



**UNIVERSITE ABDERAHMANE MIRA - BEJAIA  
FACULTE DE TECHNOLOGIE**

**DEPARTEMENT DES MINES ET GEOLOGIE**

**En vue de l'obtention du Diplôme de Master en Mines et  
Géologie**

**Option : Valorisation des Ressources Minérales**

*Mémoire de Master*

*Présenté par*

**Merrouche Nora**

**Lahmar Abbou Fatiha**

**Thème**

**Étude théorique et expérimentale des  
kaolins (Étude par DFT)**

Soutenu le 13 /06/2015 devant le jury composé de:

Présidente:	Mme. L. Ait Braham	MCA	UAMB
Encadreur:	Mme. N. Bouzidi	MCA	UAMB
Encadreur :	Mme. Z. Souici	MCB	UAMB
Examineur:	Mr. A. Akdim	MAA	UAMB

*Année Universitaire: 2014-2015*

## *Remerciements*

*Tout d'abord, nous remercions le Dieu, notre créateur de nos avoir donné les forces, la volonté et le courage afin d'accomplir ce travail modeste.*

*Nous adressons le grand remerciement à nos encadreurs **Mme N. Bouzidi** et **Mme Z. Souici** qui ont proposées le thème de ce mémoire, pour tes conseils et tes dirigés du début à la fin de ce travail.*

*Nous tenons également à remercier messieurs les membres de jury pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de siéger à notre soutenance, tout particulièrement : **Mme L. Ait Braham** pour nous avoir fait l'honneur de présider le jury de cette mémoire.*

*Nous souhaitons exprimer notre gratitude à **Mr A. Akdim** pour avoir examiné notre mémoire. Nous vous remercions pour l'intérêt que vous avez porté à ce travail et pour vos précieux conseils et remarques.*

*Finalement, nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à nos familles qui nous ont toujours soutenues et à tout ce qui participe de réaliser ce mémoire. Ainsi que l'ensemble des enseignants qui ont contribué à notre formation.*

## **Sommaire**

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale

Chapitre I. Généralités sur les kaolins

I.1. Introduction.....	3
I.2. Argile .....	3
I.2.1. Généralité sur l'argile.....	3
I.2.2. Origine.....	3
I.2.3. Composition minéralogique .....	4
A. La Kaolinite.....	5
B. Les Illites .....	5
C. Les Smectites.....	5
D. La Glauconie .....	5
E. Les Chlorites.....	5
F. La Vermiculite .....	5
G. Les argiles fibreuses .....	5
I.2.4. Propriétés et rôles des minéraux argileux .....	5
I.3. Les kaolins .....	6
I.3.1. Quelques exemples de gisements de kaolin dans le monde .....	7
I.3.2. Les gisements de kaolin en l'Algérie .....	7
I.4. Les kaolins de Tamazert .....	8
I. 1. La structure .....	8
I.4.2. L'origine des kaolins et minéraux associés .....	9

I.4.2.1. Les kaolins primaires ou kaolins résiduels .....	10
I.4.2.2. Les kaolins secondaires ou sédimentaires .....	11
a. En eau douce.....	11
b. En eau de mer .....	11
I.4.2.3. Minéraux accessoires .....	12
a. Les composés du fer .....	12
b. Le quartz .....	12
c. Le mica .....	13
d. Les oxydes de titane .....	13
e. Les feldspaths .....	14
f. Les matières organiques .....	14
I.5. Le Métakaolin .....	15
I.5.1. Structure chimique .....	15
I.5.2. Utilisation.....	17
I.6. Conclusion .....	18
Chapitre II. Approche théorique	
II. 1. Introduction .....	19
II. 2 Expression de l'hamiltonien .....	19
II.3. Approximation de Born-Oppenheimer .....	21
II.4. Premier théorème de Hohenberg et Kohn .....	22
II.5. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn .....	23
1. Principe variationnel .....	23
II.6. Équation de Kohn et Sham .....	23
1. Approximation de la densité locale (LDA) .....	24

2. Approximation du gradient généralisé (GGA).....	24
II.7. Le formalisme PAW .....	25
II.8. La méthode des ondes planes augmentées (FP-LAPW).....	26
a. Méthode des ondes planes augmentées .....	26
b. Principe de la méthode LAPW .....	28
II.9. Concept de la méthode FP-LAPW .....	29
II.10. Échantillonnage de la zone de Brillouin.....	30
II.11. Logiciels utilisés .....	30
II.12. Conclusion .....	31
Chapitre III. Résultats et discussions	
III.1. Introduction .....	32
III.2. Analyse chimique .....	32
III.3. Analyse minéralogique (DRX) .....	32
Tapez le titre du chapitre (niveau 1).....	1
III.3.1. Principe de la méthode .....	33
III.4. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (FTIR) .....	34
III.4.1. Le principe fonctionnel .....	34
III.5. Résultats et interprétations .....	35
III.5.1. Composition chimique .....	35
III.5.1.1. Interprétation des résultats .....	35
III.5.2. Résultats d'analyse par les rayons X .....	35
Tapez le titre du chapitre (niveau 1) Tapez le titre du chapitre (niveau 2).....	5
a).Résultats d'analyse avant cuisson .....	35
III.5.2.1. Interprétation des résultats avant cuisson.....	36
b). Résultats d'analyse après cuisson à 600 °C.....	37
III.5.2.2. Interprétation des résultats après cuisson à 600 °C .....	38

III.5.3. Résultats d'analyse par IR .....	39
a). Résultats d'analyse avant cuisson .....	39
b). Résultats d'analyse après cuisson à 600 °C .....	39
III.5.1. Interprétation des résultats après cuisson à 600 °C .....	40
III.5. Conclusion .....	42
Chapitre IV. Résultats théoriques	
IV.1. Introduction .....	43
IV.2. Détails de calculs .....	43
IV.3. Optimisation des paramètres $Rk_{\max}$ et k-mesh .....	
IV.3.1. Cas de l'approximation du gradient généralisé GGA .....	44
IV.3.2. Cas de l'approximation de la densité locale LDA .....	45
IV.4. Optimisation des paramètres de maille .....	46
IV.5. Conclusion .....	47
Conclusion générale	
Annexe A	
Annexe B	
Références bibliographiques	
Résumé	

**Liste des figures**

Figure. I.1 Structure des minéraux argileux .....	4
Figure. I.2 Plan de situation des gisements d'argiles en Algérie .....	7
Figure. I.3 Structure d'un minéral de type 1:1, cas de kaolinite .....	8
Figure. I.4 Disposition des feuillets dans des grains argileux .....	9
Figure. I.5 Exemple de dépôt de kaolin résiduel .....	10
Figure. I.6 Exemple d'un dépôt de kaolin sédimentaire .....	11
Figure. I.7 Les constituants des matières organiques .....	15
Figure. I.8 Structure chimique de Métakaolin .....	15
Figure. II.9 Décomposition de l'espace physique en région de cœurs et en région interstitielle .....	25
Figure. II.10 Potentiel «Muffin-Tin». ....	26
Figure. III.11 Spectromètre de diffraction des rayons .....	33
Figure. III.12 Schéma de principe d'un spectrophotomètre IR à double faisceau .....	34
Figure. III.13 Diagrammes de diffraction par RX de l'échantillon KT2 .....	35
Figure. III.14. Diagrammes de diffraction par RX de l'échantillon KT3 .....	36
Figure. III.15 Diagrammes de diffraction par RX de l'échantillon KT3B .....	36
Figure. III.16 Diagrammes de diffraction par RX de l'échantillon KT2 .....	37
Figure. III.17 Diagrammes de diffraction par RX de l'échantillon KT3 .....	37
Figure. III.18 Diagrammes de diffraction par RX de l'échantillon KT3B .....	38
Figure. III.19 Spectre IR des kaolins KT2, KT3 et KT3B recuits .....	39
Figure. III.20 Spectre IR des kaolins KT2, KT3 et KT3b crus .....	40
Figure. IV.21 Maille de volume SiO <sub>2α</sub> . ....	43
Figure .IV.22. Détermination de k-points dans l'approximation GGA .....	44
Figure. IV.23 Détermination de R <sub>mt</sub> . K <sub>max</sub> dans l'approximation GGA .....	45
Figure. IV.24 Détermination de k-points LDA .....	45
Figure .IV.25 Détermination de R <sub>mt</sub> . K <sub>max</sub> LDA .....	46
Figure. I. 26 Schéma de fabrication avec entrée et sorties des matières premières .....	53



**Liste des tableaux**

Tableau. I.1 Les différentes formes de fer dans les kaolins .....	12
Tableau. I.2 Les propriétés cristallines des trois variétés d'oxyde de titane.....	14
Tableau. I.3 Structure chimique des atomes d'aluminium et de silicium .....	16
Tableau. III.4 Compositions chimiques élémentaire des échantillons .....	35
Tableau. III.5 Liste des pics ( $\text{cm}^{-1}$ ) et groupements fonctionnels des différents kaolins .....	41
Tableau. IV.6 Configuration électronique et le nombre atomique utilisés au calcul .....	44
Tableau .IV.7 Résultats des calculs.....	46
Tableau. I.8 Teneurs des kaolins de Tamazert brut.....	50

## **Introduction générale**

Les argiles sont des matières premières naturelles utilisées depuis l'antiquité dans des nombreux domaines. Ces matériaux argileux constituent souvent des mélanges naturels complexes des minéraux dont la granulométrie et les propriétés physico-chimiques sont très variables.

De nos jours, l'utilisation des argiles, notamment celles qui sont riches en  $\text{SiO}_2$  et en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , connaît un nouvel essor dans la céramique industrielle et artisanale, et la poterie...etc. Elles sont utilisées pour l'élaboration des matériaux céramiques plus durs que la porcelaine et la faïence traditionnelle, ainsi que des couronnes dentaires à base de quartz et d'alumine. Les briques d'aluminosilicates servent au revêtement des hauts fourneaux, des fours d'affinage et de nombreux fours de laboratoire.

La majorité des céramiques sont issues des matières premières minérales silico-alumineuses compactées et consolidées par frittage. Les critères de choix des utilisateurs sont moins liés à la composition chimique globale des matériaux argileux qu'à leurs comportements pendant les différentes étapes de la fabrication des produits céramiques. Le frittage est l'étape essentielle au procédé de fabrication des céramiques, s'accompagne de la transformation des minéraux initiaux. Il s'agit de processus complexes, difficiles à appréhender en raison du caractère progressif et/ou transitoire de certaines transformations.

La tendance actuelle de l'industrie céramique est de réduire au minimum la durée et la température du frittage des produits. Par exemple, des cycles thermiques de 40 min sont aujourd'hui utilisés pour préparer des carreaux de sol à  $1200^\circ\text{C}$ . Il s'agit d'une performance technologique remarquable dans le cas des grandes pièces dont la porosité et la géométrie après cuisson doivent être bien contrôlées. L'optimisation des compositions et du procédé nécessaire à la fabrication des produits aux caractéristiques d'usage satisfaisantes, a été réalisée par une approche essentiellement empirique guidée par l'expérience [1].

Le travail présenté dans ce mémoire a pour but, l'étude théorique par DFT et expérimentale des kaolins. Le manuscrit comporte quatre chapitres essentiellement consacrés, d'une part, à l'étude de caractériser un silicate d'alumine hydraté, d'autre part à l'étude des résultats théorique obtenues par DFT.

*Le premier chapitre* est un aperçu bibliographique sur Le kaolin de Tamazert, les métakaolins et leur utilisation industrielle.

*Le deuxième chapitre* décrit la méthodologie utilisée au cours de la partie théorique

*Le chapitre III* traité les résultats. Ce chapitre est consacré à l'échantillonnage et aussi aux transformations thermiques des kaolins étudiés à une température ambiante  $T=600^{\circ}\text{C}$ , on décrivant leur caractérisation par DRX, et IR.

Dans le quatrième chapitre, nous abordons les calculs théoriques par la méthode DFT en utilisant deux approximations: LDA et GGA. Une étude qui s'intéresse au volume du quartz alpha, phase dominante détectée par DRX, et une détermination des paramètres cristallins de  $\text{SiO}_2$ .

Nous terminons ce manuscrit par une conclusion générale.

## **I.1. Introduction**

Ce premier chapitre a pour but de présenter et de définir les argiles en général et plus particulièrement le kaolin en tant que matière argileuse. Le gisement de tamazert (Est Algerien) est l'un des plus importants d'Algérie. Le Kaolin est surtout utilisé dans l'industrie des céramiques il est caractérisé par sa blancheur et sa bonne cristallinité. C'est dans le but de valoriser ce produit et d'en multiplier ses usages que nous l'avons choisi pour cette étude.

## **I.2. Argile**

### **I.2.1. Généralité sur l'argile**

L'argile est une roche sédimentaire, composée pour une large part de minéraux spécifiques, silicates en général d'aluminium plus ou moins hydratés, à structure feuilletée (phyllosilicates) ou structure fibreuse (sépiolite et palygorskite) qui explique leurs qualités d'absorption et leur plasticité.

Les argiles sont formées par l'organisation en couches de tétraèdres de  $\text{SiO}_2$  et d'octaèdres d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ . On classe les argiles en trois grandes familles selon l'épaisseur des feuillets (0, 7; 1 ou 1, 4 nm), qui correspondent à un nombre de couches d'oxydes tétraédriques (Si) et octaédriques (Al). Al peut être substitué par des cations  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  qui induisent un déficit structural de charge composé par la présence de cations  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ... hydratés dans l'espace interfoliaire.

Il en résulte des variations de la distance entre feuillets, et donc des variations dimensionnelles microscopiques de l'argile quand elle s'hydrate (dilatation ou gonflement) où s'assèche (contraction pouvant provoquer des fissures) [2].

### **I.2.2. Origine**

Les minéraux argileux proviennent de l'érosion de roches silicatées en particulier de la désagrégation des minéraux composants du granite: mica et feldspath. Les minéraux argileux les plus communs: la kaolinite, l'halloysite, la montmorillonite l'illite la vermiculite sont de très fines particules, elles peuvent soit rester sur place (argiles résiduelles, ex: argiles à silex, argiles de décalcification) soit être transportés sur de longues distances par les cours d'eau jusqu'au fond de la mer (ex: argiles des fonds océaniques).

En fonction des roches mères (granite, gneiss ou schistes) et du climat, les minéraux argileux résultant sont différents. En climat froid, l'altération est faible, les minéraux argileux sont identiques ou peu différents des minéraux de la roche (illite et chlorite), ils sont hérités de la roche d'origine. En climat chaud et humide, l'hydrolyse est poussée, la kaolinite se forme en milieu drainé, les smectites en milieu confiné. En climat tempéré, humide, l'altération est

modérée, il apparaît des interstratifiés, des illites et des chlorites dégradés, de la vermiculite [2].

### I.2.3. Composition minéralogique

Les argiles sont des phyllosilicates d'aluminium dont les feuillets sont constitués de couches d'octaèdres  $Al(OH)_6$  et de couches de tétraèdres  $SiO_4$  reliées par les atomes O et OH mis en commun. La distance inter-réticulaire  $d$  sépare 2 feuillets successifs (voir figure I.1).

Les substitutions d'atomes sont fréquentes dans les feuillets. L'édifice cristallin peut être désorganisé par des défauts de translation ou de rotation des feuillets: la cristallinité est alors moins bonne. Le déséquilibre au niveau des charges induit par les substitutions isomorphes est compensé par l'adsorption de cations hydratés « échangeables » dans l'espace interfoliaire (capacité d'échange des argiles), responsables du gonflement des argiles dans l'eau ou dans un liquide polaire.

D'après la structure du feuillet, on distingue principalement les argiles 1/1 (1 couche tétraédrique (CT) + 1 couche octaédrique (CO)) et les argiles 2/1 (2 t CT. Pour 1 CO) [3].

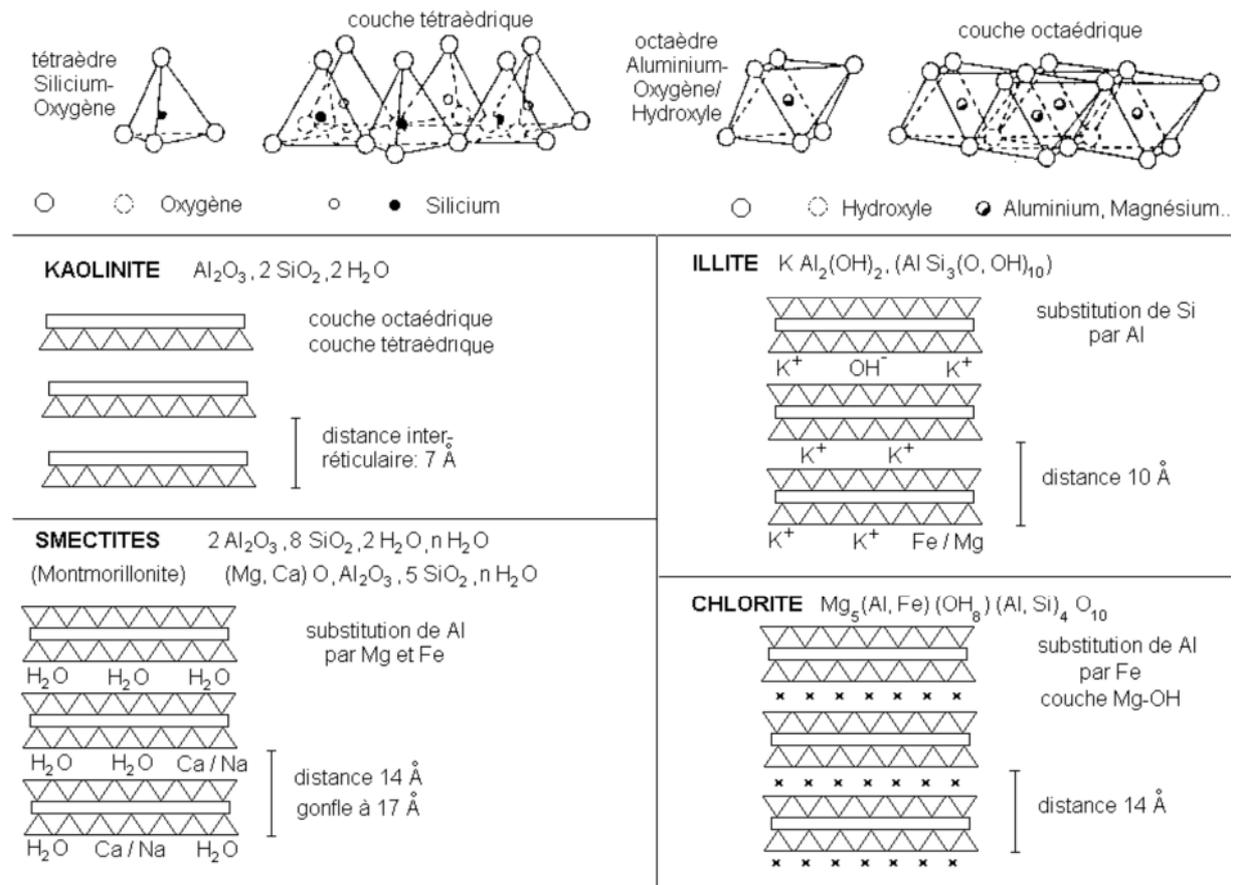


Figure. I.1 Structure des minéraux argileux [4].

**A. La Kaolinite (1/1, d=7 Å) :** Le feuillet de la kaolinite est neutre : il n'y a pas de substitution dans les couches CO et CT. La kaolinite se forme dans les sols bien drainés avec un pH acide, surtout en climat subtropical et tropical. Ses cristaux souvent grands (jusqu'à 15 µm).

**B. Les Illites (2/1, d=10 Å) :** Association d'une CO (alumineuse) et deux CT (siliceuse). Mais il peut y avoir des substitutions (remplacement de Si par Al). Des cations ( $K^+$ ) sont adsorbés dans l'espace interfoliaire afin de composer le déséquilibre des charges. C'est le minéral ubiquiste par excellence. Sa structure est proche de la muscovite (plus d'eau, moins de  $K^+$ ).

**C. Les Smectites (2/1, d=14 Å) :** L'empilement des feuillets est désordonné; chaque feuillet est tourné dans son plan par rapport au précédent. Les substitutions d'atomes sont importantes. Ce désordre chimique et structural et la faible charge des feuillets facilitent leur écartement et l'adsorption de molécules variées (eau, cations, molécules organiques) dans l'espace interfoliaire qui s'écarte (d=18Å). Les smectites, en particulier les montmorillonites, sont généralement calciques, plus rarement sodiques. Elles sont formées dans les sols mal drainés plutôt alcalins. Les feuillets de smectites peuvent s'intercaler régulièrement ou irrégulièrement avec d'autres feuillets argileux, souvent illitiques. L'ensemble forme des interstratifiés.

**D. La Glauconie** minéral vert ferrifère proche de l'illite est exclusivement formé en milieu marin peu profond.

**E. Les Chlorites (2/1, d=14 Å) :** L'espace interfoliaire des chlorites est garni par une couche composée de Mg et OH. L'Aluminium est remplacé localement par le fer. Les chlorites existent en plus grands cristaux dans les roches magmatiques, elles sont également formées pendant la diagenèse des roches sédimentaires. On les retrouve en éléments détritiques dans les sols sous climat peut agressif.

**F. La Vermiculite (2/1, d= 12 Å) :** Est fréquente dans les sols de la zone tempérée. La couche octaédrique contient du fer et du Mg. La vermiculite est proche des illites et chlorite mais montre des propriétés gonflantes.

**G. Les argiles fibreuses:** Les feuillet sont discontinus et forment des rubans. Les principaux types sont la sépiolite et l'attapulгите ou paliggorskite. On les trouve dans les milieux confinés [tucker M.E., 1981].

#### **I.2.4. Propriétés et rôles des minéraux argileux**

Les propriétés bien particulières des minéraux sont dues à leur petite taille qui génère une importante surface spécifique, à leur structure en feuillets et à la charge négative des

particules à l'origine de leurs bonnes propriétés d'adsorption. Elles forment avec l'eau des solutions colloïdales qui flocculent lorsque les charges de surface des particules sont neutralisées par des ions. Ce phénomène est réversible: les particules retrouvent l'état dispersé lorsque les ions sont éliminés par rinçage. Les argiles fixent l'eau par adsorption à leur surface et augmentent de volume par gonflement. Elles constituent ainsi une réserve d'eau.

L'argile sèche développe une tension de succion importante pour l'eau, qui peut s'opposer à celle des racines des plantes.

Avec adjonction croissante d'eau, la tension de succion diminue, l'ensemble eau-argile devient plastique, puis visqueux et finalement les particules d'argile se dispersent dans l'eau en formant une solution colloïdale. L'argile imprégnée d'eau qui se dessèche rétracte et se casse par des fentes de retrait.

Les argiles confèrent au sol sa structure et ses propriétés mécaniques. Elles sont associées aux autres composants et constituent les complexes argilo- humiques (ou organo-minéral), leur teneur peut atteindre 50%. Elles sont généralement à l'état flocculé, généralement par l'action des ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{H}^+$ , ce qui donne au sol ses qualités agronomiques: bonne aération entre les agrégats, retrait modéré à la dessiccation, bonne perméabilité à l'air et l'eau. En revanche, les sols dont les argiles sont dispersées, et non flocculées, présentent des caractères défavorables à la culture: mauvais état structural, mauvaise circulation de l'air et de l'eau, retrait important à la dessiccation, forte adhérence aux outils travaillant le sol. Les mêmes inconvénients se retrouvent dans les sols saturés par l'ion sodium, comme dans les polders, leur mise en culture exige au préalable un lessivage du sol par les eaux douces, de façon à éliminer le  $\text{Na}^+$  qui est remplacé par l'ion  $\text{Ca}^+$  fourni sous forme de sulfate (gypse) [2].

### **I.3. Les kaolins**

Kaolin est une argile blanche, douce et plastique composée principalement de fines particules sous forme de plaquettes.

Le kaolin fait partie de notre environnement, ses utilisations sont multiples :

➤ Sa blancheur et sa plasticité le rendent particulièrement approprié pour un usage extensif comme charge, agent d'allongement, matière première pour la céramique et comme pigment.

➤ C'est également une matière première importante pour les réfractaires, et un catalyseur dans les industries du ciment et des fibres de verre [5]. La production mondiale du kaolin dépasse de 23 millions de tonnes dès 2004.

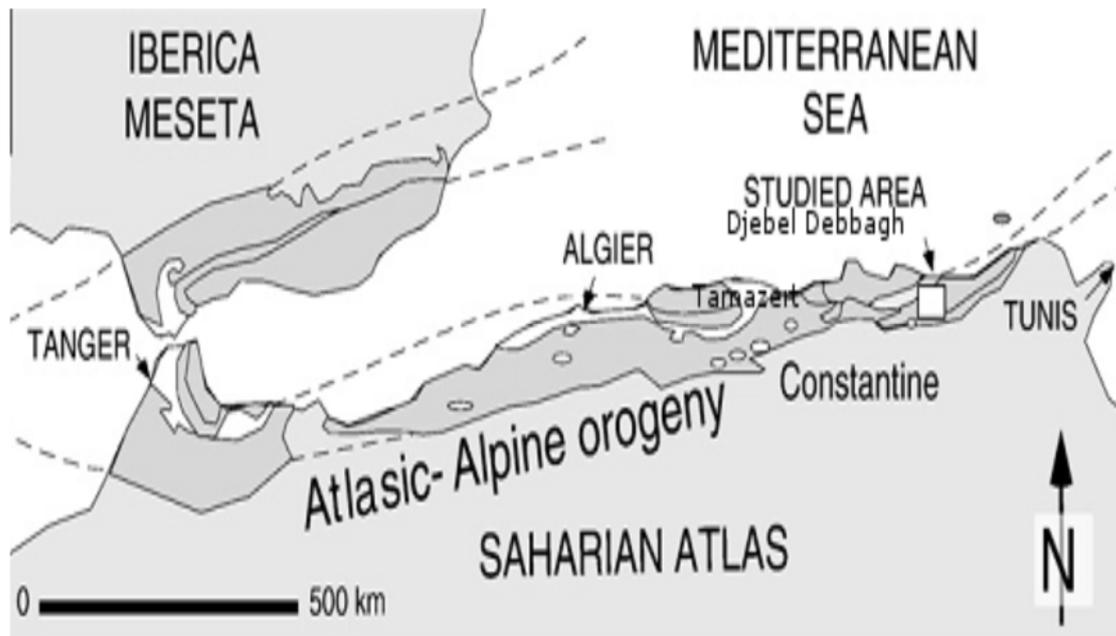
### I.3.1. Quelques exemples de gisements de kaolin dans le monde

Bassin des Charente (France), Cypress Hills (Alberta, Canada). Eastend, Wood Mountain, Ravenscrag (Saskatchewan, Canada). Moose River Basin (Ontario, Canada), Shubenacadie Valley (Nova Scotia, Canada), Aiken (Caroline-du-Sud, USA), Wrens. Sandersville, Macon-Gordon, Andersonville (Georgia, USA), Eufaula (Alabama, USA).

### I.3.2. Les gisements de kaolin en l'Algérie

Les principales régions algériennes productrices d'argiles pour céramiques fines et réfractaires, (voir figure .I.2) sont les suivantes:

- Kaolin de Tamazight (El-Milia wilaya de Jijel),
- Kaolin de Djebel Debbagh (wilaya de Guelma).



**Figure. I.2** Situation géographique des gisements d'argiles en Algérie [6].

« Gisement de Tamazert (○) et de Djebel Debbagh (□) »

La composition des roches kaoliniques est généralement la suivante: la kaolinite est le minéral principal, les autres minéraux sont l'halloysite, le quartz, la dickite, la nacrite, la diaspore, la boehmite, la gibbsite et le mica. La gangue principale est le quartz, puis le mica. Les minéraux suivants ont été observés, limonite, goethite, feldspaths résiduels, sidérite, pyrite, ilménite, leucoxene, anatase.

Le kaolin commercialisé est un produit essentiellement constitué de kaolinite issue de l'altération des feldspaths (en général) en milieu acide, fortement lessivé.

On peut essentiellement avoir à faire à deux origines:

- Les gisements primaires issus de la transformation sur place de roches feldspathiques,
- Les gisements secondaires, qui sont les gisements sédimentaires provenant du transport et de la sédimentation de la kaolinite des sources précédentes [6].

Le complexe des kaolins d'EL Milia, qui fait l'objet de notre étude se situe dans la wilaya de Jijel.

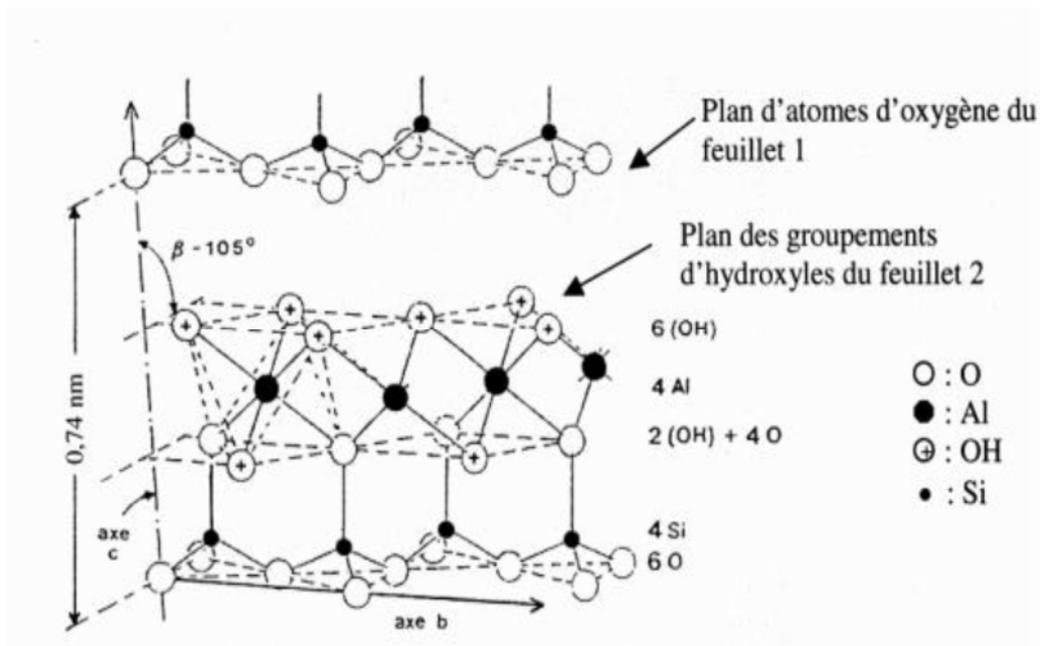
Du point de vue minéralogique, on a pu identifier deux faciès minéralogique des kaolins sableux et des gneiss kaolinites, dont l'origine provient de l'altération des gneiss [7].

## I.4. Les kaolins de Tamazert

### I. 1. La structure

Les kaolins font partie de la famille des argiles. Ils appartiennent au groupe des silico-alumineux phylliteux, avec la montmorillonite, les illites et micas, les Polygroslyte. La phase principale constituant le kaolin est la kaolinite

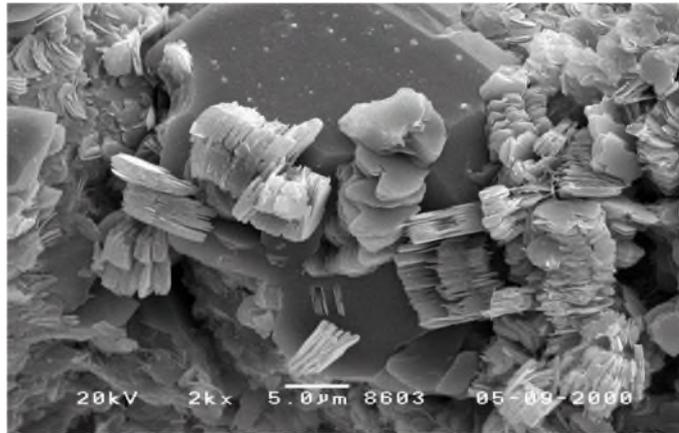
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  ou l'halloysite  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  (avec  $n = 4$ ).



**Figure. I.3** Structure d'un minéral de type 1:1, cas de kaolinite [8].

La kaolinite possède une structure assez particulière de type feuillet: dans une poudre sèche, c'est le grain qui constitue la particule élémentaire de matière solide; il peut être caractérisé par un procédé quelconque de séparation granulométrique.

Le grain de kaolinite possède la particularité d'être constitué par un groupement ordonné de feuillets ou agrégats, plus ou moins régulièrement empilés dans des agrégats (figure I.4)



**Figure. I.4** Disposition des feuillets dans des grains argileux [6].

Le feuillet est la partie élémentaire, de l'hydrosilicate d'alumine ou kaolinite d'où également l'appellation de phyllosilicate ou silicate lamellaire. Les groupements de feuillets dans des agrégats peuvent être isolés ou orientés dans le cas d'une dispersion idéale en milieu liquide.

La kaolinite à agrégats orientés possède des propriétés intéressantes, elle a en particulier une influence sur la cristallisation des phases principales pendant l'élaboration des matériaux.

La kaolinite est constituée d'une couche tétraédrique et octaédrique. La couche tétraédrique est formée par la liaison de tétraèdre  $\text{SiO}_4$  dans un arrangement hexagonal. La base des tétraèdres est approximativement coplanaire, et leurs sommets pointent dans la même direction. Les oxygènes apicaux sont liés à des ions  $(\text{OH}^-)$  localisé par-dessus le centre des hexagones pour former la couche octaédrique. La couche octaédrique est formée par des octaèdres d' $\text{AlO}_2 (\text{O}_4)_4$ .

L'aluminium, est l'élément le plus courant en position octaédrique. Les couches successives tétraédriques et octaédriques sont superposées de façon à former la structure de la kaolinite.

En l'absence de défauts, la famille cristalline élémentaire, qui contient deux motifs, appartient au système triclinique, ses paramètres cristallographiques sont [9]:

$$a = 0,5155 \text{ nm} \quad b = 0,8945 \text{ nm} \quad c = 0,7105 \text{ nm}$$

$$\alpha = 91,7^\circ \quad \beta = 104,86^\circ \quad \gamma = 89,82^\circ$$

## **I.4.2. L'origine des kaolins et minéraux associés**

### **I.4.2.1. Les kaolins primaires ou kaolins résiduels**

La plupart des argiles et minéraux argileux proviennent de la transformation de silicates primaires ou de roches volcaniques comme le cas du kaolin de Tamazert (Est Algérien), sous l'influence de processus physiques et chimiques impliquant les eaux de la surface de l'écorce terrestre [8]. Par exemple la formation de kaolinite à partir de feldspath potassique peut s'écrire suivant la réaction:



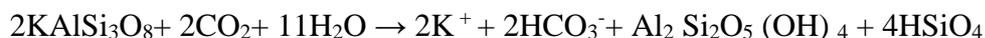
Le processus ci-dessus conduit à des kaolins dits primaires, en contact direct avec la roche silicoalumineuse qui leur a donné naissance.

La kaolinisation des minéraux silico - alumineux suppose un lessivage total des éléments alcalins et alcalino-terreux (K, Na, Ca), du fer et le départ d'une partie de la silice; on estime à environ 30 % la diminution de volume liée à ces lessivages. Deux fluides peuvent être à l'origine des phénomènes de kaolinisation:

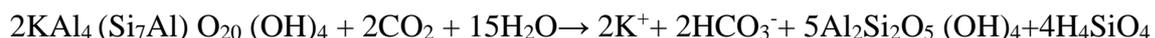
- Les eaux de surface (ou météoriques), en milieu tropical (< 40 °C).
- Les fluides hydrothermaux de température inférieure à 300°C (au-delà la kaolinite n'est pas stable) qui donnent lieu à un lessivage supergène ou hypogène.

Certaines substances, une fois dissoutes dans l'eau, augmentent le caractère acide de celle-ci, accélérant ainsi la décomposition des minéraux primaires. Helgeson et Mackenziel ont montré que la dissolution du gaz carbonique atmosphérique peut, lors de l'hydrolyse, tripler les vitesses de décomposition des feldspaths potassiques et donc la formation de la kaolinite.

Ce processus géochimique naturel conduit directement à la formation de la kaolinite suivant la réaction:



Si le drainage de ces roches par l'eau est abondant, ce processus géochimique naturel conduit directement à la formation de la kaolinite.



D'après Helgeson et Mackenzie1, dans les mêmes conditions d'hydrolyse, la formation de kaolinite est dix fois plus rapide à partir de l'albite que des feldspaths potassiques et donc la formation de la Kaolinite.

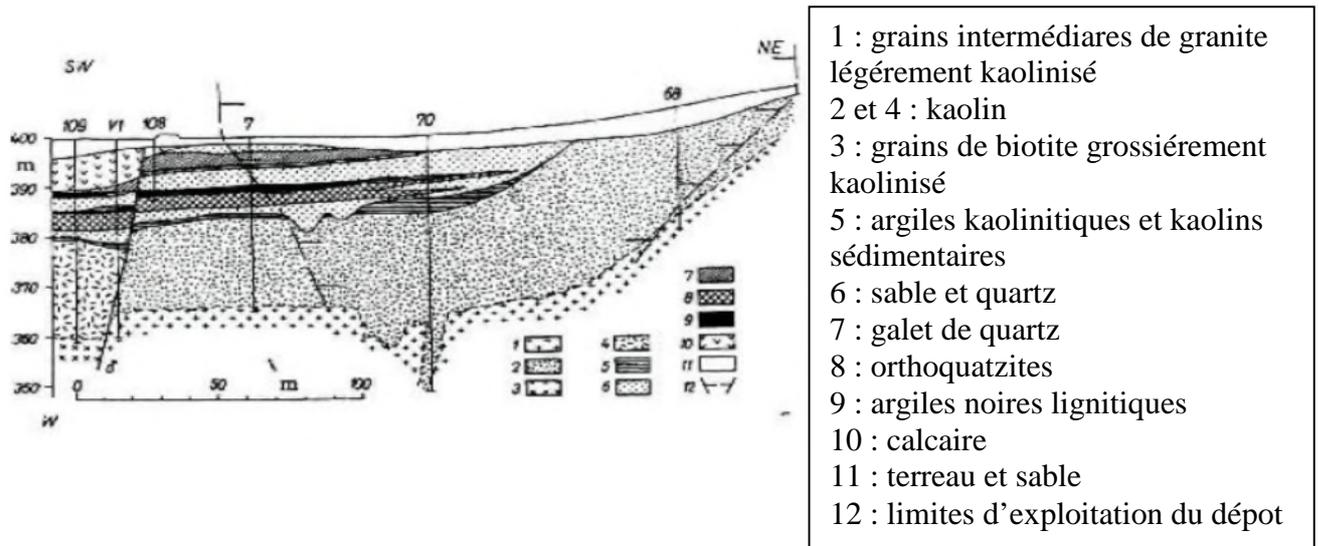
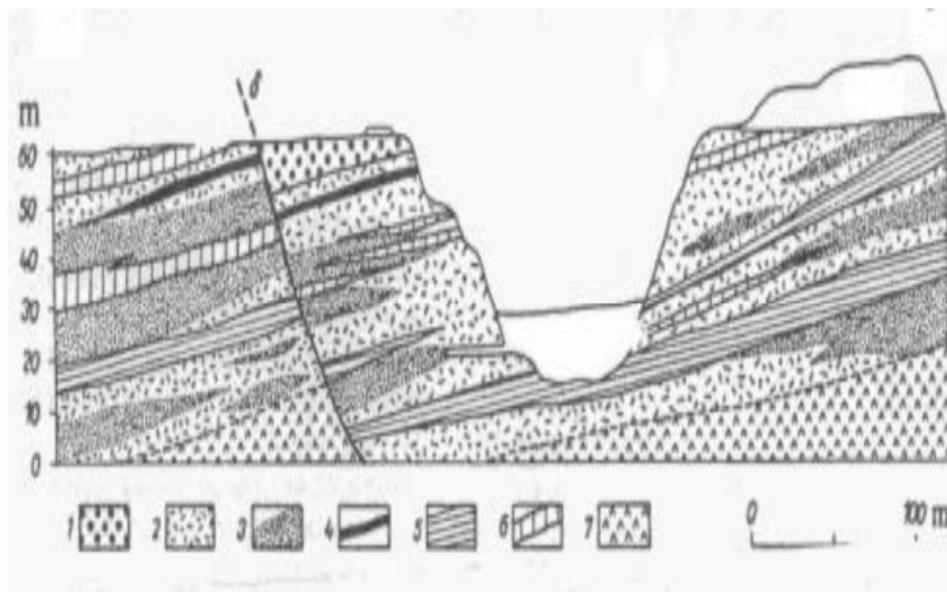


Figure. I.5 Exemple de dépôt de kaolin résiduel [10].

#### I.4.2.2. Les kaolins secondaires ou sédimentaires

Les kaolins secondaires (Le cas du kaolin de djebel Debbagh, est algérien), peuvent être entraînés par les eaux de ruissellement. Ils se mélangent alors au sable et se déposent dans des fosses. Ils constituent alors des kaolins dits secondaires ou Sédimentaires.



- 1 : agglomérats avec ciments kaolinitiques.
- 2 : kaolin sédimentaire.
- 3 : kaolin jaunâtre de faible qualité.
- 4 : grès kaolinitiques gris clair.
- 5 : grès kaolinitiques.
- 6 : grès kaolinitiques rouge.

Figure. I.6 Exemple d'un dépôt de kaolin sédimentaire [10].

Il existe deux zones possibles pour la formation de ces dépôts:

### a. En eau douce

Si les argiles, généralement chargées négativement dans l'eau "pure", ne rencontrent pas de cations susceptibles de favoriser leur floculation, elles restent longtemps en suspension. Il s'en suit un tri sélectif des éléments indésirables en fonction de leur aptitude à sédimenter. Les particules les plus lourdes, qui se déposent en premier, sont ainsi recouvertes par un kaolin riche en kaolinite. Les micas, formés de feuillets qui flottent également longtemps sur l'eau, se retrouvent alors généralement mélangés à la kaolinite.

### b. En eau de mer

Au contact de l'eau de mer, riche en cations, près de 90% des argiles chargées négativement floculent. Ces dépôts, qui forment alors des bouchons constitués de kaolinite impure, sont communément appelés argiles kaolinitiques (mélange avec d'autres éléments tels que micas, quartz, pyrites, etc.) [1]. La qualité d'un kaolin dépend beaucoup des composés autres que la kaolinite, qu'il contient aussi que la nature et la concentration des impuretés. Les kaolins seront d'autant plus réfractaires qu'ils seront plus purs. De plus les impuretés rendent les matériaux unis, moins résistants à la corrosion chimique et aux brusques variations de température [11].

### I.4.2.3. Minéraux accessoires

Du fait de leur genèse, les kaolins contiennent divers minéraux accessoires, en diverses proportions selon leur origine directe ou indirecte. Parmi ceux-ci:

#### a. Les composés du fer

Le fer présent dans le kaolin est essentiellement sous forme d'oxyhydroxyde et/ou d'oxyde sauf en présence de matières organiques. Le tableau I.1 indique les différentes formes de fer dans les kaolins. Ces espèces minérales se transforment durant le traitement thermique ou se combinent partiellement avec les phases silico-alumineuses majoritaires. L'influence et la présence de ces minéraux sur la mullitisation des kaolins ont été étudiées.

Même si l'hydroxyde le plus fréquemment rencontré est la goethite ( $\text{FeOOH}$ ) jaune, il n'est pas rare d'observer la présence de la lépidocrocite ou de feroxyhydrite. Al peut remplacer jusqu'à une teneur d'environ 33 % le Fe dans la goethite. Les principaux oxydes anhydres contenus dans les argiles sont l'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) rougeâtre et des composés de la série maghémitemagnétite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ ).

Selon Singer (1963), une faible teneur de fer peut baisser le point de fusion de 20 à 30 °C. Soro (2003) a étudié les changements des composés ferriques des kaolins lors du processus de cuisson. Les ions fer favorisent, dans un premier temps, la cristallisation d'une

phase de structure spinelle et dans un second temps, de mullite primaire, permettant même de convertir 50% du méta kaolin en mullite dès 1150°C. Ils abaissent donc la température de mullitisation (mullite secondaire) des micro-domaines riches en silice et la température de formation de la cristobalite.

**Tableau. I.1** Les différentes formes de fer dans les kaolins.

<b>Nom</b>	Goethite	Lépidocrocite	Akaganéite	Magnétite	Hématite
<b>Formule</b>	FeOOH $\alpha$	FeOOH $\gamma$	FeOOH $\beta$	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> $\gamma$	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> $\alpha$

**b. Le quartz**

La silice libre se rencontre essentiellement sous forme de quartz dans le kaolin. Les particules de quartz sont beaucoup plus grosses que les particules argileuses (de 20 à 60  $\mu\text{m}$ ) dans les gisements primaires. Dans les gisements secondaires le dépôt simultané du quartz et du kaolin correspond à une similarité de granulométrie, les densités étant peu différentes.

Le quartz contribue significativement à la résistance mécanique des pièces crues. La forme sous laquelle se trouve la silice après cuisson conditionne les propriétés thermiques des céramiques silicatées. Ainsi, le quartz et la cristobalite n'ont pas la même influence sur la dilatation de la pièce. Le quartz peut aussi être à l'origine d'une détérioration des propriétés mécaniques du produit fini défait de la brusque variation de dimension ( $\Delta L/L \approx - 0,35\%$ ) associée à la transformation réversible quartz  $\alpha \rightarrow$  quartz  $\beta$  observée vers 573°C. La transition cristobalite  $\alpha \rightarrow$  cristobalite  $\beta$  s'avère moins dommageable pour le produit fini.

**c. Le mica**

La muscovite est encore appelée mica potassique, mica blanc, ou mica rubis, suivant ses origines, elle est constituée d'un assemblage régulier de feuillets à structure tétraédrique et octaédrique. La muscovite est un phyllosilicate 2:1 dioctaédrique dans lequel la couche octaédrique présente une lacune tout les trois sites, les deux autres sites étant occupés chacun par un cation Al<sup>3+</sup>, elle a une charge de feuillet importante qui est compensée par une intercalation de cations K<sup>+</sup> dans l'espace interfoliaire, ces cations interfoliaires sont rattachés à deux feuillets consécutifs dont ils compensent les charges négatives. En effet, le feuillet de la muscovite présente une charge de feuillet négative due à la substitution de Si<sup>4+</sup> par Al<sup>3+</sup> (Fe<sup>3+</sup> ou Cr<sup>3+</sup>) dans les tétraèdres. Le taux de substitution varie de 1/4 (1 Al<sup>3+</sup> et 3 Si<sup>4+</sup> pour 4 sites tétraédriques) à 1/8. La formule structurale de la muscovite idéale s'écrit donc:

$\text{KA}_2 [\text{Si}_3\text{AlO}_{10}] (\text{OH})_2^-$  Les micas cristallisent dans le système monoclinique avec un angle du prisme très proche de 90° d'où une symétrie apparente orthorhombique ou hexagonale, on à faire des séries isomorphes pas toujours parfaite où Al peut être substitué par Fe et/ou Mg.

Des substitutions cationiques sont souvent observées. Elles correspondent au remplacement de  $\text{Si}^{4+}$  par  $\text{Al}^{3+}$  et/ou  $\text{Fe}^{3+}$  dans les tétraèdres ou à celui d' $\text{Al}^{3+}$  par  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Mn}^{2+}$  dans les octaèdres. Il peut éventuellement s'agir de la substitution de  $\text{Li}^+$  à  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$  dans ces derniers sites. Ces substitutions cationiques créent un déficit de charge compensé par la présence dans l'espace interfoliaire de cations ( $\text{K}^+$ ), éventuellement hydratés.

Les micas sont caractérisés par une excellente constante diélectrique et une faible conductivité thermique, une bonne résistance chimique et une faible solubilité dans l'eau.

#### **d. Les oxydes de titane**

L'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$  se présente sous trois formes cristallines: l'anatase, le rutile et le brookite qui se retrouvent dans la nature altérée pouvant contenir diverses impuretés, Fe, Cr, V, etc..... L'anatase et le rutile cristallisent dans le système quadratique (tetragonal), le brookite est orthorhombique. L'Anatase existe sous forme de particules fines qui donnent aux kaolins une couleur gris jaunâtre, elle se trouve généralement dans la roche en particules individualisées libre de kaolinite. Les propriétés cristallines des trois variétés de titane sont regroupées dans le tableau I.2:

**Tableau. I.2** Les propriétés cristallines des trois variétés d'oxyde de titane [8].

		Anatase	Brookite	Rutile
Structure cristalline		Quadratique uni-axe (négatif)	Orthorhombique bi-axe (positif)	Quadratique uni-axe (positif)
Densité ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )		3,9	4,1	4,23
Dureté de Mohs		5,5 à 6	5,5 à 6	7 à 7,5
Dimension de maille En (nm)	A	0,3758	0,9166	0,4584
	B	0,3758	0,5436	0,4584
	C	0,9514	0,5135	2,953

Dans les kaolins sédimentaires, les oxydes de titane peuvent atteindre 3, 5 % en poids.

Les Kaolins primaires en contiennent beaucoup moins: environ 0, 5 %. Les oxydes de titane existant dans la fraction d'argile du kaolin sédimentaire ont été identifiés principalement sous forme d'anatase, bien qu'un peu d'autres espèces telles que le leucoxene et le brookite également aient été détecté. Ces oxydes de titane sont habituellement fortement souillés par le fer et en conséquence varient de jaune au brun foncé.

**e. Les feldspaths**

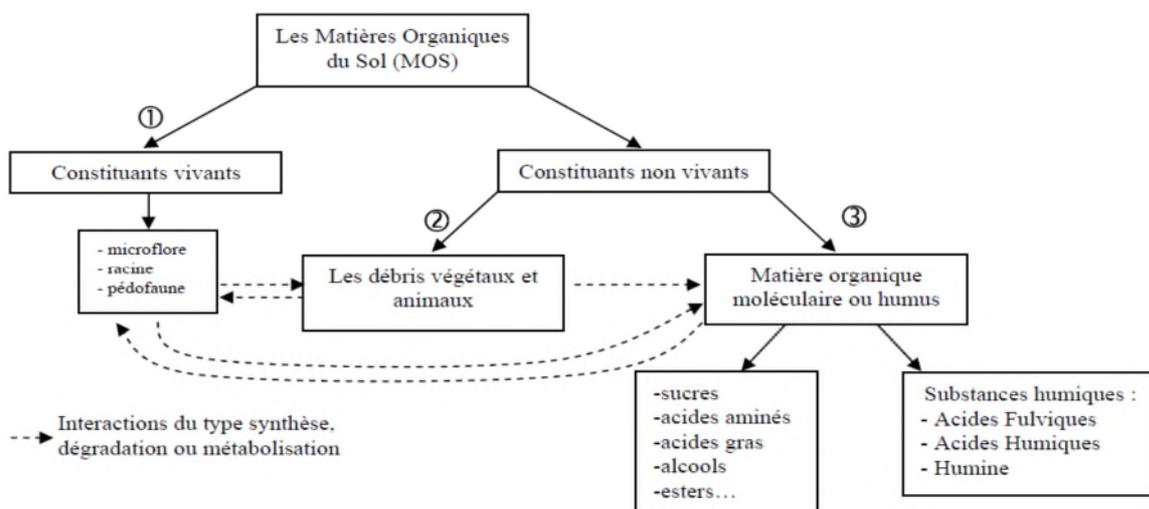
Les feldspaths résiduels sont les feldspaths qui ont résistés aux différents facteurs d'altération Physico-chimiques externes. Les kaolins primaires contiennent presque toujours des feldspaths résiduels. A l'inverse ils sont inconnus dans les kaolins secondaires. Ils sont porteurs de potasse et/ou de soude et ont donc tendance à abaisser les températures d'appartition du verre.

**f. Les matières organiques**

Les matières organiques sont l'ensemble des constituants organiques d'un sol, morts ou vivants, d'origine végétale, animale ou microbienne, fortement transformés ou non les matières organiques qui ne représentent que quelques pourcents du poids du sol, peuvent être divisées en trois fractions principales qui sont en constante évolution, interagissant les unes avec les autres :

- Les constituants vivants,
- Les débris constitués de morceaux de racines, d'animaux, de feuilles,
- L'humus, constitué de composés organiques issus de la dégradation des résidus précédents.

Dans les kaolins les matières organiques ne représentent qu'un très petit pourcentage (figure.I.7). Elles participent à la coloration des kaolins crus. Elles disparaissent en général à des températures variant entre 400°C et 550°C. La présence de matières organiques s'accompagne d'un milieu réducteur dans lequel se développent fréquemment des sulfures [8].

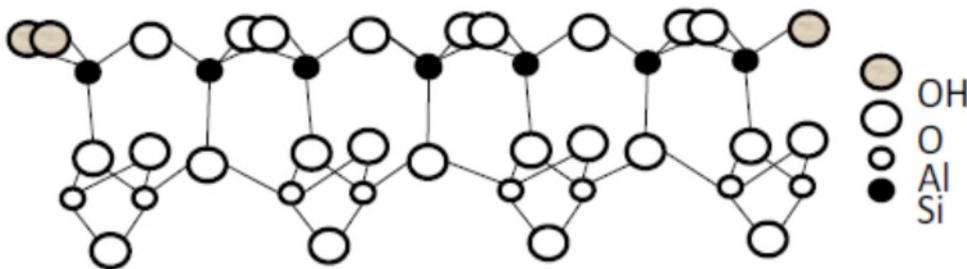


**Figure.I.7** Les constituants des matières organiques [12].

## I.5. Le Métakaolin

### I.5.1. Structure chimique

Les métakaolins, obtenus après conversion du kaolin vers 580°C, présentent une structure cristalline différentes de celui-ci. La métakaolinite est la phase la plus réactive de la sérié de transformation thermique de la kaolinite [13]. Certains auteurs se sont attachés à décrire la structure cristallographique et chimique de la métakaolinite et d'autres ont proposé des modèles de structure. G.W.BRINDLEY, et al ont suggéré une structure (figure.I.8) à partir de leur observation en diffraction des rayons X: Ils démontrent la subsistance d'un certain ordre structural dans la métakaolinite [14].



**Figure.I.8** Structure chimique de Métakaolin[15].

Grâce à la spectroscopie RMN-MAS (Magic-Angel-Spinning) [16], on peut suivre l'évolution des structures cristallines de la kaolinite ainsi que le développement des réactions chimiques en quantifiant les différences d'intensités des résonances spécifiques des noyaux et la quantité des différentes populations d'espèces chimiques. Toutes ces informations sont utilisées dans le but d'obtenir une compréhension des transformations minéralogiques pouvant avoir lieu dans les structures chimiques soumises à différents types de traitement comme par exemple la calcination. Plusieurs auteurs ont ainsi démontré, que l'atome d'aluminium est présent dans la métakaolinite sous forme d'un mélange d'atomes de coordinations 4, 5 et 6 et que l'atome de silicium se trouvait soit sous forme de silice amorphe (site Q<sub>4</sub>) soit constituant une structure mixte SiO<sub>4</sub> reliant les tétraèdres à 1 ou 2 atomes d'aluminium (site Q<sub>4</sub>(1Al)). Quelques atomes de silicium possédaient encore une liaison hydroxyle (site Q<sub>3</sub>), [17]. Le tableau I.3 regroupe toutes les structures des atomes de silicium et d'aluminium, observées dans les aluminosilicates [18].

**Tableau. I.3** Structure chimique des atomes d'aluminium et de silicium.

Dénomination	Al <sub>VI</sub>	Al <sub>V</sub>	Al <sub>IV</sub>
Structure			
Dénomination	Q <sup>3</sup>	Q <sup>4</sup> (1Al)	Q <sup>4</sup>
Structure			

R.M.T. SANCHEZ et al. présentent que la déshydroxylation d'une kaolinite entre 500°C et 750°C entraîne le changement de coordination des atomes d'aluminium de la couche octaédrique. Les atomes classent en trois structures différentes: 4, 5 et 6 coordonnés en proportions respectives 30%, 60% et 10%. Sous changement structural est accompagné par la destruction du réseau de la kaolinite lors de la déshydroxylation.

La majorité des travaux récents utilisent la RMN avec rotation à l'angle magique, appliquée aux noyaux <sup>27</sup>Al et <sup>29</sup>Si [19].

K.J.D. MACKENSIE et al. remarquent une forte réduction du signal <sup>27</sup>Al attribué aux atomes d'aluminium de coordination 6, signe d'une grande distorsion de ces sites, ainsi que trois environnements différents pour les atomes d'aluminium qui sont interprétés ainsi : Un site octaédriques et deux sites tétraédriques différenciés par la présence ou non d'un hydroxyle en 1 des sommets [20].

J.ROCHA et al. nous donnent pas une structure bien définie pour la métakaolinite mais décrivent cette phase comme une organisation de régions de natures et de structures différentes comprenant des atomes d'aluminium de coordination 5 repartis de façon aléatoire dans le réseau cristallin et se comportant comme des défauts de structures [21].

La structure de la métakaolinite est composée de plusieurs zones distinctes:

- Des régions amorphes ségréguées de silice et l'alumine,
- Des régions mixtes de SiO<sub>4</sub>, structure reliant les tétraèdres à un 1 ou 2 atome l'aluminium est possédant encore quelques liaisons hydroxyles,
- Des traces de kaolinite mère,
- Des régions où les atomes de silicium comportent des groupements hydroxyles.

Plus récemment A.DEEPACK et al. ont démontré grâce à l'utilisation de la RMN avec

rotation à l'angle magique, appliquée au noyau  $^{27}\text{Al}$  que l'atome d'aluminium est présent dans la métakaolinite sous forme d'un mélange d'atome de coordination 4, 5 et 6 [22].

### **I.5.2. Utilisation**

Le Métakaolin est une pouzzolane de synthèse et sa première utilisation, antérieure à 1962, concerne le béton de barrage de Jupia Dam au Brésil [23].

L'introduction de matériaux à propriétés pouzzolaniques comme le métakaolin, en remplacement d'un pourcentage du ciment Portland dans les mortiers et bétons peut être envisagée car ces pouzzolanes sont utilisées pour réagir avec la Portlandite pour produire des hydrates de nature proche de ceux du ciment. La réglementation ASTM 618-71 sur le ciment indique qu'une pouzzolane est un matériau siliceux ou Silico-alumineux, ne possédant pas ou peu de propriétés liantes en lui-même, mais qui, lorsqu'il est finement broyé et en présence d'eau, peut réagir chimiquement avec l'hydroxyde de calcium ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) à température et pression ordinaire pour former un liant.

Les pouzzolanes sont classées en deux groupes: naturelles et artificielles. Les pouzzolanes naturelles proviennent surtout des roches volcaniques dans lesquelles le Constituant amorphes est le verre produit lors du refroidissement suivant la fusion.

Les pouzzolanes artificielles les plus couramment utilisées sont les cendre volantes de centrales thermiques, les fumées de silice, la bauxite calcinée, les cendres de balles de riz et des latérites calcinées [24]. Des travaux [MIELENZ, RR.G, et al. (1950)], [MEASSN, M. (1978)], [AMBROISE, J., (1984)] ont montré que les argiles calcinées étaient des pouzzolanes de synthèse réactives [25].

### **I.6. Conclusion**

L'objectif de cette étude est de caractériser un silicate d'alumine hydraté, il s'agit d'une argile locale qui est le kaolin de Tamazert El-Milia. Pour ce faire des kaolins des différentes origines algériennes (Exp: kaolin de Tamazert) sont été étudiés à l'état naturel et après cuisson.

## II.1. Introduction

Les techniques de calcul mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses, en particulier, les méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes. La compréhension des propriétés des matériaux, consiste à étudier le système d'électrons et de noyaux fortement interagissant qui le constitue. La résolution de l'équation de Schrödinger (équation II.1) pour un tel système est extrêmement difficile :

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (\text{II.1})$$

Un solide est une collection de particules lourdes, chargées positivement (noyaux) et de particules légères, chargées négativement (électrons). Avec N noyaux, nous sommes confrontés donc à un problème de (N+ZN) particules en interaction électromagnétique. C'est un problème à plusieurs corps. L'hamiltonien exacte pour ce système est :

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (\text{II.2})$$

Où  $T_n$  représente l'énergie cinétique des noyaux,  $V_{nn}$  l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux,  $V_{ne}$  l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons,  $V_{ee}$  l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons et  $T_e$  l'énergie cinétique des électrons [26-27].

## II.2. Expression de l'hamiltonien

Désignons les coordonnées d'électrons par  $r_1, r_2, \dots$  et par  $R_1, R_2, \dots$  celles des noyaux. L'état stationnaire des particules est décrit par l'équation de Schrödinger (II. 3).

Où  $\hat{H}$  est l'hamiltonien du cristal,  $\psi$  sa fonction d'onde propre,  $E$  l'énergie du cristal (sa valeur propre). La fonction d'onde du cristal dépend des coordonnées de toutes les particules qui le composent

$$\psi = \psi(r_1, r_2, \dots; R_1, R_2, \dots) = \psi(r_i; R_\alpha) \quad (\text{II.3})$$

L'opérateur hamiltonien comprend toutes les formes d'énergie, notamment :

On définit l'énergie cinétique des électrons  $\hat{T}_e$  comme suite :

$$\hat{T}_e = \sum_i \hat{T}_i = \sum_i \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i \right) \quad (\text{II.4})$$

Où  $m$  est la masse de l'électron ;  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$  avec  $h$  étant la constante de Planck ;

$\Delta_i = \nabla_i^2$  est l'opérateur de Laplace pour le  $i$ -ième électron :

$$\Delta_i = \nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \quad (\text{II.5})$$

L'énergie cinétique des noyaux  $\hat{T}_n$  s'écrit de la façon suivante :

$$\hat{T}_n = \sum_{\alpha} \hat{T}_{\alpha} = \sum_i \left( -\frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \Delta_{\alpha} \right) \quad (\text{II.6})$$

$M_{\alpha}$  Étant la masse de noyaux

L'énergie d'interaction des électrons (deux par deux)  $\hat{V}_{e-e}$  s'écrit donc :

$$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} \quad (\text{II.7})$$

L'expression de L'énergie d'interaction des noyaux (deux par deux)  $\hat{V}_{n-n}$  est donné par :

$$\hat{V}_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_{\alpha} - R_{\beta}|} \quad (\text{II.8})$$

Où  $Z_{\alpha}e$  et  $Z_{\beta}e$  sont les charges des noyaux  $\alpha$  et  $\beta$

L'énergie d'interaction entre noyaux et électrons  $\hat{V}_{n-e}$  est donnée par :

$$\hat{V}_{n-e} = - \sum_{i,\alpha} \frac{Z_{\alpha} e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_{\alpha}|} \quad (\text{II.9})$$

L'équation de Schrödinger (II.10) s'écrit donc comme suite :

$$\left( \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \right) \psi = E\psi \quad (\text{II.10})$$

$$\left\{ \sum_i \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \right) + \sum_i \left( -\frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \Delta_\alpha \right) + \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_\alpha - R_\beta|} + \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_\alpha|} \right\} \psi = E\psi \quad (\text{II.11})$$

L'équation de Schrödinger (II.11) contient  $3(Z+1)N$  variables,  $N$  étant le nombre d'atomes du cristal. Cela tient non seulement à des difficultés de calcul d'ordre technique, mais à une impossibilité de fait, car la mécanique quantique moderne ne dispose d'aucune méthode de particules. Pour trouver une solution de l'équation de Schrödinger d'un système de particules se trouvant en interaction on introduit l'approximation de Born-Oppenheimer [28-29].

### II.3. Approximation de Born-Oppenheimer

Toutes les méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger reposent sur cette approximation, dans laquelle ses auteurs (Born et Oppenheimer) supposent que les noyaux sont très lourds et donc plus lents que les électrons. Par conséquent, nous pouvons fixer les noyaux à des positions fixes les réduisant à une source donnée de charges positives : ils deviennent externes au nuage électronique. Nous obtenons ainsi un problème de  $NZ$  particules négatives en interaction, mouvant dans le potentiel supposé maintenant externe, des noyaux.

L'énergie cinétique de ces derniers devient nulle et leur énergie potentielle est supposée constante. L'équation (II.12) devient :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (\text{II.12})$$

Le problème est maintenant purement électronique et néglige les vibrations du réseau ; ce qui donne à cette approximation le nom adiabatique. Cependant, le problème est plus simple que l'original, mais toujours difficile à résoudre.

Plusieurs méthodes existent pour la résolution de l'équation (II.12) dont les premières sont les méthodes de Hartree-Fock. Il existe aussi une méthode plus moderne et probablement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) [30]. Ces auteurs ont démontré que tous les aspects de la structure électronique d'un système dans un état fondamental non dégénéré sont complètement déterminés par sa densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  au lieu de sa fonction d'onde  $\psi$  tel que :

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int |\psi(\vec{X}_1, \vec{X}_2, \dots, \vec{X}_N)|^2 ds_1 d\vec{X}_2 \dots d\vec{X}_N ; \vec{X}_i \equiv \vec{r}_i, s_i \quad (\text{II.13})$$

Les propriétés de la densité électronique sont telles que :

1.  $\rho(\vec{r})$  est une fonction positive de seulement trois variables d'espace. Elle tend vers zéro quand  $\vec{r}$  tend vers l'infini. Son intégrale sur tout l'espace donne le nombre N d'électrons :

$$\begin{cases} \lim_{r \rightarrow \infty} \rho(\vec{r}) = 0 \\ \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \end{cases} \quad (\text{II.14})$$

2.  $\rho(\vec{r})$  est une observable qui peut être mesurée expérimentalement (par diffraction X par exemple).

3. Sur chaque position atomique, le gradient de  $\rho(\vec{r})$  présente une discontinuité :

$$\lim_{r \rightarrow \infty} [\nabla_a + 2Z_a] \bar{\rho}(\vec{r}) = 0 \quad (\text{II.15})$$

Où  $\bar{\rho}(\vec{r})$  représente la moyenne sphérique de  $\rho(\vec{r})$ .

4. L'asymptote exponentielle pour une grande distance par rapport à un noyau est :

$$\rho(\vec{r}) \propto \exp[-2\sqrt{2I}|\vec{r}|] \quad (\text{II.16})$$

Avec I l'énergie d'ionisation exacte.

#### II.4. Premier théorème de Hohenberg et Kohn

D'après le théorème de Hohenberg et Kohn [30], la densité électronique de l'état fondamental

$\rho(\vec{r})$  D'un système lié par des interactions électroniques dans un potentiel extérieur

$V_{ext}(\vec{r})$  Suffit à déterminer ce potentiel à un constant pré [31].

## II.5. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn

### 1. Principe variationnel

Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn montre la possibilité d'obtenir la valeur de la fonctionnelle  $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$  en appliquant la méthode variationnelle à la densité  $\rho$  et non à la fonction d'onde  $\Psi$ .

Cette fonctionnelle donne la plus basse énergie si la densité électronique est celle de l'état fondamental, mathématiquement dit :

$$E_0 = E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II.17})$$

Ce deuxième théorème assure l'unicité d'une densité électronique pour n'importe quel système à l'état fondamental. Le traitement du système excité n'est quand à lui pas garanti par cette technique [30-32].

### II.6. Équation de Kohn et Sham

La méthode développée par Kohn et Sham [33] a pour objectif d'introduire un système fictif où les électrons n'interagissent pas entre eux mais où la densité électronique reste la même que dans le système réel. Ce système fictif peut être résolu exactement par un seul déterminant de Slater. L'énergie du système totale s'écrit alors :

$$E(\rho_0) = T_{KS}(\rho_0) + \int V_{eff}(\vec{r})\rho_0(\vec{r})d\vec{r} \quad (\text{II.18})$$

Le système à N électrons a été donc remplacé par un système fictif avec la même densité électronique où les électrons n'interagissent pas entre eux. En revanche, ils interagissent avec un potentiel effectif  $\hat{V}_{eff}$  qui, en plus de tenir compte de l'interaction électron-noyau, corrige, l'écart entre l'énergie du système réel et celle du système fictif. La contribution d'échange et de corrélation de  $\hat{V}_{eff}$ ,  $\hat{V}_{XC}$  est déterminée à partir du système modèle (paramètres atomiques ou moléculaires expérimentaux, gaz homogène d'électrons, etc.). L'énergie  $E_{XC}$  est généralement exprimée sous une forme locale :

$$E_{XC}(\rho) = \int \varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r}))d\vec{r} \quad (\text{II.19})$$

Où  $\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))$  est une fonctionnelle qui donne l'énergie d'échange et de corrélation d'un volume élémentaire de l'espace de densité électronique  $\rho(\vec{r})$ . Comme  $\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))$  n'est pas connue, nous devons utiliser des fonctionnelles approchées. Elles peuvent être classées comme suit :

### 1. Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation LDA) repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de  $\rho(r)$ ; c'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène.

L'énergie d'échange- corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] d^3r \quad (\text{II.20})$$

Où  $\varepsilon_{xc}[\rho]$  représente l'énergie d'échange - corrélation d'un gaz d'électron uniforme.

Pour les systèmes magnétiques, la LDA doit être étendue à l'Approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA) : Local Spin Density Approximation), où l'énergie d'échange et corrélation est une fonctionnelle des deux densités de spin (up) et (down) :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] d^3r \quad (\text{II.21})$$

La LDA suppose que la fonctionnelle  $\varepsilon_{xc}$  est purement locale. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$\varepsilon_{xc}[\rho] = \varepsilon_x[\rho] + \varepsilon_c[\rho] \quad (\text{II.22})$$

$\varepsilon_x$  Est l'énergie d'échange et  $\varepsilon_c$  est l'énergie de corrélation.

La fonctionnelle peut être constante, mais généralement, elle est déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de Wigner, Ceperly et Alder, Perdew et, Zunger, Kohn et Sham, Hedin et Lundqvist et Perdew et Wang [34] .

### 2. Approximation du gradient généralisé (GGA)

Dans plusieurs cas, la LDA donne des résultats fiables, mais dans d'autres cas elle présente des contradictions avec les résultats expérimentaux. La plupart des corrections qui ont été introduites à la LDA reposent sur l'idée consistant à tenir en compte les variations locales de la densité. Pour cette raison le gradient de la densité électronique a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé (GGA, generalized Gradient Approximations), dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation est en fonction de la

densité électronique et son gradient :

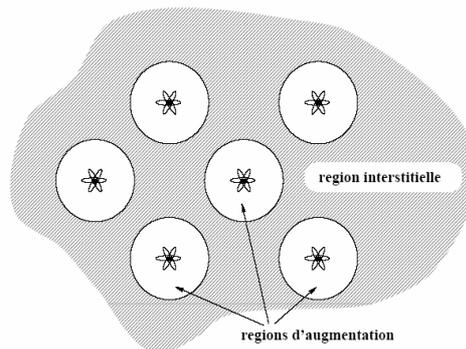
$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) f[\rho(r), \nabla \rho(r)] d^3r$$

(II.23)

$f[\rho(r), \nabla \rho(r)]$  Étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et son gradient [35-36].

## II.7. Le formalisme PAW

L'approche PAW consiste à utiliser deux sortes de fonctions de base : l'une utilise des fonctions d'onde atomiques partielles à l'intérieur des cœurs, et l'autre un ensemble de fonctions d'onde plane dans la région interstitielle. Il y a donc une séparation de l'espace en deux zones. La raison de cette séparation est le comportement du potentiel effectif vu par les électrons de valence : dans la région interstitielle, la densité électronique totale est faible. Par conséquent, quelques ondes planes suffiront à décrire les états de valence de manière satisfaisante.



**Figure. II.9** Décomposition de l'espace physique en région de cœurs et en région interstitielle.

A l'intérieur des cœurs, par contre, il y a beaucoup d'électrons dans un faible volume.

Les fonctions d'ondes oscillent rapidement entraînant de fortes variations d'amplitude de la densité de charge électronique totale. A cause des ces variations, la décomposition de Fourier du potentiel créé par cette distribution de charge possède des composantes de grands vecteurs d'onde, ce qui défavorise le traitement en onde planes.

On est donc amené à décrire de façon différente les fonctions d'onde des électrons de valence dans ces deux régions de l'espace :

- Dans la région interstitielle, on utilise des ondes planes.

- A l'intérieur des cœurs, une décomposition en ondes partielles solutions de l'équation de Schrödinger pour l'atome isolé qui sont nettement mieux adaptées au potentiel qui y règne [37].

## II.8. La méthode des ondes planes augmentées (FP-LAPW)

Il existe plusieurs méthodes qui permettent de résoudre l'équation de Schrödinger, ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et aussi par les fonctions d'onde prises comme base. Parmi ces méthodes il existe :

1. Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO), permettent de traiter les métaux de transition.
2. Les méthodes des ondes planes orthogonalités (OPW) et leurs dérivées applicables aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.
3. Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW).
4. Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «muffin-tin» linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.
5. Les méthodes de pseudopotentiels [37-38].

### a. Méthode des ondes planes augmentées

Slater expose la méthode APW (augmented plane wave) au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « Muffin-Tin » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon  $R_\alpha$ . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'ondes du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (Figure II.10).

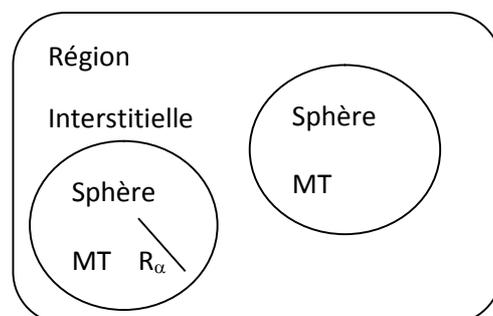


Figure. II.10 Potentiel «Muffin-Tin».

Alors la fonction d'onde  $\Phi(r)$  est de la forme :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.24})$$

Où  $\Omega$  le volume de la cellule,  $C_G$  et  $A_{lm}$  les coefficients du développement en harmoniques sphériques  $Y_{lm}$  et La fonction  $U_l(r)$  est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II.25})$$

$V(r)$  représente le potentiel Muffin-Tin et  $E_l$  l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (II.25) sont orthogonales à tout état propre du cœur mais Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque  $E_l$  est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau. Pour assurer la continuité de la fonction  $\phi(r)$  à la surface de la sphère MT, les coefficients  $A_{lm}$  doivent être développés en fonction des coefficients  $C_G$  des ondes planes existantes dans les régions interstitielles ceci est exprimé par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|K+g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K+G) \quad (\text{II.26})$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients  $A_{lm}$  sont déterminés à partir de ceux des ondes planes  $C_G$ . Les paramètres d'énergie  $E_l$  sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par  $G$  deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs).

Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie  $E_l$ . En conséquence, l'énergie  $E_l$  doit être égale à celle de la bande d'indice  $G$ . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point  $k$ ) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction  $U_l(R_\alpha)$  qui apparaît au dénominateur de l'équation (II.26). En effet, suivant la valeur du paramètre  $E_l$ , la valeur d' $U_\alpha(R_\alpha)$  peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling et par Andersen. La modification consiste à représenter la fonction d'onde  $\phi(r)$  à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_l(r)$  et de leurs dérivées par rapport à l'énergie  $\dot{U}(r)$ , donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW [37-38].

### b. Principe de la méthode LAPW

Dans la méthode LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $U_l(r)Y_{lm}(r)$  et de leurs dérivées  $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$  par rapport à l'énergie. Les fonctions  $U_l$  sont définies comme dans la méthode APW et la fonction  $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$  doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{II.27})$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales  $U_l(r)$  et  $\dot{U}_l(r)$  assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPW) de la méthode FP-LAPW :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.28})$$

Où les coefficients  $B_{lm}$  correspondent à la fonction  $\dot{U}_l(r)$  et sont de même nature que les coefficients  $A_{lm}$ . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si  $E_l$  diffère un peu de l'énergie de bande  $E$ , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale. Par conséquent, la fonction  $U_l$  peut être développée en fonction de sa dérivée  $\dot{U}_l$  et de l'énergie  $E_l$

$$U_l(E, r) = U_l(r, E_l) + (E - E_l)\dot{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{II.29})$$

Où :  $O((E - E_l)^2)$  représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de  $(E-E_l)^2$  et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de  $(E-E_l)^4$ . Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul  $E_l$ , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie.

Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si  $U_l$  est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée  $\dot{U}_l$  sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW.

Takeda et Kubler [39] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs (N-1) dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre  $E_{li}$  de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée.

On retrouve la méthode LAPW standard pour N=2 et  $E_{l1}$  proche de  $E_{l2}$ , tandis que pour N>2 les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [40] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de *cut-off* des ondes planes [37-38].

## II.9. Concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential ».

$$V(r) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II. 30})$$

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.31})$$

## II.10. Échantillonnage de la zone de Brillouin

Les fonctions de Bloch à partir des orbitales de Kohn-Sham  $\phi_i^{KS}$  sont définies, en principe, sur un nombre infini de vecteurs d'onde  $\vec{k}$  de la zone irréductible de Brillouin. Il est nécessaire de résoudre l'équation (II. 32) pour chaque point  $\vec{k}$ . Le calcul de l'énergie totale du système s'effectue en intégrant la somme des énergies des bandes de chaque point  $\vec{k}$  :

$$E\alpha \sum_i \frac{1}{\Omega_{BZ}} \int_{BZ} E_{i,k} g_i(\vec{k}) d\vec{k} \quad (\text{II.32})$$

Où  $\Omega_{BZ}$  représente les poids associés à chaque point  $\vec{k}$ . Dans nos calculs, la discrétisation de la zone de Brillouin a été effectuée par l'algorithme de Monkhorst et Pack [41] qui se sert de la symétrie du système pour générer une grille de points.

Nous avons ainsi transformé un système avec un nombre infini d'électrons en un nombre fini de bandes dépendant du nombre d'électrons par une maille élémentaire. Chaque bande est calculée par un nombre fini de points k.

## II.11. Logiciels utilisés

Wien2k est un programme informatique écrit en fortran ; développé par Peter Blaha et Karlheinz Schwarz [42] de l'Institut de chimie des matériaux de l'université technique de vienne ; permettant d'effectuer des calculs quantiques sur les solides périodiques.

WIEN2k utilise la méthode de full-potential (linearized) augmented plane-wave et local-orbitals [FP-(L) APW+lo] pour résoudre les équations de kohn-Sham de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Le code a été distribué pour la première fois en 1990.

Le code Wien2k consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par C. Shell Script :

**NN** : C'est un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.

**LSTART** : Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.

**SYMMETRY** : Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

**KGEN** : Il génère une maille  $k$  dans la zone de Brouillin.

**DSTART** : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

Alors un cycle self consistant est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

**LAPW0** : Génère le potentiel pour la densité.

**LAPW1** : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

**LAPW2** : Calcul les densités de valence pour les vecteurs propres.

**LCORE** : Calcul les états du cœur et les densités.

**MIXER** : Mélange les densités d'entrée et de sortie.

## **II.12. Conclusion**

Dans ce chapitre nous avons présenté la méthodologie nécessaire pour l'étude théorique d'un système solide périodique à  $N$  corps et le code (Wien2k) utilisé pour ce but.

### **III.1. Introduction**

Ce chapitre présente les caractérisations des matières premières près de notre travail, à savoir la composition minéralogique des différentes argiles par diffraction des rayons X (DRX). L'étude à l'échelle moléculaire est obtenue par spectroscopie infrarouge (IR) et la composition chimique est déterminée par fluorescence des rayons X.

Nous avons pré les échantillons de chaque kaolin (KT2, KT3 et KT3B) qui on 'a calciné dans un four type Nabertherm à 600 °C pendant 1 heure avec une montée de 10°C/min et un refroidissement lent d'environ 5 à 6 °C/min.

Chaque échantillon a été analysé par DRX et FTIR afin de voir les différentes évolutions obtenus après calcination.

### **III.2. Analyse chimique**

Elle a été réalisée par spectrométrie de fluorescence X. Cette technique est basée sur l'analyse du spectre émis par un échantillon excité par une source primaire de rayons X. Ce spectre dit de fluorescence est caractéristique des éléments atomiques qui composent l'échantillon. C'est une technique d'analyse élémentaire non-destructive de l'échantillon. Sa sensibilité peut atteindre le ppm (1 partie par million= 10<sup>-4</sup> %) [43]. Cette méthode permet la détermination de la composition élémentaire de l'échantillon de manière qualitative et quantitative, La technique d'analyse comprend deux parties [44]:

- Une source d'excitation provoquant l'émission d'un spectre de rayon X caractéristique de la composition de l'objet.
- Un détecteur et un analyseur de rayonnement identifiant et quantifiant les intensités des raies composant le spectre.

### **II.3. Analyse minéralogique (DRX)**

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse minéralogique des matériaux cristallisés. Elle s'applique sur des poudres ou des échantillons massifs, elle sert à la détermination de la nature des phases minérales et à leurs quantifications. Actuellement la diffraction des rayons x intervient dans la quasi-totalité des thématiques et constitue un complément indispensable aux observations optiques, microscopiques ou spectroscopiques.

La condition de la réflexion est donnée par l'équation de Bragg [45] :

$$N.\lambda = 2d \sin\theta$$

Avec N : ordre de la diffraction (entier),

$\lambda$  : La longueur d'onde des rayons x,

$\Theta$  : L'angle entre le faisceau incident et les plans diffractés, il dépend que du réseau du cristal,

$d$ : La distance inter réticulaire entre deux plans diffractés d'un cristal,

### III.3.1. Principe de la méthode

La méthode consiste à bombarder le matériau par un faisceau de rayons X monochromatique ( $0,1 \text{ \AA} < \lambda < 10 \text{ \AA}$ ) de longueur d'onde  $1,54051 \text{ \AA}$  produit par une anticathode de cuivre, à mesurer l'angle par rapport au rayonnement incident des rayons X diffractés et l'intensité des rayonnements X diffractés au moyen d'un compteur à scintillation. Celui-ci tourne autour du même axe que l'échantillon mais à une vitesse double de celle de l'échantillon. Pour un angle d'incidence  $\Theta$ , l'angle mesure par le déplacement du compteur sera donc de  $2\Theta$ .

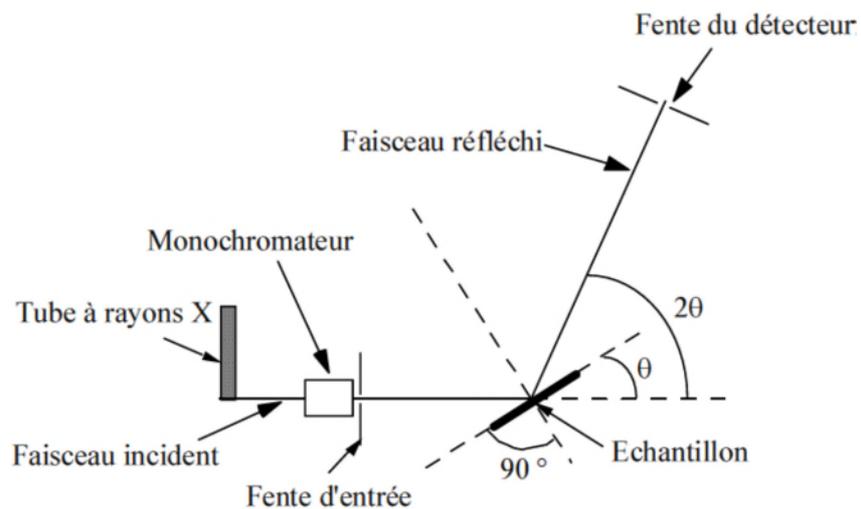


Figure. III.11 Spectromètre de diffraction des rayons X [45].

Le traitement des diffractogrammes ou spectres s'effectue à l'aide d'un logiciel basé sur les fiches d'une base de données faisant correspondre les distances inter réticulaires  $d$  aux angles  $2\Theta$  enregistrés. La position des pics de diffraction permet l'identification des structures ou phases cristallines présentes et donc la détermination de la composition cristallographique de l'échantillon analysé [45].

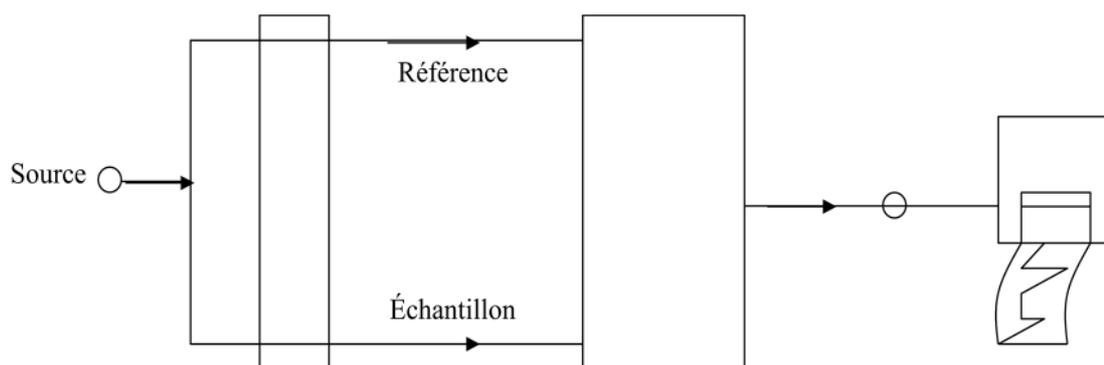
La diffraction aux rayons X a été utilisée pour identifier les différents minéraux constituant notre argile. L'essai a été effectué au laboratoire de l'université de Bejaïa. L'échantillon d'argile préalablement sèche, broyé, est placé sur un porte échantillon dans l'appareil de diffraction, puis il est soumis à un faisceau de rayons X. Le faisceau est diffracté suivant un angle de réflexion  $\Theta$ .

### III.4. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge est une des méthodes utilisées pour l'identification des molécules organiques et inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles ; En effet, le rayonnement infrarouge excite des modes de vibration (déformation, élongation) spécifiques de liaisons chimiques. La comparaison entre rayonnement incident et transmis à travers l'échantillon suffit par conséquent à déterminer les principales fonctions chimiques présentes dans l'échantillon.

Elle recouvre une large gamme de techniques, la plus commune étant un type de spectroscopie d'absorption. Comme pour toutes les techniques de spectroscopie, elle peut être employée pour l'identification de composés ou pour déterminer la composition d'un échantillon [46].

#### III.4.1. Le principe fonctionnel



**Figure.III.12** Schéma de principe d'un spectrophotomètre IR à double faisceau [46].

Une source de lumière IR émet un rayonnement qui est affaibli en fonction des fréquences qui traverse l'échantillon. Le rayonnement résultant est enregistré et transformé électroniquement en un spectre. Le détecteur a la charge de saisir le rayonnement sortant et de transformer les signaux optiques en signaux électriques. Le plus utilisé est le détecteur dit DTGS (sulfate de tri glycine deutérium).

La préparation de l'échantillon consiste à mélanger la poudre (1 %) préalablement séchée avec (99 %) de KBr et de former avec ce mélange une pastille de 10 mm de diamètre. L'appareil utilisé est un spectrophotomètre de type SCHIMADZU 8400.

### III.5. Résultats et interprétations

#### III.5.1. Composition chimique

Le tableau ci – dessus donne la composition chimique des échantillons KT2, KT3 et KT3b.

**Tableau. III.4** Compositions chimiques élémentaire des échantillons [7].

Échantillons	Oxydes(%)								
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	P.A.F
KT2	49,3	33,50	1,59	0,24	0,08	0,40	2,75	0,09	10,50
KT3	48,50	33,90	1,59	0,21	0,06	0,39	2,70	0,08	10,8
KT3b	48,50	34,50	0,80	0,21	0,06	0,39	2,70	0,08	10,0

#### III.5.1.1. Interprétation des résultats

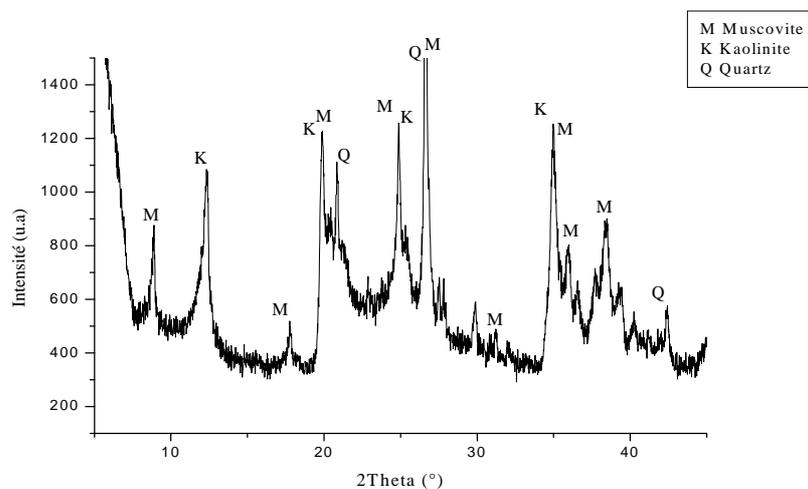
Les compositions chimiques des échantillons très riches en SiO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et K<sub>2</sub>O à des taux plus au moins différents par rapport a chaque kaolin.

On remarque aussi des teneurs en oxydes de fer (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) de KT2 et KT3 sont supérieures à celles de l'échantillon KT3B, Cela s'explique pour le fait que KT3B à subit un traitement consiste à ajouter l'hydro sulfate de sodium pour réduire l'oxyde de fer.

Les kaolins KT2 et KT3, KT3B montrent une perte au feu relativement faible de 10,50 % et 10,8 %, 10,0% respectivement.

#### III.5.2. Résultats d'analyse par les rayons X

##### a). Résultats d'analyse avant cuisson



**Figure. III.13** Diagrammes de diffraction par RX de l'échantillon KT2.

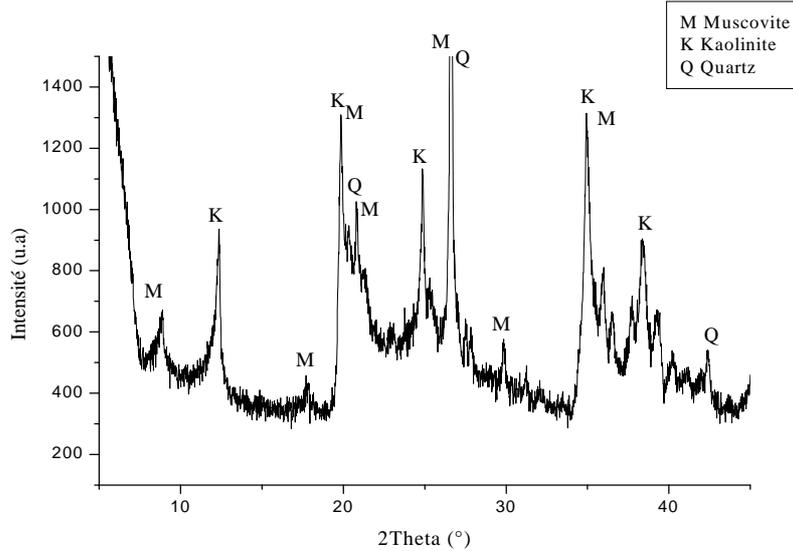


Figure. III.14. Diagrammes de diffraction par RX de l'échantillon KT3.

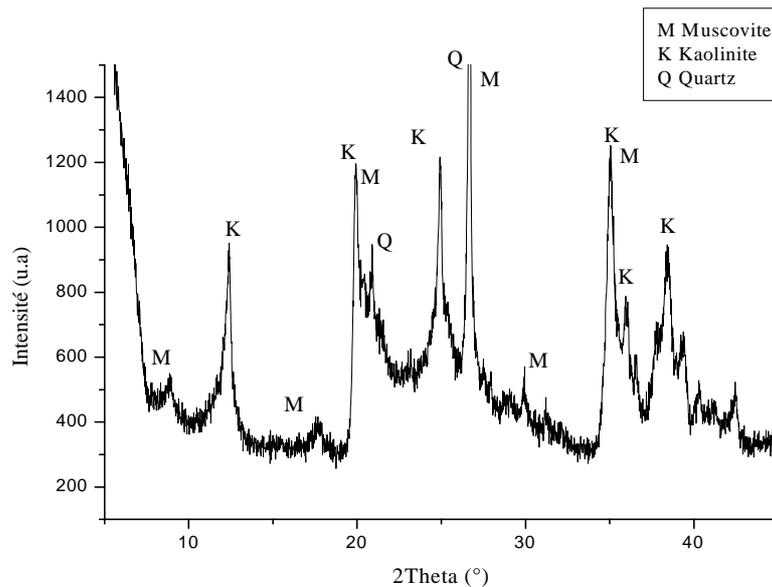


Figure. III.15 Diagrammes de diffraction par RX de l'échantillon KT3B.

### III.5.2.1. Interprétation des résultats avant cuisson

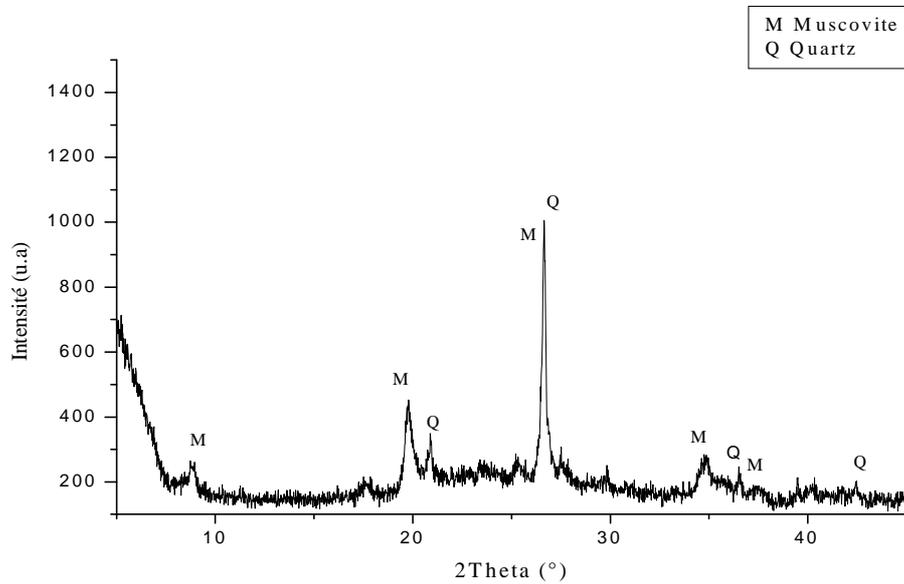
L'analyse par DRX permet d'identifier les phases cristallines de chaque échantillon ; à partir des figures III.13, III.14 et III.15, respectivement pour KT2, KT3 et KT3B.

D'après les résultats de la DRX, les phases cristallines majeures contenues dans l'ensemble des échantillons sont: la kaolinite, le quartz et la muscovite.

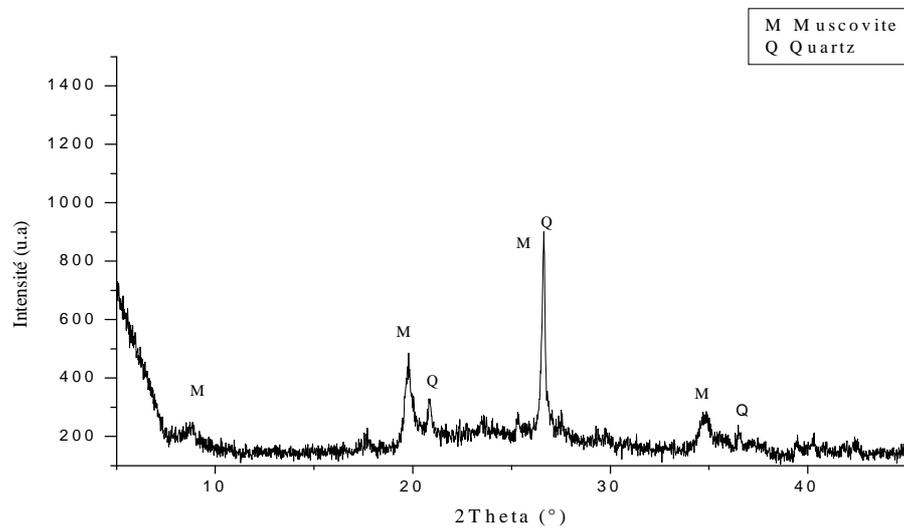
On remarque que les pics de l'échantillon KT2 sont moins intenses à ceux de l'échantillon KT3B surtout les pics qui représentent la kaolinite.

Le pic le plus intense dans tous les échantillons est celui qui représente le quartz. En comparant entre les échantillons, on trouve que l'intensité du quartz de KT3B est plus intense à celui de KT2 et KT3.

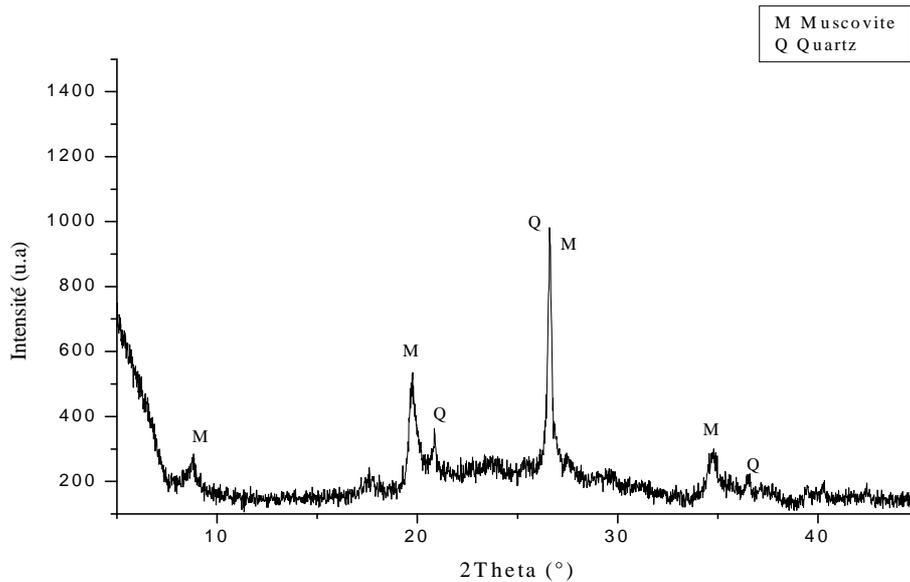
**b). Résultats d'analyse après cuisson à 600 °C**



**Figure. III.16** Diagrammes de diffraction par RX de l'échantillon KT2.



**Figure. III.17** Diagrammes de diffraction par RX de l'échantillon KT3.



**Figure. III.18** Diagrammes de diffraction par RX de l'échantillon KT3B.

### III.5.2.2. Interprétation des résultats après cuisson à 600 °C

Les spectres de DRX des kaolins ont été obtenus sur les fractions crues sont représentés dans les figures III.16, III.17 et III. 18 respectivement pour KT2, KT3, KT3B.

D'après les résultats de la DRX, les phases cristallines majeurs contenues dans l'ensemble des échantillons à savoir: le quartz et la muscovite.

On remarque que les pics de l'échantillon KT3 moins intense à celle de l'échantillon KT3B surtout les pics qui représentent la muscovite.

Le pic le plus intense dans tous les échantillons est celui qui représente le quartz. En comparant entre les échantillons, on trouve que l'intensité du quartz de KT3B est plus intense à celui de KT2 et KT3.

III.5.3. Résultats d'analyse par IR

a). Résultats d'analyse avant cuisson

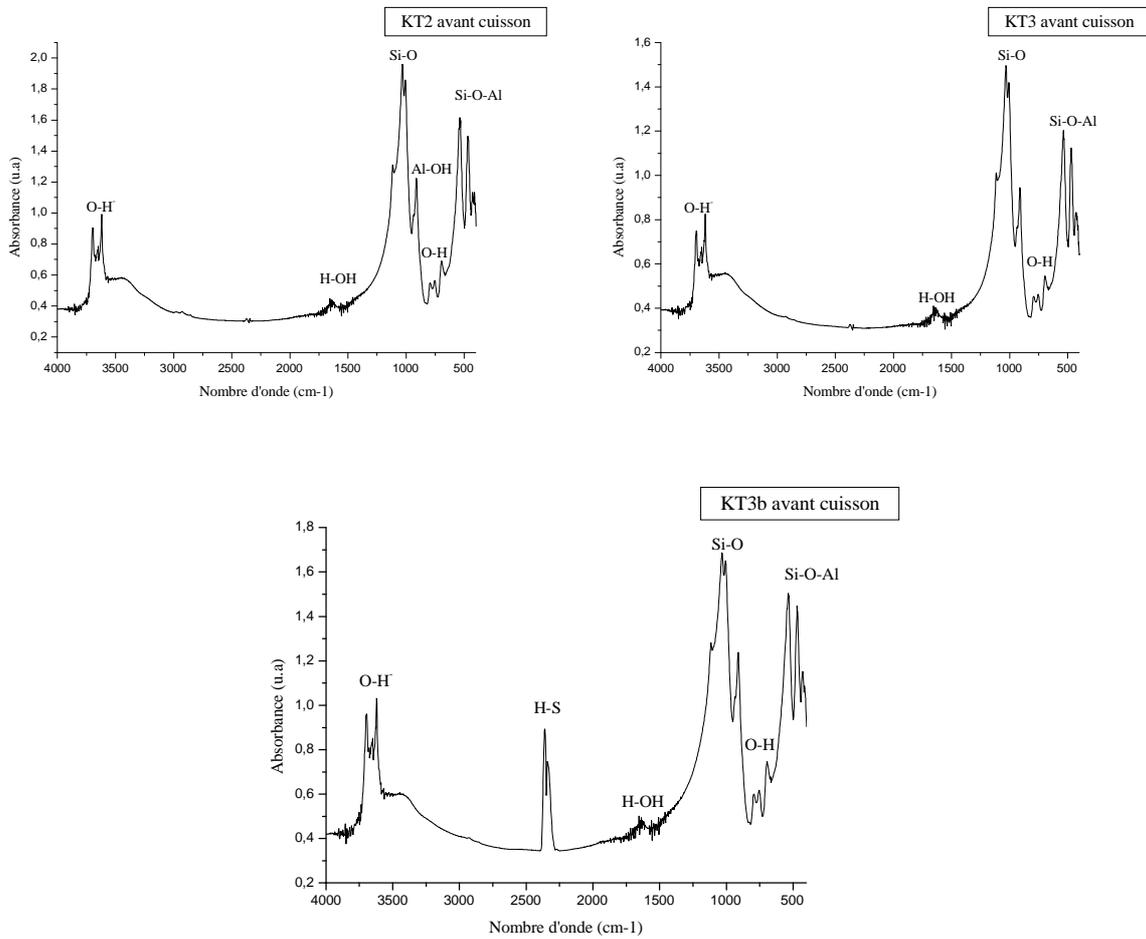
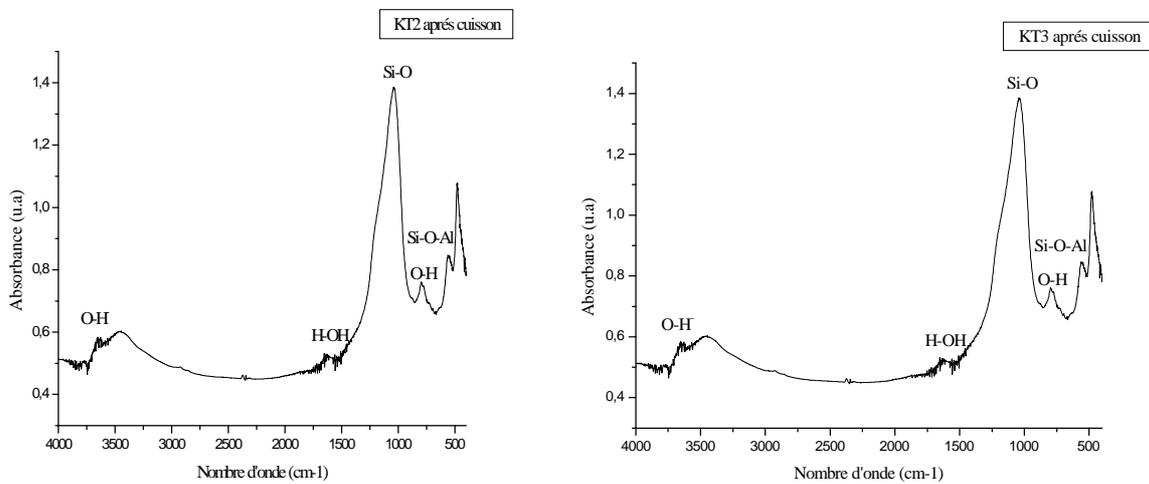
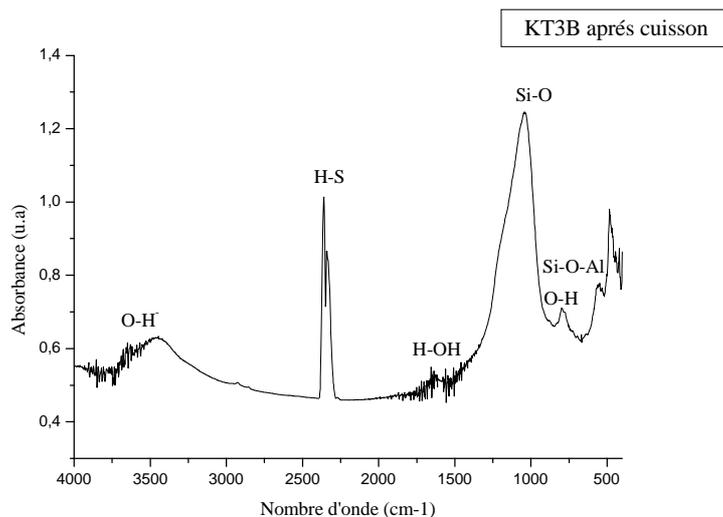


Figure. III.19 Spectre IR des kaolins KT2, KT3 et KT3B recuits.

b). Résultats d'analyse après cuisson à 600 °C





**Figure. III.20** Spectre IR des kaolins KT2, KT3 et KT3B crus.

### III.5.1. Interprétation des résultats après cuisson à 600 °C

Les analyses en spectrométrie à infrarouge permettent d'identifier les différents groupements hydroxyles entre 4000 et 2000 cm<sup>-1</sup> et les empreintes structurales entre 1600 et 400 cm<sup>-1</sup>.

D'après les spectres (figure III.19 et figure III.20) on trouve les vibrations d'élongations des bandes OH. Les bandes de vibrations des OH externes à 3698 cm<sup>-1</sup> et celles des OH internes situés à 3620 cm<sup>-1</sup> sont présentes pour tous les kaolins. Les intensités des groupements hydroxyles diffèrent d'un kaolin à un autre, on les voit bien les épaulements dans les kaolins KT2, KT3 et KT3B à 3454 cm<sup>-1</sup> jusqu'à 3439 cm<sup>-1</sup> sont attribués aux vibrations de Fe<sup>3+</sup>-OH-Fe<sup>3+</sup> par élongation et par déformation respectivement présent dans la structure de la muscovite. H<sub>2</sub>O est présent dans les échantillons KT2, KT3 et KT3B est mise en évidence par la présence de bandes de vibration dans les régions 1654 et 1659 cm<sup>-1</sup> qui sont attribuées à la liaison H-O-H. Les différents pics des spectres infrarouges des échantillons sont résumés dans le tableau III.5 comme suit :

**Tableau. III.5** Liste des pics ( $\text{cm}^{-1}$ ) et groupements fonctionnels des différents kaolins [8].

Kaolins Groupements	KT2 ( $\text{cm}^{-1}$ )	KT3 ( $\text{cm}^{-1}$ )	KT3b ( $\text{cm}^{-1}$ )
Hydroxyles OH <sup>-</sup>	3698	3698	3693
	3652	3654	3649
	3620	3620	3620
H <sub>2</sub> O	1654	1659	1659
Al-OH	912	912	910
Si-O	1115	1040	1110
	1040	1029	1032
	1029	485	1002
	485	474	470
	474		468
OH translation	794	794	794
	752	752	784
			752
Si-O-Al <sup>VI</sup>	559	559	559
Déformation	538	538	536

### III.5. Conclusion

Le but de ce chapitre est la caractérisation physico-chimique des matières premières crues (KT2, KT3 et KT3B). Dans nos analyses, on trouve le minéral de base est toujours un silicate d'alumine hydraté, sous forme de kaolinite, avec d'autres éléments qui sont des impuretés : quartz, muscovite, le potassium et le sodium; et l'oxyde de fer sont présents dans ces kaolins.

D'après les compositions chimiques les différents kaolins sont très riches en silice et en alumine.

Les teneurs importantes en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et K<sub>2</sub>O sont remarquables dans tous les échantillons qui varient entre 0,80 à 1,59 et de 2,70 à 2,75 respectivement pour Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et K<sub>2</sub>O.

Les analyses par DRX avant cuisson révèlent la présence de muscovite, quartz et kaolinite. Par ailleurs la présence de feldspath potassique est aussi remarquée.

### *Chapitre III. Résultats et discussions*

Après cuisson ces phases tendent à disparaître en faveur de l'apparition de quartz et de muscovite.

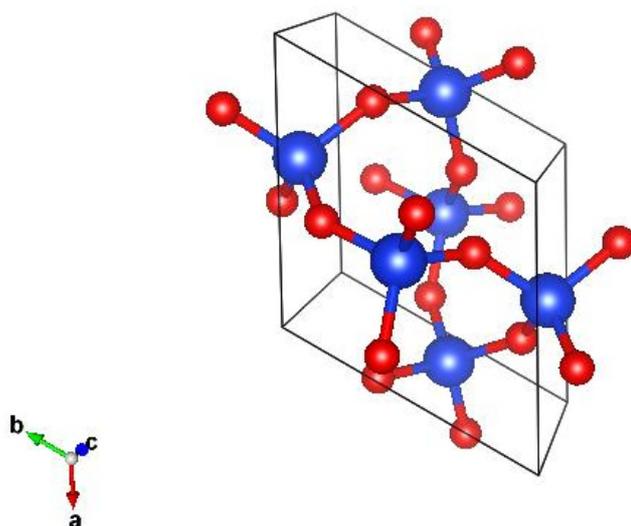
Les analyses par infrarouge montrent les principales bandes d'absorption correspondant aux groupements fonctionnels et aux liaisons dans ces kaolins, on remarque que les intensités des groupements hydroxyles diffèrent d'un kaolin à un autre, et on a aussi la présence de H<sub>2</sub>O, et d'autres bandes d'absorption correspondent à l'élongation de la liaison Si-O, et aussi attribués à la déformation des liaisons d'Si-O-Al.

## **IV.1. Introduction**

Dans la partie expérimentale de ce manuscrit et à partir des spectres DRX, nous avons constaté que la phase dominante est le quartz alpha de structure hexagonale. Pour cette raison, nous avons choisi cette structure afin de l'optimiser en utilisant le code Wien2k.

## **IV.2. Détails de calculs**

Les calculs ont été effectués avec le logiciel Wien2k. La maille est divisée en deux régions : les sphères atomiques (dites sphères muffin-tin), centrées sur les noyaux, et la région interstitielle située entre les sphères. Dans les sphères muffin-tin la fonction d'onde est remplacée par une fonction atomique, alors que dans la région interstitielle elle est décrite par des ondes planes. D'un point de vue physique, ceci veut dire que tous les électrons (de cœur et de valence) sont considérés dans le calcul et qu'il n'y a pas d'approximation sur le potentiel autour des noyaux. Il s'agit donc d'une méthode dite « tous électrons » et « potentiel complet ». C'est pour cette raison que cette approche est l'une des plus précises disponibles actuellement. Le code permet ainsi de calculer l'énergie totale d'un cristal périodique en utilisant le réseau de bravais ainsi que le groupe de symétrie spatial. L'algorithme est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), dans sa version LDA, approximation de la densité locale et dans sa version GGA, approximation du gradient généralisé, qui est la plus adaptée pour les oxydes [47]. La structure du quartz alpha, présentée dans la figure IV.23, est une structure hexagonale.



**Figure. IV.21** Maille de volume SiO<sub>2</sub>α.

Les configurations électroniques du quartz alpha utilisés dans nos calculs sont illustrées dans le tableau IV.6.

**Tableau. IV.6** Configuration électronique et le nombre atomique utilisés au calcul.

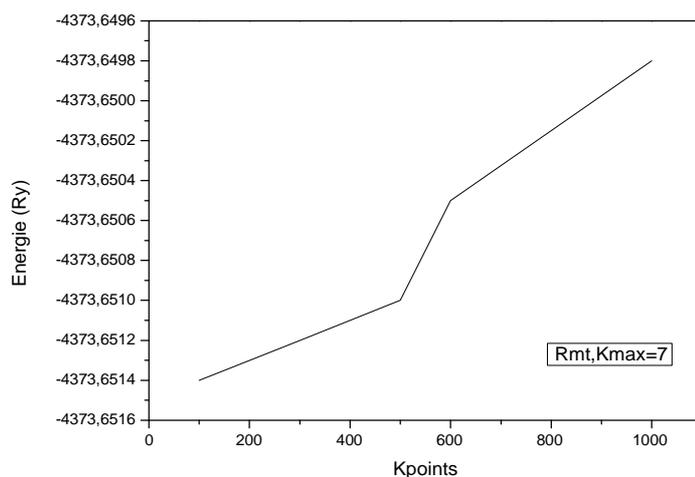
Élément	Configuration électronique	Nombre d'électrons Z
Si	[Ne] 3s2	14
O	[He] 2s22p4	8

### IV.3. Optimisation des paramètres $Rk_{\max}$ et k-mesh

#### IV.3.1. Cas de l'approximation du gradient généralisé GGA

La rapidité de convergence et la précision des résultats repose en grande partie sur le choix de la base utilisée pour le développement des fonctions d'onde et sa dimension, mais elle est liée aussi au nombre de points spéciaux utilisés dans l'intégration de la première zone de Brillouin (k-points).

Le nombre des éléments de la base est fixé par le paramètre  $k_{\max}$  ( $RK_{\max} = R_{\text{mt}} \cdot K_{\max}$ , avec  $R_{\text{mt}}$  est le rayon minimal de la sphère muffin tin). Donc pour déterminer  $RK_{\max}$  et k-points optimisés, nous procédons de la manière suivante: Nous fixons  $RK_{\max}$  à une valeur acceptable (par exemple 7.0) et nous varions le nombre de points spéciaux (k-points) ensuite nous déterminons l'énergie totale. A partir de la figure IV. 22 qui illustre la variation de l'énergie totale en fonction des points K, nous constatons qu'à partir de 100 k-mesh l'énergie totale converge avec une précision de 1 mRy.



**Figure .IV.22.** Détermination de k-points dans l'approximation GGA.

Une fois le nombre de points spéciaux (k-points, pris égale à 100) est déterminé, nous calculons l'énergie totale pour différents  $RK_{\max}$ . La figure IV.23, montre que  $RK_{\max} = 8.0$ , donne une bonne convergence de l'énergie totale.

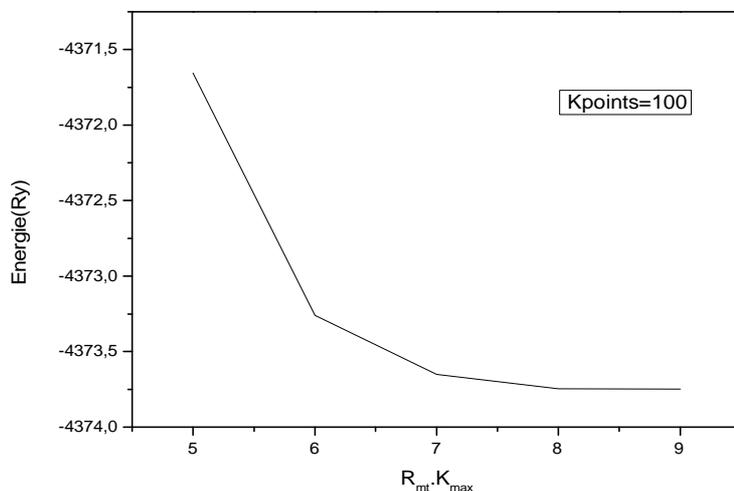


Figure. IV.23 Détermination de  $R_{mt} \cdot K_{\max}$  dans l'approximation GGA.

### IV.3.2. Cas de l'approximation de la densité locale LDA

La même démarche est utilisée pour déterminer  $RK_{\max}$  et k-points optimaux sauf que le potentiel d'échange corrélation est traité dans le cadre de l'approximation de la densité locale (LDA).

Les figures IV.24 et IV.25 montrent que le couple  $RK_{\max} = 8.0$  et k-points =500 points constitue un bon choix pour une convergence acceptable des calculs.

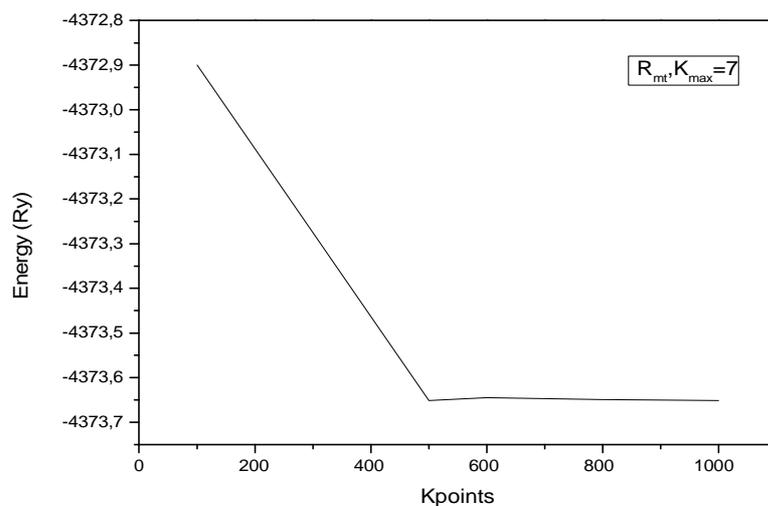
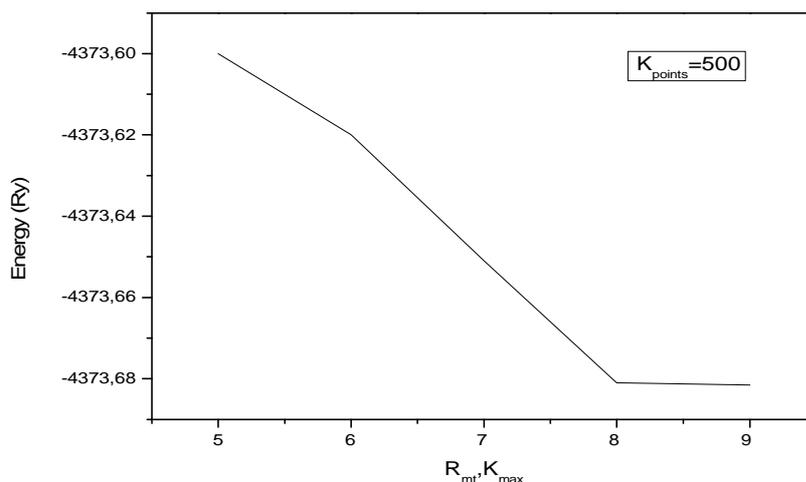


Figure. IV.24 Détermination de k-points LDA.



**Figure .IV.25** Détermination de  $R_{mt} \cdot K_{max}$  LDA.

Dans le but de tester la convergence de nos approches, nous avons effectués une série de calculs pour différentes valeurs de points spéciaux dans la première zone de Brillouin, en utilisant les deux approximations du potentiel d'échange-corrélation (GGA et LDA). La lecture des résultats d'après les figures, confirme que 100 points spéciaux sont nécessaires pour avoir une bonne convergence dans l'approche GGA, alors que pour le cas de la LDA, 500 points sont suffisants pour avoir une meilleure convergence.

#### IV.4. Optimisation des paramètres de maille

Dans le but de déterminer les propriétés structurales tels que la constante de réseau (paramètre de maille), la distance Si-O et l'angle Si-O-Si du quartz alpha, on a effectué un calcul et les résultats sont illustrés dans le tableau

Dans les tableaux IV.7, nous reportons les résultats obtenus pour les paramètres cités ci- dessus, en utilisant les deux approximations du potentiel échange corrélation à savoir la LDA et la GGA.

**Tableau .IV.7** Résultats des calculs.

	GGA	LDA	Expérimentale [48]
a (Å)	5,051	4,856	4,916
c (Å)	5,54	5,385	5,4054
Si-O (Å)	1,631	1,608	1,614
<Si-O-Si (°)	148	141.9	143,7

La comparaison de nos résultats avec ceux des calculs expérimentaux révèle que la DFT-LDA sous estime alors que la DFT-GGA surestime légèrement les paramètres expérimentaux. Ce comportement est également constaté dans d'autres travaux. Ceci est dû au fait que la LDA donne lieu à une surestimation des liaisons, ce qui conduit à un rapprochement des atomes. Par contre, la surestimation des paramètres trouvée en GGA est justifiée par le fait que cette dernière constitue une amélioration de la LDA (en introduisant le gradient de la densité).

Par ailleurs, nous observons une concordance de nos résultats avec ceux obtenus par d'autres auteurs [49].

### **IV.5. Conclusion**

L'étude entreprise dans cette partie nous a permis de déterminer les paramètres de structure en utilisant les deux approximations LDA et GGA. L'analyse des résultats et leurs comparaisons avec ceux obtenus dans la littérature, confirme la sous estimation des paramètres par la LDA, et l'effet correctif de la GGA avec une surestimation par rapport à la valeur expérimentale.

## **Conclusion générale**

L'objectif de cette étude est de caractériser un silicate d'alumine hydraté, il s'agit d'une argile locale qui est le kaolin de Tamazert El-Milia. [62].

Au terme de la partie relative à la caractérisation du kaolin naturel, il ressort que :

Les teneurs importantes en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{K}_2\text{O}$  sont remarquables dans tous les échantillons qui varient entre 0,80 à 1,59 et de 2,70 à 2,75 respectivement pour  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{K}_2\text{O}$ .

Les analyses par DRX avant cuisson révèlent la présence de muscovite, quartz et kaolinite. Par ailleurs la présence de feldspath potassique est aussi remarquée.

Après cuisson ces phases tendent à disparaître en faveur de l'apparition de quartz et de muscovite.

Les analyses par infra-rouge montrent les principales bandes d'absorption correspondant aux groupements fonctionnels et aux liaisons dans ces kaolins, on remarque que les intensités des groupements hydroxyles diffèrent d'un kaolin à un autre, et on a aussi la présence de  $\text{H}_2\text{O}$ , et d'autres bandes d'absorption correspondent à l'élongation de la liaison Si-O, et aussi attribués à la déformation des liaisons d'Si-O-Al.

L'étude par la théorie de la fonctionnelle de densité de la structure cristalline du quartz alpha en volume nous a permis d'obtenir les propriétés structurales de ce système à l'équilibre.

Dans le cadre des deux potentiels d'échange et de corrélation, l'analyse des résultats théoriques et expérimentaux nous a permis d'estimer la précision des deux approximations et ainsi de valider notre démarche.

Cependant, afin de faire une étude plus complète (propriétés électroniques, optiques et diélectriques), il reste en perspective de reprendre la structure réelle du kaolin avec une capacité de calcul plus importante.

En conclusion, nous pouvons dire que cette étude nous a apporté de nombreuses informations en ce qui concerne l'enrichissement du kaolin brut par lévigation par cyclone, filtration et séchage (source SOALCA-ENOF el-Milia), pour diminuer le taux des oxydes qui constitue sa composition chimique, pour l'utilisation dans plusieurs domaines tel que : la fabrication du ciment blanc, dans les produits pharmaceutiques et cosmétiques, et ainsi que les détergents.

## **Annexe A**

### **I.1. Présentation de l'usine**

#### **I.1.1 Localisation de l'établissement**

Le complexe des kaolins d'EL MILIA (gisement et usine de traitement) objet de cette étude est situé à 4 Kilomètres au Nord Est de la ville d'EL MILIA (chef lieu de Daïra), dans la localité appelée AFFALAZ, l'usine de traitement est bordée:

- Au Nord par un monticule ;
- A l'est par une habitation ;
- A l'Ouest par l'oued El kebir ;
- Au Sud par la route RW 39.

Par ailleurs, le gisement de kaolin est situé au Nord Est de l'usine et à environ 11 Km au niveau de la région de Tamazert et se trouve en bordure de la route secondaire.

Pour rappel ; l'exploitation du gisement de kaolin a débuté en 1927, Par la suite, l'activité a du être arrêté pour reprendre plus tard en 1969.

#### **I.1.2. Historique**

La filiale SOALKA est issue de la restructuration de l'entreprise ENOF durant l'année 2001.

La carrière est entrée en activité durant l'année 1972 par contre l'usine de traitement a démarré en 1994, sa mission principale consiste en :

- La recherche et développement,
- L'extraction, le traitement et la production des Kaolins,
- L'exportation et la commercialisation en l'état ou après traitement du Kaolin [5].

Cette unité est composée:

- D'un Complexe de traitement de minerai de kaolin d'une capacité de 50 000 tonnes,
- D'un Gisement de kaolin de plus 15 Millions de tonnes de réserves [50].

### **I.1.3. Historique des travaux géologiques et d'exploitation**

Bien qu'elle occupe une privilégie dans la géologie de l'objet d'une étude d'ensemble mis à part les travaux de D. DELGA, 1955. J.P BOUILLIN, 1977 et de Y.MEHDJOUR (1991) [51]. Le gisement de kaolin de Tamazert, découvert en 1925, est exploité depuis 1932. La taille du gisement est considérable, mais la roche brute est si pauvre en kaolinite que certains n'hésitent pas à l'appeler sable de Tamazert, précisément à cause de la concentration très élevée en quartz.

**Tableau. I.8** Teneurs des kaolins de Tamazert brut [50].

Kaolins	P.F	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
k.T brut	5.32	71.51	18.48	0.58	0.15	0.22	0.26	3.15	0.10

P.F: perte au feu à 1000°C.

#### **A. Les débuts des travaux géologiques**

Les premières études géologiques dans la Kabylie de Collo remontent à J.CURIE et FLAMAND dans leur première description des roches éruptives dans la région de Collo [52]. Ces premières travaux ont été suivis par une note qui se trouve dans un rapport archive au service des mines, signé par G. BETIER et dans une autre de H. RENOUDIN [53]. En 1934, M.ROUBOULT publie sa thèse sur la Kabylie de Collo dans laquelle il donne une description et une cartographie au 100 000e de la région [54].

#### **B. Travaux géologiques**

JOSEPH BOLFA donne une description minière du djebel Tamazert dans une étude qu'il consacre aux gîtes métallifères de la Kabylie de Collo et de la région de Bône [55]. La mise à jour d'une stratigraphie et d'une cartographie précise de la région a vu le jour avec les travaux de D.DELGA [56]. Dans la même époque donne une étude du massif de l'Edough et du Miocène de la région de Collo [57]. Ces travaux ont été suivis par une monographie des gîtes métallifères du tell Setifien de J. GLACONB [58]. Enfin, des travaux plus récents sont apparus avec J.P. BOUILLIN dans son étude géologique de la Kabylie de Collo et d'El Milia [59]. Les travaux d'A.OUADABI sur la pétrologie du complexe magmatique du Nord de la Kabylie de Collo et Y [60]. Dans sa thèse sur la cinématique des déformations et évolution P.T ante-alpines en petite Kabylie [61].

#### **I.1.4. Travaux d'exploitations**

Il ressort que les corps de kaolin de Tamazert, ont été signalés en 1925 et ont fait l'objet d'une exploitation artisanale à partir de 1927 par la société des mines Franco-africaines. Cette société a équipé la mine d'une station d'embarquement sur la cote à l'embouchure de l'Oued Zhour. En 1933 l'exploitation a été abandonnée à cause de l'apparition sur la marche internationale d'un kaolin de meilleure qualité. En 1951 la société Cellunaf étudia le gisement, et déposa une demande d'amodiation. Elle renonça à sa demande en 1953, les résultats des analyses ayant été jugés défavorables.

En 1967- 1968 une mission chinoise a réalisé des travaux topographiques (1/5000-1/2000), géologiques, minéralogiques et chimiques dans le but de trouver du kaolin en qualité et quantité permettant d'alimenter au moins une partie de la marche nationale.

En 1969 pour le même objectif le BRGM a été chargé d'effectuer une étude minéralogique, chimique, géologique et technologique dans le but d'estimer les réserves.

En 1982 KHD effectuera des essais technologiques et une estimation des réserves.

En 1992 la société OCCR inter G a réalisé une même étude du gisement pour le calcul des réserves.

##### **I.1.4.1. Mode d'exploitation**

L'exploitation du gisement de Tamazert se fait à ciel ouvert. La carrière ne représente aucun affaissement, ni glissement, ni éboulement. Les terrains sont stables.

L'état des pistes d'accès menant à la carrière est bon. Par contre vers le corps nord et oriental l'état des accès est médiocre. Dans le cadre du rattachement de la carrière à la partie sud du Corps central, il sera nécessaire d'ouvrir en 2003-04, une piste à la cote 560m avec une pente douce de 10% [50].

#### **I.1.5. Diagnostic des installations de l'établissement T**

##### **I.1.5.1. Description du processus de fabrication**

Comme toutes les argiles, le kaolin est constitué par des particules de très faibles dimensions. Grâce aux techniques les plus modernes de la microscopie, on sait qu'elles se présentent sous la forme de plaquettes hexagonales dont la taille n'excède pas quelques microns. Ces plaquettes sont des cristaux de kaolinite, silicate riche en aluminium. Les impuretés présentes dans la matière brute sont principalement de deux types : des grains de quartz et des paillettes de micas. Leurs dimensions sont généralement supérieures à celles des plaquettes de kaolinite.

## *Annexe A. Présentation de l'usine.*

Le schéma d'épuration adopté par l'entreprise SOALKA des Kaolins d'EL -Milia est relativement complexe et comprend de nombreuses étapes de "traitement". Elles se déroulent toujours en présence d'eau pour éviter que l'argile ne s'agglomère : criblage, cyclonage, décantation, centrifugation, tamisage. Toutes ces opérations poursuivent un même but : concentrer les particules les plus fines (kaolinite) et éliminer les plus grossières (quartz et micas). Le traitement industriel est plus ou moins poussé suivant la qualité que l'on cherche à obtenir (les industries du papier et de la céramique sont plus exigeantes).

Le kaolin est très sensible au pH de l'eau utilisée : il a tendance à flocculer en milieu acide. Au cours du traitement industriel, il est parfois nécessaire de rajouter de la soude ou encore de l'acide sulfurique suivant les effets que l'on souhaite obtenir.

Les dernières étapes conduisant au produit commercial ont pour but d'éliminer l'eau dont l'argile blanche est gorgée. Dans un premier temps, on utilise une sorte de presse qui produit un "gâteau" de kaolin. Il est acheminé ensuite vers une deuxième machine où il est transformé en "nouilles". Le séchage final s'effectue par chauffage.

La qualité du kaolin produit est testée dans le laboratoire qui analyse l'ensemble des propriétés chimiques et physiques intéressants les différents clients.

Au cours du traitement industriel, d'importantes quantités de sable quartzueux et de micas blancs sont rejetées. Ces produits annexes sont également valorisés: le sable est commercialisé comme matériau de remblais et construction.

### **I.1.5.2. Unité de traitement**

Le processus d'épuration adopté par la Société des Kaolins EL -MILIA est relativement complexe et comprend de nombreuses étapes. Elles sont réalisées toujours en présence d'eau pour éviter que l'argile ne s'agglomère: criblage, cyclonage, décantation, centrifugation, tamisage. Toutes ces opérations se complètent pour aboutir à un produit conforme aux exigences de la clientèle

**A.Homogénéisation-stockage:** L'opération consiste à effectuer plusieurs tas de minerai brut provenant de la carrière à l'aide d'une bande navette de manière à rendre la matière homogène du point de vu granulométrie.

**B. Séparation par voie humide :** Le minerai est ensuite chargé dans une trémie de réception, puis transféré par une bande transporteuse vers un débourbeur à voie humide, il subit par la suite un criblage et un broyage.

**C. Décantation-épaissement :** Après le passage de la matière par plusieurs étapes de cyclonage, suivi par une opération de tamisage des sous versent provenant des Hydrocyclone.

Le mélange issu de cette étape est transféré à l'aide de pompe à volute vers les deux bassins de décantation pour y subir une opération d'épaissement et de décantation des boues.

**D. Blanchiment chimique :** Un traitement chimique est effectué pour le type de kaolin destiné à l'industrie du papier (produit KT3B).

**E. Filtration- séchage :** Après l'étape de décantation la matière est pompée vers l'atelier pour y subir respectivement une filtration à l'aide de filtre à bande et filtre à presse de manière à éliminer le maximum d'eau , puis transféré par bande transporteuse vers le séchage au niveau du sécheur [5].

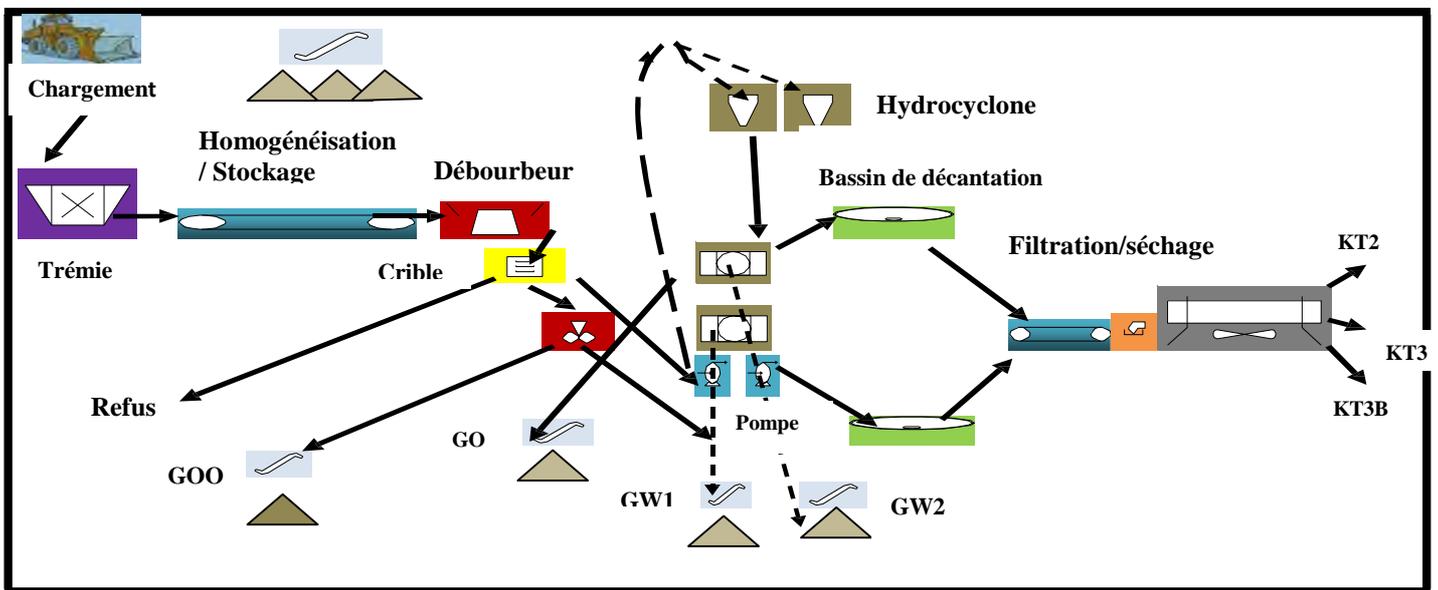


Figure. I.26 Schéma de fabrication avec entrée et sorties des matières premières [5].

## **Annexe B**

### **I.2. Etude environnementale**

L'audit environnemental s'attache à démontrer la maîtrise de la préservation de l'environnement associé à l'exploitation de l'établissement, elle est fondée essentiellement sur l'analyse des processus, elle précise l'ensemble des mesures mise en œuvre pour réduire l'impact à l'intérieur et à l'extérieur de l'établissement. La gestion du plan d'action a pour objectif de réduire au maximum les effets directs et/ou indirects du projet de manière à les maintenir dans des limites acceptables et à intégrer l'environnement comme une composante de la gestion quotidienne de la société.

L'audit environnemental est donc une démarche visant à déterminer la conformité des activités et pratiques aux exigences réglementaires et aux normes nationales ou internationales.

#### **I.2.1. Impact sur les eaux**

Les incidences des carrières sur les eaux et les milieux aquatiques en général ont différentes origines, les eaux rejetées par les carrières peuvent être :

- Des eaux d'exhaure pompées dans la fouille,
- Des eaux de ruissellement sur les terrils, les stocks.

Dans le cas de la carrière d'extraction des kaolins du site audité les circulations d'eaux sont vraiment faibles ce qui limite énormément les volumes exhaures.

Le risque de contamination des eaux superficielles est dû principalement à la présence d'un grand nombre de fissures et de fractures qui favorisent l'infiltration des eaux. Les petits ravinements qui affectent le gisement et qui se transforment en petits cours d'eau en hiver sont les plus sensibles dans le sens où ils récolteront toutes les eaux provenant du minerai des kaolins et par conséquent seront chargées de débris de kaolin et autres matières en suspension. Les eaux de carrière peuvent se charger de particules en suspension. Elles peuvent devenir acides en particulier si il y a des sulfures de fer qui s'oxydent lentement en sulfates. Il peut y avoir des pollutions organiques. Dans leur principe, les eaux de carrière (exhaure, pluie, lavage) sont soumises aux mêmes limitations qu'une eau polluée quelconque.

L'eau rejetée ne doit pas être chargée en suspensions qui sont de fines particules insolubles, minérales ou organiques, biodégradables ou non, que l'on élimine le plus souvent par décantation. Au-delà de leur aspect déplaisant, elles font écran à la lumière, nuisant ainsi à la photosynthèse qui permet la bonne oxygénation de l'eau: composés chimiques nocifs. L'eau d'exhaure ne doit pas être chargée en composés chimiques.

### **I.2.2. Impact sur l'air**

Le seul impact identifié des carrières sur la qualité de l'air est lié à la production de poussières. L'extraction, la mise en stock et surtout la circulation d'engins sur les pistes par temps sec sont des opérations générant des envois de particules fines.

Cet impact génère généralement:

- La détérioration de l'esthétique du paysage,
- La pollution de l'air,
- La pollution des eaux par lessivage des poussières du sol,
- Le gêne causé pour l'agriculture,

En revanche cet impact est considéré comme faible concernant l'unité de fabrication des kaolins les matériaux étant humides lors de leur traitement.

### **I.2.3. Impact sur la faune et la flore**

L'exploitation de la carrière a engendré des perturbations aux abords immédiats du site notamment pour la faune:

- L'inhalation des poussières et le bruit des engins de transport font migrer les animaux sauvages,
- Les cassures créées par les fronts de taille gênent considérablement le passage habituel des animaux,

Par contre pour la flore on note les incidences suivantes :

- Les poussières recouvrant les feuilles empêchent les réactions de photosynthèse et les phénomènes d'évapotranspiration,
- La découverte perturbe les écoulements des eaux,
- Les impacts visuels et les impacts sur le biotope,
- Disparition partielle ou totale du couvert végétal dont les mécanismes de reconstitution seront perturbés.

### **I.2.4. Impact sur le paysage**

Durant la phase d'exploitation, les atteintes du paysage vont être dues à la suppression de la végétation initiale, au décapage des sols, à l'apparition de fronts de taille, aux stocks de matériaux et de stériles.

La topographie va être modifiée et de nouvelles couleurs vont apparaître, dans notre cas la vue satellitaire montre des affleurements de l'ensemble du gisement avec une couleur très blanchâtre.

Le paysage va se modifier en fonction de la progression des extractions et des réaménagements.

L'impact définitif peut être variable suivant le mode de réaménagement choisi, la phase d'un début réaménagement naturel par la végétation environnante et progressif du flanc Nord Est de la carrière.

### **I.2.5. Impact du bruit**

Au niveau de la carrière le bruit, il provient principalement des engins de chantier et des camions. L'exploitation de la carrière est menée de manière à ne pas être à l'origine de bruits aériens ou de vibrations mécaniques susceptibles de compromettre la santé ou la sécurité du voisinage ou de constituer une gêne pour sa tranquillité.

L'impact sonore d'une exploitation dépend essentiellement du sens des vents et du relief du terrain. La conformité des engins par rapport à la réglementation et l'isolement du site par rapport à l'habitat environnant nous permet de déduire que l'impact acceptable.

### **I.2.6. Propositions des mesures visant la réduction des nuisances**

Dans le but de minimiser, de valoriser ou d'éliminer les impacts environnementaux générés par les effluents et nuisances cités précédemment la société SOALKA doit veiller à l'application stricte du traitement spécifique des effluents par ailleurs la carrière est exploitée et remise en état de manière à limiter l'impact sur l'environnement, notamment par la mise en œuvre de techniques propres.

L'exploitant prend toutes les dispositions nécessaires dans la conduite de l'exploitation pour limiter Les risques de pollution des eaux, de l'air ou des sols et de nuisance par le bruit et les vibrations et l'impact visuel.

Dans ce chapitre nous allons essayer d'exposer les recommandations susceptibles d'atténuer et de réhabiliter l'environnement écologique.

#### **I.2.6.1. Poussières**

Pour éviter les émanations des poussières au niveau de l'usine de traitement ainsi que du site de la carrière, un certain nombre de précautions sont exigées, comme le traitement des pistes, le lavage des roues des camions à la sortie de la carrière, l'arrosage des stocks de minerai et des sous produits durant la période d'été ,en revanche en hiver les précipitations sont abondantes et régulières ce qui permet de produire sans avoir recours à l'arrosage.

Les voies de circulation internes et aires de stationnement des véhicules sont aménagées et entretenues. De plus, elles sont régulièrement arrosées afin de limiter l'envol des poussières.

Les véhicules sortant de l'installation ne doivent pas être à l'origine d'envols de poussières ni entraîner de dépôt de poussière ou de boue sur les voies de circulation publiques. Pour ce faire, les chargements de matériaux fins sont aspergés avant leur sortie de la carrière.

#### **I.2.6.2. Paysage**

La phase de travaux de réaménagement de la carrière intervient en fin d'activité mais peut également avoir lieu en cours d'exploitation avec une sectorisation des zones sur lesquelles l'extraction est échelonnée dans le temps.

Une première étape de mise en œuvre du plan de réhabilitation concerne les travaux de sécurisation :

- stabilisation des berges, remblaiement, mise en sécurité des fronts de taille.
- Le réaménagement écologique comprend les travaux de terrassement et le remodelage du sol, nivellement et profilage, talutage des berges,
- Revégétalisation : préparation du sol, ensemencement, engazonnements, mise en place de végétation aquatique, plantations d'arbustes et d'arbres...
- Intégration d'un front de taille du point de vue paysager.

Les travaux de remise en état visent essentiellement à assurer du site après exploitation et à favoriser sa réinsertion rapide dans le paysage.

La remise en état d'une carrière en fin d'exploitation doit conduire à faire oublier, à terme, que le site a été l'objet d'une extraction. Ainsi, si la remise en état prévoit une restitution paysagère, celle-ci doit s'insérer dans l'environnement paysager (typologie du relief, choix des essences...). Si la remise en état doit intégrer un projet d'aménagement, le site restitué devra in fine pouvoir être perçu comme ayant été modelé pour accueillir le dit projet. Toute artificialisation du paysage devra être proscrite.

L'objectif de la remise en état est donc multiple :

- Mettre en sécurité le site (limiter les risques de chutes de blocs, d'éboulements...),
- Redonner une vocation au site qui ne doit pas devenir une friche mais doit être réaffecté à d'autres usages (agricole, touristique, loisirs, pêche, écologique...),

- Assurer un environnement satisfaisant en recréant un cadre de vie adapté au milieu et cohérent avec l'aménagement du secteur,
- Faciliter l'acceptation des exploitations de carrières.

### **I.2.6.3. Faune et flore**

La faune et la flore occupant les lieux est de caractère méditerranéen. L'existence d'une forêt totalement vierge environnante et présentant les mêmes caractéristiques et les mêmes populations faunistiques et floristiques, servira sans aucun doute de lieu de repli à toute la faune qui quittera le flanc exploité, sans aucun dépaysement.

Ce mouvement de population naturel a déjà été observé dans la région avec une acclimatation remarquable des espèces à leur nouveau territoire.

Quand à la flore du flanc exploité, la végétation qui la recouvre: maquis, ronces, myrte, frêne, arbustes, chêne Zen, au vu de la facilité d'expansion qui leur est reconnue, vont réenvahir les lieux dès la fin de l'exploitation et le début de la remise en l'état des lieux.

Les flancs et les parois fraîches constituant milieux de substitution pour la flore des affleurements rocheux naturels, peuvent ainsi devenir des zones de grand intérêt pour certaines espèces.

La remise en état tendant à recréer les conditions du milieu initial ce qui permettra aux espèces animales de coloniser ce site à la fin des travaux [5].

## **Références bibliographiques**

- [1] Belamri Zehira "Élaboration et caractérisation polycristallisation à base de kaolin DD et KT2", Magister, Université de Mentouri Constantine ; 2008.
- [2] Drissa Samake."Traitement des eaux usées de tanneries à l'aide de matériaux a base d'argile" Thèse de doctorat Université Joseph-Fourier - Grenoble I, France ; 2008.
- [3] Caillère, et al. " La composition minéralogique, la capacité d'échange cationique "; 1982.
- [4] Manceau M. et al, " La composition minéralogique, la capacité d'échange cationique"; 1998.
- [5] Audit environnementale SOALKA / SPA -EL Milia 2014.
- [6] Mohamed kaneshloo, "Caractérisation, estimation et valorisation de gisements d'argiles kaoliniques du bassin des Charentes" Thèse de doctorat École Nationale Supérieures des Mines de paris, France ; 2007.
- [7] Khadrouche Dalel et Djidjilli Lamia, "Étude physico-chimique et spectroscopie d'une argile kaoliniques Tamazert", Magister, Université de Jijel; 2004.
- [8] N.Bouzidi, "Influence des impuretés des kaolins sur les propriétés des produits de cuisson" Université de Bejaia et l'École Nationale des Mine de Saint-Étienne, 2012.
- [9] R. Wyckoff, Crystal Structures 2nd ed. , Intersciences 1964 ; New York, Vol. 1.
- [10] N.S Soro "Influence des ions fer sur les transformations thermiques de la kaolinite", Thèse de Doctorat, (GEMH), ENSCI Limoges ; 2003.
- [11] Hellal Radia "Étude et caractérisation d'un réfractaire a base de K.T ", Magister, Université de Mentouri Constantine; 2006.
- [12] Adapté de Plette, 1996; Calvet ; 2003.
- [13] Murat, M, et al "Infrared absorption spectroscopy applied to the characterisation of the amorphisation state of metakaolinite. C. R. Acad. Sc". 1982.
- [14] G.W.Brindley, et al "The comparison between alkali-activated slag (Si+ Ca) and metakaolin (Si+Al) cements" p 249-254 ; 1959.
- [15] Brindley et Nakahira "The kaolinite-mullite reaction series: IV, The coordination of Aluminum, J. Am. Ceram. Soc. 44"; 1959.
- [16] Fttzgerald, J, J.J. Fitzgerald, A.I. Hamza, "of the reaction between H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and metakaolin" ; 1998.
- [17] Mackensie, KJD., et al. , Rocha, J., et al. 1990, Deepack, A., et al.1997.
- [18] Lippman, E. ; et al 1980, Lippman, E., et al. 1981, Fttzgerald, J., 1998.

## *Références Bibliographiques*

- [19] R.M.T. Sanchez et al. "Crystallization of spinel phase from metakaoline: The nonisothermal thermodilatometric CRH study" ; 1999.
- [20] K.J.D. Mackensie et al. "Influence of metakaolinization temperature on the formation of zeolite 4a from kaolin"; 1985.
- [21] J.Rocha et al. "Monitoring hydration in lime-metakaolin composites using electrochemical impedance spectroscopy and nuclear magnetic resonance spectroscopy" ; 1990.
- [22] A. Deepack et al. "Prediction of compressive strenght of concretes containing metakaolin and silice fume by artificial neural networks" ; 1997.
- [23] Pera, J. "Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete" ; 2001.
- [24] Messi, A., 1988, Sadr-Montazi, A., 1991.
- [25] Mielenz, RR.G, et al. 1950, Meassn, M.1978, Ambroise, J., 1984.
- [26] Robert Eisberg « quantum physics of atoms, molécules, solids, nuclei, and particles »; Macmillan Publishing Campany ; 1982.
- [27] D. Marx and J.Hutter, "Ab initio molecular dynamics: Basic theory and advanced methods "; Cambridge University Press; 2009.
- [28] Y. Yamaguchi, J.D.Godard, Y.Osamura, Henry F.S. "A new dimension to quantum chemistry: Analytic Derivative Methods in Ab initio Molecular Electronic structure theory"; Oxford University Press 1994.
- [29] C. J. Cramer, "Essentials of computational chemistry: Theories and Models "; Wiley edition 2004.
- [30] P. Hohenberg et W. Khon. Phys. Rev. B, 136 864 ; 1964.
- [31] Z. Chafi. "Étude expérimentale et théorique de l'interaction metaloxyde de cérium" ; Thèse de doctorat Université de Constantine ; 2009.
- [32] A. Szabo and Neil S.Ostlund "Modern quantum chemistry, introduction to advanced electronic structure theory" ; Mieola, New York 1982.
- [33] W. Kohn, L. J. Sham. Phys. Rev. A, 140 1133 1964.
- [34] S. Lardjane "Étude des propriétés électroniques et magnétiques des oxydes de S.C sous forme de couches minces: Zn 1-x Cox O" ; Université de Tlemcen; 2008.

## *Références Bibliographiques*

- [35] Jorge Kohanoff "Electronic structure calculations for solids and molecules: Theory computational methods" ; Mineola New York ; 1982.
- [36] R. M. Dreizler, E. K. U. Gross "Density Functional Theory: An approach to the quantum Many-body problem. "Springer-Verlag edition 1990.
- [37] E. Megchiche thèse de doctorat de l'Université de Toulouse ; 2007.
- [38] David J.Singh and Lars Nordstom, "Planewaves, pseudopotentials, and the LAPW method" ; Springer edition 2006.
- [39] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5, 1979 661.
- [40] D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 ; 1991.
- [41] H. J. Monkhorst et J.D. Pack. Phys. Rev. B, 13 5188 ; 1976.
- [42] P. Blaha, K. Schwarz, G. K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luittz. WIEN2K, An augmented plane wave+local orbitals program for calculating Crystal properties, Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat, Wien, Austria; 2001.
- [43] C.A Jouenne. "Traité de ceramiques et materiaux minéraux", Edition Septima. Paris ; 1984.
- [44] R. Tertian. F. Claisse "Principles of Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis", By Heyden. London, Philadelphie ; 1982.
- [45] A. Guinier, théorie et technique de la radiocristallographie, Dunod, Paris ; 1964.
- [46] W.S. Lau, "Infrared characterization for microelectronics, World Scientific" ; 1999.
- [47] C. G. Broyden, Math. Comp. 19, 577; 1965.
- [48] L. Levien, C. T. Prewitt and D. J. Weidner, Am. Mineral., 1980, 65, 920.
- [49] Structure and stability of the (001) *a*-quartz surface, T. P. M. Goumans, Adrian Wander, Wendy A. Brown and C. Richard A. Catlowac., Phys. Chem. Chem. Phys., 2007, 9, 2146-2152.
- [50] Loudjhani. F, Unité d'El-Milia de Jijel.
- [51] D. Delga, 1955. J.P Bouillin, 1977 et de Y.Mehdjoub ; 1991.
- [52] J.Curie et Flamand "carte géologique de l'Algérie. Directeurs : MM. Pomel et Pouyaunne. Description stratigraphique générale de l'Algérie" ; 1889.
- .

## *Références Bibliographiques*

- [53] G. Betier 1927 et H. Renoudin ; 1929.
- [54] M.Rouboult, "La Kabylie de Collo ; Étude géologique. Thèse D'état. Paris. Bulletin du service de la carte géologique de l'Algérie, (2), No 10, 272 p" ; 1934.
- [55] Joseph Bolfa " Contribution à l'étude des gîtes métallifères de la Kabylie de Collo et de la région de Bône. Bulletin du service de la carte Géologique de l'Algérie 6, 216p " ; 1948.
- [56] D.Delga "Étude géologique de l'Ouest de la chaîne numidique. Thèse, Paris. Bulletin du Service de la carte géologique de l'Algérie, (2), Stratigraphie., Descriptions régionales, no 24, 533 p" ; 1955.
- [57] J.Hilly, "Étude géologique du massif de l'Edough et du Cap de Fer (Est constantinois)', Publication Faculté des Sciences Nancy, No. 125" 1957.
- [58] J. Glaconb, Bouillin "Laboratoire de Géologie Structurale, 4 Place Jussieu, 75252 Paris, France" ; 1967.
- [59] J.P. Bouillin," Géologie Alpine de la petite Kabylie dans les régions de Collo et d'EL Milia; Thèse, Paris -Toulouse, 511p" ; 1977.
- [60] A.Ouadabi 1987 et Y "Étude pétro-logique du complexe magmatique du Nord de la Kabylie de Collo. Thèse de Magister, Alger, 169 p".
- [61] Y. Mehdjoub "Cinématique des déformations et évolution P, T anté-alpines et alpines en Petite Kabylie (Algérie Orientale). Un model d'évolution du domaine tellien interne" ; Thèse doctorat. Université des Sciences., Université (USTHB), Alger, 193 p; 1991.
- [62] Kesri.Nafissa "Contribution à l'étude minéralogique du gisement de kaolin de Jijel" Master professionnel, Université Mohamed Boudiaf Oran ; 2014.

## *Références Bibliographiques*

## **Résumé**

Ce travail concerne l'étude théorique (étude par DFT) et expérimentale des kaolins. Dont la matière première locale de ce type, est constituée du kaolin de Tamazight d'El-Milia (Est algérien).

La première partie présenter et définir les matières premières argileuses naturelles. Les minéraux argileux sont les principaux composés utilisés dans la fabrication de nombreux produits tels les carreaux, les industries céramiques, les tuiles, la porcelaine...

La deuxième concerne l'utilisation de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) dépendante et indépendante du temps pour déterminer les propriétés structurales et optiques des nouveaux matériaux à base des complexes des métaux de transition monométalliques.

La troisième partie porte sur la caractérisation du kaolin naturel qui permet montre que les analyses par DRX et FTIR sont constitués principalement de kaolinite, de muscovite, ainsi que du quartz, en forte teneurs, et aussi les principales impuretés.

Une dernière partie est consacrée à l'analyse des résultats théoriques et expérimentaux nous a permis d'estimer la précision des deux approximations et ainsi de valider notre démarche.

Cependant, afin faire une étude plus complète (propriétés électroniques, optiques et diélectriques), il reste en perspective de reprendre la structure réelle du kaolin avec une capacité de calcul plus importante.

## **Abstract**

This Work relates to the theoretical study (study by DFT) and experimental of the kaolins. Whose local raw matériel of this type, Is consisted of the kaolin of Tamazight d' El-Milia (Is Algerian).

The first part to présent and define the natural argillaceous raw materials. The argillaceous minerals are the principal compounds used in the manufacture of many products the such squares, ceramic industries, the tiles, the porcelain...

The second relates to the use of the functional theory of density (DFT) dependant and independent of time to determine the structural and optical properties new materials containing the complexes of monometallic metals of transition.

The third part relates to the characterization of the natural kaolin which allowed watch that the analysis by DRX and FTIR are made up mainly of kaolinite, muscovite, as well as quartz, into strong contents, and also the principal impurities.

A last part is devoted to the analysis of the results theoretical and experimental allowed us to estimate the precision of the two approximations and thus to validate our step.

However, So making a more complete study (electronic, optical and dielectric properties), It remains in prospect to take again the real structure of the kaolin with a more important capacity of calculation.