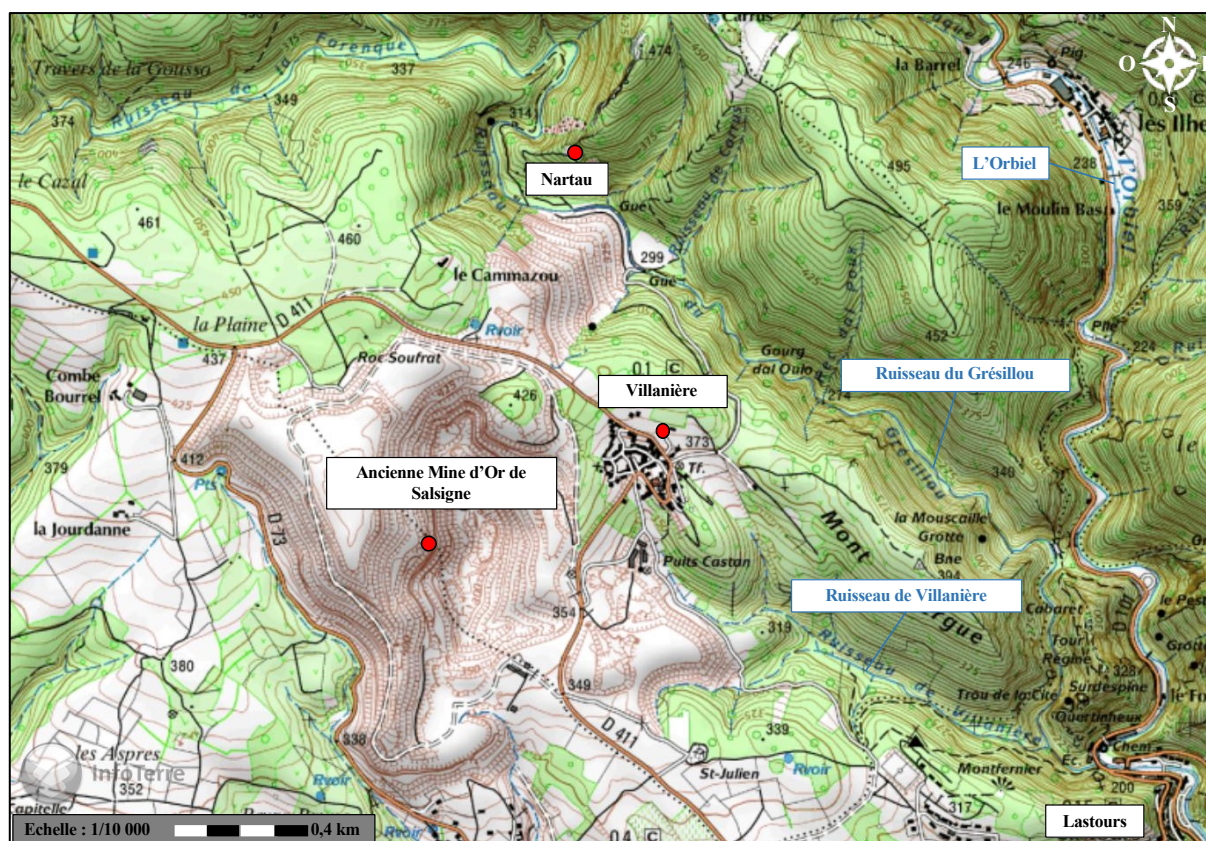


Figure 49 Carte topographique 1/10 000e des alentours de l'ancienne mine d'Or de Salsigne et des cours d'eau d'environnants.

2.1 Lithostratigraphie et Histoire géologique du district de Salsigne

Le district aurifère de Salsigne, situé sur le versant sud du dôme migmatitique de la Montagne Noire, est le témoin de deux cycles sédimentaires majeurs. Le premier est daté du

Néoprotérozoïque ($630 \pm 1 - 542 \pm 1$ Ma) et/ou du Cambrien à l'Ordovicien inférieur ($542 \pm 1 - 471,8 \pm 1,6$ Ma), et le second de l'Ordovicien supérieur ($460,9 \pm 1,6$ Ma) au Carbonifère inférieur ($326,4 \pm 1,6$ Ma) (Alabouvette et al., 2003; Demange, 1994; Demange et al., 1986).

Ce gisement d'or est situé de part et d'autre du contact à pendage sud-est entre les séries schisteuses et gneissiques de la zone axiale et les séries sédimentaires de la nappe du Minervois (Figure 50).

Dans la bordure sud de la zone axiale de la Montagne Noire, la base de la série lithostratigraphique datée du Cambrien à l'Ordovicien est constituée de roches sédimentaires de plateforme, majoritairement des shales hyper alumineux et/ou graphiteux associés à des alternances de roches carbonatées et grès feldspathiques (formation b-e de la Figure 50). La partie supérieure est marquée d'un environnement beaucoup plus détritique (formations f à j sur la Figure 50) et se compose de shales graphiteux enrichis en pyrite (FeS_2) et pyrrhotite ($Fe_{1-x}S$). Les pélites de la formation i sont enrichies en arsenic de l'ordre de 100-300 ppm (Demange, 1994). Le toit de cet environnement turbidique (formation j) est composé de pélites sombres interstratifiées de roches volcanoclastiques (tuff pyroclastique et rhyodacites calcoalcalines altérées).

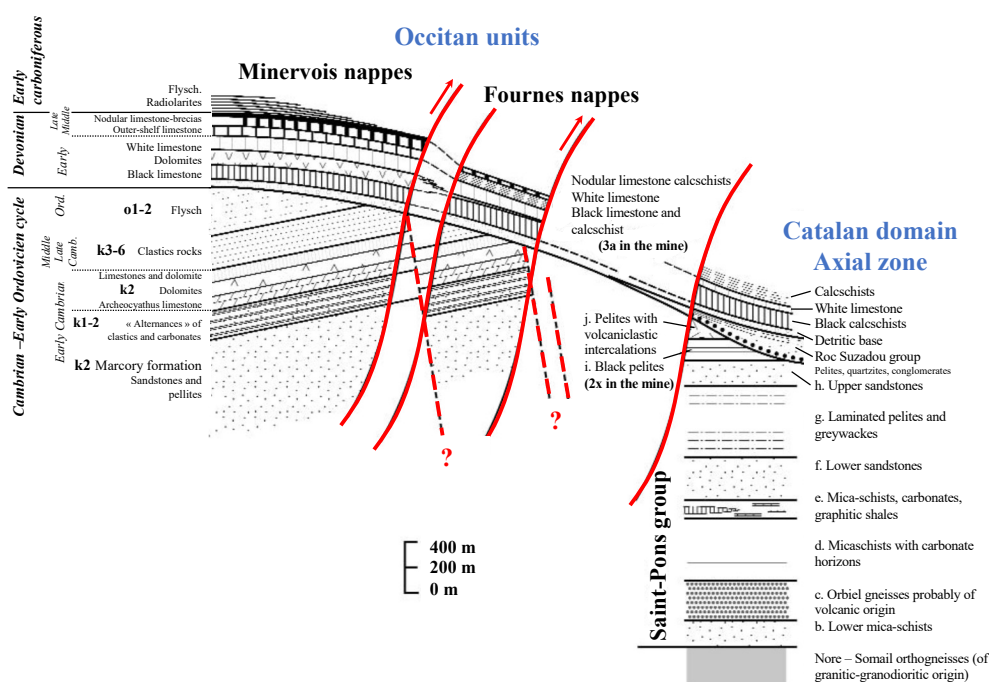


Figure 50 Reconstruction lithostratigraphique des différentes unités structurales rencontrées dans le district aurifère de Salsigne dont les accidents tectoniques majeurs (chevauchements) sont représentés en rouge, d'après Demange et al. (2006).

Dans les unités occitanes, la série est constituée des sédiments de plateformes caractéristiques du Cambrien Inférieur avec en base une épaisse formation silicoclastique (formation de Marcory, k1 de la **Figure 50**). La partie supérieure de cette formation est observée dans l'open-pit de la mine de Salsigne avec un faciès beaucoup plus pélitique recouvert de grès arkosiques. Au-dessus de la formation de Marcory se trouve des alternances de roches gréso-carbonatées du Cambrien Inférieur (k1-2 sur la **Figure 50**). La formation k2 est constituée exclusivement de calcaires et dolomites.

Avant l'apparition du second cycle sédimentaire, un important cycle d'érosion a affecté la lithostratigraphie mise en place en érodant jusqu'à la formation h dans la zone axiale et la formation k1-2 dans les nappes (sédiments de plateformes). Dans le district de Salsigne, la formation d'alternance pélites/roches volcanoclastiques (formation f sur la **Figure 50**) est totalement érodée ainsi qu'une partie de la formation i constituée de pélites noires (formation i sur la **Figure 50** et appelée formation 2x dans la mine).

Le second cycle de sédimentation a permis la formation des nappes du Minervois et des nappes de Fournes au Dévonien et Carbonifère Inférieur. Il est marqué par un début de sédimentation de type plateforme avec une transition de roches clastiques à carbonatées où les calcaires noirs et calcschistes dans les nappes de Fournes sont l'équivalent des calcaires et dolomites massifs dans les nappes du Minervois. Au Dévonien moyen pour les nappes de Fournes et Dévonien supérieur pour les nappes du Minervois, la sédimentation évolue vers un faciès de pente qui a permis de combler le bassin par des sédiments turbidiques et olistolithiques.

L'ensemble de ces unités déposées au protérozoïque et au paléozoïques ont été déformées au cours de l'orogénèse Varisque. Trois étapes tectono-métamorphiques majeures ont été décrites (Demange, 1998, 1999) (**Figure 51**) :

- Des déformations plicatives précoces (P₁) couplées à du métamorphisme régional :
Dans la zone axiale, la première phase de déformation est marquée par des plis isoclinaux orientés Nord, notés P₁, mais sont très peu présents dans le district de Salsigne (**Figure 51**). Le métamorphisme régional basse pression-basse température observé dans le groupe de Saint-Pons apparaît contemporain de cette formation et n'a donc pas affecté les nappes du Minervois et de Fournes (Berger et al., 1993; Issard, 1984; Léger, 1981). Cependant les nappes ont elles aussi subi un épisode métamorphique très peu marqué et qui a pu être différencié du métamorphisme de la zone axiale par l'étude des muscovites détritiques (Wiederer et al., 2002)

- Des déformations plicatives (P_2) et mise en place des nappes de charriage : Dans la zone axiale, des plis isoclinaux orientés sud et des plis couchés orientés affectent la partie supérieure du groupe de Pons et du Dévonien inférieur. Trois plis et nappes de charriage sont identifiés dans la région de Salsigne : Combe-Bourrel, Nartau-Carrus et Cabrespine (**Figure 51**). Dans la zone occitane, deux phases de plissements sont observées ϕ_1 et ϕ_2 . La première phase ϕ_1 est responsable des grandes structures observables dans la région telle que le synforme de Salsigne et forme des plis isoclinaux associés à une foliation N90° de pendage sud (**Figure 51**). La seconde phase ϕ_2 du plissement a formé des plis métriques, voir décimétriques localement, et est associée à une foliation oblique sur le plan axial des plis ϕ_1 . Associées à ces déformations plicatives, de nombreuses failles et zones cisailantes ont été mises en place et ont été décrites comme responsables de la mise en place des nappes de charriage (Sibson, 2001) et du démantèlement du synforme de Salsigne par un réseau de cisaillement ductile (**Figure 51**).
- Des déformations plicatives (P_{3-7}) et réactivation des failles et zones de cisaillements : Les phases de déformation tardives sont décrites comme jouant un rôle majeur dans le contrôle de certains gisements tels que certains filons associés aux plis P_5 orienté N70-80 et des corps minéralisés de la mine de Salsigne associés aux plis P_6 orientés N130-140 (**Figure 51**). En plus de ces déformations, des failles normales et cassantes ont joué un rôle dans le déplacement des nappes et proviennent d'une réactivation des failles et zones de cisaillements responsables du charriage des nappes lors de la phase de déformation P_2 .

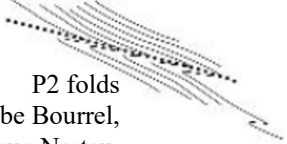
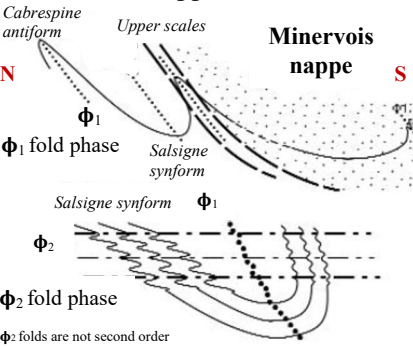
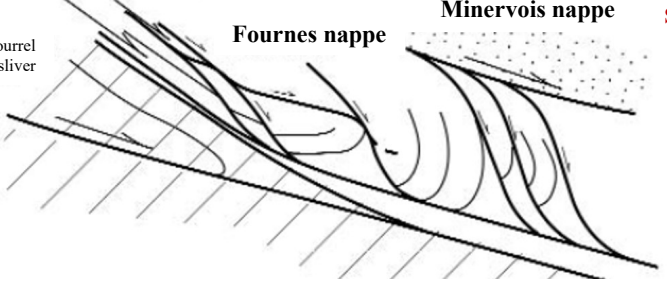
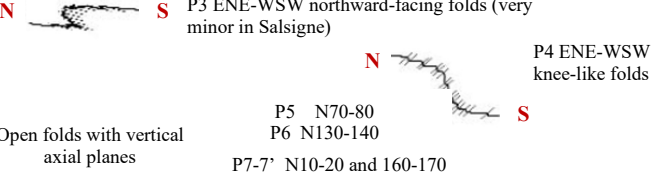
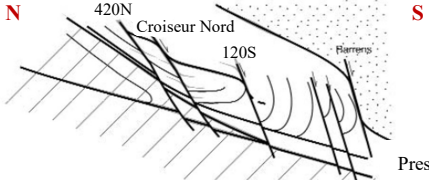
Tectonic stages	Catalan domain (Axial zone)	Occitan domain
<p><u>1. Early deformation and metamorphism of the Axial zone</u></p>	<p>P isoclinal northwards-facing folds</p>	
<p>2. <u>Axial zone</u> : P2 recumbent southward-facing folds</p> <p><u>Occitan domain</u> : ϕ_1 Fold phase Strain slip foliation Formation of the Salsigne synform ϕ_2 Fold phase Fracture or strain slip foliation Foliation cut the Salsigne synform</p>	<p>P2 folds (Combe Bourrel, Carrus-Nartau, Cabrespine)</p> 	<p>Fournes nappe Cabrespine antiform Upper scales Minervo's nappe</p> <p>N S</p> <p>ϕ_1 fold phase Salsigne synform</p> <p>ϕ_2 fold phase</p> <p>ϕ_2 folds are not second order folds of the Salsigne synform</p> 
<p>3. <u>Emplacement of the nappes by shear thrusts</u></p> <p>Salsigne syncline is dismembered by a network of ductile shear zones (shear at the base of the nappes, shear along the bedding high angle shear zone)</p>		<p>N S</p> <p>Combe Bourrel sliver</p> <p>Fournes nappe Minervo's nappe</p> 
<p>4. <u>Post-nappe folding</u></p>	<p>N S</p> <p>Open folds with vertical axial planes</p>	<p>P3 ENE-WSW northward-facing folds (very minor in Salsigne)</p> <p>P4 ENE-WSW knee-like folds</p> <p>P5 N70-80 P6 N130-140 P7-7' N10-20 and 160-170</p> 
<p>5. <u>Post-nappe brittle normal faults</u> (E-W and N-S faults) reworking the high angle shears</p>		<p>N S</p> <p>420N Croiseur Nord 120S Piemont</p> <p>Present-day state</p> 

Figure 51 Synthèse de l'évolution structurale des différentes phases tectoniques du district aurifère de Salsigne, d'après Demange et al. (2006).

2.2 Métallogénie

Les corps minéralisés exploités sur le district de Salsigne sont caractérisés par 4 types de minerais différents (Lescuyer, 2005). Les minéralisations dites « traditionnelles » regroupent 3 types de corps minéralisés et sont principalement situées au sein du synforme de Salsigne (Demange et al., 2006; Lescuyer, 2005; Marcoux & Lescuyer, 1994). Elles regroupent :

- Les veines à quartz-arsénopyrite-pyrite localisées le long de failles N-S et représentent plus de la moitié de l'extraction totale d'or sur la mine de Salsigne avec des corps minéralisés d'une teneur comprise entre 10 et 50 g Au /t, aux plus concentrés. Les filons les plus productifs de ce type de minerais sont encaissés dans les formations d'âge Cambrien inférieur au sein de la nappe des Fournes.
- Les grès enrichis en arsénopyrite formant des corps minéralisés stratiformes et disséminés au sein des métapélites du Cambrien inférieur (des formations k1 et k1-2 - **Figure 50**). Béziat & Monchoux, (1991) ont également associé ce minerai disséminé au niveau metabasites à spinelles chromozincifères du district. En plus de l'enrichissement en arsénopyrite, le minerai est composé en faible quantité de pyrrhotite, d'or, de bismuth natif, de bismuthinite (Bi_2S_3) et autres minéraux de bismuth. Ces minéraux sont le plus souvent présents en inclusion dans l'arsénopyrite (**Figure 52**) ou dans une matrice de scorodite résultant de l'altération de l'arsénopyrite. La teneur moyenne dans ces minerais était autour de 50 Au g/t et pouvait atteindre localement 3000 Au g/t (Pagis, 1983; Tollon, 1970). L'estimation de la production totale de Salsigne pour ce type de minerai avoisinerait les 100 000 tonnes, soit 10 %.
- Les sulfures massifs (pyrite-pyrrhotite) localisés dans les carbonates cambriens (formations k1-2) sous forme de corps minéralisés stratiformes, et stockwerks au contact des alternances silto-carbonatées. Ils sont composés essentiellement de pyrrhotite et pyrite (FeS_2) avec peu d'arsénopyrite et chalcopryrite (CuFeS_2). Les teneurs en or oscilleraient entre 5 et 15 g/t.

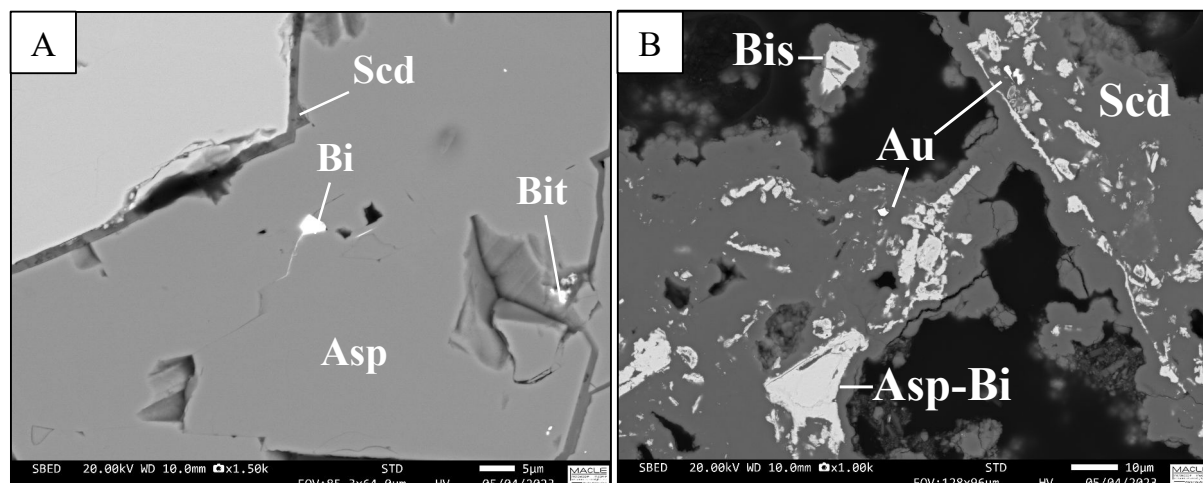


Figure 52 Images SEM d'échantillons de minerais plus ou moins altérés provenant du haut de la verse de Nartau, montrant des inclusions (A) de Bi natif et bismuthites (Bit) dans une matrice d'arsénopyrite ainsi que (B) des inclusions d'électrum (alliage Au-Ag) (Au) dans une matrice riche en scorodite. (abréviations minéralogiques : Scd = Scorodite ; Bit = Bismuthite ; Asp = Arsénopyrite ; Bi = Bismuth natif ; Asp-Bi = Arsénopyrite enrichie en Bi ; Bis = Bismite).

Enfin, le quatrième type de minerai décrit dans la littérature (Demange et al., 2006; Link, 2020) est appelé « minéralisations 3a-2x ». Ces minéralisations sont localisées le long du plan de chevauchement principal (chevauchement basal de la nappe du Minervois) dans les calcaires 3a et dans les schistes X cambriens de la zone axiale (**Figure 50**). Les corps minéralisés 3a-2x sont des sulfures d'As massifs et sulfures de Fe disséminés. Ils ont représenté le principal minerai extrait lors de la dernière décennie d'exploitation de la mine de Salsigne, soit environ 30 % du tonnage total d'or extrait à des teneurs comprises entre 5 et 10 Au g/t.

Dans le district de Salsigne, quatre évènements minéralisateurs, d'âges différents, ont permis la mise en place de ces nombreux indices et gîtes à Cu, Zn, Pb, Au-As et W (Le Guen et al., 1992; Lescuyer et al., 1993; Marcoux & Lescuyer, 1994).

Le premier correspond à un épisode Cambrien (542-499 Ma) lors d'évènements sédimentaires permettant la mise en place de minéralisations stratiformes et disséminées enrichies en Pb-Zn (Oksengorn, 1958) observés à l'ouest de la mine à ciel ouvert (MCO) de Salsigne dans les alternances gréso-carbonatées, et proches de la vallée de l'Orbiel, sous forme de stockwerks à quartz et galène (PbS). Le deuxième épisode, daté du Dévonien inférieur (416-397 Ma) correspond à un évènement sédimentaire enrichi en fer (troisième minéralisation « traditionnelle »), observé au nord de l'open-pit de Salsigne. Cet épisode a permis la mise en

place de gisements disséminés et stratiformes de barytine (BaSO_4), galène et magnétite dans les grès et niveaux à oolites. Le troisième épisode de minéralisation correspond à un événement tardi-Varisque qui serait responsable de la majeure partie des minéralisations sulfo-arséniées aurifères de Salsigne. Enfin, le dernier épisode de minéralisation est daté du Mésozoïque et est caractérisé par la silicification de zones E-W enrichie en quartz-calcite-chalcopryrite-fluorite avec localement des occurrences de barytine, bismuth natif et or (électrum : mélange d'Or et d'Argent).

Le modèle métallogénique du site de Salsigne (MCO et ses environs) proposé par Lescuyer et al. (1993) suggère une mise en place syntectonique Varisque du gisement d'or lors d'un soulèvement rapide du niveau structural de transition ductile/fragile avec remontée de fluides hydrothermaux originaires de la croûte inférieure. Ceux-ci ont emprunté les divers accidents tectoniques de la zone (failles et chevauchements) et ont permis le remplissage de veines transtensionnelles préexistantes ainsi que l'imprégnation de certains encaissants favorables chimiquement (carbonates) ou mécaniquement (grès). La succession paragénétique proposée par Lescuyer (2005) pour ce gisement d'or orogénique se ferait en deux stades avec un refroidissement progressif du fluide hydrothermal minéralisateur au cours du temps. D'après les études d'inclusions fluides réalisées sur les minerais extraits de la mine (Benckroun, 1995; Demange et al., 2006), le premier stade débute par une précipitation Fe-As à haute température (500°C) avec la mise en place de quartz, carbonates, phengite, biotite et phlogopite, suivi d'une transformation de pyrrhotite en pyrite et de chloritisation de la biotite et de la phlogopite. Le second stade correspond à une baisse de température du fluide hydrothermal et de l'activité sulfurée laissant place à un fluide résiduel enrichi en Bi-Cu et métaux précieux telle que l'or natif (**Tableau 16**).

Tableau 16 Evolution paragenétique du district de Salsigne, d'après Demange et al. (2006).

Evolution paragenétique		Stade 1			Stade 2	
		500	430	350	300	195
	Température estimée (°C)					
Lollingite	FeAs ₂	-				
Wolframite	(Fe,Mn)WO ₄	-				
Scheelite	Ca(WO ₄)	-				
Pyrrhotite	Fe _{1-x} S	■	■		■	
Chalcopyrite	CuFeS ₂	■	■		■	
Arsénopyrite	FeAsS	■	■	■		
Pyrite	FeS ₂		■	■	■	
Magnétite	Fe ₂ O ₄		■	■		
Marcassite	FeS ₂		■	■		
Bismuth natif	Bi				■	
Maldonite	Au ₂ Bi				■	
Gudmundite	FeSbS				■	
Cosalite	Pb ₂ Bi ₂ S ₅				■	
Bismuthinite	Bi ₂ S ₃				■	
Or natif	Au				■	■
Kobellite	Pb ₂₂ Cu ₄ (Bi,Sb) ₃₀ S ₆₉				■	
Emplectite	CuBiS ₂				■	
Gustavite	AgPbBi ₃ S ₆				■	
Galène	PbS				■	■
Sphalérite	ZnS				■	■
Tétrahédrite	(Cu,Fe,Zn,Ag) ₁₂ Sb ₄ S ₁₃				■	
Stannite	Cu ₂ FeSnS ₄				■	
Matildite	AgBiS ₂					■
Bournonite	PbCuSbS ₃				■	
Pyrargyrite	Ag ₃ SbS ₃					■
Polybasite	(Ag ₆ Sb ₂ S ₇)(Ag ₉ CuS ₄)					■

2.3 Historique du mégasite minier de Salsigne et ses problèmes environnementaux.

Historiquement, depuis l'Antiquité, la Montagne Noire et sa région ont été exploitées pour ces nombreuses ressources en Fe et Cu (Mantenant et al., 2013), mais également de façon moins importante, en Pb et Ag. Ce n'est qu'à la fin du XIX^e siècle, en 1873, que l'arsénopyrite (appelée en France « mispickel ») est exploitée sur le site de Salsigne avec la pyrite, pour y extraire respectivement l'As et le Fe. En parallèle, le site de Nartau est exploité essentiellement pour l'As et clôturera son activité en 1910. Vingt ans après les premiers travaux d'extraction (1892), Marius Esparseil, concessionnaire des principaux sites d'exploitation, découvre de l'électrum (Au-Ag) dans les minerais du Roc Cors permettant ainsi l'augmentation de l'activité minière et l'ouverture de nombreuses concessions dans ce district. Afin de pallier aux problèmes de revalorisation d'or dans le minerai, qui historiquement était envoyé en Angleterre

pour y être traité, les concessions Villanière et Salsigne décident conjointement d'ouvrir leur propre usine de traitement du minerai par cyanuration et pyrométallurgie.

Par l'augmentation grandissante des activités minières aux fils des années, et ce jusqu'en 2004 (date de fermeture de la mine de Salsigne), les marques de l'exploitation (galeries, tranchées, mines à ciel ouvert (MCO)) et de traitement du minerai ont laissé dans le paysage des séquelles indélébiles dans le district. En effet, lors du rachat de l'exploitation du gisement de Salsigne par la société MOS en 1994, un accord d'arrêts des activités minières a été signé afin de limiter au maximum l'impact résiduel sur site dix ans après l'achat. L'objectif principal était donc de réhabiliter le site, notamment en éliminant les résidus d'anciennes mines de traitements et en détruisant les structures liées à l'exploitation comme par exemple les anciens bâtiments et fours de Nartau. La première étape de réhabilitation a donc été de mettre en sécurité l'ensemble des anciens ouvrages (puits, galeries, etc.) par l'interdiction totale d'accès des anciens sites. L'ADEME a été missionnée pour cette mise en sécurité ainsi que pour la réhabilitation des sites. Seul le site de Nartau fera l'objet d'une dérogation pour obtenir le titre de site témoin des méthodes d'exploitation au XIX^e siècle. Concernant les installations présentes sur le site de Nartau, l'arrêt de l'exploitation en 1910 entraîna une mise à l'abandon des bâtiments conformément aux normes environnementales de l'époque. Ne répondant plus aux normes environnementales des années 2000, l'Etat a contribué à la réhabilitation de ces zones pour limiter les potentiels rejets dans le Grésillou. La deuxième étape de réhabilitation fut la gestion de stabilité des terrains dont les études géotechniques ont conclu à une forte stabilité de la MCO de Salsigne malgré la présence de galeries souterraines. De simples travaux mineurs ont été réalisés localement sur les différentes exploitations (remblais, renforcement des flancs d'extraction, etc.). Depuis 2006, le DPSM (Département Prévention et Sécurité Minière au sein du BRGM) est gestionnaire et mène une surveillance des sites par de nombreuses études de terrains et suivis post-miniers comme l'établissement de fonds pédogéochimiques et la surveillance du taux d'As sur l'ensemble du district.

Étant cumulatif dans l'organisme et hautement toxique pour l'Homme, les forts taux en As relevés sur certaines zones, ont contraint les autorités à restreindre certains usages dans cette région :

- la restriction de baignade dans les eaux de l'Orbiel et de ses affluents ainsi que leurs consommations ;
- l'interdiction de consommer l'eau des fontaines et autres sources publiques ;

- l'interdiction de mise en vente de certains légumes ayant poussé sur les zones inondables ou irriguées par les eaux de l'Orbiel et ses affluents (poireaux, riz, pomme de terre, etc.).

Au-delà de ces restrictions, le caractère volatile des dépôts arséniés, comme ceux présents sur la verse de Nartau, implique par temps secs et venteux, des déplacements de particules pouvant être nocifs à long terme. Fort heureusement, concernant le site de Nartau, la densité de population est très faible et les premières maisons sont à quelques kilomètres du site, le risque est donc minimal pour les habitants.

En plus de cette forte concentration en As résultant de l'exploitation aurifère des différentes concessions de la région, des pollutions en Al (floculats d'Al dans les cours d'eau) ont également été observées en aval de la MCO de Salsigne ainsi que certains drainages acides miniers très localisés résultant de l'altération de pyrite présents dans certains remblais (routes, chemins d'accès, etc.).

2.4 Verse de Nartau

Le site de Nartau est localisé sur la rive gauche du ruisseau le Grésilou. La verse est constituée à la base d'un socle schisteux peu affleurant (essentiellement en toit de verse). En partie basse de la verse et au nord de celle-ci, le site repose sur les Schistes X. A l'est, au toit du versant sud, les formations lithographiques observées appartiennent au Dévonien et sont essentiellement constituées de grès et calcschistes. Enfin des conglomérats et quartzites sont affleurants au sommet du versant nord et appartiennent au groupe de Roc Suzadou. Des failles NNO-SSE à pendage sud ont été observées et semblent traverser l'ensemble du site de Nartau. La verse de Nartau (**Figure 53**) est constituée d'une verse principale de 85m d'un dénivelé de 40° en moyenne vers l'ouest et s'étendant sur près de 7 km². Deux verses secondaires sont également présentes sur le site et totalisent une superficie de 2 km² avec des pentes d'environ 35° vers l'ouest. Sur la verse principale, environ 75% du sol est dénudé, contre 50% pour les verses secondaires. Ces verses sont pourvues de zones de matériaux dits « stériles » issues de l'exploitation artisanale de la mine de Nartau. Triés à la main et laissés en sortie de galerie d'exploitation, ces stériles sont composés de dépôts blanchâtres d'arséniate de fer, majoritairement de la scorodite (FeAsO₄·2H₂O) et forment jusqu'à 50% du volume total estimé pour la verse principale. En plus de ces dépôts arsénifères, des résidus de fonderie ont également été observés. Au sud-ouest de la verse principale, les anciens bâtiments du site ont été détruits

après arrêt de l'exploitation, laissant au sol des restes de matériaux de démolitions (blocs de béton, poutres, ferrailles, etc.).

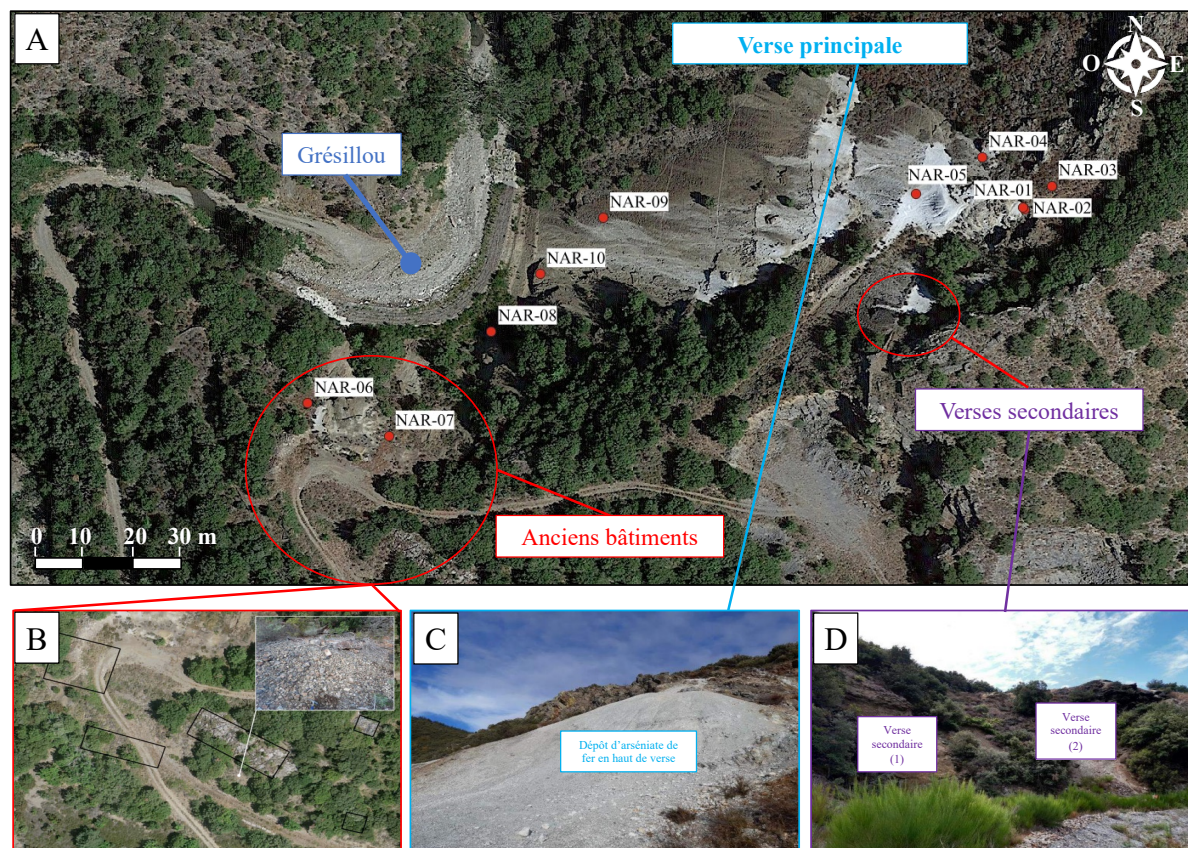


Figure 53 (A) Image satellite du site de Salsigne avec sa verse principale, ses verses secondaires et les vestiges des bâtiments de traitement. (B) Zoom sur l'image satellite des anciens bâtiments de Nartau avec en haut à droite une photographie des résidus de démolitions de ces bâtiments encore présents sur le site. (C) Photo de dépôts blanchâtres en haut de la verse principale de Nartau. (D) Photo des verses secondaires du site de Nartau (Crédit : Plassard et al. (2022)).

En 2007, une étude géochimique sur le site de Nartau, réalisée par la société ICF, a permis l'établissement d'une carte des concentrations en As réalisée par pXRF (**Figure 54**). Le maillage de la zone pour cette étude était de 25x25m pour les zones les plus accessibles. D'après les résultats obtenus, la verse principale de Nartau présente des concentrations en As de plus de 30 000 ppm soit deux ordres de grandeur de plus que le fond pédogéochimique local établi, soit de 250 ppm (Delplace et al., 2022; Melleton et al., 2021, 2022). D'un point de vue de la solubilité de l'arsenic sur le site, une étude dirigée par Envisol a démontré que la majorité de l'As est contenue dans la scorodite et de façon mineure dans les sulfates et sulfures (Plassart et

al., 2022). Des essais de lixiviation en laboratoire ont été réalisés sur des échantillons prélevés tout le long de la verse principale de Nartau et démontrent une très faible mobilisation de l'As dans les conditions actuelles du site. Au maximum, les résultats présentent un taux de 0,017% d'As lixivié par l'eau. Cette étude a donc permis de mettre en évidence la faible probabilité de relargage de l'As dans l'environnement proche du site.

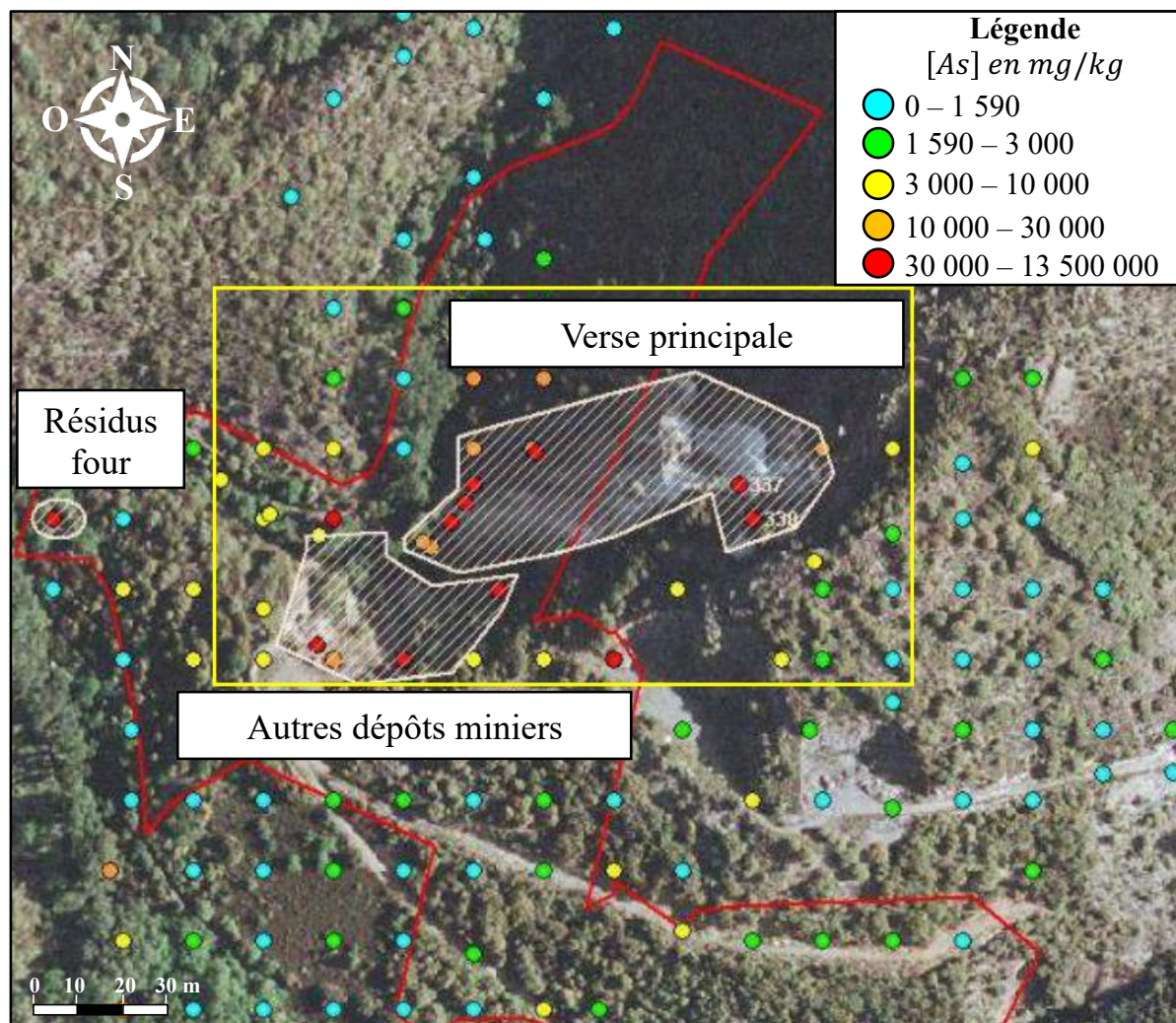


Figure 54 Cartographie des concentrations en As réalisées au pXRF par la société ICF en 2007 (Plassard et al. (2022)).

D'un point de vue de la stabilité du site, la verse de Nartau est globalement stable et ne présente pas de glissement de terrain majeur sur l'ensemble du site. En haut de verse, des ferricrêtes sont observées et confèrent une certaine stabilité à l'ensemble du site notamment par leur résistance à l'érosion. Néanmoins en 2011, la société Géoderis a établi un risque de glissement/ravinement moyen et très localisé. Ces instabilités seraient essentiellement provoquées lors de phénomènes météorologiques intenses qui déstabilisent les sols par infiltration et ruissellement de l'eau,

comme cela a pu être le cas lors des inondations de 2018 où environ 70 tonnes de matériaux ont glissé en bas de pente dont une partie a potentiellement dû se retrouver dans le Grésillou sous forme de particules fines et a été transporté plus en aval le long des berges et zones inondées.

3 Approche méthodologique

Lors d'analyse de terrain, deux stratégies d'échantillonnages et de traitement sont possibles avec un instrument combiné XRF-XRD (ID2B) (**Figure 55**). La première stratégie est la « stratégie de prospection », elle consiste à prélever des échantillons types (indices miniers, lithologie, etc.) de sites peu (ou pas) connus, pour des caractérisations en laboratoire (analyses quantitatives) et d'effectuer, en parallèle, des analyses qualitatives chimiques et minéralogiques à partir de base de données généralisées générées directement sur site. Ces analyses qualitatives sur le combiné XRF-XRD permettent ainsi de guider le(s) géologue(s) en temps réel sur le site pour optimiser la stratégie de prélèvement comme le maillage par exemple, et d'anticiper les prochaines campagnes de terrain (zone cible).

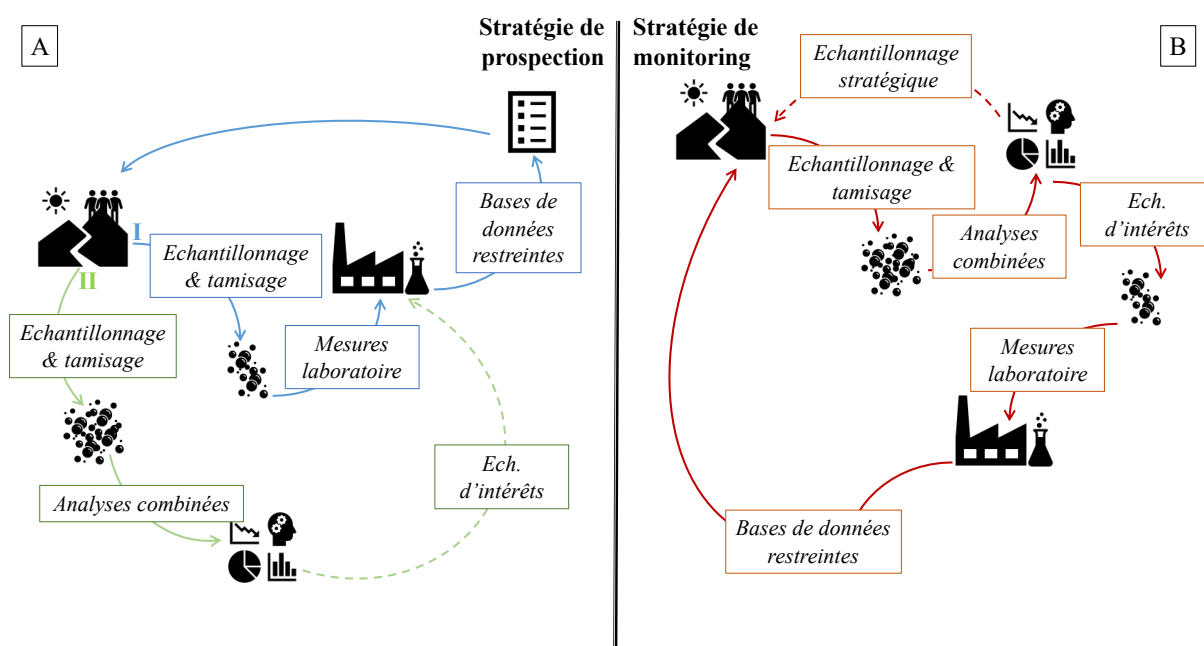


Figure 55 Schémas des deux types de stratégies d'échantillonnage dont l'analyse combinée XRF-XRD serait nécessaire avec en (A) la stratégie de prospection et en (B) la stratégie de monitoring

La seconde stratégie consiste à échantillonner sur site à des fins de suivi minier ou post-minier (« stratégie de monitoring ») (**Figure 55B**). Cette seconde stratégie implique de connaître le

site d'étude au préalable, notamment à l'aide d'analyses antérieures ayant permis la construction de bases de données chimiques et minéralogiques restreintes, soit d'avoir déjà effectué une étape de prospection sur site (stratégie de prospection, **Figure 55A**). Cette étape permettra ainsi de sélectionner directement sur le terrain des échantillons jugés d'intérêts pour des analyses complémentaires en laboratoire.

3.1 Validation de concept

La méthode pour valider l'approche méthodologique d'analyses combinées XRF-XRD sur le terrain repose sur une comparaison entre analyses approfondies en laboratoires, servant de références, et analyses quantitatives sur les instruments XRF-XRD (ID2B et ID1). Une étude sur un échantillon minier provenant de Nouvelle-Calédonie a fait l'objet d'une publication servant de validation de concept (Maestracci et al., 2023). Toutes les analyses combinées présentées ci-après ont été récoltées à partir du prototype ID2B. Les quantifications obtenues en laboratoire ou sur prototype seront présentées soit en pourcentage massique (%), soit en ppm.

3.1.1 Description de l'échantillon HI0

L'échantillon prélevé pour cette étude est un échantillon d'harzburgite de Nouvelle-Calédonie, nommé HI0 (« H » : harzburgite, « I » : faciès intermédiaire suggérant un potentiel nickélicifère fort par son degré de serpentinisation, et « 0 » : pas d'altération météoritique) (**Figure 56**). L'observation macroscopique de la carotte de forage brute montre (1) une matrice verdâtre composée d'olivine, (2) de gros grains subarrondis de pyroxène (3) un réseau de « veines » d'une largeur moyenne de 1mm sans aucune direction privilégiée, remplie par des minéraux en feuillets qui semblent être des phases minérales serpentinifères, et de très petits grains disséminés noirs et marrons, identifiés respectivement comme des oxydes de chrome et des oxydes de fer.

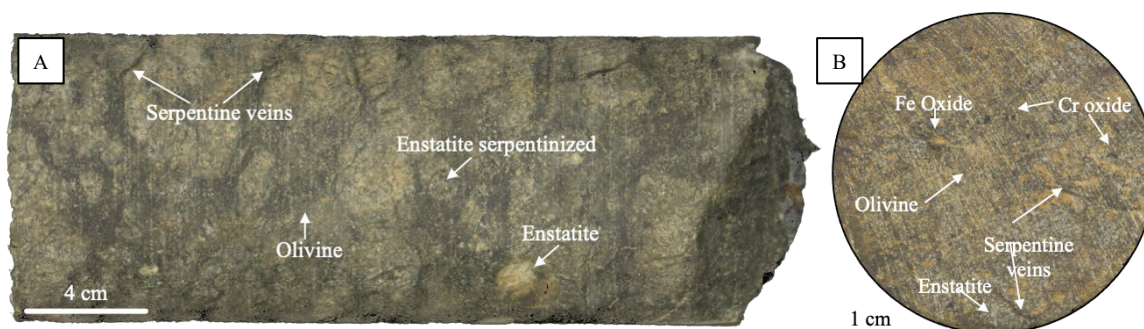


Figure 56 Photographies macroscopique de l’harzburgite serpentinisée HI0. (A) carotte de forage montrant la matrice d’olivine, le réseau de veines de serpentines, l’enstatite serpentinisée et l’enstatite seine, et (B) Section transversale de la carotte forage montrant l’oxyde de fer, la chromite, la matrice d’olivine et le réseau de veines de serpentines.

Des analyses SEM et par microscopie optique ont permis de confirmer les observations macroscopiques notamment par l’identification de serpentines micrométrique à millimétrique anastomosées en remplissage des « veines » (**Figure 57**). Cette formation de serpentines s’est faite aux dépens de l’olivine ou la forme initiale a été, le plus souvent, préservée (**Figure 56**). Les trois autres minéraux identifiés sont l’enstatite (famille des orthopyroxènes – $Mg_2Si_2O_6$), le diopside (famille des clinopyroxènes - $CaMgSi_2O_6$) en faible quantité et la chromite ($(Fe, Cr)_2O_3$). Ces minéraux sont bien préservés et faiblement fracturés par les « veines » de serpentine. Cette texture minérale de type « texture pœcilitique » est typique des premiers marqueurs des processus de serpentinitisation dans lesquels l’olivine est principalement fracturée et remplacée par de la serpentine (Orloff, 1968; Trotet et al., 2015; Wicks & Whittaker, 1977).

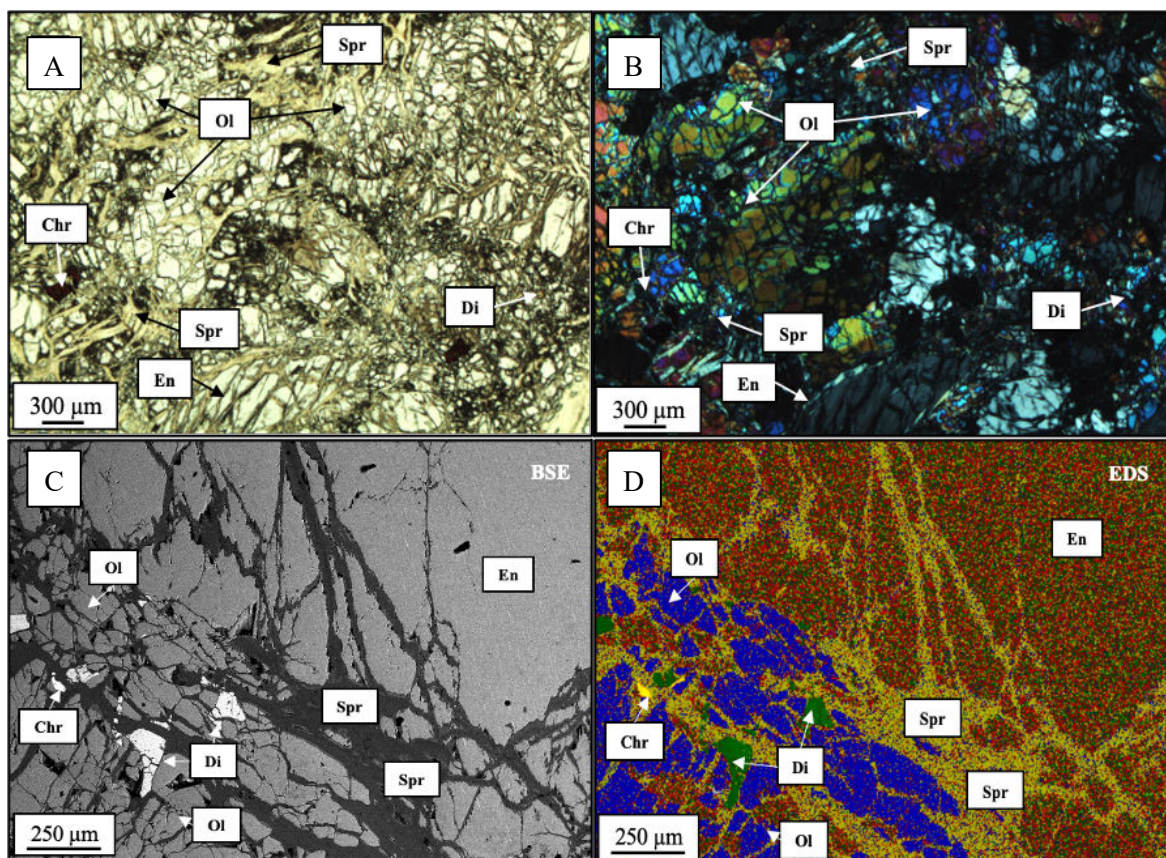


Figure 57 Photographies au microscope optique de l'échantillon HI0 sous (A) lumière polarisée non analysée et (B) lumière polarisée analysée. (C) Image et (D) cartographie élémentaire SEM-EDX (abréviation : Ol : Olivine ; Spr : Serpentes ; En : Enstatite ; Di : Diopside ; Chr : Chromite).

3.1.2 Composition chimique de l'échantillon HI0

L'analyse XRF des mesures de laboratoire de référence (**Le Cr** et l'**Al** sont quant à eux principalement portés par respectivement la chromite et l'enstatite. Le Ca a principalement été associé à la présence de diopside qui n'a pas été analysé en EPMA. Enfin, le Mn a été localisé dans l'ensemble des minéraux identifiés, mais en très faible quantité.

Tableau 17 montre que HI0 est majoritairement composé de MgO (46,68 %), de SiO₂ (44,07 %) et de FeO (7,82 %). Ces éléments chimiques sont associés aux principaux minéraux identifiés dans HI0, à savoir la forstérite, l'enstatite et la serpentine. On trouve également de faibles quantités de NiO (0,34 %), Cr₂O₃ (0,45 %), Al₂O₃ (0,53 %), MnO (0,12 %) et CaO (0,39%). Les analyses microsondes (EPMA) ont permis de localiser l'essentiel du Ni dans les serpentines (lizardites - Mg₃(Si₂O₅)(OH)₄) et la forstérite (**Tableau 18**). Le Cr et l'Al sont quant à eux principalement portés par respectivement la chromite et l'enstatite. Le Ca a

principalement été associé à la présence de diopside qui n'a pas été analysé en EPMA. Enfin, le Mn a été localisé dans l'ensemble des minéraux identifiés, mais en très faible quantité.

Tableau 17 Compositions chimiques moyennes des minéraux identifiés dans l'échantillon HI0 mesuré par EPMA (Av : moyenne ; σ : écart-type ; Tetra. : site tétraédrique ; oct. : site octaédrique). Les compositions des oxydes ne sont que des calculs donnés à partir de la composition élémentaire et ne correspondent pas aux phases d'oxydes présentes dans l'échantillon en tant que tel.

<i>Nombres d'analyses</i>	Olivine		Enstatite		Lizardite-2H1		Lizardite-1T		Chromite	
	<i>10</i>		<i>12</i>		<i>6</i>		<i>9</i>		<i>16</i>	
w%	Moy.	σ	Moy.	σ	Moy.	σ	Moy.	σ	Moy.	σ
Al ₂ O ₃	0,00	0,00	2,11	0,14	0,87	0,40	0,80	0,50	31,26	3,46
SiO ₂	41,26	0,31	56,67	0,44	40,05	1,70	40,91	1,40	0,03	0,04
MgO	50,49	0,21	34,11	0,43	36,24	1,29	33,55	1,65	13,81	0,60
CaO	0,01	0,01	1,20	0,58	0,02	0,02	0,03	0,01	0,01	0,01
NiO	0,40	0,03	0,10	0,01	0,09	0,02	0,45	0,05	0,08	0,02
MnO	0,11	0,02	0,13	0,01	0,10	0,01	0,10	0,04	0,20	0,03
Cr ₂ O ₃	0,01	0,01	0,68	0,08	0,37	0,19	0,01	0,01	38,19	4,30
FeO	8,16	0,35	5,32	0,22	5,78	0,90	5,37	1,04	16,04	0,88
Total	100,44		100,32		83,52		81,21		99,61	
<i>n Oxygen</i>	<i>4,00</i>		<i>6,00</i>		<i>7,00</i>		<i>7,00</i>		<i>32,00</i>	
Al ³⁺	0,00	0,00	0,09	0,01	0,05	0,02	0,05	0,03	8,73	0,87
Si ⁴⁺	1,00	0,00	1,95	0,01	1,99	0,08	2,07	0,06	0,01	0,01
Σ tetra.	1,00		2,03		2,04		2,12		1,09	
Mg ²⁺	1,82	0,01	1,75	0,01	2,68	0,10	2,53	0,10	4,88	0,16
Ca ²⁺	0,00	0,00	0,04	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ni ²⁺	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00
Mn ²⁺	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,01
Cr ³⁺	0,00	0,00	0,02	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	7,17	0,87
Fe ²⁺	0,17	0,01	0,15	0,01	0,24	0,04	0,23	0,04	3,19	0,20
Σ oct.	2,00		1,97		2,94		2,78		1,91	

Les résultats combinés sur ID2B des échantillons poudres et massifs (tranche de carotte de forage) confirment la composition en Si, Mg et Fe (**Tableau 18**). Les teneurs en SiO₂ et MgO, respectivement pour la poudre de 43,73 % et 39,69 %, et pour l'échantillon massif de 45,55% et 41,9%, sont comparables à celles obtenues avec l'instrument de laboratoire. Néanmoins, les

teneurs en FeO mesurées par analyses combinées sur poudre (12,84%) et sur échantillon massif (9,66%) semblent être surestimées par rapport aux mesures en laboratoire. Cette surestimation pourrait s'expliquer par l'hétérogénéité de l'échantillon lors de la mesure sur un échantillon massif, où des zones riches en Fe pourraient conduire à une surestimation de la teneur en Fe. Une autre explication réside dans la géométrie de l'instrument ID2B, où la distance entre le détecteur de l'XRF (SDD) et la surface de l'échantillon influence les limites de détection des éléments les plus légers. Ainsi, lorsque le détecteur XRF est trop éloigné de la surface de l'échantillon, la concentration en Mg peut être sous-estimée, entraînant une surestimation de la concentration en Fe lors du traitement des données sur le logiciel MAUD. Enfin, la présence de texture cristallographique dans l'échantillon peut influencer l'intensité de certains pics de diffraction, ainsi que les substitutions chimiques, comme la substitution Fe-Mg présente dans l'olivine. Cela rend difficile la déconvolution précise de l'intensité des pics, notamment pour la contribution due à la substitution Fe-Mg dans l'olivine et celle due à la texture cristallographique.

Enfin les éléments à faibles teneurs tels que Ni, Cr, Al, Mn et Ca, ont également pu être identifiés à l'aide de l'instrument ID2B sur les deux types de préparations avec des quantifications similaires à celles obtenues en laboratoire (< 1%).

Tableau 18 Compositions chimiques globales (%) des éléments majeurs à partir des résultats XRF sur perle (instrument de laboratoire), poudre et massif (instrument de terrain ID2B).

Eléments majeurs (%)	XRF	XRF	XRF
	Laboratoire	ID2B	ID2B
	Perle	Poudre	Massif
Al	0,28	0,23	0,27
Ca	0,28	0,42	0,53
Cr	0,31	0,26	0,4
Fe	6,08	9,98	7,51
Mg	28,15	23,94	24,89
Mn	0,09	0,15	0,19

Ni	0,27	0,46	0,28
Si	20,6	20,44	21,29
Σ	56,06	55,88	55,36

3.2 Composition minéralogique et QPA

Quel que soit le type de diffractomètre utilisé, les analyses de diffraction des rayons X révèlent l'existence des mêmes minéraux cristallins dans les échantillons étudiés, à savoir les serpentines (lizardite-1T et 2H1), l'olivine, la chromite et l'enstatite (**Tableau 19**). Cependant, il est important de noter que tous ces minéraux peuvent subir des variations dans leur composition élémentaire, notamment par le biais de substitutions chimiques (**Tableau 19**). En conséquence, les formules structurales des minéraux réellement présents dans les échantillons peuvent légèrement différer de celles identifiées dans le **Tableau 19**, comme le démontrent les compositions chimiques mesurées par EPMA (**Tableau 17**). Dans un tel cas, des informations indépendantes sont généralement requises pour une vérification croisée des analyses XRD à l'aide, par exemple, d'analyses chimiques en vrac ou in situ (EDX-SEM, ICP-AES) afin d'attester des compositions et/ou stœchiométries d'éléments globaux ou locaux. Cependant, en utilisant une approche combinée XRF-XRD (avec l'instrument ID2B), il est possible d'obtenir des informations sur ces substitutions en réalisant une seule analyse sur les échantillons, quel que soit le type de préparation (dans ce cas d'étude massif ou poudre). Cette analyse combinée permet ainsi d'acquérir des données fiables concernant les substitutions chimiques sans avoir recours à des analyses multiples et indépendantes en laboratoire.

Tableau 19 Informations générales sur les minéraux identifiés et utilisés dans l'affinement Rietveld : nom du minéral, n° de référence de la COD, formules chimiques utilisées lors de l'analyse XRD, système cristallin et groupe d'espace, et modèles particuliers utilisés (anisotropie, texture, etc.).

Nom des minéraux	N° de référence de la COD	Formules chimiques utilisées lors de l'analyse XRD	Système cristallin + groupe d'espace	Modèle
Lizardite-1T	9001092	$(\text{Mg,Ni})_3(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$	Trigonal P31m	<u>Modèle turbostratique</u> : Ufer single layer <u>Texture</u> : SF

Lizardite-2H1	9001091	$(\text{Mg})_3(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$	Hexagonal $P6_3cm$	<u>Tailles des cristallites et microdéformations anisotropes</u> : Popa model
Olivine	3000919	$(\text{Fe}, \text{Mg})_2\text{O}_4\text{Si}$	Orthorhombic $Pnma$	<u>Texture</u> : Exponentielles harmoniques ($L_{\text{max}} = 8$)
Enstatite	9014117	$(\text{Ca}, \text{Mn}, \text{Mg})\text{O}_3(\text{Si}, \text{Al})$	Orthorhombic $Pbca$	<u>Texture</u> : Exponentielles harmoniques ($L_{\text{max}} = 8$)
Chromite	1011030	$(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{NiO}_4$	Cubic $Fd\bar{3}m$	<u>Tailles des cristallites et microdéformations anisotropes</u> : Popa model

Les résultats quantitatifs minéralogiques obtenus sur poudre à l'aide d'ID2B (**Tableau 20** et **Figure 58**), après l'affinement de Rietveld et QTA (*Quantitative Texture Analysis*), sont en accord avec les résultats du laboratoire, qui ont également été mesurés sur échantillon de poudre. Concernant les substitutions élémentaires possibles, il a été identifié que l'olivine et l'enstatite constituent des solutions solides Fe-Mg-Ni et Ca-Mg-Mn respectivement. Néanmoins, dans le cas de l'olivine, il est quasiment impossible de résoudre l'occupation mutuelle cationique Ni-Fe en raison de leur Z voisin. Selon des informations provenant de la littérature et des résultats EPMA, on sait que le Ni en Nouvelle-Calédonie peut se substituer au Fe et au Mg dans l'olivine, ainsi qu'au Mg dans la lizardite-1T. Par conséquent, lors de l'affinement de Rietveld, le Ni a été incorporé dans les sites cationiques octaédriques de l'olivine et de la lizardite-1T, étant donné que ces minéraux contiennent du Ni dans l'échantillon HI0. Après affinement, seule la lizardite-1T montre un pourcentage significatif de Ni présent dans les sites octaédriques (2 ± 1 % pour l'échantillon poudre ID2B, **Tableau 20**). Cette observation s'explique par la forte différence de Z entre Mg et Ni dans l'olivine qui se traduit par un fort changement de l'intensité relative des pics dans les diffractogrammes en fonction du ratio de substitution.

En se basant sur les résultats de l'EPMA et de la littérature, on s'attendait à ce que l'olivine soit le principal minéral contenant du Ni, avec la substitution du Fe par le Ni. Cependant, en raison des effets électroniques et stériques très similaires entre les cations Ni et Fe, il est difficile de distinguer leur occupation mutuelle et d'observer une différence significative dans les diffractogrammes. Par conséquent, l'affinement ne favorise que la présence de Fe dans l'olivine, au détriment de Ni pour ce minéral.

En résumé, bien que l'affinement des substitutions soit a priori possible avec la XRF-XRD, l'affinement des données dans notre cas nécessite des informations bibliographiques et/ou des analyses en laboratoire permettant d'adopter une approche plus critique des résultats obtenus par l'analyse combinée XRF-XRD.

Dans des échantillons similaires, El Mendili et al. (2019) ont caractérisé une substitution de Mg par Ni sur la lizardite-1T par analyse Raman. Cependant, seul l'affinement de Rietveld effectué par l'analyse combinée XRF-XRD permet d'affiner cette substitution de manière précise.

Concernant la quantification des minéraux présents dans l'échantillon HI0, les serpentines représentent au moins 40 % de l'ensemble des minéraux. Quelle que soit la méthode d'instrumentation utilisée pour l'échantillon de poudre, l'olivine et l'enstatite représentent respectivement 42 % et 15 %. Cependant, cette tendance est inversée lorsque l'on analyse l'échantillon massif. Enfin, le seul minéral détecté en faible quantité, la chromite, est présent à environ 1 % du total de l'échantillon, indépendamment de l'instrument ou de la préparation utilisée.

Si l'on examine les facteurs d'accords χ^2 (**Tableau 20**), les résultats d'analyse obtenus avec l'instrument de laboratoire suggèrent une meilleure reproductibilité de l'expérience par rapport à l'utilisation de l'instrument ID2B. La principale raison de ce résultat réside dans la résolution de l'instrument, qui a une influence directe sur la modélisation des diagrammes complexes, ainsi que dans les différences supplémentaires entre les données XRD et XRF obtenues avec l'instrument ID2B.

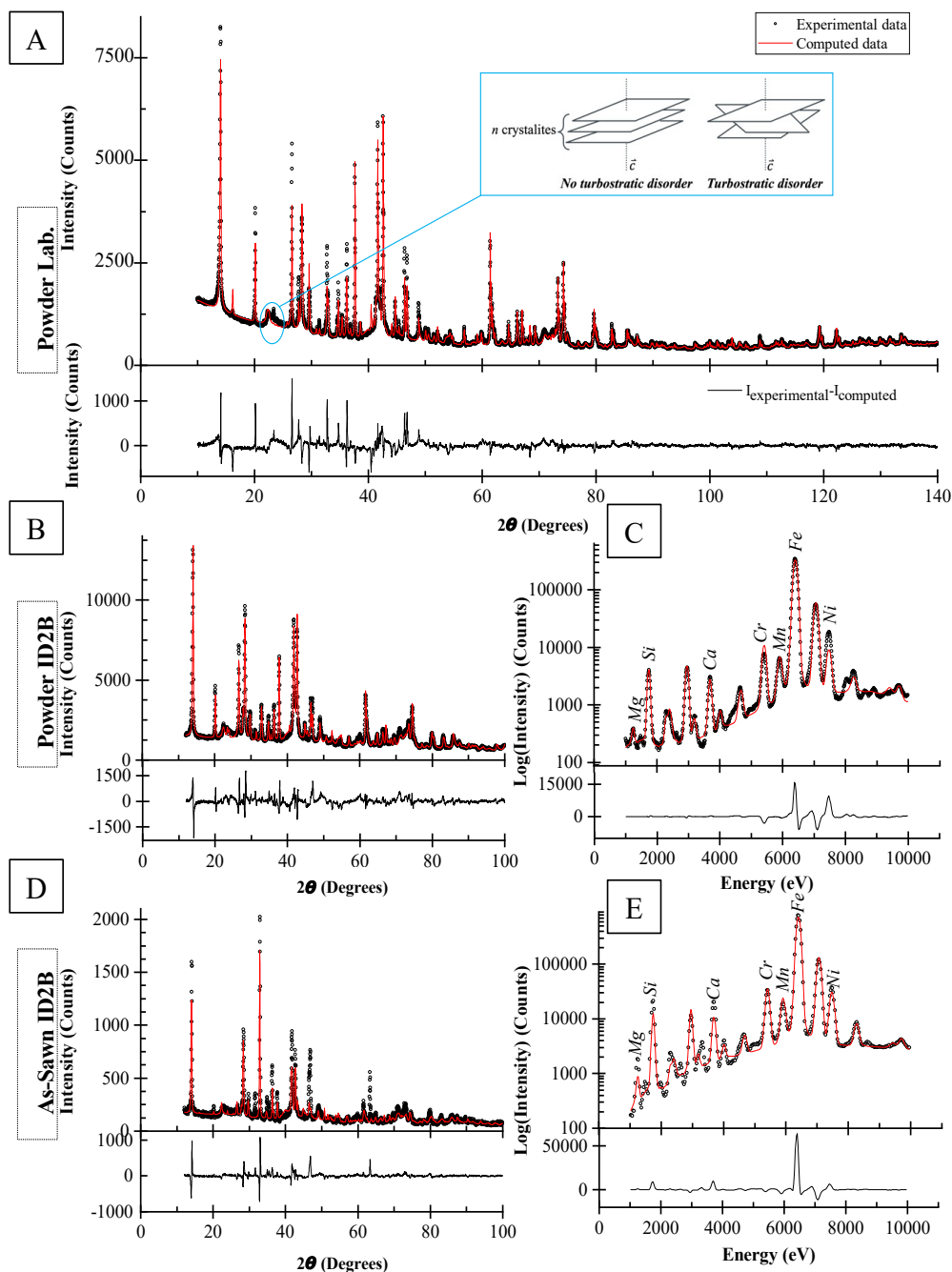


Figure 58 (A) Diffractogramme de poudre de l'échantillon HI0 mesuré sur un diffractomètre en mode Bragg-Brentano en $\theta - 2\theta$. (B) Diffractogramme et (C) spectre XRF de l'échantillon de poudre mesuré sur ID2B. (D) Diffractogramme et (E) spectre XRF de l'échantillon massif mesuré sur ID2B. Les modélisations (courbes rouges) sont superposées aux profils expérimentaux (pointillé noir). La courbe différence ($I_{\text{expérimentale}} - I_{\text{calculée}}$) est indiqué en dessous des spectres et diffractogrammes.

Chapitre 4 : Application à la verse de Nartau

Tableau 20 Valeurs affinées du pourcentage massique de l'occupation des sites atomiques des différentes substitutions au sein des phases minéralogiques identifiées dans H10. Ces résultats ont été obtenus à partir de mesures sur différents instruments et sur des préparations d'échantillon différentes.

Instrument		Laboratoire				
Type d'échantillon		<i>Poudre</i>				
Nom des minéraux	Lizardite -1T	Lizardite- 2H1	Olivine		Enstatite	Ni- chromite
% massiques	28(4)	14(2)	42(5)		15(2)	1,0(1)
Taux d'occupation (%)	Mg ²⁺	66(1)	40(1)	82(1)	16(3)	1,5(3)
	Ni ²⁺	34(2)				
	Fe ²⁺		60(1)	18(1)		
	Ca ²⁺				2(1)	1,7(2)
	Mn ²⁺				82(5)	97(1)
	Si ⁴⁺					100(1)
	Al ³⁺ Cr ³⁺					
Facteur d'accord	$\chi^2=8,41$					
Instrument		ID2B				
Type d'échantillon		Poudre				
Nom des minéraux	Lizardite -1T	Lizardite- 2H1	Olivine		Enstatite	Ni- chromite
% massiques (%)	26(1)	15(1)	45(2)		13(1)	0,82(1)
Taux d'occupation (%)	Mg ²⁺	98(1)	47(1)	92(1)	80(3)	99,0(3)
	Ni ²⁺	2(1)				
	Fe ²⁺			53(1)	8(1)	
	Ca ²⁺				16(1)	0,8(1)
	Mn ²⁺				4(1)	0,2(1)
	Si ⁴⁺					95(2)
	Al ³⁺ Cr ³⁺					5(1)
Facteur d'accord	$\chi^2=20,43$					
Instrument		ID2B				
Type d'échantillon		Massif				
Nom des minéraux	Lizardite -1T	Lizardite- 2H1	Olivine		Enstatite	Ni-chromite
% massiques (%)	8(1)	32(4)	15(2)		44(1)	1,0(1)

Taux d'occupation (%)	Mg ²⁺	99(4)	40(2)	82(4)				
	Ni ²⁺	1,0(5)						
	Fe ²⁺		60(1)	18(2)				
	Ca ²⁺				26(2)	0,6(5)		
	Mn ²⁺				1,0(5)	1,0(5)		
	Si ⁴⁺						95(3)	
	Al ³⁺						5(1)	39(1)
	Cr ³⁺							61(1)
Facteur d'accord		$\chi^2=15,84$						

3.3 QSA et QTA

La caractérisation par XRD d'échantillons géologiques présente souvent des défis, en particulier lors de l'affinement de Rietveld, en raison de la présence de nombreux minéraux cristallins avec leurs propres complexités structurales, microstructurales et texturales. Par exemple, la lizardite-1T est un minéral lamellaire avec des désordres turbostratiques, ce qui nécessite un modèle spécifique dans le cadre de l'approche de Rietveld pour reproduire la forte asymétrie de certains des pics de diffraction. Cette asymétrie est due à la rotation et/ou la translation des couches individuelles d'octaèdres et de tétraèdres les unes par rapport aux autres perpendiculairement à la direction d'empilement. Cependant, la question du caractère aléatoire du désordre turbostratique est toujours débattue. Dans notre étude, nous avons utilisé le modèle d'Ufer (Ufer et al., 2004, 2008), qui suppose un désordre turbostratique totalement aléatoire avec une répétabilité de 20 le long de l'axe c, pour mieux représenter cet empilement cristallin.

En plus de la lizardite-1T turbostratique, une autre forme cristallisée de lizardite (lizardite-2H1) a été identifiée. Sa présence a été justifiée par l'existence de pics (00 ℓ) et (hk0) étroits et légèrement décalés par rapport aux pics asymétriques de la lizardite-1T. Ce deuxième minéral de lizardite, qui semble être formé de façon secondaire par dissolution-précipitation de la lizardite-1T, ne présente aucune texture cristallographique.

Selon la nomenclature des harzburgites, l'olivine et l'orthopyroxène sont considérés comme les principaux minéraux. En combinant les analyses élémentaires et minérales dans cette étude, nous avons pu identifier les substitutions possibles de Fe par Mg, ainsi que de Mn et de Mg par le Ca dans l'olivine et l'orthopyroxène, qui a été identifié comme de l'enstatite. En utilisant le logiciel MAUD, nous avons pu quantifier l'occupation partielle de chaque élément présent sur les sites cationiques des deux minéraux. En plus de cet affinement structural, l'utilisation d'un modèle harmonique sphérique pour la texture cristallographique a permis de mieux modéliser l'intensité de certains pics de ces deux minéraux. Ce modèle de texture a été affiné en utilisant

une série d'harmoniques sphériques généralisées avec une extension L_{\max} de 8 (**Tableau 19** et **Tableau 20**).

Enfin, les analyses élémentaires SEM-EDX ont révélé la présence très faible d'oxydes de chrome dans l'échantillon. Les résultats obtenus en laboratoire sur la poudre ainsi que ceux obtenus dans les instruments de terrain sur les échantillons sciés excluent la présence d'une texture cristallographique pour ce minéral. Cependant, lors de l'analyse de la poudre sur le terrain avec l'instrument ID2B, une texture de fibre $\langle 00\ell \rangle$ a été observée, même si la faible quantité de ce minéral dans l'échantillon limite la précision de cette observation.

3.3.1 Comparaison des résultats entre laboratoire et ID2B sur poudre

En ce qui concerne l'analyse des poudres mesurées à la fois en laboratoire et sur ID2B (**Tableau 20** et **Figure 58**), les mêmes minéraux ont été identifiés dans des proportions similaires : olivine (42 % pour le laboratoire et 45 % pour ID2B), lizardite-1T (28 % pour le laboratoire et 26 % pour ID2B), lizardite-2H1 (14 % pour le laboratoire et 15 % pour ID2B), enstatite (15 % pour le laboratoire et 13 % pour ID2B), et chromite (1 % pour le laboratoire et 0,82 % pour ID2B). Le fait le plus remarquable est que, lors de la caractérisation sur le terrain, les mesures effectuées avec l'instrument ID2B, qui sont quatre fois plus courtes que celles réalisées en laboratoire, aboutissent à une quantification minérale similaire aux résultats de références. Les écarts-types en pourcentage massique semblent être environ deux fois meilleurs avec l'instrument de terrain. Cette amélioration peut être attribuée à la configuration de mesure asymétrique de l'instrument ID2B, qui permet une meilleure caractérisation texturale des minéraux, contrairement aux scans usuels θ - 2θ de l'instrument de laboratoire, qui ne sondent que les plans cristallins parallèles sur le plan de l'échantillon, offrant ainsi un signal de texture très limité.

Dans le **Tableau 20**, le χ^2 est plus élevé pour l'analyse ID2B. Cela s'explique uniquement par le décalage entre la modélisation XRF et XRD, où un plus grand nombre de mesures indépendantes est évidemment plus difficile à modéliser correctement. Ainsi, malgré des mesures quatre fois plus courtes, l'instrument ID2B fournit des informations de quantification minéralogique similaires à celles obtenues en laboratoire, tout en permettant dans le même temps la quantification des éléments chimiques associés.

3.3.2 Comparaison entre échantillon poudre et massif sur ID2B

Comme mentionné précédemment, mesurer un échantillon massif présente un avantage essentiel en fournissant des informations chimiques et minéralogiques sur place et en temps

réel, avec peu ou pas de préparation nécessaire. De plus, un échantillon massif « brut » permet de conserver les structures géologiques (veines, gros grains, enclaves, matrice, etc.), leurs interrelations et les informations qui en découlent.

Cependant, avant de procéder à une telle mesure, il est important d'estimer à quels points les résultats obtenus sur les échantillons bruts peuvent différer de ceux obtenus sur les échantillons en poudre, et si les premiers fournissent des analyses suffisamment fiables. En comparant les résultats obtenus à partir des deux types de préparation (poudre et massif), il est clair que les échantillons bruts présentent des cristallites de plus grande taille pour tous les minéraux dont le pourcentage pondéral estimé est supérieur à 10 %, c'est-à-dire la lizardite-2H1, l'olivine et l'enstatite. Cette plus grande taille de cristallite s'explique par l'absence de réduction de la taille des grains due aux étapes de broyage.

Dans le cas de la chromite et de la lizardite-1T, les plus petites tailles déterminées peuvent s'expliquer par les faibles pourcentages pondéraux de ces minéraux et leur distribution inhomogène dans les échantillons. De plus, les formes et les textures corrélées des cristallites peuvent également influencer les résultats. Lorsqu'ils ne sont pas broyés, les échantillons bruts peuvent présenter des orientations préférentielles de cristallites anisotropes, ce qui doit être pris en compte et peut être exploité de manière plus ou moins satisfaisante. Pour l'échantillon brut, on peut observer un écart significatif entre les données mesurées et les résultats après affinement. La lizardite-2H1 est surestimée pour les cristallites de grande taille en raison d'une texture insuffisamment représentée.

La fraction massique des minéraux diffère radicalement entre l'échantillon en poudre et l'échantillon massif (**Tableau 20**), à l'exception de la chromite, ce qui peut être expliqué par le caractère sporadique de ce minéral dans l'échantillon, tel qu'observé lors des analyses microscopiques et SEM. Pour les autres minéraux, les variations entre les deux préparations sont parfois deux ou même trois fois supérieures. L'une des principales raisons de ces variations de quantification est encore une fois la difficulté de comprendre la texture cristallographique dans l'échantillon massif. En effet, dans un échantillon massif, l'orientation des cristallites est fortement contrainte et permet difficilement une modélisation correcte de l'orientation préférentielle des cristallites.

Une autre raison de cette différence de quantification réside dans la manière dont l'analyse a été effectuée, ce qui a entraîné un effet "pépité". La zone sondée, même si une rotation continue est appliquée à l'échantillon pendant les mesures, ne couvre pas la totalité de la surface, ce qui entraîne des biais dans la taille des grains constituant l'échantillon (**Figure 59**). Les images

microscopiques et SEM montrent une matrice de petits grains composés d'olivine et de serpentines (lizardite-1T et lizardite-2H1) et de très gros grains d'enstatite. En conséquence, la contribution de la zone d'enstatite est surestimée, tandis que les contributions de l'olivine et des serpentines sont sous-estimées.

Ces observations obtenues à partir des instruments ID2B, respectivement sur les échantillons en poudre et l'échantillon massif, montrent l'influence du degré de préparation de l'échantillon sur les résultats minéralogiques obtenus, qui sont particulièrement affectés par l'hétérogénéité de l'échantillon HI0 visible à l'œil nu ainsi qu'à l'échelle micrométrique.

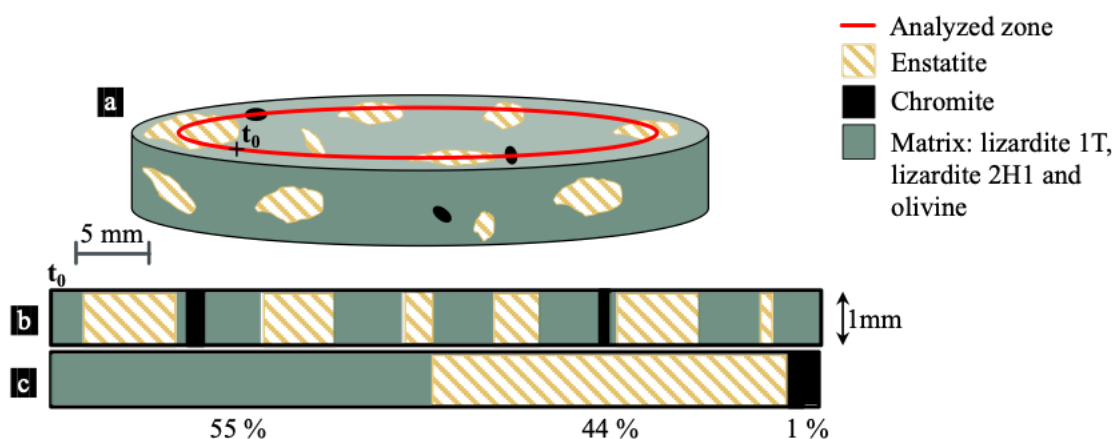


Figure 59 Schémas montrant l'effet pépite durant une analyse XRD sur échantillon massif. (a) schéma de la trace du faisceau X (ligne rouge) pendant l'analyse XRD composé d'une matrice (lizardite 1T, lizardite 2H1 et olivine ; zone verte), de gros grains (enstatite ; zone hachurée jaune) et de petits grains (chromite ; zone noire). (b) zone analysée en XRD où t_0 est le premier point d'analyse et l'échantillon massif tourne dans le sens horaire. (c) zone analysée cumulée en XRD.

3.3.3 Conclusion

Cette étude a évalué une nouvelle approche méthodologique d'analyses combinées XRF-XRD, qui est transportable sur site et permet une analyse chimique et minéralogique quantitative en temps réel. Les résultats des analyses combinées sur un échantillon de poudre sont en accord avec les analyses de référence réalisées en laboratoire. En plus des informations minéralogiques et chimiques, cet instrument combiné offre la possibilité d'affiner la texture cristallographique ainsi que certaines désorganisations structurales, telles que le turbostratisme de la lizardite-1T. L'instrument combiné ID2B est configuré de manière à réduire considérablement le temps d'acquisition (moins de 30 minutes) tout en fournissant des données suffisamment résolues pour

identifier et quantifier les minéraux, même à des quantités légèrement inférieures à 1% (comme la chromite). L'agencement et la configuration du porte-échantillon permettent la mesure simultanée des deux techniques, optimisant ainsi l'efficacité et le temps d'acquisition.

De plus, la modularité du porte-échantillon permet d'effectuer des mesures simultanées sur des échantillons cohésifs (comme les échantillons sciés) et non cohésifs (poudres). Cette approche prend en compte les besoins de l'utilisateur sur le terrain en matière de préparation des échantillons. Deux options ont été testées : la première repose sur un échantillon de poudre homogénéisé qui offre de meilleurs résultats quantitatifs, mais nécessite un équipement de broyage contraignant sur le terrain. La seconde option consiste à mesurer directement un échantillon brut hétérogène, uniquement scié. Cette préparation de l'échantillon présente l'avantage de réduire le temps de préparation en une seule étape, par sciage d'un échantillon induré. Cependant, ce choix de préparation peut conduire à des différences dans la quantification minéralogique, notamment en présence de gros grains dans le faisceau (effet « pépite »). Pour minimiser cet effet, il est possible de ne pas faire tourner l'échantillon selon l'axe phi, mais de cartographier l'échantillon en effectuant des translations x-y, couvrant ainsi une plus grande surface de l'échantillon.

Enfin, la variabilité des proportions chimiques calculées est attribuée à l'hétérogénéité de l'échantillon, mise en évidence par les légères variations des proportions minérales entre les analyses XRD de laboratoire sur poudre et les analyses XRD ID2B, et de manière plus marquée pour l'analyse XRD ID2B sur les échantillons sciés.

3.4 Échantillonnages et préparations d'échantillons

En 2021, une campagne de terrain a été opérée afin de prélever des échantillons massifs et pulvérulents le long de la verse principale de Nartau et des verses périphériques. La zone de prélèvement suit plus ou moins un axe ENE-OSO sur environ 200m. Cette campagne d'échantillonnage a permis de prélever 11 échantillons (**Tableau 21 et Figure 60**).

Tableau 21 Description des échantillons de prélevés sur la verse de Nartau.

Nom de l'échantillon	Localisation	Description
NAR-01	Haut de verse principale	Minerai primaire : Filon à matrice d'arsénopyrite massif (faiblement altérée) en place dans l'affleurement

Chapitre 4 : Application à la verse de Nartau

NAR-02	Haut de verse principale	Minerai secondaire : Minerai massif \pm altéré, en volante proche de NAR-01
NAR-03	Haut de verse principale	Minerai secondaire très altéré silicifié à texture pulvérulentes
NAR-04	Haut de verse principale	Ferricrête \pm induré avec un ensemble constitué de fragments anguleux centimétrique dans une matrice fine
NAR-05	Haut de verse principale, dépôt blanchâtre	Dépôts blancs arséniés
NAR-06	Verse secondaire	Ferricrête \pm induré avec un ensemble constitué de fragments anguleux hétérolithiques dans une matrice fine
NAR-07	Verse secondaire	Échantillon de bas de pente, situé entre la verse principale et la verse périphérique, décrit comme un échantillon de stériles miniers
NAR-08	Bas de verse principale	Probablement des stériles miniers
NAR-09	Bas de verse principale	Échantillon de pente correspondant à une trainée blanchâtre
NAR-10A-B	Bas de verse principale	NAR-10A : Ferricrête superficiel induré NAR-10B : matériel non-induré sous l'échantillon NAR-10A

Environ 3kg de matériaux ont été prélevés par affleurement (par échantillon).

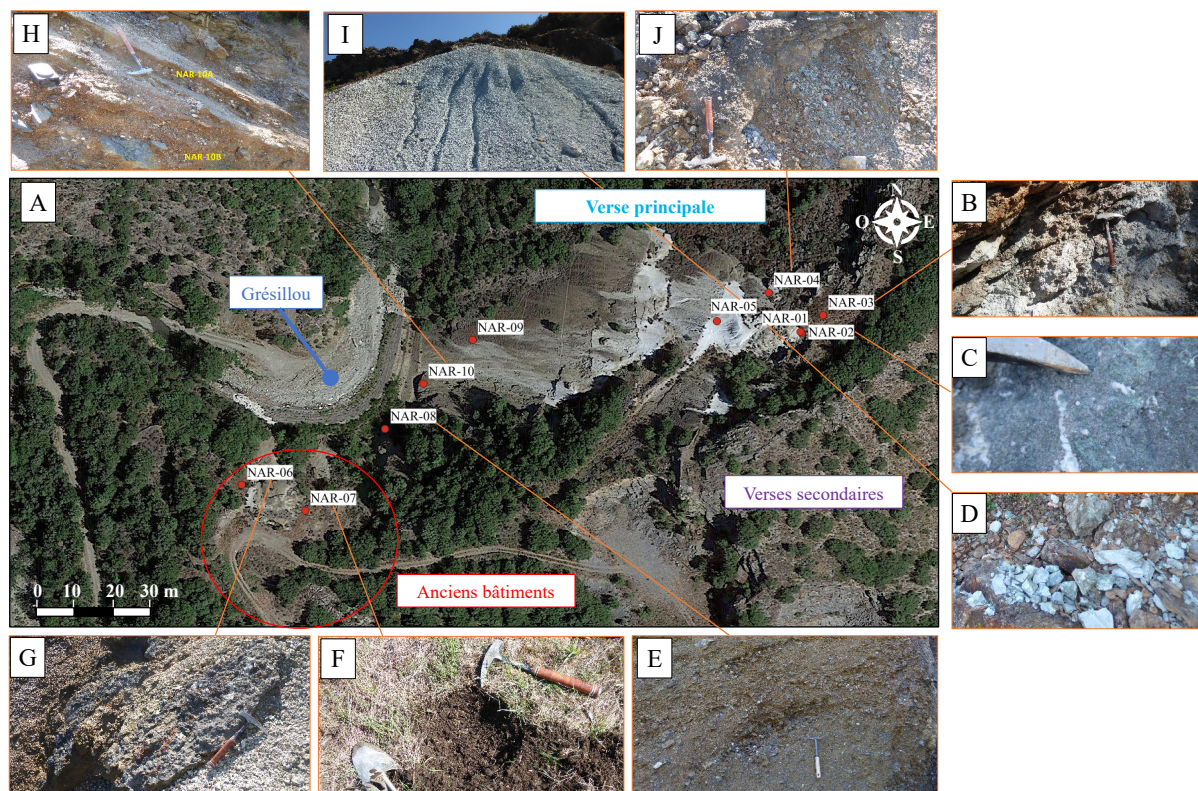


Figure 60 (A) Image satellite du site de Salsigne avec sa verse principale, ses verses secondaires et les vestiges des bâtiments de traitement (B à J) Photographies de terrains des différents zones de prélèvements.

Après prélèvement, un quartage des échantillons a été réalisé au laboratoire de préparation du BRGM afin d'obtenir :

- Des échantillons poudres (<100 μ m), préalablement séchés, concassés et broyés, à des fins d'analyses en laboratoire (chimies majeures et en traces (XRF, ICP-AES) et minéralogique (XRD)).
- Des échantillons bruts, dont les échantillons bruts pulvérulents, dont une fraction a été prélevée pour réaliser des lames minces polies pour des analyses SEM-EDS et microsondes (EPMA).
- Des échantillons souches non transformés/préparés à des fins d'archivages dans la lithothèque.

3.4.1 Avantages et inconvénients des différents types de préparations.

Pour répondre aux besoins d'un géologue de terrain, plusieurs paramètres doivent être pris en compte pour optimiser une campagne d'échantillonnage. Outre le temps et les paramètres

instrumentaux, le type de préparation doit d'être pratique, rapide et induire le moins de pollution possible. Pour ce faire deux types de préparations ont été abordés au cours de ces travaux.

Le premier est le broyage d'échantillons directement sur le terrain afin d'obtenir des poudres homogènes de granulométrie contrôlée, soit inférieure à 100 µm. Cette méthode existe déjà sur des instruments portatifs de type pXRD (Lemière & Uvarova, 2020) et est le type de préparation le plus couramment utilisé en laboratoire (Smith et al., 1987).

La seconde préparation regroupe les échantillons bruts soit sous forme de blocs rocheux où il est nécessaire de scier l'échantillon avant analyse, soit des échantillons pulvérulents (sables, sédiments et sols). On parle alors d'échantillons réels.

Dans le **Tableau 22**, les avantages et inconvénients de ces types de préparation tant en réponse aux besoins du géologue que pour le traitement des données sont décrits.

Tableau 22 Avantages et inconvénients des deux types de préparations d'échantillons (poudre et échantillons réels).

Type de préparation	Avantages	Inconvénients
Poudres	<ul style="list-style-type: none"> - échantillon homogène - faible taille de grains - traitement des données XRD assez simple, par isotropisation du signal 	<ul style="list-style-type: none"> - <u>chronophage</u> et <u>fastidieuse</u> à mettre en place, car nécessite un broyeur à disposition et un nettoyage systématique entre chaque préparation - entraîne des <u>pollutions</u> notamment en fluorescence X par transfert de microparticules appartenant au broyeur et non à l'échantillon - induit une <u>détérioration de la cristallinité</u>, voire des <u>transitions de phases</u> par effet de friction lors du broyage - <u>perte de l'information spatiale</u> sur l'assemblage minéralogique et des structures présentes - de manière générale, <u>modification possible de l'état de l'échantillon</u>.
Échantillons réels	<ul style="list-style-type: none"> - gain de temps par minimisation d'étape de préparation - préservation de l'information spatiale de l'assemblage minéralogique et des structures présentes 	<ul style="list-style-type: none"> - <u>hétérogénéité</u> de l'échantillon - <u>gros grains en regard de la taille du faisceau</u> : effet de faible échantillonnage sur la zone mesurée, nombre de grains sondés faibles

Chapitre 4 : Application à la verse de Nartau

	- conservation de l'anisotropie de l'échantillon	- difficultés à appréhender le traitement du signal en XRD notamment par des phénomènes de très fortes textures cristallographiques locales
--	--	---

Partie II

Résultats

4 Caractérisation en laboratoire

Afin de valider la robustesse des analyses qualitatives et/ou quantitatives des instruments combinés XRF-XRD et ainsi valider le bon fonctionnement d'un tel concept, des analyses en laboratoire chimiques et minéralogiques ont été réalisées. L'ensemble des caractérisations ont été réalisées au laboratoire du BRGM sur tous les échantillons prélevés sur le terrain, soit des analyses totales, mais également sur les fractions granulométriques pour les échantillons pulvérulents. Les résultats seront classés par nature d'échantillons afin de permettre une comparaison claire et discuter de l'évolution minéralogique et chimique des échantillons en fonction de leur nature. Nous aurons donc :

- Les minerais : NAR-01 ; NAR-02 ; NAR-03
- Les ferricrêtes : NAR-04 , NAR-06 et NAR-10A
- Les résidus : NAR-05, NAR-09 et NAR-10B
- Le stérile : NAR-08
- Le sol : NAR-07

Les analyses totales sont les analyses les plus couramment utilisées sur le terrain et en laboratoire aussi bien pour les analyses chimiques que minéralogiques.

Les caractérisations chimiques globales ont été réalisées pour les éléments majeurs par analyses XRF sur des échantillons préparés sous forme de perles, et par ICP-AES pour les éléments en traces sous forme de solutés As et S ont été mesurés par ICP-AES, mais présentent des concentrations de l'ordre du pourcent. Ils seront donc discutés comme des éléments majeurs.

Les caractérisations minéralogiques ont été réalisées par analyses XRD, sur poudres et lames orientées, ainsi que par analyses par EPMA. Les images SEM ont également permis la mise en relation entre minéralogies et natures d'échantillons (minerai, résidu, stérile, etc.). Les éléments en traces inférieurs à 100 ppm ne seront pas pris en compte lors de la réconciliation chimie/minéralogie, car ils seront difficilement assimilables à une phase cristalline. De même lors de la caractérisation chimique, une quantification inférieure à 1% ne sera pas présentée ni discutée, car la phase minéralogique sera trop peu présente pour être confirmée.

4.1 Minerai

Les échantillons NAR-01, NAR-02 et NAR-03 sont des échantillons de minerais avec des degrés d'altérations croissants où NAR-01 est le minerai primaire peu altéré. Les caractérisations chimiques et minéralogiques ont ainsi permis d'établir un profil d'altération

locale marqué par la dissolution d'arsénopyrite et néoformation de scorodite au cours de l'altération.

Les caractérisations des éléments en trace montrent que les éléments Ce, Sr et Ni ont des concentrations inférieures à 20 ppm où la concentration diminue avec l'augmentation du degré d'altération. Cd adopte le même comportement avec une concentration supérieure à 100 ppm pour les trois échantillons. Co diminue également avec l'augmentation du degré d'altération, mais des changements de concentrations beaucoup plus importants sont observés, passant de 99 à 13 ppm. Concernant l'enrichissement des éléments en trace lors de l'altération pour des concentrations supérieures à 100 ppm, seuls Sb, Bi et Pb sont concernés. Un enrichissement en Cu, Ag et Ba est également observé avec des variations de 70 ppm au maximum lors de l'augmentation du degré d'altération, mais pour des concentrations toujours inférieures à 100 ppm. NAR-01 et NAR-03 ont une concentration en C_{tot} d'environ 325 ppm tandis que pour NAR-02 la valeur est inférieure à 100 ppm qui est la limite de détection de l'appareil pour cet élément (*Limit of Detection (LOD)*).

Le tableau de corrélation des éléments en traces pour ces trois échantillons de minerais montre deux groupes d'éléments anti-corrélés, soit Nb, Ce, Ni, Sr, Co et Cd qui sont fortement corrélés entre eux, mais anti-corrélés aux groupes élémentaires contenant Sb, Bi, Zr, Cu, Ag Ba et Pb (**Tableau 23**).

Tableau 23 Coefficients de corrélations (vert) et d'anti-corrélations (rouge) des quantifications des éléments en trace mesurés par ICP-AES sur les échantillons de minerais (NAR-01 ; NAR-02 ; NAR-03).

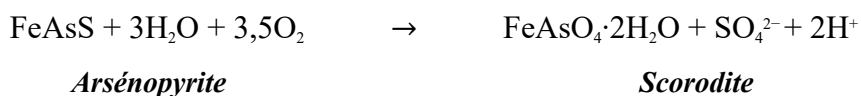
	Nb	Sb	Ce	Bi	Zr	Cu	Ni	Sr	Ag	Pb	Co	Cd	Ba
Nb	1,00												
Sb	-0,62	1,00											
Ce	0,98	-0,75	1,00										
Bi	-0,79	0,97	-0,90	1,00									
Zr	-0,76	0,98	-0,87	1,00	1,00								
Cu	-0,79	0,97	-0,89	1,00	1,00	1,00							
Ni	0,98	-0,75	0,99	-0,90	-0,87	-0,89	1,00						
Sr	0,99	-0,49	0,94	-0,70	-0,65	-0,69	0,94	1,00					
Ag	-0,91	0,89	-0,97	0,98	0,96	0,97	-0,97	-0,83	1,00				
Pb	-0,99	0,70	-1,00	0,86	0,83	0,85	-1,00	-0,96	0,95	1,00			
Co	0,98	-0,76	1,00	-0,90	-0,87	-0,89	1,00	0,94	-0,97	-1,00	1,00		
Cd	0,81	-0,03	0,68	-0,28	-0,22	-0,27	0,68	0,89	-0,48	-0,73	0,68	1,00	
Ba	-0,59	1,00	-0,73	0,96	0,97	0,96	-0,73	-0,46	0,87	0,68	-0,74	0,00	1,00

La concentration en Cd sur ces échantillons de minerais suggère une présence naturelle du Cd sur la verse de Nartau. Cependant, la proximité des usines de traitement n'omet pas la possibilité de contamination au Cd par celles-ci, sur la totalité de la zone d'étude.

Concernant l'analyse chimique des éléments majeurs, les éléments chimiques Al, Ca, K et Ti ne sont présents que dans NAR-03 dans des concentrations inférieures au pourcent. Pour l'ensemble des échantillons de minerais, les éléments présents sont :

- As et S, qui varient respectivement de 19 à 10 %, et 15,10 à 6,27%. Ainsi avec l'augmentation de l'altération depuis NAR-01 jusqu'à NAR-03, les concentrations en As et S diminuent.
- Fe et Si avec des concentrations similaires pour les échantillons NAR-01 et NAR-02 de respectivement 31,5 % et 5 %. Pour l'échantillon NAR-03 la concentration en Fe diminue avec 23% tandis que celle de Si augmente jusqu'à 11 %.

L'identification minéralogique et la quantification estimées des phases dans les trois échantillons de minerais témoignent d'une néoformation de scorodite par altération de l'arsénopyrite dans le profil d'altération :



Les images SEM vont également dans ce sens avec l'observation de pseudomorphoses de scorodite en remplacement de l'arsénopyrite par dissolution (**Figure 61**) et une augmentation de sa concentration le long du profil d'altération (**Tableau 24**).

En effet, les images SEM de l'échantillon NAR-01 montre une matrice principalement composée de cristaux millimétriques automorphes de pyrite de formes cubiques peu / pas fracturés. La pyrite est accompagnée en moindre quantité par du quartz et de l'arsénopyrite qui forment les trois minéraux primaires. Le quartz se présente sous la forme de cristaux peu / pas fracturés de 250 μm au maximum, tandis que l'arsénopyrite forme des cristaux automorphes losangiques fracturés avec une taille comprise entre 50 et 500 μm , et regroupés en agrégat. La majorité des cristaux d'arsénopyrite sont pseudomorphosés en scorodite. Dans les zones très fracturées, l'arsénopyrite est fortement pseudomorphosée ou complètement rétomorphosée en scorodite, mais toujours reconnaissable par sa forme losangique. La néocrystallisation de scorodite dans les fractures de la pyrite et du quartz, ainsi que dans les joints de grain témoigne de processus de dissolution-précipitation de la scorodite à partir de fluide composé de Fe et As. Dans les endroits où la porosité est importante, la scorodite possède une texture sphérolitique en lien avec une précipitation lente (Haffert & Craw, 2008), et forme des agrégats sphériques

de 100 µm de diamètre en moyenne. La pyrite contient de nombreuses inclusions de grain de bismuth.

L'échantillon NAR-02 présente un degré d'altération plus élevé avec une matrice composée essentiellement de scorodites. Localement, des cristaux d'arsénopyrites fortement pseudomorphosés ou rétro-morphosés ont été observés. La scorodite se présente sous deux textures (1) sous la forme de petites sphérules d'environ 10-20 µm dans les zones où la porosité est importante, et (2) sous la forme de néocrystallisation continue qui vient cimenter les grains fragmentés de quartz et de pyrite. Des minéraux constitués de bismuth ont été identifiés dans les grains de pyrite, ainsi que dans la scorodite.

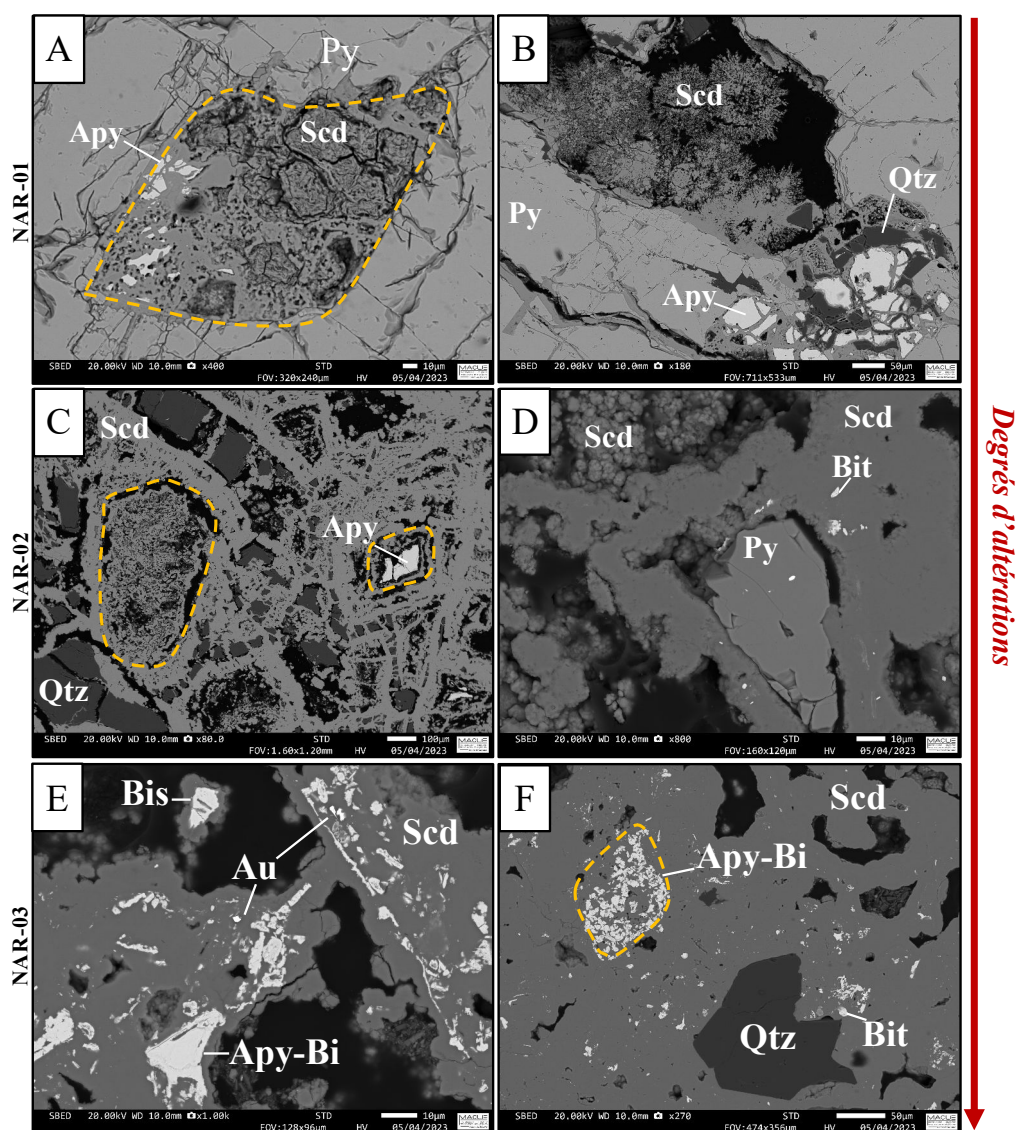


Figure 61 Images SEM des échantillons (A-B) NAR-01, (C-D) NAR-02 et (E-F) NAR-03. (A) pseudomorphose de scorodites en remplacement d'arsénopyrites dans une matrice

principalement composée de pyrites. **(B)** Matrice de pyrites massive avec formations de scorodites en sphérule cimentant le quartz fracturé. **(C)** Stockwerk de scorodites et remplacement partiel d'une arsénopyrite par de la scorodite. **(D)** Sphérules de scorodites et grain d'arsénopyrite avec quelques inclusions de minéraux riches en Bi. **(E)** Matrice de scorodites massive accompagnée par d'autres minéraux enrichis en Bi ainsi que des occurrences d'électrum. **(F)** Matrice de scorodites cimentant des minéraux riches en Bi et du quartz (abréviation : Apy : Arsénopyrite ; Apy-Bi : Arsénopyrite enrichie en Bi ; Scd : Scorodite ; Qtz : Quartz ; Bit : Bismuthite ; Bis : Bismite ; Au : Électrum).

L'échantillon NAR-03 correspond au stade ultime de l'altération du minerai primaire où la majorité des minéraux primaires (pyrite et arsénopyrite) ont disparu résultant en une perte de la texture primaire du minerai (**Figure 61E et F**). Il se compose de scorodites cimentant quelques grains de quartz accompagnés par de très nombreux minéraux de bismuth et de rares grains d'électrum (**Figure 61E**). Des sphérules de scorodite micrométriques sont toujours observables dans la porosité.

Cette observation est confirmée par la quantification minéralogique obtenue par XRD où la concentration en arsénopyrite passe de 72,6 à 26,10 %, soit une matrice massive essentiellement constituée d'arsénopyrite pour le minerai primaire (NAR-01), à une matrice très riche en scorodites pour l'échantillon le plus altéré (NAR-03) (**Tableau 24 et Figure 62**).

Tableau 24 Quantifications minéralogiques par méthode de Rietveld à partir d'analyses XRD sur poudre des échantillons NAR-01, NAR-02 et NAR-03.

Phase	Formule Chimique	NAR-01	NAR-02	NAR-03
		%	%	%
Arsénopyrite	FeAsS	72,60(2)	65,80(6)	26,10(8)
Quartz	SiO ₂	11,10(6)	8,400(1)	18,50(2)
Scorodite	FeAsO ₄ ·2H ₂ O	11,10(10)	21,90(2)	47,40(50)
Illite/micas	K _{0,65} Al ₂ (Al _{0,65} Si _{3,35} O ₁₀)(OH) ₂	2,20(3)		4,10(10)
Pyrite	FeS ₂	1,80(10)	1,20(1)	1,80(1)
Soufre	S ₈	1,00(1)	1,40(3)	1,60(8)

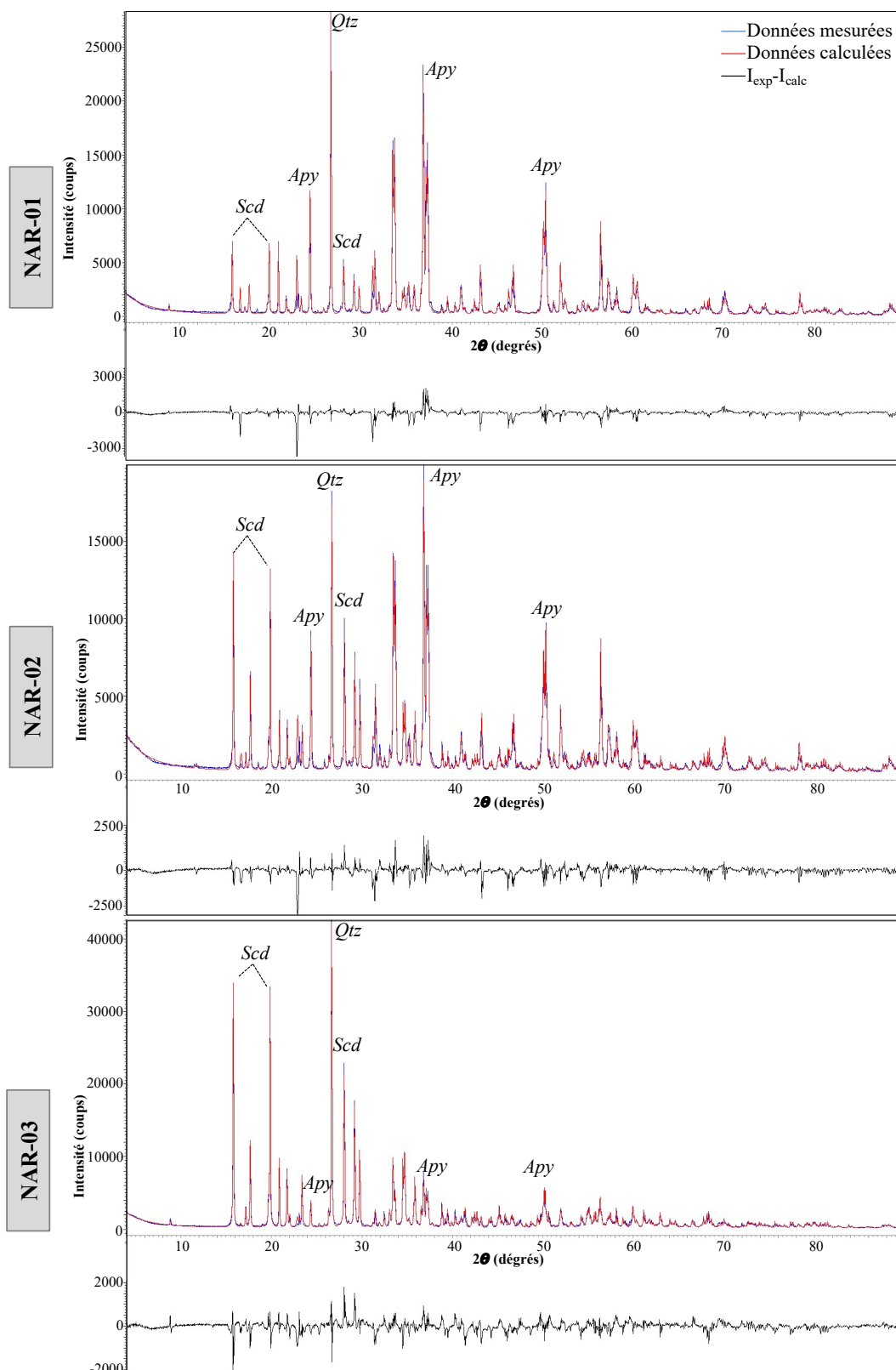


Figure 62 Diffractogrammes mesurés (bleu) et calculés (rouge) ainsi que la courbe $I_{\text{exp}}-I_{\text{calc}}$ (noire) des échantillons poudres de minerais NAR-01, NAR-02 et NAR-03, obtenus après

analyses de Rietveld à partir d'une mesure de 2h acquise sur le diffractomètre D8 Advance (abréviation : Apy : Arsénopyrite, Qtz : Quartz ; Scd : Scorodite).

Les analyses EPMA ont permis également l'interprétation de scorodite enrichie en Bi par une substitution Fe-Bi (**Tableau 25**). Les analyses SEM suggèrent également le même type de substitution Cette caractéristique n'a pu être observée que sur l'échantillon NAR-03. D'autres minéraux secondaires riches en As ont également été détectés à partir de ces analyses tels que la kankite ($\text{FeAsO}_4 \cdot 3,5(\text{H}_2\text{O})$), observée dans NAR-02, et la goethite ($\text{FeO}(\text{OH})$), observées dans NAR-01. Une phase amorphe interprétée comme de la pitticite a également été caractérisée uniquement sur un point d'analyse dans l'échantillon NAR-02 en EPMA (**Tableau 25**). Cette interprétation repose seulement sur les pourcentages massiques théoriques décrits dans la littérature (Dunn, 1982; Frost et al., 2011). Cependant en XRD aucun signal amorphe n'a permis de s'assurer la présence de cette phase. Il est possible que cette phase ne soit présente qu'en très faible quantité et ne permet donc pas d'obtenir un signal prononcé d'amorphe au sein de cet échantillon.

Tableau 25 Résultats du pourcentage massique de Fe, S, As et Bi dans les minéraux secondaires arsénifères rencontrés dans les échantillons de minerais (NAR-01 ; NAR-02 ; NAR-03). (Th. : théorique).

Phase	Formule chimique	Nombre d'analyses	Fe	S	As	Bi
			%	%	%	%
Bi-scorodite	$(\text{Fe},\text{Bi})\text{AsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	7	13,36		16,68	34,55
Scorodite	$\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	17	26,00		33,12	
Scorodite th.			24,20		32,46	
Goethite	$(\text{Fe},\text{As})\text{O}(\text{OH})$	5	51,79		2,51	
Goethite th.	$\text{FeO}(\text{OH})$		66,21		14,48	
Kankite	$\text{FeAsO}_4 \cdot 3,5(\text{H}_2\text{O})$	2	24,70		14,53	
Kankite th.			21,66		11,02	
Pitticite	$\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$	1	22,31	7,69	10,27	
Pitticite th.			30,63	8,79	16,68	

La présence de phases enrichies en Bi a également été révélée lors des analyses SEM-EDS dans les trois échantillons de minerais et semble correspondre à de la bismuthite $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ et/ou du

bismuth natif et/ou de la bismite (Bi_2O_3). Cette caractérisation chimique par imageries SEM-EDS vient conforter les concentrations en Bi mesurées par ICP-AES avec une concentration du bismuth atteignant jusqu'à 0,3 % pour l'échantillon NAR-03. La faible occurrence de ces phases enrichies en Bi au sein des trois échantillons n'a pas permis de les caractériser par analyses XRD dont le pourcentage massique serait inférieur à 1%. En plus des phases porteuses du Bi, de l'électrum a également été observé au SEM dans l'échantillon NAR-03. Les deux occurrences d'électrum observées sont inférieures à 2 μm et n'ont pu être identifiées que par SEM. En revanche, la présence de quartz et soufre natif a pu être observée par imagerie SEM-EDS et par XRD avec une quantification de 2% pour le soufre natif, et de 11,10 à 18,50 % pour le quartz. De la pyrite a également été identifiée au sein des trois échantillons par analyse XRD et la quantification estimée est inférieure à 2% et paraît relativement stable le long du profil d'altération. Enfin les analyses XRD sur lame orientée ont permis la caractérisation d'interstratification illite/mica avec un pourcentage massique augmentant avec le degré d'altération, passant de 2,20 % pour NAR-01 à 4,10 % pour NAR-03. Les analyses EPMA réalisées sur les phyllosilicates observés suggèrent la présence de phyllosilicates de type muscovite enrichie en K, Fe, Al, et As (**Tableau 26**).

Tableau 26 Résultats EPMA des pourcentages massiques de K, Si, Fe, Al, As mesurés sur trois muscovites observées dans NAR-01.

N° de l'analyse	K	Si	Fe	Al	As
	%	%	%	%	%
1	7,59	20,45	4,69	15,96	1,17
2	7,08	20,71	3,94	16,43	0,99
3	7,94	20,95	2,52	16,67	0,32
Moy.	7,54	20,70	3,71	16,35	0,83

4.2 Ferricrête

Les échantillons NAR-04, NAR-06 et NAR-10A sont des échantillons de ferricrêtes (hardpan). En pédologie, les ferricrêtes sont des roches dures, très résistantes à l'érosion et enrichies en oxydes de fer. Elles forment bien souvent des encroûtements superficiels en surface et subsurface. D'après les analyses ENVISOL réalisées sur la verse de Nartau, la présence de ses ferricrêtes permet une certaine stabilité naturelle de la verse. L'échantillon NAR-04 a été prélevé en haut de la verse principale et NAR-10A en bas de verse. On peut donc supposer que

NAR-10A est une ferricrête d'une zone plus altérée le long de la pente de la verse principale que NAR-04.

Les analyses ICP-AES montrent que le Ba, Cr, Sr et Zn sont relativement stables le long du profil d'altération lorsqu'ils sont contenus dans les ferricrêtes. En revanche, le Sb, Bi et Cd s'appauvrissent entre le haut et le bas de verse où le Sb et Cd voient leurs concentrations diminuées de moitié (Sb : 89 à 40 ppm ; Cd : 198 à 86 ppm, **Tableau 27**). Les concentrations en Bi diminuent, quant à elles, de 100 ppm avec une concentration de départ (NAR-04) de 533 ppm. Comparativement au minerai primaire (NAR-01), l'échantillon NAR-04, situé à quelques mètres, présente une concentration en Bi très inférieure. Ceci suggère que la formation de ferricrêtes ne permet pas le piégeage de cet élément ni sa stabilité le long du profil d'altération une fois contenu dans les ferricrêtes. Enfin, les concentrations en Zr, Cu et Pb tendent à augmenter entre le haut et bas de verse suggérant une mobilité de ces éléments le long du profil d'altération. Néanmoins les concentrations estimées ne sont pas supérieures à 100 ppm et ne présentent donc pas un risque majeur de pollution locale.

Tableau 27 Concentrations (ppm) de Sb, Bi, Cd, Zr, Cu et Pb des échantillons NAR-04, NAR-06 et NAR-10A, obtenu par analyses ICP-AES.

Échantillon	Sb	Bi	Zr	Cu	Pb	Cd
	<i>ppm</i>	<i>ppm</i>	<i>ppm</i>	<i>ppm</i>	<i>ppm</i>	<i>ppm</i>
NAR-04	89,00	533,00	69,00	62,20	36,00	198,00
NAR-06	67,00	409,00	165,00	69,60	60,00	136,00
NAR-10A	40,00	425,00	132,00	47,00	71,00	85,90

La caractérisation des éléments majeurs montre que Mg et P sont relativement stables le long du profil d'altération (**Tableau 28**). En revanche un appauvrissement en Fe, S et As a été relevé. Cette observation est cohérente avec les concentrations d'arsénopyrite et de scorodite qui tendent à diminuer entre NAR-04, NAR-06 et NAR-10A (Arsénopyrite : 16,6 à 1,9 % ; scorodite : 14,4 à 2,7 %, **Tableau 29 et Figure 63**). A l'inverse, les teneurs en Si, Al et K augmentent entre NAR-01, NAR-06 et NAR-10A qui est corrélée à une augmentation des proportions en quartz et illites/micas.

Tableau 28 Concentrations (%) des principaux éléments majeurs identifiés dans les échantillons NAR-04, NAR-06 et NAR-10A.

Échantillon	Al	Fe	K	Mg	Si	Ti	S	As
	%	%	%	%	%	%	%	%
NAR-04	2,61	15,32	1,09	1,09	17,62	0,15	2,85	10,90
NAR-06	3,71	13,64	1,79	1,80	19,96	0,31	2,41	7,73
NAR-10A	4,60	10,00	2,18	1,36	24,03	0,31	1,23	4,81

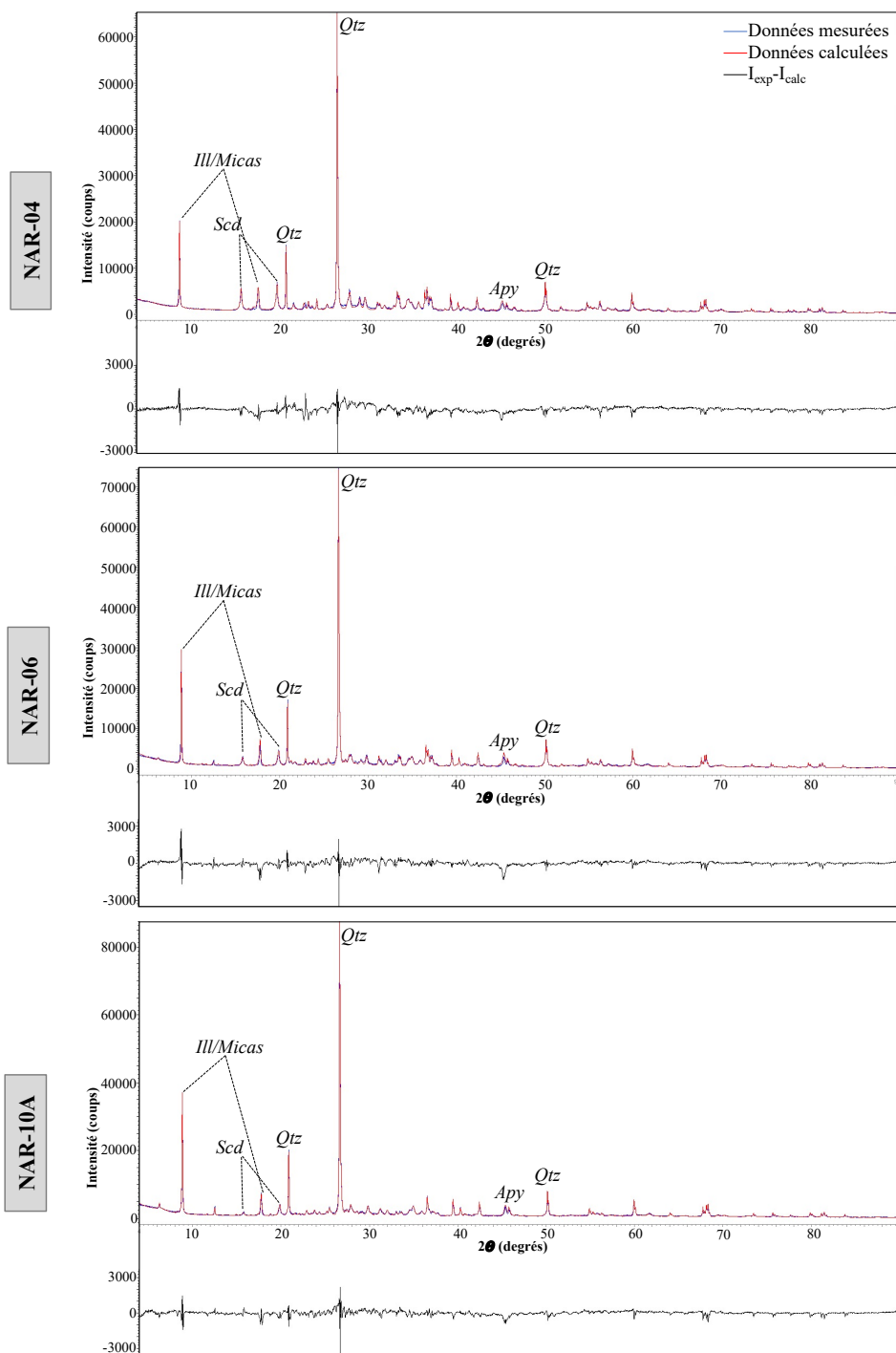


Figure 63 Diffractogrammes mesurés (bleu) et calculés (rouge) ainsi que la courbe $I_{exp}-I_{calc}$ (noires) des échantillons poudres de ferricrètes NAR-04, NAR-06 et NAR-10A, obtenus après analyses de Rietveld à partir d'une mesure de 2h acquise sur le diffractomètre D8 Advance

(abréviation : Apy : Arsénopyrite, Qtz : Quartz ; Scd : Scorodite, Ill/micas : interstartifications Illites/micas).

Du soufre natif a également été identifié avec une concentration de 1% en XRD dans l'échantillon NAR-04 alors que NAR-06 et NAR-10A en sont dépourvus. En revanche dans les échantillons NAR-10A, les analyses XRD révèlent la présence de goethite, gypse et feldspaths alors que l'échantillon NAR-04 semble en être dépourvu (**Tableau 28**).

Tableau 29 Quantifications minéralogiques (%) par méthode de Rietveld à partir d'analyses XRD sur poudre des échantillons de ferricrêtes NAR-04 et NAR-10A.

Phase	Formule chimique	NAR-04	NAR-06	NAR-10A
		%	%	%
Illite/micas	$K_{0,65}Al_2(Al_{0,65}Si_{3,35}O_{10})(OH)_2$	34,0(9)	31,5(5)	40,2(7)
Quartz	SiO_2	30,5(5)	34,7(1)	38,5(5)
Arsenopyrite	$FeAsS$	16,6(7)	5,4(2)	1,9(4)
Scorodite	$FeAsO_4 \cdot 2H_2O$	14,4(4)	6,6(3)	2,7(2)
Smectite	$(Na,Ca)_{0,3}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot n(H_2O)$	2,1(10)		
Soufre	S_8	1,4(2)		
Pyrite	FeS_2	1,0(5)		1,0(1)
Plagioclase	$(Na,Ca)[(Si,Al)AlSi_2]O_8$		7,4(7)	5,2(3)
Feldspath K	$KAlSi_3O_8$		4,1(2)	4,8(6)
Goethite	$\alpha-FeO(OH)$		2,9(3)	2,8(4)
Gypse	$CaSO_4 \cdot 2(H_2O)$		1(4)	1,4(1)

4.3 Résidus

Les échantillons NAR-05, NAR-09 et NAR-10B sont des échantillons dits de « résidus ». NAR-05 a été prélevé en haut de la verse principale sur les dépôts blanchâtres arséniés, NAR-09 a été prélevé en milieu de la verse principale, et NAR-10B en bas de verse, sous la couche de ferricrête correspondant à l'échantillon NAR-10A.

Les caractérisations des éléments en traces montrent que (**Tableau 30**) :

- Bi, Ag, et Cd s'appauvrissent le long du profil d'altération où en bas de verse la concentration de Cd s'approche de 20 ppm alors qu'en haut de la verse elle atteint 190 ppm
- V, Sb, Ce, Zr, Cr, Zn, Sr, Ba et Pb s'enrichissent le long du profil d'altération
- Al, K, Mg, Ti et S ne montrent pas de variations.

Tableau 30 Concentrations des éléments Bi, Ag, Pb, Cd, Ba (ppm) et Fe, Si et As (%) pour les échantillons de résidus NAR-05, NAR-09, NAR-10B.

Échantillon	Bi	Ag	Pb	Cd	Ba	Fe	Si	As
	<i>ppm</i>	<i>ppm</i>	<i>ppm</i>	<i>ppm</i>	<i>ppm</i>	<i>%</i>	<i>%</i>	<i>%</i>
NAR-05	282,00	5,01	18,00	190,00	156,00	10,91	20,85	10,26
NAR-09	96,00	1,86	78,00	58,60	382,00	6,28	31,18	3,13
NAR-10B	21,00	1,45	73,00	21,20	735,00	5,76	29,03	1,17

Concernant les éléments majeurs, Fe et As semblent moins concentrés en bas de verse. Les analyses XRD (**Tableau 31 et Figure 64**) corroborent cette observation avec des concentrations en scorodite très importantes en haut de verse (52%) et faible, voire nulle, en milieu et bas de verse (5,1 % pour NAR-09). Ainsi dès lors que l'échantillon ne provient pas de ces dépôts blanchâtres, le taux d'As diminue drastiquement le long du profil d'altération (**Tableau 30**).

À l'inverse dès que l'échantillon est prélevé hors de cette zone arsénisée le long de la pente, le taux de Si augmente à mesure que l'on descend dans le profil, avec une augmentation conjointe du taux de quartz dans l'échantillon. Étant un minéral résistant à l'érosion, il est tout à fait normal de retrouver des concentrations de quartz élevées en bas de verse par rapport aux échantillons situés en haut de verse.

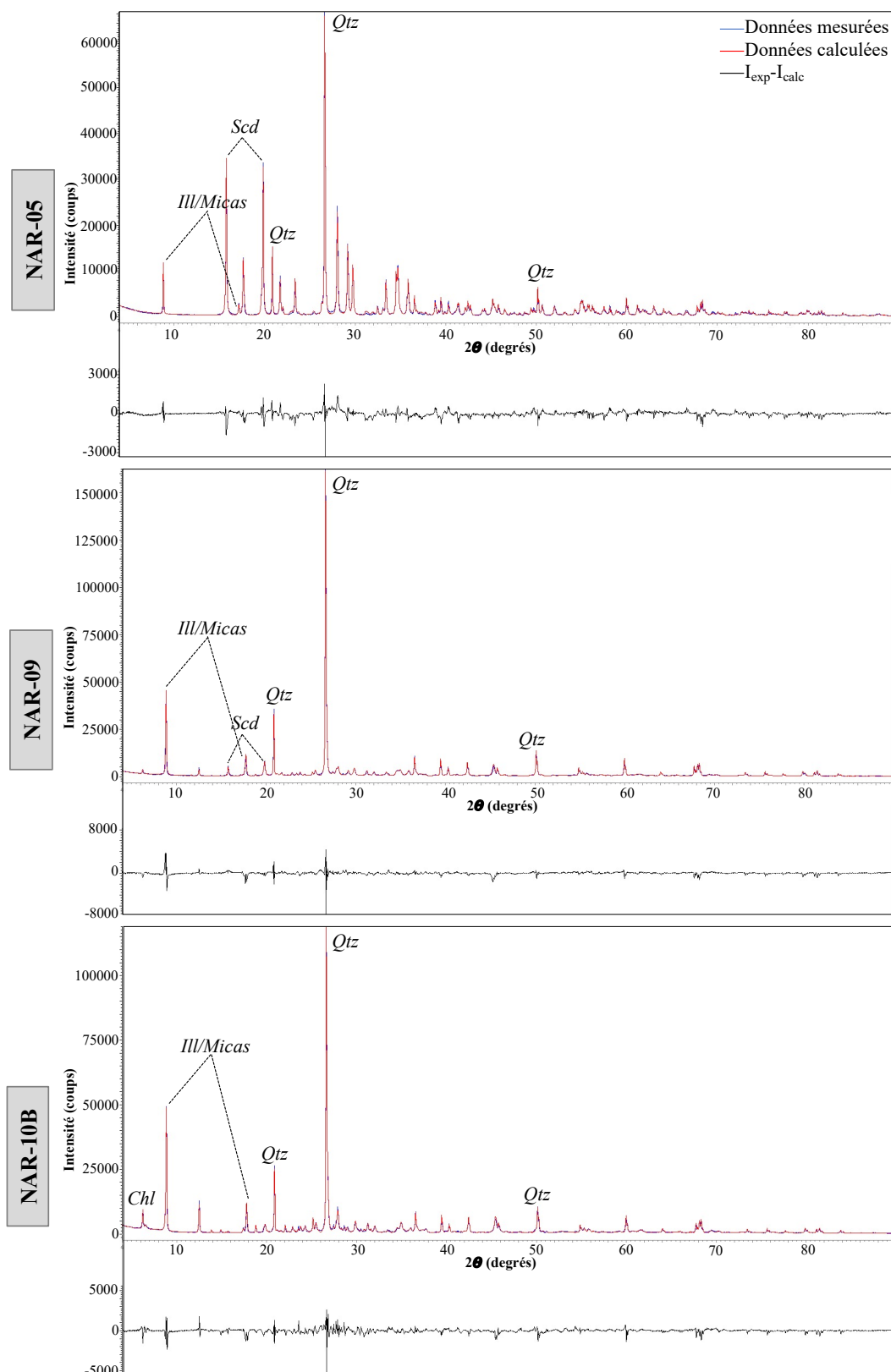


Figure 64 Diffractogrammes mesurés (bleu) et calculés (rouge) ainsi que la courbe $I_{exp}-I_{calc}$ (noires) des échantillons poudres de ferricrètes NAR-05, NAR-09 et NAR-10AB, obtenus après

analyses de Rietveld à partir d'une mesure de 2h acquise sur le diffractomètre D8 Advance (abréviation : Qtz : Quartz ; Scd : Scorodite, Ill/micas : interstratifications Illites/micas, Chl : Chlorite).

Les analyses EPMA réalisées sur les échantillons ont également permis d'identifier de la kankite comme minéral porteur d'As ainsi qu'une faible proportion d'arsénopyrite encore présente dans l'échantillon NAR-05 (**Tableau 31**). Malgré une absence d'identification de la scorodite par XRD dans l'échantillon NAR-10B, les quantités élémentaires obtenues par analyses SEM-EDS suggèrent sa présence au sein de cet échantillon (**Figure 65**). Cependant, la faible présence de ce minéral ne permet pas de justifier la totalité du taux d'As mesuré par ICP-AES, soit 1,17%. En revanche, les taux d'As présents dans les goethites analysées par EPMA ont permis de mettre en évidence des goethites enrichies en As. Des occurrences de minéraux riches en Bi et terres rares (Sm, Nd, Ce, Pr, La) ont également pu être observées dans les échantillons NAR-05 et NAR-09, en inclusion dans l'arsénopyrite ainsi que des oxydes de Ti et zircon ($ZrSiO_4$) dans l'échantillon NAR-10B. Un grain de barytine a également été identifié en EPMA dans l'échantillon NAR-09 dont les analyses en ICP-AES présentent des concentrations de 382 ppm. Hors des dépôts arséniés, les échantillons présentent des concentrations en feldspaths et goethite croissant avec le degré d'altération. Enfin, dans l'échantillon NAR-10B de la jarosite et de la chlorite ont été identifiées (**Tableau 31**).

Tableau 31 Quantifications minéralogiques (%) par méthode de Rietveld à partir d'analyses XRD sur poudre des échantillons de résidus NAR-05, NAR-09 et NAR-10B.

Phase	Formule chimique	NAR-05	NAR-09	NAR-10B
Scorodite	$FeAsO_4 \cdot 2H_2O$	52(2)	5,1(9)	
Quartz	SiO_2	29,5(3)	48,4(20)	35,5(10)
Illite/micas	$K_{0,65}Al_2 (Al_{0,65}Si_{3,35}O_{10}) (OH)_2$	13,5(2)	35,3(10)	6,9(1)
Arsenopyrite	$FeAsS$	2,6(1)		
Pyrite	FeS_2	1,3(2)	1,3(2)	
Soufre	S_8	1,2(2)		
Feldspath K	$KAlSi_3O_8$		3,6(2)	4,3(4)
Plagioclase	$(Na,Ca)[(Si,Al)AlSi_2]O_8$		2,1(4)	9,6(6)
Goethite	$\alpha-FeO(OH)$		2,1(2)	1,2(2)
Jarosite	$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$			2,0(3)

Chlorite	$\text{Mg}_{3.75}\text{Fe}_{1.25}\text{Si}_3\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	1,7(1)
----------	--	--------

Les images SEM de l'échantillon NAR-05 montre des agrégats millimétriques, le plus souvent polyphasés et principalement composés de fragments de quartz (non visible sur les Figures 17A et 17B), de taille variant de 10 à 60 μm , compris dans une matrice d'illites/micas et scorodites. La **Figure 65B** montre un grain d'arsénopyrite de forme losangique d'une taille d'environ 40 μm pour la diagonale la plus longue du losange et rétrotransformé en scorodites. La présence de nombreuses inclusions de Bi natif a également été identifiée au sein de ce grain d'arsénopyrite grâce aux analyses SEM-EDS (**Figure 65B**)

L'échantillon NAR-09 montre des grains dont la matrice est de nouveau un mélange de scorodites et d'illites/micas, mais avec cependant une proportion d'illites/micas (**Figure 65C-D**) plus importante par rapport à l'échantillon NAR-05. Agglomérés à cette matrice, des grains de quartz d'une dizaine de μm ont été observés ainsi qu'une occurrence d'un grain enrichi en terres rares (Sm, Nd, Ce, Pr et La) (**Figure 65C**).

L'échantillon NAR-10B présente des grains de feldspath potassique d'une taille moyenne de 50 μm cimentés dans une matrice majoritairement composée d'illites/micas (**Figure 65F**). Des oxydes de Ti et un cristal de zircon ont été observés au sein de cette matrice. La **Figure 65E** montre également un fragment de scorodite en remplissage total d'un ancien fragment d'arsénopyrite pseudolosangique d'environ 2 mm, rétrotransformé et aggloméré dans une matrice poreuse majoritairement constituée d'illites/micas.

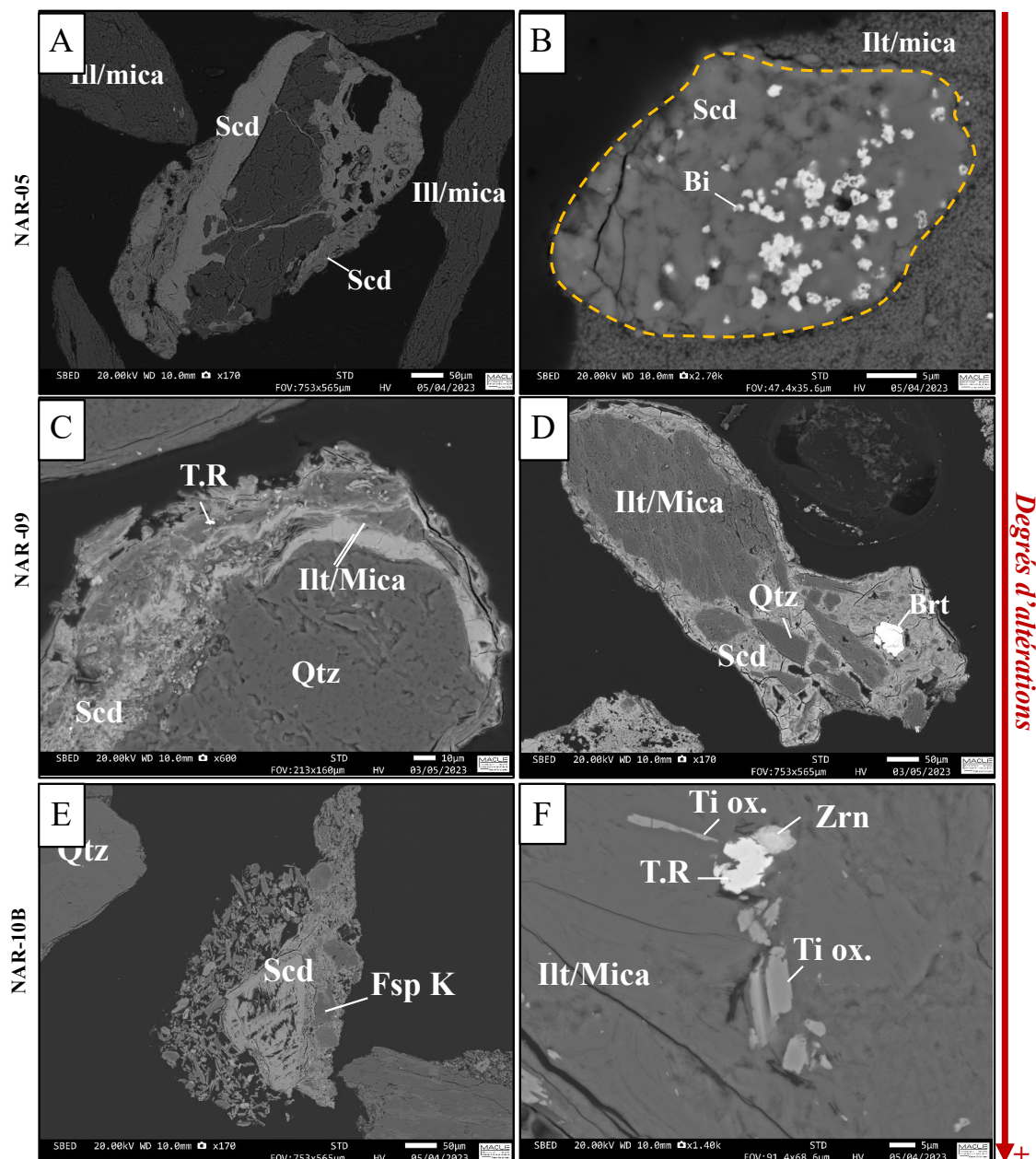


Figure 65 Images SEM des échantillons (A-B) NAR-05 (C-D) NAR-09 et (E-F) NAR-10B. (A) grains de scorodites, arsénopyrites et quartz. (B) Grain d'arsénopyrite avec en inclusion du Bi natif. (C) Grains de quartz entourés de scorodites et d'illites/micas ainsi qu'une occurrence de minéral riche en terres rares. (D) Amas d'illites/micas et scorodites entourant des grains de quartz et de barytine. (E) Grains de quartz, scorodites et feldspath potassique. (F) Amas d'illites/micas entourant des grains d'oxydes de Ti et zircon ainsi qu'une occurrence de minéral riche en terres rares (abréviation : Apy : Arsénopyrite ; Qtz : Quartz ; Bi : Bismuth natif ; Scd :

Scorodite ; Ill/Mica : interstratification illites/micas ; T.R : Terres rares ; Fsp K : Feldspath K ; Zrn : Zircon ; Ti ox. : Oxyde de Ti ; Brt : Barytine).

4.4 Stérile

L'échantillon NAR-08 est un échantillon pulvérulent prélevé en zone boisée et correspondant à d'anciens tas de stériles miniers laissés sur place après l'arrêt de l'exploitation de la verse de Nartau. La caractérisation d'éléments en trace par ICP/AES indique des teneurs en Ba et Zr d'environ 250 ppm ainsi que des concentrations en Cd de 32,6 ppm.

Les images SEM de NAR-08 montrent des grains de quelques dizaines de μm , polyphasés présentant des matrices enrichies en scorodite et illites/micas (**Figure 66**).

Les analyses SEM-EDS ont également permis la mise en évidence de quelques occurrences de minéraux riches en terres rares (Yb, Ho, Er, Dy, Y) en inclusion dans du quartz (**Figure 66**). Il a également été identifié la présence de zircon pouvant expliquer la concentration en Zr mesurée par ICP/AES. L'arsénopyrite est présente sous forme de grains pseudolosangiques fortement fracturés dont le remplissage des fractures est un remplissage illites/micas (**Figure 66D**).

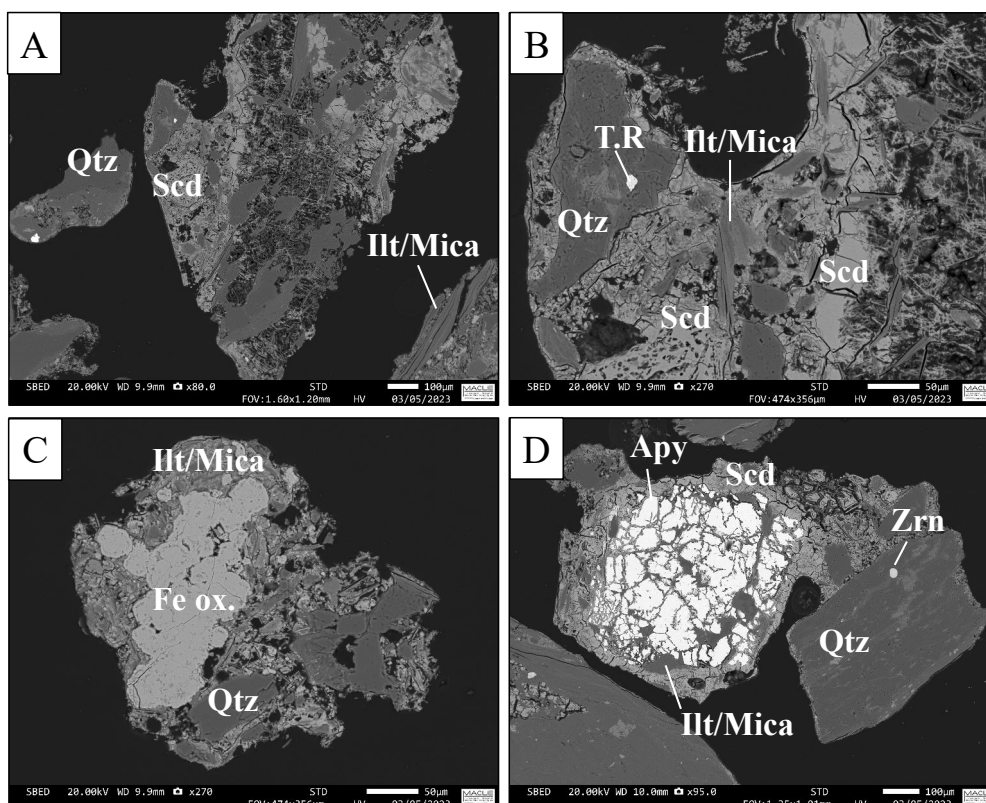


Figure 66 Images SEM de l'échantillon NAR-08. (A) Grains de quartz et agglomérats d'illites/mica, scorodite et quartz. (B) grains riches en scorodite et illites/micas avec présence de minéraux riches en terres rares et quartz. (C) grains d'oxydes de fer entourés de

phyllosilicates de types illites/micas, et de grains de quartz. (D) Arsénopyrite totalement fracturée dont les fractures sont comblées par un assemblage d'illites/micas et de scorodites ainsi que la présence de zircon en inclusion dans le quartz (abréviation : Ill/mica : interstratification Illites/Micas ; Apy : Arsénopyrite ; Fe ox. : oxydes de Fe ; Qtz : Quartz ; T.R : Terres rares ; Zrn : Zircon ; Scd : Scorodite).

Les analyses sur éléments majeurs montrent une concentration en As de 1,84 % dont les phases porteuses identifiées par XRD et EPMA sont la scorodite (1,3%), l'arsénopyrite (2,3%) et la goethite (2,1%) où l'As semble se substituer au Fe d'après les résultats EPMA (**Tableau 32 et Tableau 33**).

Tableau 32 Quantifications minéralogiques par méthode de Rietveld à partir d'analyses XRD sur poudre de l'échantillon de stérile NAR-08.

Phase	Formule chimique	Pourcentage massique (%)
Quartz	SiO ₂	49,7(20)
Illite/micas	K _{0,65} Al ₂ (Al _{0,65} Si _{3,35} O ₁₀)(OH) ₂	34,4(1)
Feldspath potassique	KAlSi ₃ O ₈	5,1(1)
Plagioclase	(Na,Ca)[(Si,Al)AlSi ₂]O ₈	2,7(2)
Arsenopyrite	FeAsS	2,3(3)
Goethite	α-FeO(OH)	2,1(4)
Scorodite	FeAsO ₄ ·2H ₂ O	1,3(1)

Tableau 33 Résultats EPMA des pourcentages massiques K,Si, Fe, Al et As mesurés sur trois muscovites observées dans l'échantillon NAR-08.

N° de l'analyse	K	Si	Fe	Al	As
	%	%	%	%	%
1	7,26	10,60	1,53	9,07	0,05
2	7,42	10,16	1,06	9,47	0,03
3	6,86	9,53	3,57	8,42	0,18
<i>Moy.</i>	<i>7,18</i>	<i>10,10</i>	<i>2,06</i>	<i>8,99</i>	<i>0,09</i>

Les quantifications minéralogiques obtenues par analyse Rietveld montrent que l'échantillon NAR-08 est composé principalement de quartz (49,7%) et de phyllosilicates de type illites/mica

(Tableau 32 et Figure 67). Les analyses EPMA ont permis de caractériser des grains de phyllosilicates comme des muscovites enrichies en K, Fe, Mg et Al avec quelques traces d'As (< 0,3%) et les analyses quantitatives XRD suggèrent une proportion de 34,4% d'illites/micas au sein de l'échantillon NAR-08 (Tableau 32). En plus de ces minéraux, des feldspaths (plagioclase et feldspath potassique) ont été quantifiés par XRD à 7,8 %.

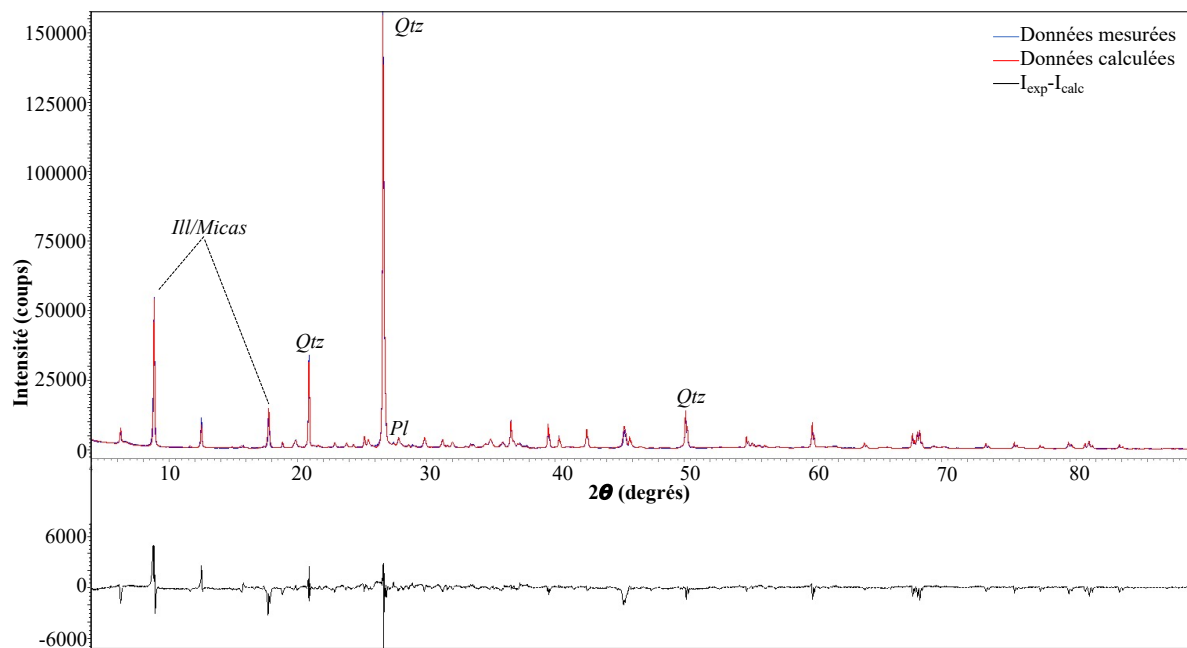


Figure 67 Diffractogrammes mesuré (bleu) et calculé (rouge) ainsi que la courbe $I_{exp}-I_{calc}$ (noires) de l'échantillon poudres de résidu NAR-08, obtenu après analyses Rietveld à partir d'une mesure de 2h acquise sur le diffractomètre D8 Advance (abréviation : Qtz : Quartz ; Ill/micas : interstartifications Illites/micas, Pl : Plagioclase).

Les analyses en laboratoire de cet échantillon supposé être un stérile minier suggèrent plutôt un échantillon de type résidu du minier si l'on se réfère aux signatures géochimiques et minéralogique des échantillons NAR05, NAR-09 et NAR-10B .

4.5 Sol

L'échantillon NAR-07 est le seul échantillon de sol analysé dont la teneur en C_{tot} , obtenue par ICP-AES, est de 14,20 %. Cet échantillon, riche en matière organique correspond à l'horizon pédologique de type humus. La caractérisation des éléments en trace montre que seuls le Bi, Zr, Cu, Zn, Sr, Pb et Ba ont des teneurs supérieures à 100 ppm. La concentration en Cd dans cet échantillon est de 24,80 ppm soit bien inférieures aux teneurs contenues dans les minerais (NAR-01 : 369 ppm). Il y a donc dans le processus de dégradation des matériaux primaires (minerais) vers un _____ sol, des phénomènes

de mobilité du Cd (aucune étude dans ce manuscrit permet de préciser la nature de cette mobilité). Il en est de même pour l'As avec un pourcentage massique dans le sol de 1,44 % par rapport à des taux proches de 20% dans le minerai le moins altéré. Les analyses des éléments majeurs (XRF) montrent un sol riche en Si (20,66 %), Fe (7,76 %), Al (5,35 %) et K (1,72). Il y a également dans ce sol des teneurs en S, Ca, Mn, Mg, Na, P et Ti inférieures à 1%.

Les images SEM de l'échantillon NAR-07 (**Figure 68**) montrent des agglomérats polyphasés de quelques micromètres dont la matrice principale est majoritairement constituée de quartz et d'illites/micas. La **Figure 68A** présente de nombreux grains d'oxyde de Fe d'une dizaine de micromètres, cimentés par des phyllosilicates (illites/micas). Ces observations semblent corrélées aux analyses XRF et XRD qui ont révélées la présence de goethite et hématite à respectivement 3,2% et 2,4% (**Tableau 34**). Quelques occurrences de chalcopyrites (CuFeS_2) ont été observées pouvant ainsi expliquer les concentrations anormalement élevées en Cu, Pb, et Bi (>100ppm) obtenus par ICP-AES. De plus un grain d'oxyde de Ti a pu également être observé avec une taille d'environ 50 μm (**Figure 68C-D**). De même quelques occurrences de minéraux riches en terres rares (Ce, La, Nd, Pr) ont été observés en inclusion dans le quartz (**Figure 68B-C**).

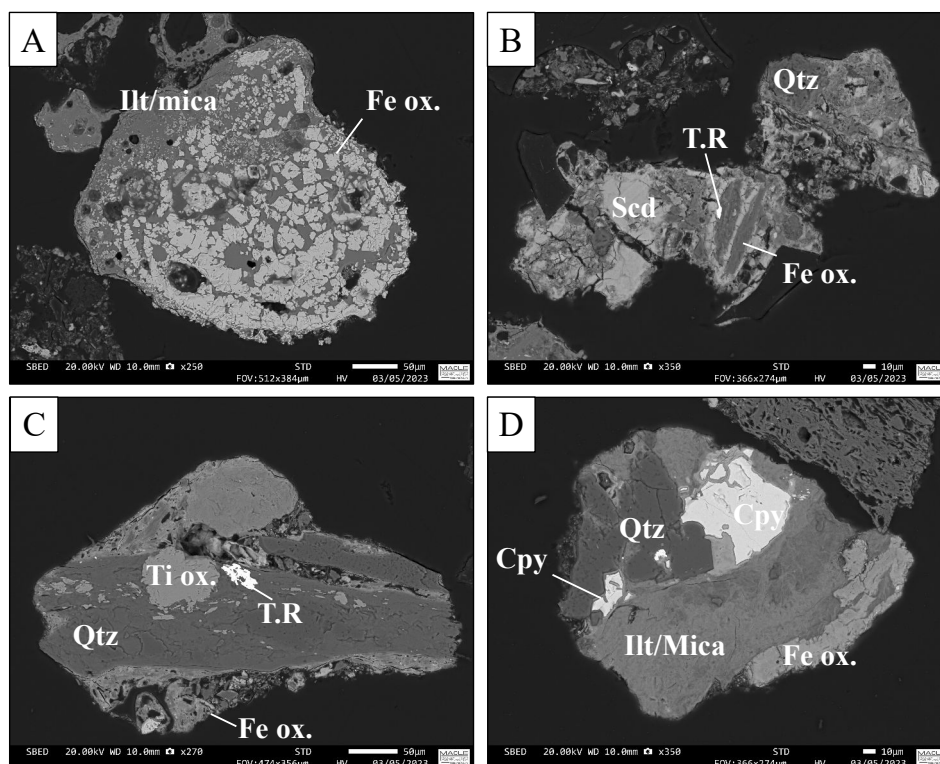


Figure 68 Images SEM de l'échantillon de sol NAR-07. (A) Amas de phyllosilicates et d'oxydes de Fe. (B) Zone enrichie en scorodite, quartz et d'oxydes de Fer avec en inclusion des

Chapitre 4 : Application à la verse de Nartau

minéraux riches en terres rares. (C) Amas des oxydes de Ti et de Fe ainsi que du quartz avec en inclusion un minéral riche en terres rares. (D) Amas de quartz, covellite, kobellite pris dans une matrice riche en illites/micas et oxydes de Fe (abréviation : Ilt/mica : interstratification Illites/Micas ; Fe ox. : oxydes de Fe ; Ti ox. : oxydes de Ti ; Qtz : Quartz ; T.R : Terres rares ; Cpy : Chalcopyrite ; Scd : Scorodite).

Tableau 34 Quantifications minéralogiques par analyse de Rietveld à partir d'analyses XRD sur poudre de l'échantillon de sol NAR-07.

Phase	Formule chimique	Pourcentage massique (%)
Quartz	SiO ₂	41,1(4)
Illite/micas	K _{0,65} Al ₂ (Al _{0,65} Si _{3,35} O ₁₀)(OH) ₂	30,8(1)
Plagioclase	(Na,Ca)[(Si,Al)AlSi ₂] ₈ O ₈	5,5(3)
Feldspath potassique	KAlSi ₃ O ₈	4,6(1)
Mullite	Al _{4,5} Si _{1,5} O _{9,75}	3,5(1)
Goethite	α-FeO(OH)	3,2(1)
Arsenopyrite	FeAsS	3,0(1)
Hématite	Fe ₂ O ₃	2,4(4)
Chlorite	Mg _{3,75} Fe _{1,25} Si ₃ Al ₂ O ₁₀ (OH) ₈	1,7(3)
Soufre	S ₈	1,4(3)
Pyrite	FeS ₂	1,0(2)
Scorodite	FeAsO ₄ ·2H ₂ O	1,0(1)

Les analyses par EPMA suggèrent également des substitutions d'As et Al sur le site cationique du Fe dans la goethite et d'Al dans l'hématite, soit respectivement α-(Fe, As, Al)O(OH) et (Fe, Al)₂O₃ (**Tableau 35**).

Tableau 35 Résultats EPMA des pourcentages massiques Fe, Al et As d'hématite et goethites présents dans l'échantillon NAR-07.

Analyses	Phase	Fe %	Al %	As %
1	Hematite	66,64	2,79	0,01

2	Goethite	63,85	2,21	0,07
3	Goethite	58,22	1,82	2,45
4	Goethite	63,70	0,73	0,11
<i>Moy.</i>	<i>Goethite</i>	<i>61,65</i>	<i>1,79</i>	<i>1,05</i>

En effet, bien que les analyses XRD (**Figure 69 et Tableau 36**) aient permis l'identification de scorodite (environ 1%) et d'arsénopyrite, les analyses EPMA ont permis de caractériser la présence d'As au sein de la goethite, de la chlorite, de la muscovite et de l'hématite (**Tableau 35 et Tableau 36**).

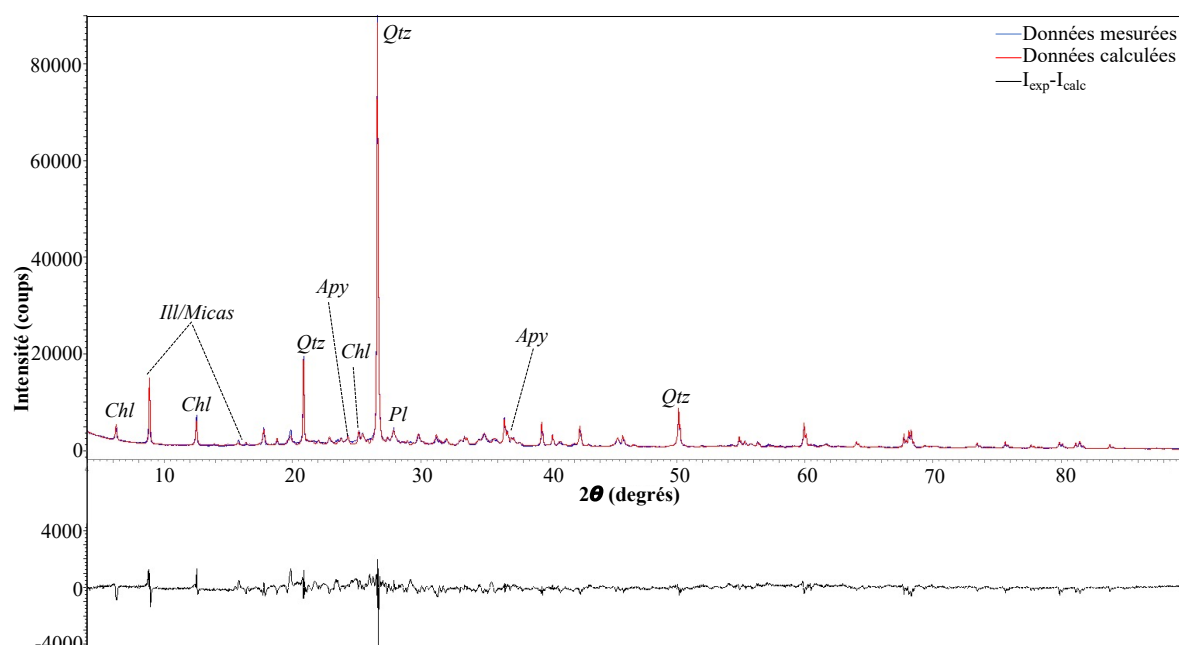


Figure 69 Diffractogrammes mesuré (bleu) et calculé (rouge) ainsi que la courbe $I_{exp}-I_{calc}$ (noires) de l'échantillon poudres de sol NAR-07, obtenu après analyses Rietveld à partir d'une mesure de 2h acquise sur le diffractomètre D8 Advance (abréviation : Qtz : Quartz ; Ill/micas : interstratifications Illites/micas, Pl : Plagioclase, Apy : Arsénopyrite, Chl : Chlorite).

L'analyse XRD montre également un échantillon très riche en phyllosilicates dont les analyses sur lames orientées révèlent la présence d'interstratification illites/micas et la présence de chlorites à respectivement 30,8 % et 1,7 % (**Tableau 34**). Les analyses EPMA ont permis de caractériser la chlorite comme du clinochlore (chlorite riche en Fe, Al et Mg) qui est confirmé par analyse XRD avec une quantification de chlorite de 1,7 % (**Tableau 36**).

Tableau 36 Pourcentage massique d'As dans l'hématite, goethite, chlorite et muscovite dans l'échantillon NAR-07 d'après les analyses en EPMA.

Phase	Formule chimique avec substitution d'As	Pourcentage massique en As dans les phases identifiées (%)
Hématite	$(\text{Fe,As})_2\text{O}_3$	0,004
Goethite	$\alpha\text{-(Fe, As, P, Al)O(OH)}$	1,056
Chlorite	$\text{Mg}_{3,75}(\text{Fe,As})_{1,25}\text{Si}_3\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	0,391
Muscovite	$\text{K}_{0,65}(\text{Al, As})_2(\text{Al}_{0,65}\text{Si}_{3,35}\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	0,220

La présence de minéraux de la famille des feldspaths (plagioclase à 5,5% et orthoclase à 4,6%) a pu être caractérisée en XRD et EPMA où le seul point d'analyse révèle une composition riche en Si, K, Fe, Ca, Al et Mg ainsi qu'une très faible présence de Bi et P au sein du feldspath (**Tableau 34** **Tableau 37**).

Tableau 37 Pourcentages massiques des éléments Si, K, Ca, Al, Mg, Bi et P obtenus par EPMA sur l'analyse d'un feldspath.

	Si	K	Ca	Al	Mg	Bi	P
	%	%	%	%	%	%	%
Feldspath	27,20	7,18	3,30	13,07	0,09	0,02	0,07

4.6 Conclusion

Les nombreuses analyses chimiques et minéralogiques réalisées en laboratoire ont permis de mettre en évidence une diminution des concentrations en As, S, Bi et Cd le long du profil d'altération présent sur la verse de Nartau. Le Si, Pb et Al ont quant à eux des concentrations plus faibles en haut de verse qu'en bas de verse. L'évolution des concentrations de Si est cohérente avec la forte résistance à l'érosion du quartz dont les quantifications minéralogiques confirment cette tendance avec des concentrations de quartz proche de 50 % en bas de verse (NAR-09) contre 11,1% en haut de verse (NAR-01). En revanche la faible concentration du Pb sur le site (<100 ppm) n'a pas permis de confirmer les principales phases porteuses du Pb ni l'évolution minéralogique de ces phases le long du profil. Ce manque de précision ne permet donc pas de conclure sur la mobilité du Pb bien que la tendance générale tende à montrer une accumulation de Pb en bas de verse. Concernant l'évolution minéralogique, les principales phases porteuses de l'As sont l'arsénopyrite (phase principale du minerai primaire) et la

scorodite (minéral secondaire provenant de l'altération de l'arsénopyrite). Néanmoins par les analyses EPMA, d'autres phases secondaires comme la goethite et la kankite ont été identifiées comme des phases porteuses d'As. L'évolution de l'arsénopyrite est marquée par une diminution de sa concentration le long de la verse passant de 72,6%, pour le minerai primaire (NAR-01), à une quantification inférieure à 1% en bas de verse (NAR-09) (**Figure 70**). Cette observation est également renforcée par l'évolution du S qui suit la même tendance (**Figure 70 et Figure 71**). La scorodite a, quant à elle, une évolution moins marquée le long du profil avec une concentration qui diminue le long de la verse. Cependant la tendance générale de l'As le long du profil d'altération conforte l'observation d'une diminution des phases arsénifères (**Figure 70 et Figure 71**).

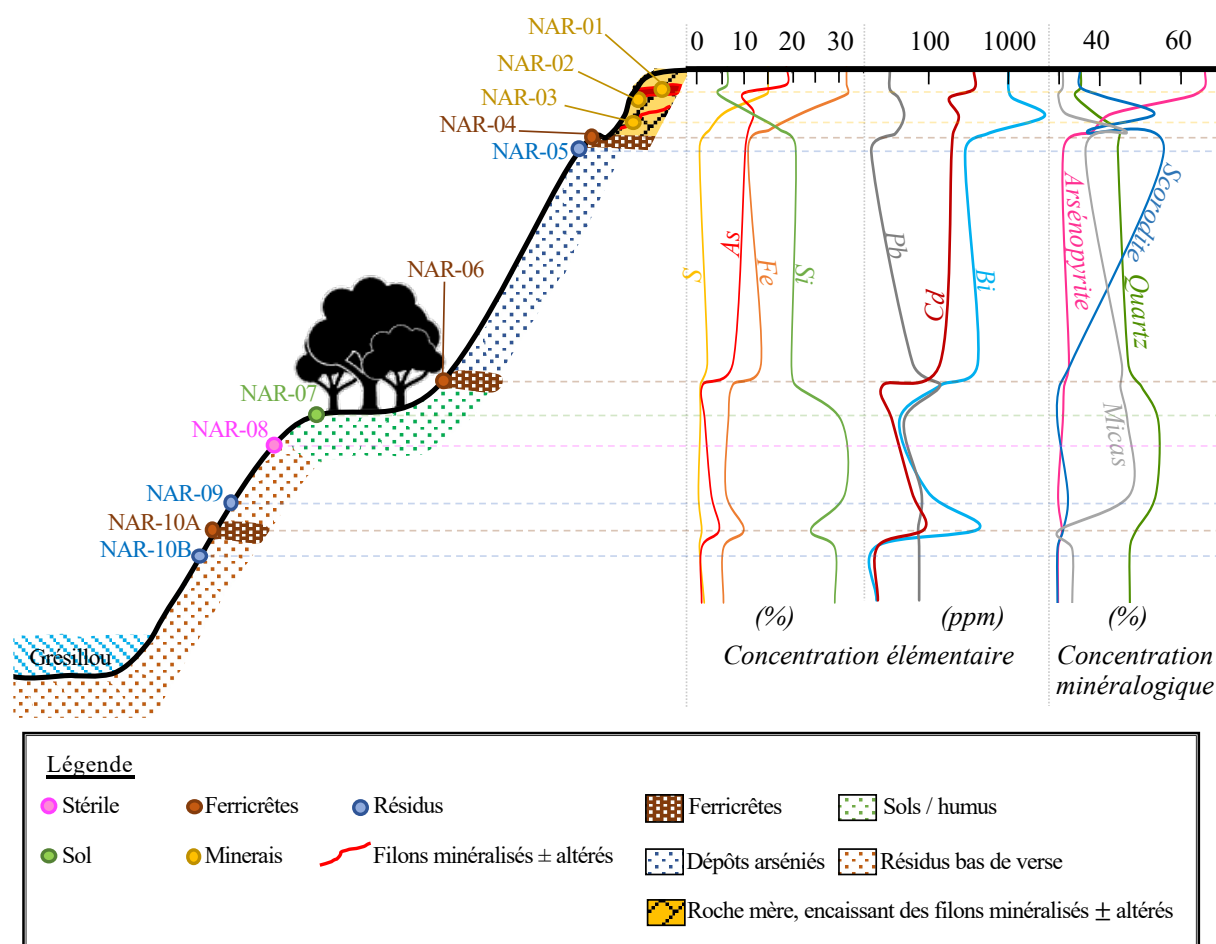


Figure 70 Schéma du profil d'altération de la verse de Nartau couplé aux évolutions chimiques S, As, Fe, Si, Bi, Pb et Cd, et minéralogiques de l'arsénopyrite, la scorodite, le quartz et les micas des différents échantillons prélevés.

Il est à noter que la présence de dépôts arséniés en sorties d'anciennes galeries (NAR-05) ainsi que la forte altération de minerai (NAR-03) en haut de verse marquent de fortes concentrations en scorodite (environ 50%) et semblent directement liés au processus d'altération de l'arsénopyrite dont la concentration est plus élevée en haut de verse notamment dans les minerais. Enfin, l'évolution du taux de phyllosilicates (illites/micas) tend à augmenter le long du profil d'altération et est indicateur d'un processus d'altération le long de la verse de Nartau.

Légendes

Zones topographiques

- Haut de verse
- Minerais ± altérés
- Bas de verser

Natures d'échantillons

- Résidus
- Ferricrêtes
- Minerais
- Sol
- Stérile

Autres

- ➔ Evolution le long du profil d'altération

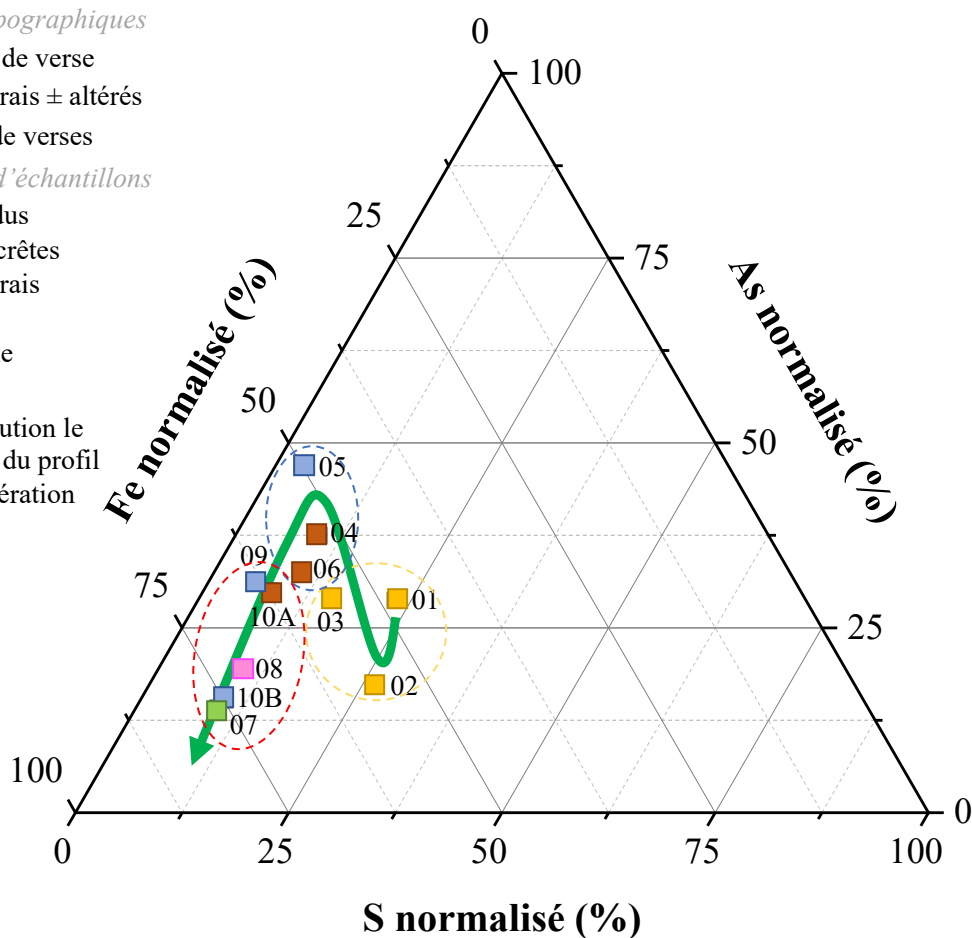


Figure 71 Diagramme ternaire des pourcentages massiques normalisés Fe-As-S de la verse de Nartau.

5 Comparaison laboratoire/Analyses combinées

Pour mettre en application le concept d'analyses combinées sur ce site, les échantillons de Nartau ont été analysés sur le prototype ID2B puis les résultats quantitatifs ont été comparés aux analyses en laboratoires. Afin d'éviter une redondance des observations seuls NAR-02, NAR-04, NAR-05, et NAR-07 seront présentés dans cette partie. A des fins d'homogénéisation, les échantillons de poudres analysées sont des poudres broyées (<100 μm) provenant du même lot de préparation que celles utilisées pour les analyses en laboratoire. L'ensemble des analyses ont été réalisées avec un échantillon tournant sur lui-même à une vitesse constante autour de l'axe φ , l'angle ω de la source XRD (source au Cu) a été fixé à 6° et le temps d'acquisition était de 30 minutes par échantillon (contre 2h pour les analyses XRD en laboratoire).

L'ensemble des analyses ont été traitées à partir des mêmes fichiers cristallographiques (*Crystallographic Information File* « CIF », (Hall et al., 1991)) à partir du logiciel MAUD (Tableau 38).

Tableau 38 Informations générales sur les minéraux identifiés et utilisés dans l'affinement de Rietveld : Phase, numéro d'identification de la COD, formule chimique utilisée lors de l'affinement Rietveld, système cristallin et groupe d'espace, et le modèle de texture utilisé.

Phase	N° de référence de la COD	Formules chimiques utilisées lors de l'analyse XRD	Système cristallin + groupe d'espace	Modèle de texture
Arsénoxyrite	9016639	FeAsS	Monoclinique P2 ₁ /c	Texture : Ex. harmonique (L _{max} = 8)
Scorodite	2212542	(Fe,Bi)AsO ₄ ·2H ₂ O	Orthorhombique Pcab	Texture : Ex. harmonique (L _{max} = 8)
Quartz	2300370	SiO ₂	Trigonal P3 ₂ 21	Texture : Ex. harmonique (L _{max} = 8)
Muscovite-3T	75952	(K, Ti, Fe) (Fe, Mg, Ti) ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂	Monoclinique C2/m	Texture : Ex. harmonique (L _{max} = 8)
Goethite	1008766	(Fe,As, Mn)O(OH)	Orthorhombique Pbnm	
Hématite	1532119	Fe ₂ O ₃	Trigonal R $\bar{3}$ c	
Mullite	1549598	Al _{4.5} Si _{1.5} O _{9.75}	Orthorhombique Pbam	
Plagioclase	9001261	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	Triclinic P $\bar{1}$	
Feldspath K	39747	K(Si,Al) ₄ O ₈	Monoclinique C2/m	

Pyrite	FeS ₂	Cubique Pa $\bar{3}$
Soufre natif	S ₈	Orthorhombique Fddd

5.1 Échantillon de minerai : NAR-02

L'analyse combinée XRF-XRD sur l'échantillon de minerai faiblement altéré (NAR-02) présente des quantifications de phases et d'éléments globalement similaires à celles obtenues en laboratoire. Cependant les analyses XRD réalisées avec ID2B n'ont pas permis d'identifier la pyrite et le soufre natif présents dans l'échantillon d'après les analyses de référence (**Tableau 39 et Figure 72A**). Ce manque d'identification est notamment dû à la faible concentration de ces phases dans l'échantillon qui induit soit un rapport signal/bruit trop faible soit la présence de pics de diffraction similaires aux positions des phases majoritaires qui induisent alors un recouvrement entre pics de phases différentes. Ceci est d'autant plus vrai lorsque les phases majoritaires sont texturées. En effet, dès lors qu'une composante de texture est ajoutée à la modélisation sur une phase majoritaire et que celle-ci partage des pics de diffraction similaires aux positions des phases minoritaires alors, l'intensité mesurée n'est alors attribuée qu'à la phase majoritaire texturée. Dans notre cas, les pics de diffraction correspondants aux deux phases arsénopyrite et scorodite ont toutes deux été modélisés à l'aide d'un modèle de texture « exponentielle harmonique » où les figures de pôles et figures de pôles inverses montrent que (**Figure 72C-D-E-F**):

- la scorodite présente une texture de fibre avec une composante majeure dont la direction $\langle 00\ell \rangle$ moyenne de la distribution est orientée de façon légèrement inclinée par rapport à la perpendiculaire au plan de l'échantillon. Une seconde composante semble être présente suivant la direction $\langle h0\ell \rangle$ (**Figure 72C-D**). La densité d'orientation maximale des figures de pôles est de 4,67 m.r.d, soit de l'ordre de grandeur usuellement observé dans des échantillons géologiques.
- L'arsénopyrite est légèrement texturée avec une direction $\langle h00 \rangle$ moyenne de la distribution orientée parallèlement à la normale de l'échantillon (**Figure 72E-F**).

Tableau 39 Pourcentages massiques minéralogiques et chimiques de l'échantillon NAR-02 obtenu en laboratoire et sur le prototype ID2B ainsi que les valeurs minimums et maximums

de la fonction de distribution de l'orientation (ODF), le taux d'occupation en présence de substitution, et les facteurs d'accords relatifs aux analyses combinées XRF-XRD.

Phase	% massique obtenu en laboratoire	% massique obtenu sur ID2B	ODF (m.r.d)	Taux d'occupation (%)
Arsénopyrite	65,8(6)	69(2)	0,01-4,67	
Quartz	8,4(1)	8(1)		
Scorodite	21,9(2)	23(1)	0,56-2,43	Bi = 0 Fe = 100
Pyrite	1,2(1)			
Soufre	1,4(3)			
Élément	% massique obtenu en laboratoire	% massique obtenu sur ID2B		
As	9,74	39,01		
Fe	31,68	29,08		
Si	4,59	3,95		
S	14,9	13,50		
Facteurs d'accords		$\chi^2 = 9,43$ $R_{wp} = 28,03$ $R_b = 24,85$ $R_{exp} = 2,97$		

Concernant les quantifications chimiques, seule la concentration en As estimée par analyse combinée est 4 fois supérieure à l'analyse de référence, soit 9,74% d'As contre 39,01% d'As (**Tableau 39**).

À présent, si l'on regarde le spectre XRF mesuré sur ID2B, les intensités calculées des raies $K\alpha$ du Fe sont largement sous-estimées par rapport aux intensités mesurées (**Figure 72B**). Pour autant la quantification du Fe après affinement est similaire à celle obtenue en laboratoire. Il est donc probable que la fonction instrumentale établie, dont la présence de Fe a été avérée, semble sous-estimée par rapport à la contribution réelle que peut avoir cet élément sur le signal. Néanmoins, les facteurs d'accords obtenus après affinement montrent une modélisation proche des données récoltées avec un χ^2 de 9,43 qui est relativement faible pour des analyses combinées (*cf* : Chapitre 4 -3.1.5).

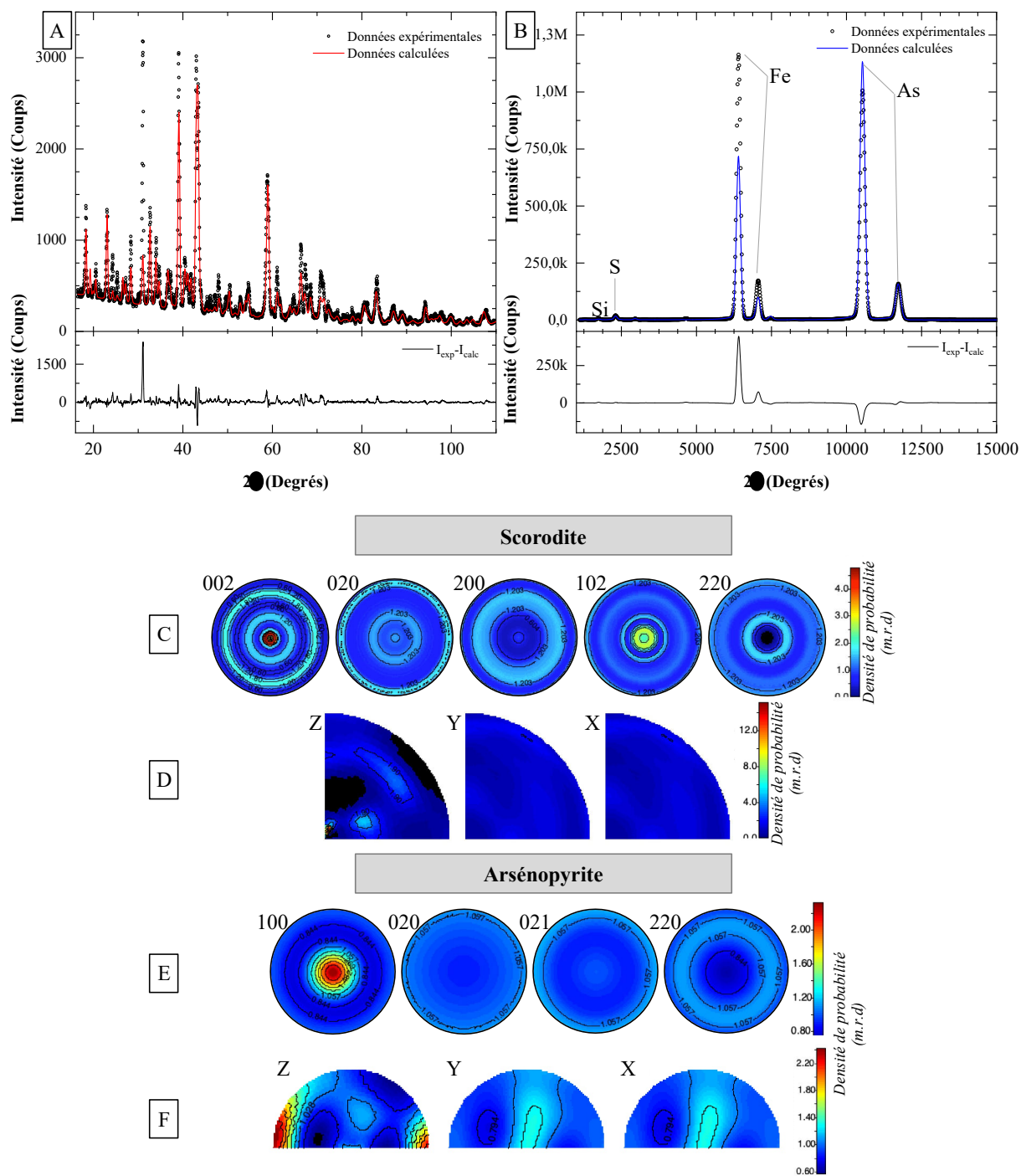


Figure 72 (A) Diffractogramme et (B) spectre XRF de l'échantillon de minéral NAR-02 mesurés et calculés à partir des données récoltées sur le prototype ID2B. (C) Figures de pôles {002}, {020}, {200}, {102} et {220}, et (D) figures de pôles inverses X, Y et Z de la scorodite texturée présente dans l'échantillon NAR-02. (E) Figures de pôles {100}, {020}, {021} et

{220}, et (F) figures de pôles inverses X, Y et Z de l'arsénopyrite texturée présente dans l'échantillon NAR-02.

5.2 Échantillon de résidu : NAR-05

Les quantifications minéralogiques obtenues par analyses combinées XRF-XRD sur l'échantillon NAR-05 (résidu riche en As prélevé en haut de verse) montrent des tendances similaires à celles obtenues en laboratoire, soit respectivement pour l'instrument ID2B 55 % de scorodite, 30,8 % de quartz et 14,2 % de muscovite-3T contre en laboratoire 52% de scorodite, 29,5% de quartz et 13,5% de illites/micas (**Tableau 40**). Seuls l'arsénopyrite, la pyrite et le soufre natif n'ont pu être identifiés par XRD sur le prototype ID2B. D'après les quantifications obtenues en laboratoire, ces trois phases semblent peu présentes dans l'échantillon (<3%). Elles sont donc difficilement identifiables et quantifiables notamment lors d'une analyse quatre fois plus rapide que celle réalisée en laboratoire donc un rapport signal/bruit ne permettant pas de les détecter.

Tableau 40 Pourcentages massiques minéralogiques et chimiques de l'échantillon NAR-05 obtenu en laboratoire et sur le prototype ID2B ainsi que les valeurs minimums et maximums de la fonction de distribution de l'orientation (ODF), le taux d'occupation en présence de substitution, et les facteurs d'accords relatifs aux analyses combinées XRF-XRD.

Phase	% massique obtenu en laboratoire	% massique obtenu sur ID2B	ODF (m.r.d)	Taux d'occupation (%)
Scorodite	52(2)	55(1)	0,51-1,36	Bi = 0 Fe = 100
Quartz	29,5(3)	30,8(9)	0,28-1,27	
Muscovite 3T	13,5(2)	14,2(4)		K ₁ = 30 Ti ₁ = 0,2 Fe ₁ = 69,8 Mg ₂ = 2,9 Ti ₂ = 0 Fe ₂ = 97,1
Arsénopyrite	2,6(1)			
Pyrite	1,3(2)			
Soufre	1,2(2)			

Élément	% massique obtenu en laboratoire	% massique obtenu sur ID2B
As	10,26	17,82
Fe	10,91	16,65
Si	20,85	17,76
Mg	0,80	0,002
Ti	0,12	0,01
Al	1,38	0,63
K	0,82	
S	0,78	
Facteurs d'accords		$\chi^2 = 26,98$ $R_{wp} = 26,94$ $R_b = 20,71$ $R_{exp} = 0,99$

La scorodite et le quartz ont été affinés à l'aide du modèle de texture « exponentielle harmonique » dont les figures de pôles et figures de pôles inverses ont permis la mise en évidence de **(Figure 73C-D-E-F)** :

- 2 composantes majeures de texture pour la scorodite, dont les directions $\langle 00\ell \rangle$ et $\langle 0k0 \rangle$ moyennes des distributions sont orientées perpendiculairement au plan de l'échantillon. La composante $\langle 00\ell \rangle$ semble légèrement inclinée **(Figure 73C-D)**. Une troisième composante mineure a également été mise en évidence avec une direction $\langle h00 \rangle$ moyenne de la distribution orientée parallèlement à \vec{n} . La densité d'orientation maximale des figures de pôles est de 1,36 m.r.d..
- Une texture de fibre avec une composante $\langle 00\ell \rangle$ parallèle au plan de l'échantillon pour le quartz **(Figure 73E-F)**, et une densité d'orientation maximale des figures de pôles de 1,27 m.r.d..

Concernant les résultats chimiques obtenus par analyses combinées, As et Fe semblent surestimés par rapport aux résultats de laboratoire avec des quantifications quasiment doublées soit respectivement 17,82% et 16,65% contre 10,26% et 10,91% en laboratoire **(Tableau 40)**. Pour autant, comme pour l'échantillon précédent, les intensités calculées des raies $K\alpha$ du Fe sont inférieures aux intensités mesurées sur le spectre XRF **(Figure 73B)**. De plus, dans ces analyses XRF aucune raie du K et S n'a été identifiée suggérant donc l'absence totale de phases porteuses de ces éléments dans l'échantillon tel que l'arsénopyrite pour S par exemple. En effet,

l’XRF étant plus sensible que l’XRD, si une phase porteuse de S était présente dans l’échantillon alors on aurait pu identifier le pic du S dans le spectre XRF.

Les facteurs d’accord de l’analyse combinée XRF-XRD indiquent une bonne représentation des intensités mesurées par modélisation avec un χ^2 égal à 11,80.

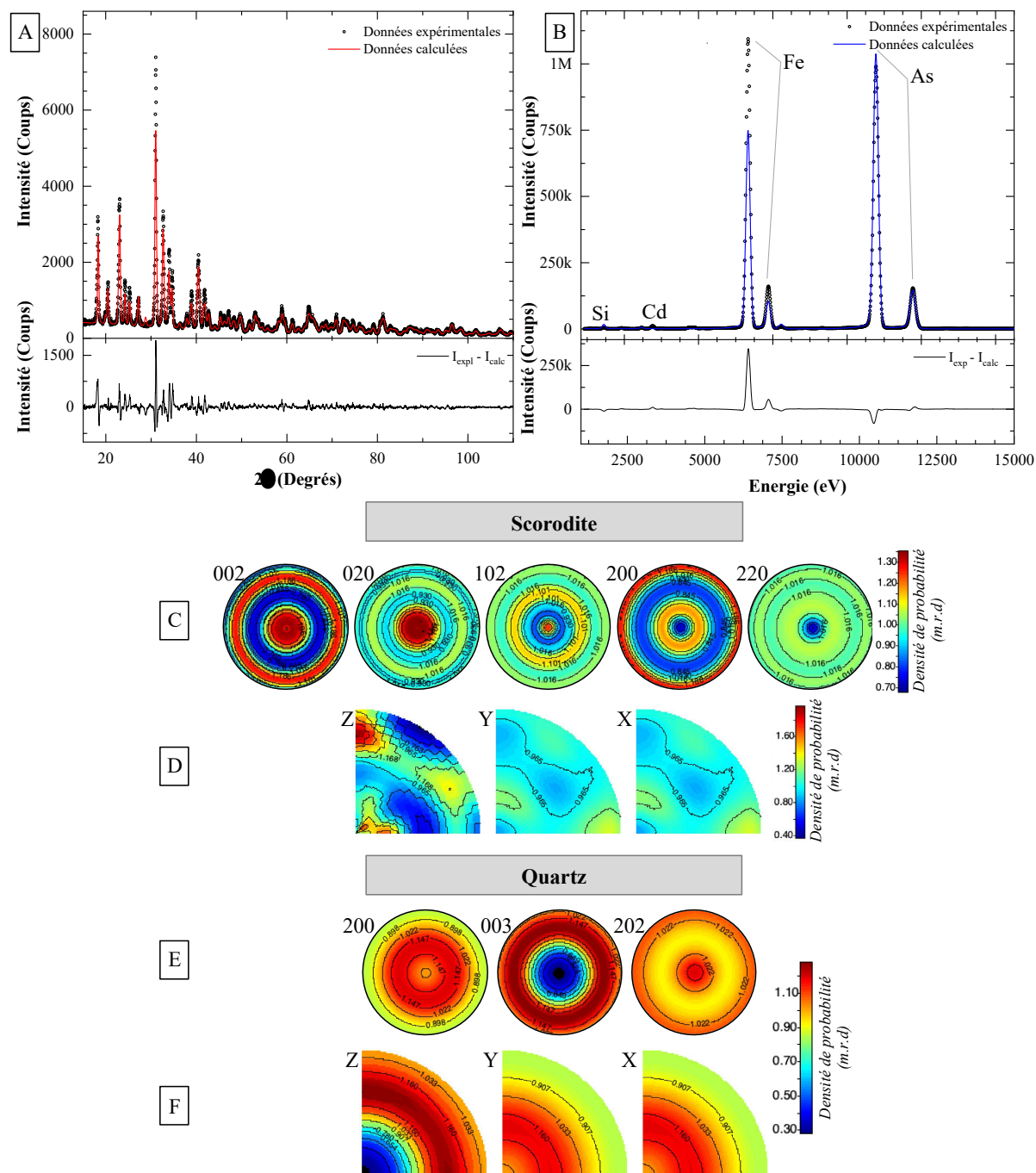


Figure 73 (A) Diffractogramme et (B) spectre XRF de l’échantillon de résidu NAR-05 mesurés et calculés à partir des données récoltées sur le prototype ID2B. (C) Figures de pôles {002}, {020}, {200}, {102} et {220}, et (D) figures de pôles inverses X, Y et Z de la scorodite

texturée présente dans l'échantillon NAR-05. (E) Figures de pôles {200}, {003} et {202}, et (D) figures de pôles inverses X, Y et Z du quartz texturé présent dans l'échantillon NAR-05.

5.3 Échantillon de sol : NAR-07

Les quantifications minéralogiques obtenues en laboratoire et par analyses combinées XRF-XRD indiquent toutes deux que les minéraux principaux constituants à plus de 70 % l'échantillon de sol NAR-07 sont respectivement le quartz et les phyllosilicates de types illites/micas qui lors de l'affinement ont été attribués à de la muscovite 3T. Les quantifications respectives du quartz et de la muscovite 3T sont 41,1 % et 30,8 % pour les analyses en laboratoire, et 43,0 % et 31,0 % pour les analyses sur ID2B, soient des tendances similaires pour ces deux minéraux, quel que soit l'instrument (**Tableau 41 et Figure 74A**). Les mêmes observations sont établies pour le feldspath potassique qui est plus minoritaire avec une quantification de 4,6 % en laboratoire contre 4,9 % sur ID2B. En revanche le plagioclase admet une concentration de plus de 14% pour les mesures sur ID2B alors qu'elle n'est que de 5,5 % pour l'analyse XRD en laboratoire. De la même façon, les phases minoritaires dont les concentrations en laboratoire avoisinent les 3% telles que la mullite, la goethite et l'arsénopyrite sont toutes représentées avec des concentrations sous-estimées lors de l'affinement sur les analyses acquises sur ID2B. Bien que la tendance globale témoigne d'une similarité entre les deux instruments, ces différences peuvent s'expliquer par le temps d'acquisition quatre fois plus rapide pour les acquisitions sur ID2B, mais également par la forte concentration du quartz dans l'échantillon. En effet, le quartz étant un minéral très bien cristallisé et fortement texturé dans cet échantillon, les intensités mesurées apparaissent bien plus grandes par rapport aux autres phases minéralogiques présentent dans l'échantillon. Il y a donc un rapport signal/bruit des phases minoritaires qui ne permet pas de représenter les intensités mesurées de façon optimales et dans certains cas il est même impossible de les identifier comme la chlorite, le soufre, la scorodite et la pyrite dont les concentrations en laboratoire sont inférieures à 2 %.

L'affinement des textures cristallographiques a permis de mettre en évidence que le quartz, l'arsénopyrite et la muscovite 3T possèdent tous une composante de texture (**Figure 74C-D-E-F-G-H**). Le quartz et la muscovite 3T présentent des textures dont la direction $\langle h0\ell \rangle$ moyenne de la distribution est perpendiculaire à la normale au plan de l'échantillon et dont les densités d'orientations maximales des figures de pôles sont de 36,25 m.r.d. pour les deux phases (**Figure 74C-D-G-H**). L'arsénopyrite montre une composante de texture majeure avec la direction $\langle 00\ell \rangle$ moyenne parallèle à \vec{n} et dont la densité d'orientation maximale des figures de pôles est

de 88,17 m.r.d. (**Figure 74E-F**). Ce type de force de texture est souvent un signe de sous représentativité en nombre de cristaux dans l'échantillon.

Tableau 41 Pourcentages massiques minéralogiques et chimiques de l'échantillon NAR-07 obtenu en laboratoire et sur le prototype ID2B ainsi que les valeurs minimums et maximums de la fonction de distribution de l'orientation (ODF), le taux d'occupation en présence de substitution, et les facteurs d'accords relatifs aux analyses combinées XRF-XRD.

Phase	% massique obtenu en laboratoire	% massique obtenu sur ID2B	ODF (m.r.d)	Taux d'occupation (%)
Quartz	41,1(4)	43(4)	9,64-36,25	
Muscovite 3T	30,8(1)	31(2)	0,01-36,25	K ₁ = 27 Ti ₁ = 0,2 Fe ₁ = 67,8 Mg ₂ = 3 Ti ₂ = 2 Fe ₂ = 95,0
Plagioclase	5,5(3)	14(2)		
Feldspath K	4,6(1)	4,9(4)		
Mullite	3,5(1)	1,27(1)		
Goethite	3,2(1)	1,27(4)		
Arsénopyrite	3,0 (1)	1,26(8)	2,79-88,17	
Hématite	2,4(4)	1,98(1)		
Chlorite	1,7(3)			
Soufre	1,4(3)			
Pyrite	1,0(2)			
Scorodite	1,0(1)			
Élément	% massique obtenu en laboratoire	% massique obtenu sur ID2B		
Si	20,66	32,53		
Fe	7,76	5,57		
As	1,44	0,84		
S	0,98	0,25		
Mn	0,08	0,19		

Al	5,35	5,32
K	1,72	2,63
Na	0,33	0,17
Ti	0,32	0,72
Mg	0,88	0,04
Ca	0,79	2,10
Facteurs d'accords		$\chi^2 = 11,80$ $R_{wp} = 44,18$ $R_b = 39,33$ $R_{exp} = 3,74$

Les quantifications élémentaires obtenues en laboratoire montrent une tendance générale similaire aux analyses obtenues en laboratoire. Néanmoins le pourcentage de Si apparaît surestimé par rapport à l'analyse de laboratoire (**Tableau 41**). Cela s'explique notamment par une surestimation de certaines concentrations minéralogiques par rapport aux concentrations de références qui induisent, lors de l'affinement simultané XRF-XRD, une intensité calculée du pic $K\alpha_1$ du Si plus élevée que celle mesurée (**Figure 74B**). De plus, dès lors que la concentration élémentaire est faible (<2%), les différences de quantifications entre les deux instruments apparaissent plus fluctuantes et dénotent une difficulté à obtenir des quantifications identiques à celles obtenues en laboratoire.

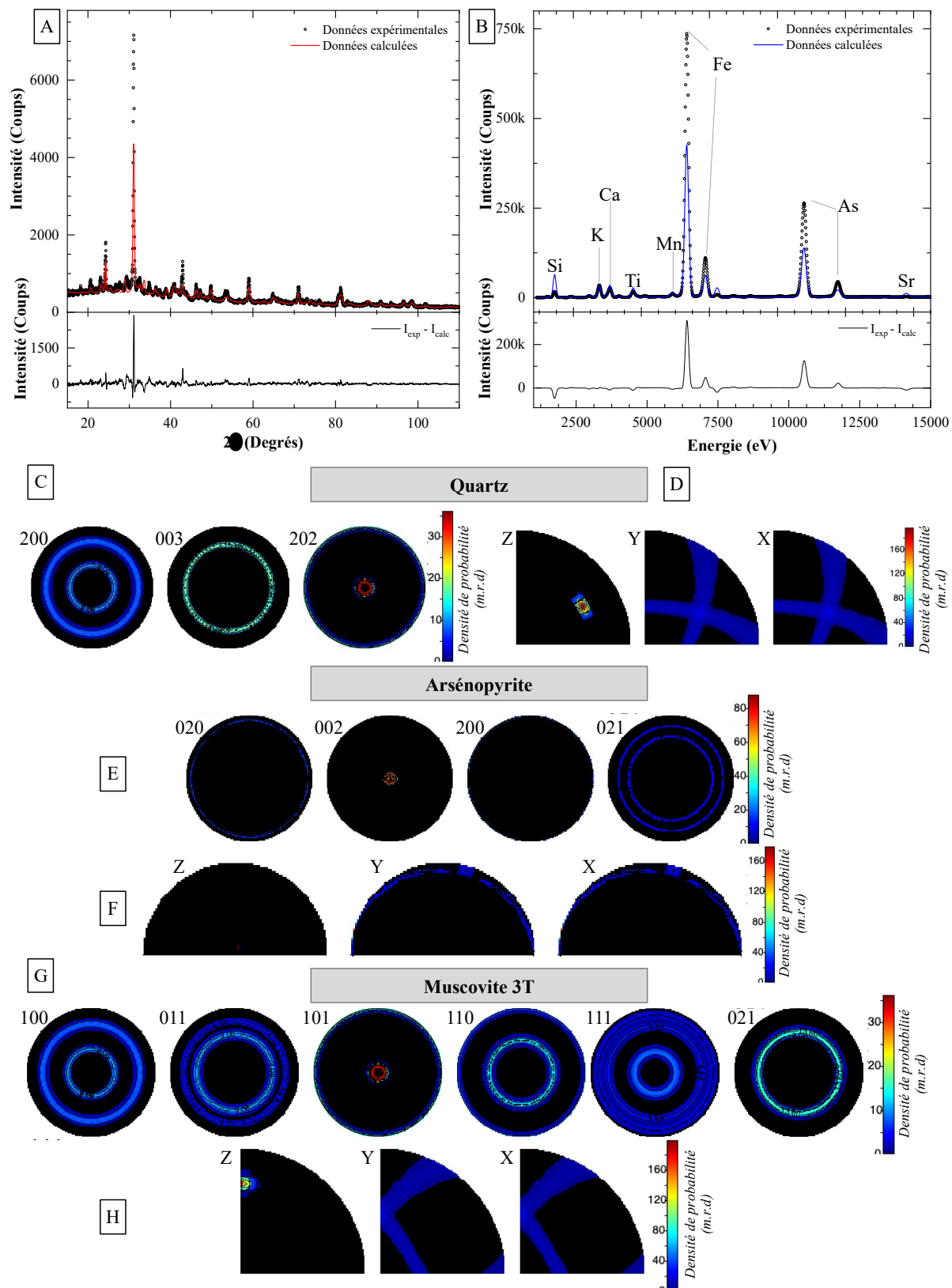


Figure 74 (A) Diffractogramme et (B) spectre XRF de l'échantillon de sol NAR-07 mesurés et calculés à partir des données récoltées sur le prototype ID2B. (C) Figures de pôles {200}, {003}

et {202}, et **(D)** figures de pôles inverses X, Y et Z du quartz texturé présent dans l'échantillon NAR-07. **(E)** Figures de pôles {020}, {002}, {200} et {021}, et **(F)** figures de pôles inverses X, Y et Z de l'arsénopyrite texturée présente dans l'échantillon NAR-07. **(G)** Figures de pôles {100}, {011}, {101}, {110}, {111} et {021}, et **(H)** figures de pôles inverses X, Y et Z de la muscovite 3T texturée présente dans l'échantillon NAR-07.

5.4 Échantillon de ferricrête : NAR-04

Les analyses combinées XRF-XRD sur l'échantillon de ferricrête situé en haut de verse NAR-04 montrent une quantification minéralogique et chimique semblable à celles obtenues en laboratoire. Les quantifications chimiques d'As, Si, S et K sont néanmoins légèrement surestimées par analyses combinées (**Tableau 42** et **Figure 27B**). Cette différence est notamment due à une quantification légèrement plus élevée de la scorodite et de l'arsénopyrite par rapport aux quantifications minéralogiques obtenues en laboratoire, soit respectivement 14,4 % et 16,6 % en laboratoire contre 17,3 % et 19,9 % sur ID2B (**Tableau 42**). Comme pour les autres échantillons les phases dont les quantifications en laboratoire, sont relativement faibles, il n'a pas été possible d'identifier et de quantifier la pyrite et le soufre natif. De la même façon les éléments chimiques de quantification inférieure à 2% présentent des différences laboratoire/ID2B plus élevées.

Tableau 42 Pourcentages massiques minéralogiques et chimiques de l'échantillon NAR-04 obtenu en laboratoire et sur le prototype ID2B ainsi que les valeurs minimums et maximums de la fonction de distribution de l'orientation (ODF), le taux d'occupation en présence de substitution, et les facteurs d'accords relatifs aux analyses combinées XRF-XRD.

Phase	% massique obtenu en laboratoire	% massique obtenu sur ID2B	Taux d'occupation (%)
Arsénopyrite	16,6(7)	17,3(1)	
Quartz	30,5(5)	30,4(2)	
Scorodite	14,4(4)	19,9(7)	
Muscovite 3T	34,0(9)	32,4(2)	K ₁ = 99 Ti ₁ = 0,1 Mg ₂ = 3 Fe ₂ = 97,0

Smectite	2,1(10)	
Pyrite	1,0(5)	
Soufre	1,4(2)	
Élément	% massique obtenu en laboratoire	% massique obtenu sur ID2B
Si	17,62	22,09
As	10,9	14,61
Fe	15,32	14,32
S	2,85	3,46
K	1,09	2,98
Ti	0,15	0,01
Mg	1,09	0,04
Al	2,61	1,46
Facteurs d'accords		$\chi^2 = 12,18$ $R_{wp} = 31,61$ $R_b = 19,16$ $R_{exp} = 2,60$

À la différence des autres échantillons, l'affinement combiné n'a pas révélé de texture cristallographique au sein de l'échantillon NAR-04 (**Figure 75A**). Les facteurs d'accords relatifs à cette modélisation témoignent d'une représentation correcte de l'analyse avec un χ^2 égal à 12,18.

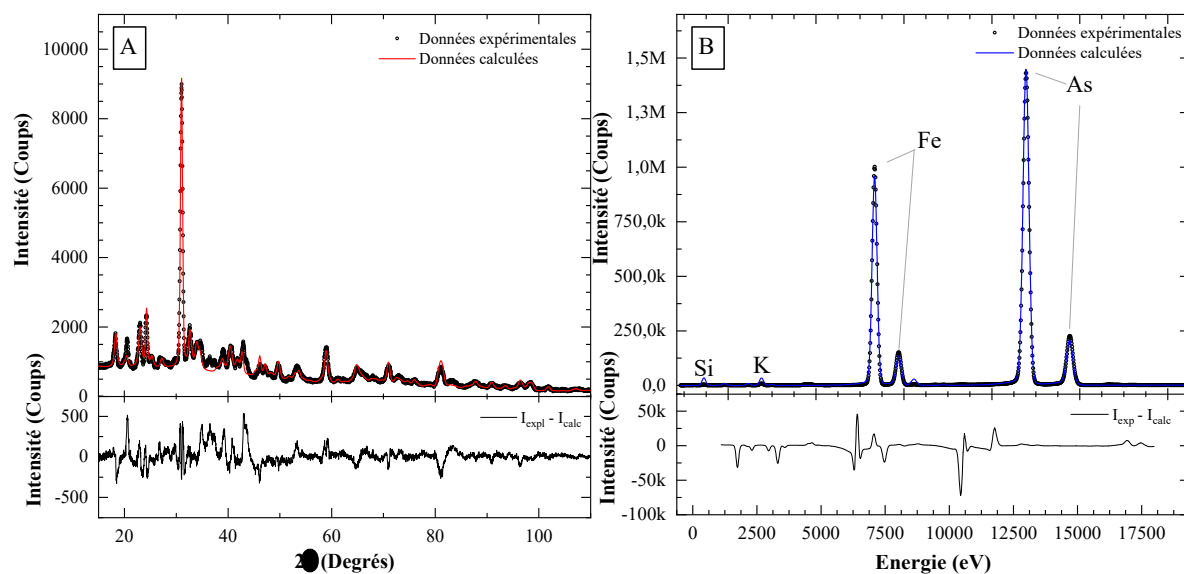


Figure 75 (A) Diffractogramme et (B) spectre XRF de l'échantillon de ferricrête NAR-04 mesurés et calculés à partir des données récoltées sur le prototype ID2B.

5.5 Conclusion

En conclusion, les analyses combinées XRF-XRD réalisées à partir du prototype ID2B sur des échantillons de différentes natures (ferricrête, sol, résidu et minerai) ont permis de mettre en évidence la fiabilité de cette technique par des quantifications globalement proches de celles obtenues en laboratoire. De plus, il est à noter que ces analyses ont été obtenues après uniquement 30 minutes d'acquisition simultanée XRF-XRD. Bien que ce temps d'acquisition puisse apparaître relativement long pour un appareil transportable sur le terrain, il n'en reste pas moins plus rapide qu'une analyse de laboratoire qui nécessite en plus des préparations supplémentaires comme la formation de perle à partir de poudre pour l'analyse XRF. Dans ce cas d'application, il n'a pas été nécessaire d'affiner les substitutions chimiques des phases incluses dans la base de données minéralogiques comme cela a été proposé dans la stratégie 2 « Monitoring », étant donné que les analyses microsondes (EPMA) ont montré peu de variabilité par rapport aux formules structurales théoriques.

6 Bibliographie du Chapitre 4

- Alabouvette, B., Demange, M., Guérangés-Lozes, J., & Ambert, P. (2003). Notice explicative, carte géologique de France (1/250,000), feuille Montpellier (38). *Bureau de Recherches Géologiques et Minières*, (2 vol.), 2.
- Benckroun, F. (1995). *Etude des inclusions fluides et modèle de dépôt de l'or dans le gisement de Salsigne (Montagne Noire)*. Université Paul Sabatier-Toulouse III.
- Berger, G., Boyer, F., Débat, P., Demange, M., Freytet, P., Marchal, J. P., Mazéas, H., & Vantrelle, C. (1993). Notice explicative de la feuille de Carcassonne à 1/50 000, no. 1037. *BRGM, Orléans*.
- Béziat, D., & Monchoux, P. (1991). Les spinelles chromozincifères du district aurifère de Salsigne (Montagne Noire, FRANCE). *European journal of mineralogy*, 957-969.
- Delplace, G., Viers, J., Schreck, E., Oliva, P., & Behra, P. (2022). Pedo-geochemical background and sediment contamination of metal(loid)s in the old mining-district of Salsigne (Orbiel valley, France). *Chemosphere*, 287, 132111. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132111>
- Demange, M. (1994). Anteviariscan evolution of Montagne Noire (France): From a passive margin to a foreland basin. *Comptes rendus de l'Académie des sciences. Série 2. Sciences de la terre et des planètes*, 318(7), 921-933.
- Demange, M. (1998). *Contribution au problème de la formation des dômes de la Zone axiale de la Montagne Noire : Analyse géométrique des plissements superposés dans les séries métasédimentaires de l'enveloppe. Implication pour tout modèle géodynamique : Géologie de la France* (Rapport Scientifique 4; p. 3-56).
- Demange, M. (1999). *Évolution tectonique de la Montagne Noire : Un modèle en transpression* (Rapport Scientifique 329 ; p. 823-829). Académie des Sciences.
- Demange, M., Issard, H., & Perrin, M. (1986). *Rapports entre la zone axiale de la Montagne Noire et les nappes du versant sud au sud-ouest du massif. (Minervois et Cabardès—Aude, Hérault)*. (Rapport Scientifique 3; p. 281-292). Géologie de la France.
- Demange, M., Pascal, M. L., Raimbault, L., Armand, J., Forette, M. C., Serment, R., & Touil, A. (2006). The Salsigne Au-As-Bi-Ag-Cu Deposit, France. *Economic Geology*, 101(1), 199-234.
- Dunn, P. J. (1982). New data for pitticite and a second occurrence of yukonite at Sterling Hill, New Jersey. *Mineralogical Magazine*, 46(339), 261-264. <https://doi.org/10.1180/minmag.1982.046.339.14>
- El Mendili, Y., Chateigner, D., Orberger, B., Gascoin, S., Bardeau, J.-F., Petit, S., Duée, C., Le Guen, M., & Pilliere, H. (2019). Combined XRF, XRD, SEM-EDS, and Raman Analyses on Serpentinized Harzburgite (Nickel Laterite Mine, New Caledonia): Implications for Exploration and Geometallurgy. *ACS Earth and Space Chemistry*, 3(10), 2237-2249. <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.9b00014>
- Frost, R. L., Xi, Y., Palmer, S. J., & Tan, K. (2011). Molecular structural studies of the

- amorphous mineral pitticite Fe, AsO₄, SO₄, H₂O. *Journal of Molecular Structure*, 1006(1-3), 185-191. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2011.09.008>
- Haffert, L., & Craw, D. (2008). Mineralogical controls on environmental mobility of arsenic from historic mine processing residues, New Zealand. *Applied Geochemistry*, 23(6), 1467-1483. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2007.12.030>
- Hall, S. R., Allen, F. H., & Brown, I. D. (1991). The crystallographic information file (CIF) : A new standard archive file for crystallography. *Acta Crystallographica Section A*, 47(6), 655-685. <https://doi.org/10.1107/S010876739101067X>
- Issard, H. (1984). *Comparison lithostratigraphique, géochimique et structurale entre la zone axiale et les nappes du versant sud de la Montagne Noire dans le district aurifère de Salsigne (Aude, France)*. Ecole Nationale Supérieure des mines de Saint-Etienne.
- Le Guen, M., Lescuyer, J. L., & Marcoux, E. (1992). Lead-isotope evidence for a Hercynian origin of the Salsigne gold deposit (Southern Massif Central, France). *Mineralium Deposita*, 27(2), 129-136. <https://doi.org/10.1007/BF00197097>
- Léger, M. (1981). *Les minéralisations du district filonien de Labastide-Esparbairénque (Aude-France) dans leur contexte géologique*. Ecole Nationale Supérieure des mines de Paris.
- Lemière, B., & Uvarova, Y. (2020). New developments in field-portable geochemical techniques and on-site technologies and their place in mineral exploration. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 20, 205-219. <https://doi.org/10.1144/geochem2019-044>
- Lescuyer, J.-L. (2005). 5-1 : Salsigne — example of a late Variscan gold deposit. *Ore Geology Reviews*, 27(1-4), 198-199. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2005.07.016>
- Lescuyer, J.-L., Bauchot, V., Cassard, D., Feybesse, J.-L., Marcoux, E., Moine, B., Piantone, P., Tegye, M., & Tallon, F. (1993). *Le gisement aurifère de Salsigne (Aude, FRANCE) : Une concentration syntectonique tardivarisque dans les sédiments détritiques et carbonatés de la Montagne Noire* (Rapport Scientifique 512; p. 92). BRGM.
- Link, G. (2020). *Formation des minéralisations aurifères du massif du Canigou (Pyrénées orientales) : Caractérisation d'un système de circulation de fluides hydrothermal tardi-varisque*. Université Paul Sabatier-Toulouse III.
- Maestracci, B., Delchini, S., Chateigner, D., Pilliere, H., Lutterotti, L., & Borovin, E. (2023). Simultaneous combined XRF-XRD analysis of geological sample : New methodological approach for on-site analysis on New-Caledonian Ni-rich harzburgite. *Journal of Geochemical Exploration*, 107250. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2023.107250>
- Maintenant, J., Beyrie, A., Fabre, J.-M., Kammenthaler, E., Munteanu, G., & Rico, C. (2013). Les Barrency, une vaste mine protohistorique et antique en Montagne Noire. *bulletin de la Société d'Etudes Scientifique de l'Aude*, 113, 24-44.
- Marcoux, E., & Lescuyer, J. L. (1994). Les minerais sulfo-arsénies aurifères de Salsigne, Aude, France; evolution paragenetique d'une mineralisation tardi-hercynienne syntectonique en contexte sedimentaire. *The Canadian Mineralogist*, 32(1), 159-177.
- Melleton, J., Belbeze, S., Négrel, P., Brunet, J. F., Vic, G., Auger, P., Chevillard, M., & Laperche, V. (2022). Comment on " Pedo-geochemical background and sediment contamination of metal (loid) s in the old mining-district of Salsigne (Orbiel valley,

- France)" by Gauthier Delplace, Jérôme Viers, Eva Schreck, Priscia Oliva, Philippe Behra published in *Chemosphere* 287 (2022) 132111. *Chemosphere*, 307(Pt 2), 135768.
- Melleton, J., Belbeze, S., Vic, G., Auger, P., & Chevillard, M. (2021). *Etablissement du fond pédo-géochimique dans la région de l'ancien secteur minier de Salsigne (Aude)* (Rapport Scientifique BRGM/RP-70767-FR; p. 116). BRGM.
- Oksengorn, S. (1958). Metallogenie du gisement de La Loubatiere (Aude). *Bulletin de la Société Géologique de France*, 6(3), 281-287.
- Orloff, O. (1968). *Etude géologique et geomorphologique des massifs d'ultrabasites : Compris entre Houailou et Canala (Nouvelle-Caledonie)*. Université de Montpellier.
- Pagis, G. (1983). *Altération supergène du gisement aurifère de Salsigne (Aude, France)*. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.
- Plassart, G., Vircondelet, S., & Semaoune, P. (2022). *Anciens sites miniers et industriels de la vallée de l'Orbiel : Site de Nartau et Verse de Ramèle—Synthèse de l'étude technico-économique* (R-SV-PS-2111-1h; p. 217). Envisol.
- Sibson, R. (2001). *Earthquake faulting, induced fluid flow, and fault-hosted gold-quartz mineralization* (Vol. 2, p. 603-614). https://doi.org/10.1007/978-94-011-1614-5_42
- Smith, D. K., Johnson, G. G., Scheible, A., Wims, A. M., Johnson, J. L., & Ullmann, G. (1987). Quantitative X-ray powder diffraction method using the full diffraction pattern. *Powder Diffraction*, 2(2), 73-77. <https://doi.org/10.1017/S0885715600012409>.
- Tollon, F. (1970). Le district aurifère de Salsigne—Aude (FRANCE). *Société des mines et produits Chimiques de Salsigne (Aude)*.
- Trotet, F., Kadar, M., & Marini, D. (2015). Typology of the New Caledonian Ni-laterite deposits : From natural to industrial processes. *The society for Geology Applied to Mineral deposits, 13th SGA Meeting*, 1-4.
- Ufer, K., Roth, G., Kleeberg, R., Stanjek, H., Dohrmann, R., & Bergmann, J. (2004). Description of X-ray powder pattern of turbostratically disordered layer structures with a Rietveld compatible approach. *Zeitschrift Für Kristallographie - Crystalline Materials*, 219(9), 519-527. <https://doi.org/10.1524/zkri.219.9.519.44039>
- Ufer, K., Stanjek, H., Roth, G., Dohrmann, R., Kleeberg, R., & Kaufhold, S. (2008). Quantitative phase analysis of bentonites by the Rietveld method. *Clays and Clay Minerals - CLAYS CLAY MINER*, 56, 272-282. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2008.0560210>
- Wicks, F. J., & Whittaker, E. J. W. (1977). Serpentine textures and serpentization. *The Canadian Mineralogist*, 15(4), 459-488.
- Wiederer, U., Königshof, P., Feist, R., Franke, W., & Doublier, M. P. (2002). Low-grade metamorphism in the Montagne Noire (S-France) : Conodont Alteration Index (CAI) in Palaeozoic carbonates and implications for the exhumation of a hot metamorphic core complex. *Schweizerische Mineralogische Und Petrographische Mitteilungen*, 82, 393-407.

Conclusion générale & perspectives

Conclusion générale & perspectives

Les recherches effectuées dans le contexte de cette thèse ont été focalisées sur les développements et la mise en œuvre d'instruments combinés XRF-XRD, parmi lesquels figure un dispositif transportable pour les analyses sur site (ID2B). Une attention particulière a été accordée à l'analyse combinée au sens large, en mettant en évidence l'importance de considérer les effets de texture cristallographique lors du traitement des données, dans le but d'atteindre des résultats quantitatifs.

Le site principal choisi pour cette étude est le site de Nartau, un ancien site minier enrichi en arsenic (As), situé dans le district aurifère de Salsigne (Aude, France). Ce site a fait l'objet d'un suivi post-minier depuis de nombreuses années, visant à comprendre et mieux appréhender la présence de pollution en As. Au cours de ces travaux, onze échantillons géologiques variés (minerais, ferricrêtes, sols, résidus et stériles) ont été prélevés en vue de caractérisations chimiques et minéralogiques.

Ainsi, cette thèse s'est articulée autour de trois axes principaux : (1) l'optimisation de systèmes novateurs combinant XRF et XRD, (2) la réalisation de caractérisations chimiques et minéralogiques en laboratoire à l'aide de diverses techniques analytiques, et (3) la comparaison entre les analyses effectuées en laboratoire et celles obtenues par le biais d'analyses combinées.

En ce qui concerne l'optimisation des systèmes combinés XRF-XRD (ID1 en laboratoire et ID2B sur site), comme décrit dans le Chapitre 2, les données collectées ont permis de mettre en évidence l'importance d'une calibration des deux techniques afin de parvenir à une quantification précise des échantillons, tant du point de vue minéralogique que chimique. Bien que cette démarche puisse sembler évidente pour les utilisateurs d'instruments en laboratoire, la calibration d'un instrument de terrain transportable (ou portable) s'avère souvent plus rudimentaire. Cela est principalement dû à la nécessité d'obtenir des informations qualitatives, voire semi-quantitatives, et non quantitatives comme celles obtenues avec un instrument tel que le prototype ID2B a été conçu. Ces investigations ont en outre révélé la signification des choix des constituants ainsi que de la géométrie instrumentale (y compris les sources employées) et des paramètres d'acquisition lors de l'élaboration d'un tel appareillage, incluant par exemple le temps d'acquisition. Dans ce contexte, il a été déterminé qu'une durée d'acquisition optimale de 30 minutes était préconisée pour une analyse combinée. De plus, l'influence de la préparation préalable de l'échantillon avant l'analyse a été démontrée. Ce facteur se révèle indubitablement essentiel pour garantir la robustesse de nos mesures. À titre d'exemple, l'étude du broyage d'un échantillon de corindon par différents instruments de broyage (broyages à rotor en inox,

microniseur avec plots d'agate et bol en oxyde de zirconium) a permis de montrer des contaminations diverses directement liés aux composants des instruments utilisés.

Dans le cadre de ces travaux de recherche, l'application de la méthode de Rietveld pour le traitement des données a révélé la présence presque systématique de textures cristallographiques au sein des échantillons. Les origines de ces textures peuvent être multiples, mais elles sont souvent influencées par la manière dont l'échantillon est préparé, comme par exemple le processus de compactage de la poudre. Dans ce manuscrit, une attention particulière a été portée à la sélection du modèle utilisé pour affiner les textures, en mettant en lumière certaines limitations du modèle de March-Dollase. Le Chapitre 3 a ainsi démontré que le modèle de March-Dollase ne constitue pas un choix adéquat pour l'affinement de la texture. En effet, il semble davantage fonctionner en tant que facteur correctif de la texture, principalement en raison de sa limitation dans la représentation de la fonction de distribution des orientations cristallographique (ODF) et de la contrainte en termes de degrés de liberté des orientations des cristallites au sein de l'échantillon qui n'est représenté que par un angle dans ce modèle. Les études comparatives entre les différents modèles de textures utilisés ont également permis d'appuyer l'utilité d'une analyse complète de la texture (QTA) à l'aide d'un diffractomètre 4-cercles, par l'utilisation du modèle E-WIMV, lors de détermination structurale. Du fait de son utilisation restreinte uniquement à l'affinement de mesures de texture complète, le modèle E-WIMV n'est pas apparu comme un modèle en adéquation pour le traitement de la texture cristallographique dans le cas d'analyse plus courante. En revanche, la fonction standard et/ou le modèle "exponentielle harmonique" se révèlent être des compromis avantageux dans ces cas-ci. Ces approches se distinguent par leur simplicité d'utilisation et de compréhension, ce qui les rend particulièrement accessibles à l'opérateur en charge du traitement des données. Enfin, les analyses effectuées démontrent que, dans le contexte de l'affinement structural, particulièrement lors de la manipulation des positions atomiques libres, le modèle de March-Dollase engendre de manière systématique des différences structurales plus significatives que les autres modèles. En effet, l'étude portant sur l'affinement des positions libres au sein des phases examinées révèle une disparité systématiquement plus prononcée entre les données de référence (issues de mesures sur monocristaux) et les positions libres obtenues par le biais de l'affinement de texture utilisant le modèle de March-Dollase.

Enfin, le dernier chapitre de ce manuscrit s'est principalement concentré sur la caractérisation chimique et minéralogique d'échantillons réels provenant de la verse de Nartau. Les résultats

Conclusion générale & perspectives

de laboratoire ont révélé une évolution minéralogique le long du profil d'altération marquée par une rétro-morphose de l'arsénopyrite et de la pyrite en arséniate de fer et d'oxyde-hydroxyde de fer dont les principaux minéraux sont la scorodite et la goethite. Cette évolution minéralogique s'accompagne d'une évolution chimique avec la diminution de la concentration d'As le long du profil d'altération. Les résultats obtenus en laboratoire ont permis d'ajuster la base de données minéralogiques au contexte de l'étude notamment par la connaissance des substitutions chimiques au sein des phases minérales. La comparaison des résultats issus des analyses en laboratoire avec ceux obtenus à l'aide du prototype a corroboré l'utilité d'un tel instrument combiné sur le terrain, soulignant particulièrement la faible divergence en termes de quantification entre les données de laboratoire et celles acquises via le prototype. De surcroît, la réduction du temps d'analyse à un quart de la durée des analyses en laboratoire (2h en laboratoire contre 30 minutes sur le prototype), représente une véritable valeur ajoutée pour les opérateurs sur le terrain, leur permettant d'acquérir en temps réel des informations quantitatives concernant la composition chimique et minéralogique des différents prélèvements.

Ainsi, ces travaux de thèse ont abouti à une amélioration de la compréhension d'un système combiné XRF-XRD tel qu'a été conçu ID2B, à la fois d'un point de vue innovant concernant ce système mais également en ce qui concerne la solidité des résultats quantitatifs obtenus. Parallèlement à son caractère novateur, l'aspect économique envisageable avec ce type d'instrument offre un argument supplémentaire substantiel en faveur du développement de ces machines, afin d'accompagner les opérateurs dans le suivi minier ou post-minier.

Les conclusions issues de l'étude relative à l'effet de la texture cristallographique sur le signal de XRD ouvrent des possibilités en termes de développement de cartographie par analyses combinées XRF-XRD. Ceci est particulièrement envisageable en utilisant l'appareil de laboratoire ID1 qui est muni de translations X-Y. Ce type d'analyse favoriserait ainsi la préservation des structures géologiques à l'échelle d'échantillons massifs et l'omission d'une étape de broyage. Cette catégorie de cartographie permettrait par conséquent d'acquérir la texture authentique de l'échantillon, tout en envisageant la mise en évidence d'informations structurales et/ou de relations minéralogiques au sein même de l'échantillon. Cependant, une telle approche devient envisageable seulement sous la condition de pouvoir gérer la totalité du jeu de données, dont il convient de rappeler qu'il peut être conséquent, tout en permettant sa représentation sous forme d'image en vue d'interprétations et de mises en relation spatiales.

Conclusion générale & perspectives

Concernant les analyses XRF, des reconstitutions cartographiques sous forme d'images composites pourraient être employées pour obtenir des informations élémentaires spatiales sur l'échantillon, permettant ainsi la caractérisation de certaines structures géologiques (telles que des veinules, veines, etc.) enrichies en éléments d'intérêt ou en substances polluantes. La **Figure 76** illustre une cartographie d'un échantillon massif d'harzburgite nickélique (HI0, échantillon utilisé dans le cadre de l'étude de validation de concept décrite au Chapitre 4 - Partie A) dont la grille d'échantillonnage est de 1x1 mm. Cette image composite correspond à une image RGB, dans laquelle chaque canal représente un élément chimique spécifique. Il est donc possible d'identifier des zones caractéristiques enrichies en certains éléments comme par exemple une matrice enrichie en Ni, Fe et Si (**Figure 76B-C**) qui correspondrait donc à de l'olivine si l'on se réfère aux observations macroscopiques de l'échantillon (**Figure 76A**).

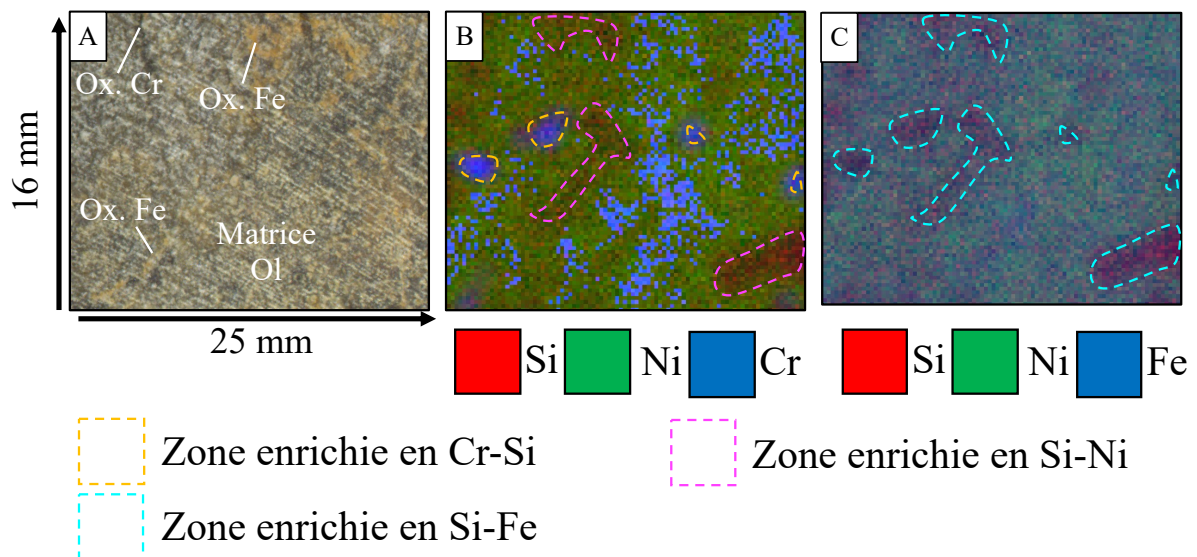


Figure 76 (A) Photographie de l'harzburgite nickélique HI0. Cartographies XRF (B) Si-Ni-Cr et (C) Si-Ni-Fe.

La cartographie XRD est quant à elle bien plus complexe à appréhender notamment par son traitement du signal et l'interprétation qui en découle. Contrairement à un signal XRF, où chaque élément correspond à une énergie spécifique, les phases minéralogiques possèdent un grand nombre de pics de diffraction dont les positions en 2θ peuvent légèrement varier. En présence d'échantillons polyphasés, il existe une forte probabilité que l'intensité mesurée d'un pic corresponde à la contribution de plusieurs phases. De plus, la taille des cristallites par rapport à la taille du faisceau (très ponctuel) peut générer un signal très intense, témoignant d'une texture fortement marquée. Cela peut parfois empêcher la visualisation de l'ensemble des

Conclusion générale & perspectives

pics de diffraction, rendant difficile la détermination des phases présentes. Enfin, la cartographie XRD implique un temps d'acquisition considérable pour obtenir un signal adéquat pour le traitement et ne peut donc être envisagée comme outil de terrain mais comme technique de laboratoire.

Annexes

Glossaire

h,k,l	Indice de Miller
v	Fréquence d'une onde
λ	Longueur d'onde
d	Distance interréticulaire
θ	Angle entre faisceau incident de RX et les plans réticulaires en position de diffraction
$f_j(\vec{k})$	Facteur de diffusion de l'atome j
\vec{k}	Vecteur de diffusion de l'élément j
r_0	Rayon de l'électron (2,818.10-15m)
$u(\vec{r})$	Densité électronique de l'atome j à la distance r-->
E_ϕ	Énergie de l'électron
$h\nu$	Énergie du photon absorbé
E_ε	Énergie de liaison de l'électron éjecté
$\frac{h}{m_e c}$	Longueur d'onde de Compton (0.024 Angstrom)
M	Fonction résiduelle
y_{ic}	Intensité calculé
y_{ib}	Intensité attribuée au fond continue
S_ϕ	Facteur d'échelle proportionnelle au pourcentage volumique de chacune des phases composant l'échantillon
$J_{\phi k}$	Facteur de multiplicité du pic k de la phase ϕ

$L_{\phi k}$	Facteur de Lorentz-polarisation
$P_{\phi k}$	Composante de texture (noté aussi $P_{\vec{h}}$)
$F_{\phi k}$	Facteur de structure de la phase ϕ pour la réflectivité
$\Omega_{\phi k}$	Profil des pics de diffraction
$A_{\phi k}$	Facteur d'absorption de l'échantillon
HWHM	Variation angulaire de la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction
U, V, W	Coefficients de Caglioti
I_0	Intensité intégrée du pic k
H_k	Largeur à mi-hauteur du pic k
c_n	Coefficients du polynôme
f_{ϕ}	Fraction volumique de la phase ϕ
V_{ϕ}	Volume de la maille élémentaire de la phase ϕ
S_F	Facteur d'échelle globale
N_j	Facteur d'occupation des sites de l'atome j
x_j, y_j, z_j	Coordonnées réduites de l'atome h dans une maille élémentaire
$e^{(-M_j)}$	Facteur de déplacement atomique
$\alpha_{\vec{h}}$	Angle aigu entre la direction de la texture \vec{h} et le vecteur de diffusion, modèle de March-Dollase
G_1	Coefficient de March
\vec{h}	Normale au plan cristallographique hkl

$R_{\ell}^m ; a_{\ell}^m$	Coefficients des séries harmoniques
$R_{2\ell}^m(\cos\chi)$	Polynôme de Legendre
χ et φ	Angle polaire et angle azimutal dans l'espace du diffractomètre
(hkl)	Plan cristallographique hkl
{hkl}	Plans cristallographiques hkl et équivalents diffractants
[hkl]	Direction cristallographique hkl
[hkl]*	Direction cristallographique hkl de l'espace réciproque
<hkl>	Direction cristallographique hkl et équivalents diffractants
<hkl>*	Direction cristallographique hkl et équivalents diffractants de l'espace réciproque
Cristallite	Domaine de matière ayant la même structure qu'un monocristal et possédant une diffraction cohérente
Grains	Juxtaposition de plusieurs cristaux/cristallites d'orientation différente
$I_{\vec{h}}(\vec{\gamma})$	Figures de pôles directes
$P_{\vec{h}}(\vec{\gamma})$	Figures de pôles normalisées
f(g)	Densité de distribution des orientations
$R_{\vec{h}}(\vec{\gamma})$	Figures de pôles inverses
\vec{n}	Normale au plan de l'échantillon
XYZ	Repère de l'échantillon, R_{ech}
xyz	Repère de la cristallite, R_{crist}
$Y_{\ell}^m(\vartheta, \varphi)$	Fonctions harmoniques

$T_{\ell}^{mn}(g)$	Fonctions harmoniques sphériques généralisées aux orientations
C_{ℓ}^{mn}	Coefficients des fonctions harmoniques sphériques généralisées aux orientations
N_n	Facteur de normalisation à l'étape n d'itération
$M_{\vec{h}}$	Facteur de Multiplicité des intensités mesurées
$r_{\vec{h}}$	Facteur de relaxation compris entre 0 et 1
ϱ	Azimuth entre la source et le détecteur XRF SDD situé à la latitude δ
ω	Angle entre la source X (ID1) et XRD (ID2B) et le plan de l'échantillon
ω'	Angle entre la source XRF et le plan de l'échantillon
C_{ij}	Concentration massique de l'élément j dans l'échantillon i
K_{ij}	Constante d'étalonnage du détecteur de l'élément j
I_{ij}	Intensité en cps/s après soustraction du fond continue et du pic d'échappement
M_{ij}	Effet de matrice lors d'une analyse XRF
Texture cristallographique	Orientation préférentielle des cristallites au sein d'un échantillon
Texture morphologique	Aspect et forme générale des minéraux ou des cristaux présents dans une roche ou un matériau. Elle est basée sur les caractéristiques externes visibles des minéraux et peut inclure des éléments tels que la taille, la forme, la couleur et la disposition des cristaux.
S_i	Paramètre indicateur de l'hétérogénéité de l'échantillon soit l'écart par rapport aux conditions de mesure standard
Pendage	Angle d'inclinaison et/ou orientation d'une couche/surface géologique

Roche détritique Formation géologique de nature sédimentaire constituée d'une proportion minimale de 50 % de fragments issus de processus d'érosion. Cette catégorisation peut être subdivisée en fonction de la taille des fragments constitutifs, permettant ainsi de distinguer les rudites, les arénites et les lutites.

Roche sédimentaire Roche formé par l'accumulation, la consolidation et la cimentation de fragments de minéraux, de débris organiques et/ou de matériaux précipités à partir d'une solution aqueuse. Ces matériaux proviennent souvent de l'érosion et de la dégradation d'autres roches préexistantes, transportés par des agents tels que l'eau, le vent ou la glace, et finissent par se déposer dans des environnements tels que les lacs, les rivières, les océans, les déserts ou les marécages.

Roche turbidique Roche sédimentaire déposée dans des environnements sous-marins profonds tels que les talus continentaux et les bassins océaniques. Elle se forme à partir des matériaux détritiques transportés par des courants turbides, qui sont des courants de densité élevée composés d'eau et de sédiments en suspension.

Pélites Roche sédimentaire détritique de texture fine, composée principalement de particules de taille très fine, telles que des argiles et des limons. Elle se forme généralement dans des environnements tels que les lacs, les lagunes, les estuaires et les fonds marins calmes où les courants sont faibles, permettant aux particules en suspension de se déposer lentement.

Roche volcanoclastique Roche sédimentaire qui se forme à partir de fragments de matériaux volcaniques projetés lors d'une éruption volcanique. Ces fragments, appelés clastes volcaniques, peuvent être de différentes tailles et compositions, allant des cendres fines aux blocs et aux bombes volcaniques plus grossiers.

Métamorphisme	Processus géologique de transformation solide qui implique des modifications minéralogiques, texturales et souvent structurales des roches préexistantes en réponse à des changements de température, de pression et/ou de composition chimique, tout en maintenant les roches impliquées dans un état solide. Ce processus entraîne la formation de nouvelles phases minérales, de textures caractéristiques et de structures cristallines réorganisées, et se produit généralement en profondeur dans la croûte terrestre en raison de la combinaison de facteurs tectoniques et thermiques.
Grès	Roche sédimentaire détritique composée principalement de grains de sable consolidés
Stockwerk	Arrangement complexe de fractures, de failles et de veines interconnectées dans une roche, formant un réseau tridimensionnel
Chloritisation	Altération chimique qui implique la transformation de minéraux ferromagnésiens, tels que les minéraux riches en fer et magnésium (comme les amphiboles et les pyroxènes), en chlorite, qui est un minéral argileux de la famille des phyllosilicates

Abréviations

	<u>Français</u>	<u>Anglais</u>
XRF	Spectrométrie à fluorescence X	<i>X-Ray Fluorescence</i>
XRD	Diffraction des rayons X	<i>X-Ray Diffraction</i>
pXRF	portable XRF	<i>portable X-ray Diffraction</i>
pXRD	portable XRD	<i>portable X-ray Fluorescence</i>
QTA	Analyse quantitative de texture	<i>Quantitative Texture Analysis</i>
RX	Rayons X	<i>X-Ray</i>
XAS	Spectroscopie d'absorption de rayons X	<i>X-ray Absorption Spectroscopy</i>
ESCA	Spectroscopie électronique pour l'analyse chimique	<i>Electron Spectroscopy for Chemical Analysis</i>
AES	Spectroscopie Auger	<i>Auger Electron Spectroscopy</i>
NIST	Institut national des standards et technologie	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
MD	March-Dollase	
GoF	χ^2	<i>Goofness of Fit</i>
FPSM	Logiciel de recherche de phase	<i>Full-Profile Search-March</i>
MAUD	Logiciel de Rietveld	<i>Material Analysis Using Diffraction</i>
ICDD	Centre International pour les données de diffraction	<i>International Center for Diffraction Data</i>
COD	Base de données ouverte de cristallographie	<i>Crystallography Open Database</i>
FoM	Figure de mérite	<i>Figure of Merit</i>

Annexe n°2

ICP/AES	Spectroscopie d'émission atomique à plasma inductif	<i>Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy</i>
SEM	Microscope Electronique à balayage (MEB)	<i>Scanning Electron Microscopy</i>
EPMA	Analyse par Micros-sonde électronique	<i>Electron Probe MicroAnalysis</i>
BRGM	Bureau de Recherche Géologique et Minière	
RTA	Analyses de Texture Rietveld	<i>Rietveld Texture Analysis</i>
QSA	Analyses quantitatives de structure	<i>Quantitative structure analysis</i>
QMA	Analyses quantitatives des microstructure	<i>Quantitative microstructure analysis</i>
ODF	Fonction de distribution des orientations cristallines	<i>Orientation Distribution Function</i>
m.r.d	Multiplés de la distribution aléatoire	<i>Multiple of random distribution</i>
ND	Direction normale au plan de l'échantillon (Z)	<i>Normal Direction</i>
TD	Direction transversale au plan de l'échantillon (X)	<i>Transversale Direction</i>
RD	Direction longitudinale au plan de l'échantillon (Y)	<i>Rotated Direction</i>
P-T	Pression-Température	<i>Pressure-Temperature</i>
SF	Fonction Standard	<i>Standard function</i>
WIMV	Méthode de William-Imhof-Matthies-Vinel	
E-WIMV	Méthode étendue de William-Imhof-Matthies-Vinel	
CPS	Détecteur XRD Inel CPS	<i>Curved Position Sensitive</i>
SDD	Détecteur XRF	<i>Silicon Drift Detector</i>
FWHM	Largeur complète à mi maximum	<i>Full Width at Half Maximum</i>
DPSM	Département Prévention et Sécurité Minière	

MCO Mine à Ciel Ouvert *Open-pit*

H10 Harzburgite du faciès
intermédiaire non altéré

Liste minéralogique

<u>Phases</u>	<u>Formule chimique</u>	<u>Abréviation</u>
Iodure de mercure	HgI ₂	
Gypse	CaSO ₄ .2H ₂ O	<i>Gp</i>
Corindon	Al ₂ O ₃ - α	<i>Crn</i>
Quartz	SiO ₂	<i>Qtz</i>
Arsénopyrite	AsSFe	<i>Apy</i>
Pyrite	FeS ₂	<i>Py</i>
Pyrrhotite	FeS	<i>Pyh</i>
Chalcopyrite	CuFeS ₂	<i>Ccp</i>
Galène	PbS	<i>Gn</i>
Calcite	CaCO ₃	<i>Cal</i>
Fluorite	CaF ₂	<i>Flr</i>
Electrum	Alliage Ag-Au	<i>Au</i>
Barytine	BaSO ₄	<i>Brt</i>
Bismuth natif	Bi	<i>Bi</i>
Scorodite	FeAsO ₄ .2H ₂ O	<i>Scd</i>
Clinopyroxène	CaMgSi ₂ O ₆	<i>Cpx</i>
Orthopyroxène	Mg ₂ Si ₂ O ₆	<i>Opx</i>

Annexe n°3

Kankite	$\text{Fe}(\text{AsO}_4) \cdot 3.5(\text{H}_2\text{O})$	<i>Knk</i>
Pitticite	$\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4) \cdot (\text{H}_2\text{O})$	<i>Ptc</i>
Bismuthite	$(\text{BiO})_2\text{CO}_3$	<i>Bit</i>
Bismite	Bi_2O_3	<i>Bis</i>
Olivine	$(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Ni})_2\text{O}_4\text{Si}$	<i>Ol</i>
Chromite	$(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{NiO}_4$	<i>Ox Cr</i>
Lizardite	$(\text{Mg}, \text{Ni})_3(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$	<i>Lz</i>
Smectite	$(\text{Na}, \text{Ca})_{0,3}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$	<i>Sme</i>
Soufre	S_8	<i>S</i>
Plagioclase	$(\text{Na}, \text{Ca})[(\text{Si}, \text{Al})\text{AlSi}_2]\text{O}_8$	<i>Pl</i>
Feldspath K	$\text{K}(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_8$	<i>Fsp K</i>
Goethite	$\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$	<i>Gth</i>
Mullite	$\text{Al}_{4,5}\text{Si}_{1,5}\text{O}_{9,75}$	<i>Mul</i>
Hématite	Fe_2O_3	<i>Hem</i>
Chlorite	$\text{Mg}_{3,75}\text{Fe}_{1,25}\text{Si}_3\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	<i>Chl</i>
Illite/Mica	$\text{K}_{0,65}\text{Al}_2(\text{Al}_{0,65}\text{Si}_{3,35}\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	<i>Ill/Micas</i>
Jarosite	$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	<i>Jrs</i>
Muscovite-3T	$(\text{K}, \text{Ti}, \text{Fe})(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Ti})_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	<i>Ms</i>

Résumé

Nouvelle approche de mesures et analyses combinées XRF-XRD sur site pour la caractérisation géochimique, minéralogique et texturale : application à la verse de Nartau enrichie en arsenic, district aurifère de Salsigne, Aude (France).

Les investigations menées dans le cadre de cette thèse dévoilent les défis auxquels la communauté scientifique est confrontée en raison de demandes croissantes de caractérisations d'échantillons géologiques directement sur site, notamment dans le domaine minier et post-minier. Les acteurs industriels réclament des analyses en temps réel pour alimenter divers processus décisionnels tels que l'exploration, le tri des matériaux et la surveillance sites pollués. Les instruments de laboratoire traditionnels se révèlent souvent inappropriés en raison des délais et des coûts liés à l'expédition et à la préparation des échantillons. Afin de relever ces défis, des technologies analytiques telles que la fluorescence X portable (pXRF) et la diffraction des rayons X portable (pXRD) ont été adaptées pour le déploiement sur le terrain. Ces techniques permettent des analyses rapides et économiques, mais elles présentent des limitations telles que la détection des éléments légers et l'analyse de matériaux complexes.

Récemment, l'évolution des dispositifs portables a permis le couplage de l'analyse XRF et XRD (projet européen H2020 SOLSA), en une seule étape, comblant ainsi le fossé entre les analyses élémentaires et cristallographiques. Des instruments combinés XRF-XRD ont alors été développés pour l'acquisition rapide et conjointe de données sur site ou en laboratoire. Les recherches menées dans le cadre de cette thèse ont donc porté sur la calibration et l'optimisation de ces instruments, l'importance de prendre en compte les textures cristallographiques lors d'analyses quantitatives, ainsi que l'application du concept d'analyses combinées XRF-XRD sur des échantillons réels provenant d'un site post-minier situé dans le sud de la France (Nartau, District aurifère de Salsigne). Des caractérisations cristallographiques et chimiques en laboratoire ont été utilisées comme données de références pour évaluer la cohérence des données acquises sur les prototypes combinés. Ces progrès ouvrent de nouvelles perspectives analytiques rapides et précises pour obtenir des informations chimiques et cristallographiques dans divers domaines d'application.

Mots-clés : Analyses et mesures combinées ; XRF-XRD ; Texture cristallographique ; Nartau ; Après-mine ; Arsenic.

Abstract

New approach to on-site combined XRF-XRD measurements and analyses for geochemical, mineral and textural characterisation: application to the arsenic-enriched Nartau deposit, Salsigne gold district, Aude (France)

The investigations carried out as part of this thesis reveal the challenges facing the scientific community as a result of increasing demands for characterization of geological samples directly on site, particularly in the mining and post-mining sectors. Industrial players are calling for real-time analysis to feed decision-making processes such as exploration, materials sorting and monitoring of polluted sites.

Traditional laboratory instruments often prove inadequate due to the time and cost involved in shipping and sample preparation. To meet these challenges, analytical technologies such as portable X-ray fluorescence (pXRF) and portable X-ray diffraction (pXRD) have been adapted for deployment in the field. These techniques enable rapid and cost-effective analysis, but have limitations such as the detection of light elements and the analysis of complex materials.

Recently, the development of portable devices has enabled XRF and XRD analysis to be coupled in a single step (European H2020 SOLSA project), bridging the gap between elemental and crystallographic analysis. Combined XRF-XRD instruments were then developed for rapid, joint data acquisition on site or in the laboratory. The research carried out as part of this thesis therefore focused on the calibration and optimization of these instruments, the importance of taking crystallographic textures into account during quantitative analyses, and the application of the concept of combined XRF-XRD analyses on real samples from a post-mining site in southern France (Nartau, Salsigne gold district). Laboratory crystallographic and chemical characterizations were used as reference data to assess the consistency of the data acquired on the combined prototypes. These advances open up new, rapid and precise analytical prospects for obtaining chemical and crystallographic information in a variety of application fields.

Keywords: Combined measurements and analyses ; XRF-XRD ; Crystallographic texture ; Nartau ; Post-mining ; Arsenic.
