

Méthodes spectroscopiques appliquées aux minéraux

Georges Calas

▶ **To cite this version:**

Georges Calas. Méthodes spectroscopiques appliquées aux minéraux. Société française de Minéralogie et de Cristallographie, pp.T1 : 1- 428 T 2 : 429 - 680, 1987. insu-00849799

HAL Id: insu-00849799
https://insu.hal.science/insu-00849799

Submitted on 1 Aug 2013

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

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

MÉTHODES SPECTROSCOPIQUES APPLIQUÉES AUX MINÉRAUX

Ouvrage collectif sous la direction de

G. CALAS

Volume 2

SOCIÉTÉ FRANCAISE DE MINÉRALOGIE ET CRISTALLOGRAPHIE

LISTE DES AUTEURS

Dominique BONNIN, Laboratoire de Physique Quantique, ESPCI , 10 rue Vauquelin, 75231 PARIS CEDEX 05.

Georges CALAS et Bernard CERVELLE, Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, tour 16 2ème étage, Universités Paris 6 et 7, 75252 PARIS CEDEX 05.

Alain DECARREAU, Laboratoire de Géochimie des Roches Sédimentaires, Batiment 504, Université Paris Sud, 91405 ORSAY CEDEX.

Bernard GEORGE, Institut Laue-Langevin, 156X, 38042 GRENOBLE CEDEX.

Alain DUBESSY, Centre de Recherche sur la Géologie de l'uranium, BP 23, 54501 VANDOEUVRE les Nancy.

Alain HERVE, Centre d'études nucléaires de Grenoble, Département de Recherche Fondamentale, Section de Résonance magnétique, 85X, 38041 GRENOBLE CEDEX.

Christian JANOT, Institut Laue-Langevin, 156X, 38042 GRENOBLE CEDEX.

Tahar MANOUBI, Laboratoire de Physique des Solides, Bat. 510, Université de Paris Sud, 91405 ORSAY CEDEX.

Jacqueline PETIAU, Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Universités Paris 6 et 7, UA CNRS 09, Tour 16, 75252 PARIS CEDEX 05.

Bernard PIRIOU, Laboratoire "Eléments de transition dans les solides", ER 60210 / CNRS, 1 Place A. Briand, 92195 MEUDON CEDEX.

Jean René REGNARD, Centre d'Etudes nucléaires de Grenoble, DRF/ Laboratoire d'Interactions hyperfines, 85X, 38041 GRENOBLE CEDEX.

Friedrich SEIFERT, Mineralogisches Institut, Universität Kiel, Olshausenstrasse 40, D- 2300 KIEL.

David VAUGHAN, Department of Geological Sciences, The University of Aston, Gosta Green, BIRMINGHAM B4 7ET.

*****
***
*

SOMMAIRE

Volume I

Chapitre 1 - Présentation générale des différentes spectroscopies par Ch. JANOT et B. GEORGE.

Chapitre 2 - L'effet Mossbauer par J.R. REGNARD.

Chapitre 3 - La spectrométrie des Rayons X par J. PETIAU.

Chapitre 4 - Spectroscopies optiques dans les minéraux : absorption, réflectivité, luminescence par G. CALAS.

Chapitre 5 - La diffusion des neutrons par C. JANOT.

Chapitre 6 - Spectrométries vibrationelles: infrarouge et diffusion Raman par B. PIRIOU.

Chapitre 7 - Introduction à la résonance magnétique par D. BONNIN.

Chapitre 8 - La résonance paramagnétique électronique par J. HERVE.

Chapitre 9 - Introduction à la résonance magnétique nucléaire; application à la cristallochimie des silicates lamellaires par D. BONNIN.

Volume II

Chapitre 10 - Chemical bonding in minerals par D.J. VAUGHAN.

Chapitre 11 - Optical properties of minerals par D.J. VAUGHAN.

Chapitre 12 - Intracrystalline distributions in minerals and the problem of solid solutions par F. SEIFERT.

Chapitre 13 - Etudes spectroscopiques de la structure des verres et la nucléation cristalline par G. CALAS et J. PETIAU.

Chapitre 14 - Apports des spectroscopies électroniques et vibrationelles à la connaissance des solutions hydrothermales par J. DUBESSY.

Chapitre 15 - Cristallogénèse à basse température par A. DECARREAU.

Chapitre 16 - Aspects spectrométriques de la télédétection électromagnétique (visible + IR proche, IR thermique et hyperfréquences-radar) pour la géologie par B. CERVELLE.

Chapitre 17 - Spectroscopie à nanoéchelle- Les pertes d'énergie des électrons sur le STEM par T. MANOUBI.

-*****-

CHAPITRE X

CHEMICAL BONDING IN MINERALS

David J. VAUGHAN

CHEMICAL BONDING IN MINERALS
(Liaisons Chimiques dans les Mineraux)

DAVID J. VAUGHAN

I. INTRODUCTION

Knowledge of the chemical bonding in minerals (which we also call their "electronic structures") forms the basis on which the crystal structures, physical properties and chemical properties of minerals can be understood or predicted. Studies of the bonding in minerals are therefore the most fundamental aspect of mineralogy and hence of the earth sciences.

The early descriptions of chemical bonding in minerals utilized purely ionic models in which the atoms were represented as charged spheres (ions) of a particular radius. The success of crystal chemical rules devised to predict the ways in which such ions would pack together to form minerals (Pauling, 1939; Goldschmidt, 1954) or would substitute one for another in minerals, led to the widespread use of ionic models in mineralogy, and particularly in the teaching of the subject. However, ionic models provide no information on the electronic structures of materials or on properties influenced by the behaviour of electrons. At the time that these crystal chemical rules were being formulated, most chemists were concerned largely with the description of bonding in molecules and the development of ideas stemming from the electron-pair bond and valence bond theory. Such theories have little direct application to minerals and offered no challenge to the ionic model.

Over the past thirty years, the range of experimental techniques used to study minerals has greatly increased. Notable amongst these have been the spectroscopic methods, many of which require electronic structure models for a proper analysis of the data that they provide. Conversely, the results derived from spectroscopic work provide the experimental basis for a greater understanding of chemical bonding in minerals. However, such understanding also requires advances in theories of chemical bonding and in the application of the theories to complex crystalline solids. Theoretical advances have been made in recent decades, particularly through the widespread availability of powerful computers.

In this presentation, the major bonding theories which have been applied to minerals are revised with emphasis on more recent developments and on the close links between spectroscopic studies and chemical bonding. Following an outline of the theoretical background, the electronic structures of a number of minerals are discussed as examples, and then the applications of bonding models considered with directions for future work.

II. THEORIES OF CHEMICAL BONDING

II.1 Atomic Structure

The behaviour of each of the electrons which surround the nucleus of an atom is described by a wave function (ψ) which represents a solution to the Schrödinger wave equation, one form of which is:

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h}\left[E - V_{(x,y,z)}\right]\psi_{(x,y,z)} = 0$$

where the square of the amplitude $|\psi_{(x,y,z)}|^2$ is the probability density of an electron at (x,y,z). E and V are kinetic and potential energy functions, m is the mass of the electron and h is Planck's constant. Solutions to this equation are restricted by boundary conditions which state that $|\psi|^2$ must be continuous, single valued, and everywhere finite. Wave functions define the spatial distribution of electron density about the nucleus i.e. the probability of finding an electron at a particular point at a particular instant of time. Boundary surfaces enclosing these regions of high electron density are the atomic orbitals. The overall wave function, giving a complete description of the state of an electron in an atom, is expressed in terms of the four quantum numbers (n, l, m and s), each of which can have only certain numerical values. The quantum numbers result from the solution of the Schrödinger equation for the hydrogen atom. Although the results for this atom represent only an approximation for atoms containing more than one electron, the hydrogen atom forms the model for discussing many-electron atoms. The Pauli exclusion principle states that each electron in an atom is defined by its own unique set of quantum numbers and no two electrons can have the same set of quantum numbers. The principal quantum number (n) relates to the average distance of the electron from the nucleus (hence the size of the orbital) and is the most important factor determining the energy of an electron. Electrons with n = 1, 2, 3 .... are said to occur in the K, L, M .... shells of the atom and are successively further from the nucleus. The azimuthal quantum number (l where l can equal 0, 1, 2, ... (n-1)) can be considered as representing the angular momentum of the electron and is related to the shape of the orbital. Azimuthal quantum numbers are designated s,p,d,f (hence a 4s orbital has n = 4, l = 0). The magnetic quantum number (m, where m can have all integral values from +l to -l) relates to the orientation of the orbital in space. Thus for a 3d orbital n = 3, l = 2 and hence m can take values +2, +1, 0, -1, -2 so that there are five kinds of d orbitals which differ in their orientations but are equivalent in energy (degenerate). Each orbital may contain only two electrons with a spin quantum number (s) of + 1/2 or - 1/2. This quantum number indicates

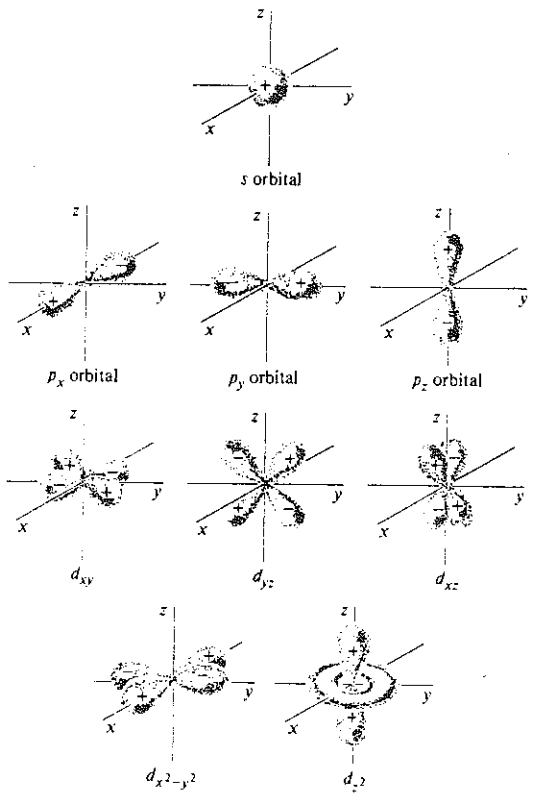


FIG. 1 The s, p and d atomic orbitals. The shaded areas represent regions which contain most (but not all) of the electron density. The sign of each wave function is also shown (after Vaughan and Craig, 1978; reproduced with the publishers permission)

that an electron may be regarded as spinning either clockwise or anticlockwise about an axis.

The shape and orientations of the s, p and d atomic orbitals are illustrated in Fig. 1. The s orbitals are spherically symmetrical; the 1s orbital ($n = 1$; $l = 0$; $s = \pm 1/2$) is the lowest energy atomic orbital and may contain one electron (as in hydrogen) or two electrons with opposite spins (as in helium and all heavier elements). The next orbital to be filled is the 2s orbital and then the three 2p orbitals ($n = 2$; $l = 1$; $m = +1, 0, -1$; $s = \pm 1/2$) which are dumbell-shaped orbitals directed along the three Cartesian axes. The sign of the wavefunction is positive in one lobe of the dumbell and negative in the other. The 3s and 3p orbitals succeed the 2p orbitals in energy and are in turn followed by the 3d orbitals; these have the five possible shapes or orientations shown in Fig. 1. This progressive filling of "hydrogen-type" orbitals presents a reasonable approximation of the periodic system of the elements. It should also be noted that according to Hund's rule, when p, d or f orbitals of equal energy are being filled, electron spins remain unpaired if possible.

The symmetries of the various atomic orbitals illustrated in Fig. 1 (and of the molecular orbitals discussed in later sections) are normally designated using group theory. For example, s orbitals are given the notation a_{1g} in which a indicates they are singly degenerate (i.e. there is one s orbital per principal quantum number); subscript 1 means that the sign of the wave function does not change on rotation about the centre of the atom; and subscript g refers to the fact that the wave function does not change sign on inversion through the centre of the atom. The p orbitals belong to the symmetry type t_{1u} in which t represents the three-fold degeneracy (three orbitals per principal quantum number); subscript 1 means the same as above; and subscript u shows that the sign of the wave function changes on inversion through the centre of the atom. The d orbitals consist of two groups. The d_{xy}, d_{yz}, d_{xz} orbitals are all designated t_{2g} in which t again represents threefold degeneracy; subscript 2 shows that the sign of the wavefunction does not change on rotation

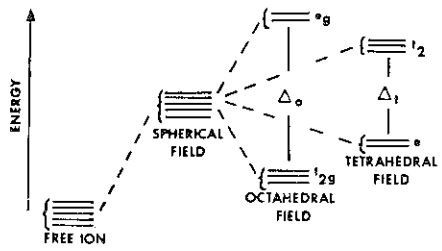


FIG. 2a Energy levels of the five d orbitals of a transition metal ion in different environments (after F D Bloss, 1971; reproduced with permission of the publisher)

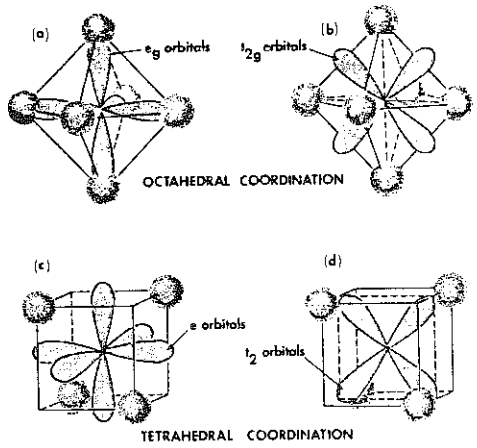


FIG. 2b The relationship between certain d orbitals of a transition metal cation and anions in octahedral and tetrahedral coordination to the cation.
(a) Shows the $d_{x^2-y^2}$ and d_{z^2} (without annular segment for simplicity) orbitals of the e_g set (in octahedral coordination).
(b) Shows the d_{yz} orbital as an example of one of the three t_{2g} orbitals (in octahedral coordination).
(c) Shows the $d_{x^2-y^2}$ orbitals as in (a) but in tetrahedral coordination (the e set).
(d) Shows the d_{yz} orbitals as an example of a t_2 orbital (in tetrahedral coordination).

about axes diagonal to the Cartesian axes; and subscript g has the same meaning as above. The $d_{x^2-y^2}$ and d_{z^2} orbitals are designated e_g where e represents two-fold degeneracy. Information on group theory and its applications to atomic structure and chemical bonding can be found in such texts as Cotton (1971) and Hall (1969).

II.2 Crystal Field Theory

The partly filled d orbitals of transition elements are responsible for the distinctive crystal chemical, thermodynamic, magnetic and optical properties of compounds which contain them. The d orbitals are the outermost orbitals in transition metal ions and for free ions, the five d orbitals are equal in energy (degenerate). If the ion were surrounded by a sphere of negative charge, the d orbitals would remain degenerate but their energies would be greater than in the free ion because the repulsive forces between the sphere of charge and the electrons in these orbitals would add to their potential energy (see Fig. 2). In other words, the d orbitals would be destabilized relative to the free ion situation. However, if the field of charge is in the form of six anions (or ligands) octahedrally coordinated to the transition metal ion, the non-uniform field of charge causes those orbitals proximal to the anions to be destabilized more than those orbitals which are further from the repulsive charge of the anions. In the case of octahedral coordination illustrated in Fig. 2, it is the d_{z^2} and $d_{x^2-y^2}$ orbitals (the e_g set) which are destabilized relative to the d_{xy}, d_{yz} and d_{xz} orbitals (the t_{2g} set). The five d orbitals are thus split by the crystal (or ligand) field into two degenerate sets of orbitals ; the t_{2g} and e_g sets - and the energy separating them is customarily symbolized Δ_o where the subscript o indicates octahedral coordination (Fig. 2). The analogous situation in tetrahedral coordination (Fig. 2) leads to destabilization of the d_{xy}, d_{yz}, and d_{xz} orbitals (the t_2 set) relative to the $d_{x^2-y^2}$ and d_{z^2} orbitals (e set). The energy of the crystal field splitting parameter is now symbolized as Δ_t. Further splitting of the orbital energy levels occurs in coordination sites of lower symmetry.

The crystal field splitting parameter (Δ) is actually an experimental parameter (obtained from spectroscopic measurements). In crystal field theory the anions (or ligands) are regarded as point charges and what is calculated is the effect of electrostatic repulsion of these point charges on the wave functions of the d electrons as briefly summarized in Fig. 3. Here, an octahedral array of point charges is shown as generating a potential at P of V, the value of which can be calculated as in the first expression in Fig. 3. Since the first term in this expression is spherically symmetrical it can be ignored; the second term is commonly abbreviated to D giving the simplified second expression for the potential. The effect of this potential in perturbing the d electron wavefunctions is then calculated by integrating the radial and angular wavefunctions as shown in the third expression. Part of this expression is insoluble and replaced by q. Solutions for the crystal field splitting energies can then be obtained as multiples of Dq. In fact, 10Dq is the theoretical equivalent of Δ. The final expression shows that Dq is inversely proportional to the fifth power of the average cation-ligand bond distance. Because the sum of energy shifts of all the d orbitals is zero relative to the equivalent spherically symmetrical field, it can be shown that the t_{2g} levels are stabilized by $2/5\,\Delta_o$ or the e levels by $3/5\,\Delta_t$.

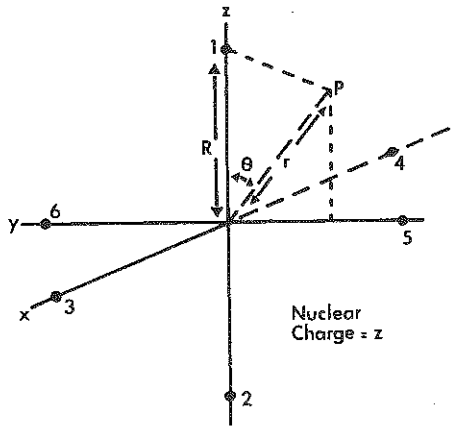
The importance of the splitting of the d orbitals is, of course, in its effect on the electrons occupying them. These are subject to two constraints, the first being the tendency to remain unpaired and to occupy as many orbitals as possible; the second is the tendency of the electrons to occupy the orbitals of lowest energy. This results in the possibilities of high-spin and low-spin states as illustrated for Fe^{2+}, Fe^{3+} and Cu^{2+} in Fig. 4. If we consider a transition metal ion with one d electron (such as Ti^{3+}) this increases its stability by $2/5\,\Delta_o$ in an octahedral site compared to an ion surrounded by an equivalent spherical field. This relative gain in energy - the crystal field stabilization energy - has an important influence in that it contributes to the stability of that ion in that particular site relative to other sites in the structure (or in a melt). For an ion with two

Total potential V at point P is:

$$V = \frac{6Ze^2}{R} + \underbrace{\frac{35Ze^2}{4R^5}}_{D} (x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5} r^4)$$

Neglecting first term and replacing the second with D:

$$V = D\ (x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5} r^4)$$



Perturbations on the wave functions of the d electrons are now calculated for this potential:

$$\int_0^{\infty} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} R_{nl}(r)\ \Theta_{lm}\ (\theta)\Phi_m\ (\phi) V R_{nl'}(r) \Theta_{l'm'}(\theta) \Phi_{m'}(\phi) r^2 \sin\theta dr\ d\theta\ d\phi$$

where $R_{nl}(r)$ is the radial part, and $\Theta_{lm}\ (\theta)\Phi_m(\phi)$ are the angular parts of a d wave function.

The radial part integral $\int_0^{\infty} R^2_{nl}(r) r^4 r^2 dr$ is insoluble and replaced by q where

$$q = \frac{2}{105} \int_0^{\infty} R_{nl}(r) r^4 r^2 dr$$

From the calculations, energy level diagrams constructed for various d electron configurationn. Splitting energies are expressed as multiples of Dq.

Note that:

$$Dq = \frac{35Ze^2}{4R^5} \left[\frac{2}{105} \int_0^{\infty} R^2_{nl}(r) r^4 r^2 dr \right]$$

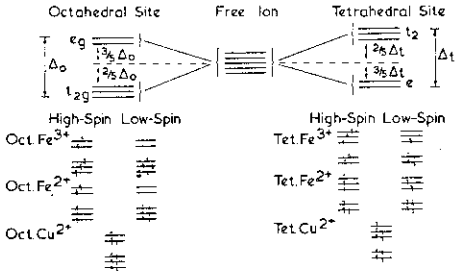


FIG. 4 Splitting of the 3d orbitals in octahedral and tetrahedral crystal fields and the high- and low-spin occupancy schemes of Fe^{3+}, Fe^{2+} and Cu^{2+}

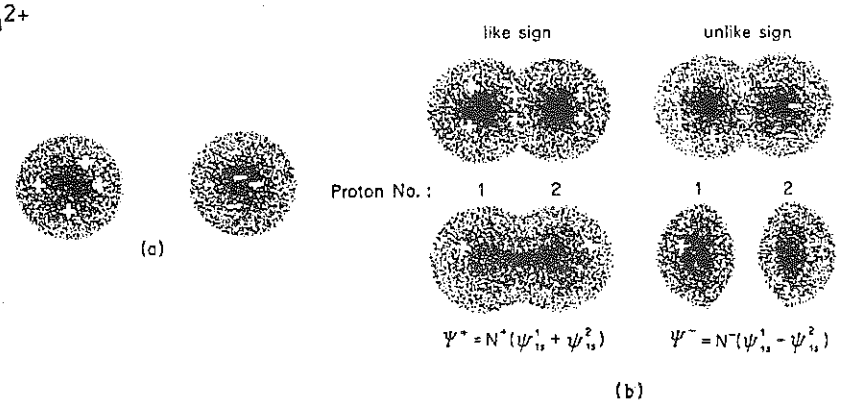


FIG. 5a (a) The relative signs of 1s orbitals of hydrogen. (b) Overlap of atomic orbitals and formation of molecular orbitals in H_2^+.

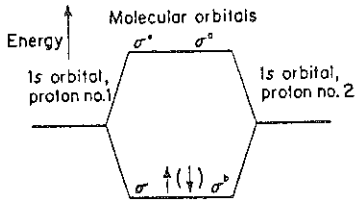


FIG. 5b The molecular orbital diagram for the 1s orbitals of two protons, containing one electron (H_2^-) and two electrons (H_2). The second electron is indicated in parentheses

d electrons in an octahedral site the gain is $4/5\ \Delta_o$ but for an ion (such as high-spin Fe^{3+}) with five unpaired d electrons there is no gain in energy.

A disadvantage of crystal field theory is that it considers the anions surrounding the transition metal ion as point charges whereas, in fact, considerable overlap between metal and anion orbitals may occur. This factor is introduced in the modification of crystal field theory known as ligand field theory. The major disadvantage of both theories, however, is that their applicability is limited to descriptions of the influence of the d electrons in transition metal compounds.

II.3 Molecular Orbital Theory

Atomic orbitals can be used to describe the relative energies and spatial distribution of electrons in an isolated atom. In much the same way it is possible to define molecular orbitals (MO's) which encompass the group of nuclei that may be regarded as a molecule. Like the atomic orbitals, they are described by wave functions which represent a solution to the Schrödinger wave equation. One approach to obtaining such molecular orbitals involves a linear combination of the atomic orbitals. The overlap of atomic orbitals is illustrated in Fig. 5 for the very simple case of the H_2^+ molecule and results in a relatively stabilized bonding MO with electron density concentrated in the interatomic region, and the relatively destabilized antibonding MO. As well the "cloud pictures" of electron density distributions for bonding and antibonding MO's, the respective wavefunctions are shown in Fig. 5 along with an energy level diagram in which the single electron is shown as occupying the bonding MO. A second electron needed to form the H_2 molecule would enter this orbital with opposite spin, still leaving the antibonding orbital empty. The kind of direct overlap between ls orbitals shown in Fig. 5 results in the formation of sigma (σ) bonding and antibonding (σ^*) molecular orbitals; this can also occur between s and p or p and p orbitals (Fig. 6). Also shown in Fig. 6 is the weaker indirect bonding interaction which can occur between d and p or d and d atomic orbitals to form pi (π) bonding and antibonding (π^*) molecular orbitals.

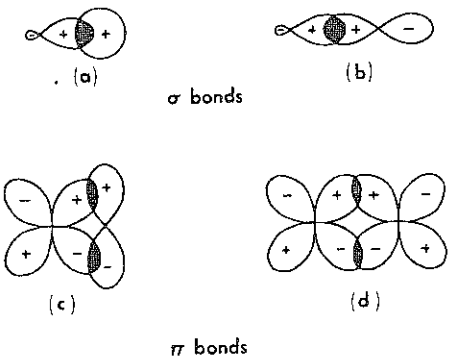


FIG. 6 σ molecular orbitals formed by s-p and p-p atomic orbital overlap; π molecular orbitals formed by d-p and d-d atomic orbital overlap (after Burns, 1970).

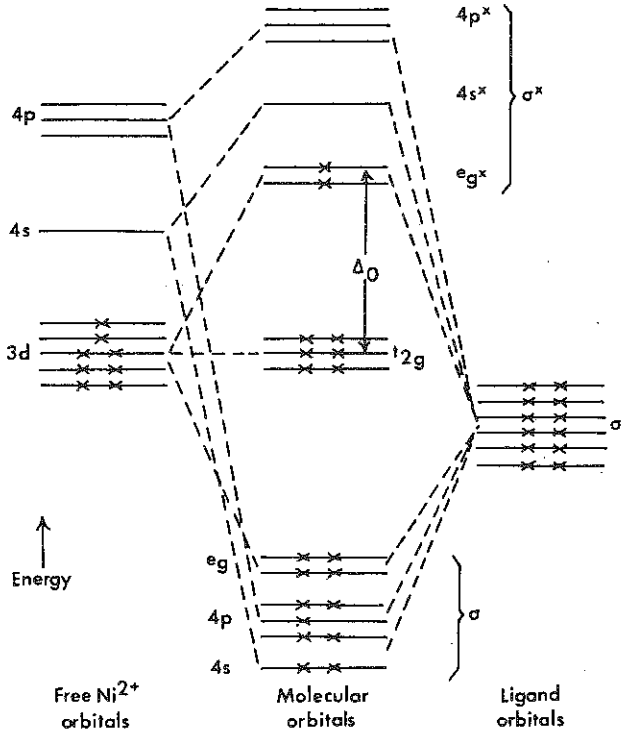


FIG. 7 Molecular orbital energy level diagram for the Ni^{2+} (d^8) ion in octahedral coordination.

More complex molecular orbital models for clusters of atoms are often presented in the form of energy level diagrams. A typical example which might be proposed as a qualitative model to represent Ni^{2+} in octahedral coordination to oxygen (an "NiO_6^{-10} molecule") would be as shown in Fig. 7. Here overlap between metal 3d, 4s and 4p orbitals and s and p orbitals on the oxygens results in a filled set of σ bonding orbitals and largely empty σ^* antibonding orbitals. Those antibonding orbitals which do contain electrons are largely metal 3d in character - the equivalent of the e_g orbitals of crystal field theory. The t_{2g} set of 3d orbitals are shown in Fig. 7 as remaining nonbonding. The separation between these orbitals is the equivalent of the Δ_o of crystal field theory.

II.4 Band Theory

The band theory of solids is developed from the idea of nearly free electrons moving in the periodic potential of the atom cores. This is because when a group of atoms is brought together to form a solid, the individual electronic energy levels of the separate atoms can be considered to "overlap" to form bands of closely spaced energy levels. As a result of the periodicity of the potential, discontinuities are introduced at wavelengths equal to half the spacing between the atoms, dividing the energies of the electrons into allowed bands separated by forbidden gaps

A much simplified model of a one-dimensional structure is shown as an example in Fig. 8. The position of each nucleus represents a deep potential-energy well; when the atoms are an "infinite" distance apart this can be regarded as "infinitely" deep. In the example shown, the electrons would all fall into fixed positions on the nuclei (in this case, the $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1$ configuration of sodium). Bringing the atoms closer together has the effect illustrated in Fig. 8 with the discrete levels broadening into bands. Each atomic orbital contributes one level to a band and because no more than two electrons can occupy the same energy level (by the Pauli exclusion principle), the lower bands are completely filled with electrons. The electrons in a filled band cannot normally move when

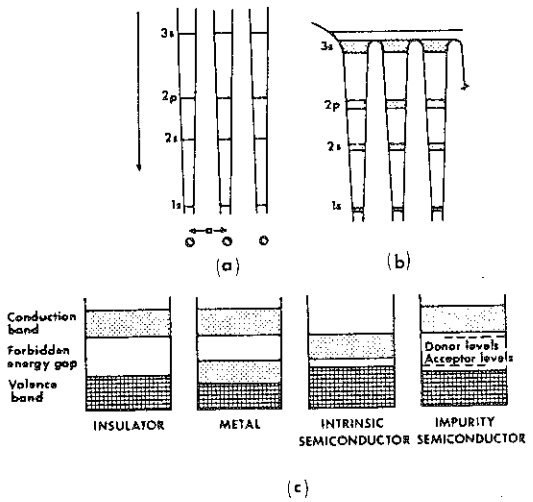


FIG. 8 Schematic band models of solids

(a) Energy levels in isolated sodium atoms

(b) Energy levels in a crystal of sodium

(c) Uppermost (valence) energy bands in the main types of solid.

energy, such as an electric field, is applied to them, because there are no vacant energy levels near to them; applications of large amounts of energy can force them up into an unoccupied band at a much higher level. The situation in the uppermost band containing electrons is different. This band (3s) is only half-filled so that electrons near the top of the filled zone can readily move up into unfilled levels in the same band. In this simple model, the level to which the 3s band is filled with electrons can be termed the Fermi level. This uppermost band has actually broadened enough to overlap the peaks of the potential energy barriers, so that electrons in the topmost levels can move freely throughout the crystal structure. The metallic properties of elemental sodium are thus explained by the half-filled 3s band, although a similar situation can arise through overlap of a filled and an empty band. If the separation between the filled valence band and empty conduction band is large, however, the material is an insulator e.g. in SiO_2 an energy of ~10

eV is required to promote an electron from the valence band to the conduction band. If the separation is only small (perhaps 1 or 2 eV) then the material is an intrinsic semiconductor.

This simple discussion has involved a "one-dimensional" structure and the true three-dimensional case is obviously much more complex. The theory derives from attempting to solve the Schrödinger equation for the electron in the presence of the periodic potential arising from the atoms of the crystal lattice. Because of the reciprocal relationship between energy and wavelength, the energy distributions are shown in reciprocal space as Brillouin zones - the energy gaps occurring at zone boundaries. The Fermi level now becomes a surface in reciprocal space - the Fermi surface and the band structure of a complex solid obviously shows important variations in different directions.

III. APPROACHES TO THE STUDY OF BONDING IN MINERALS

Having briefly and very simply outlined the major theories of chemical bonding, the question now is - how can these theories be applied to particular minerals? The basic data on the electronic configuration and character of the constituent atoms provide a starting point from which three main approaches can be used:

(1) The phenomenological approach in which knowledge of the crystal structure of the material and of properties such as magnetic and electrical behaviour are used as the basis for developing models.

(2) The experimental approach in which an attempt is made to determine electronic energy levels directly from spectroscopic data.

(3) The calculation approach in which a first principles or more approximate method of quantum mechanical calculation is used to compute the energies and spatial distributions of electrons in the system.

Ideally, models should be developed by combining all three

approaches to achieve a unified understanding of a particular mineral or group of minerals. The experimental and calculational approaches are capable of providing quantitative models; the former are widely discussed elsewhere in this text (see also Berry and Vaughan, 1984) and the latter briefly reviewed below. When used in combination, the results of calculations can be checked against experimental spectroscopic data; conversely, calculated electron energies can be used to assign features in the spectra. All of the data should agree with the known properties of the material.

Following a brief account of the use of quantum mechanical calculations in mineralogy, the relationships between different models and approaches are discussed with reference to a specific example (sphalerite). Applications to other major mineral groups are then considered.

III.1 Computational Quantum Mineralogy

Quantum mechanical calculations have been applied to the study of minerals since the early 1970's, although some earlier molecular orbital and band structure calculations in the physics and chemistry literature are of interest to mineralogists. As noted by Tossell (1984), in applying quantum mechanics to minerals we face two distinguishable difficulties, namely the choices of "model" and of "method". The choice of model centres on whether one attempts to treat the whole periodic solid, regarding the valence electrons as delocalized and free to move throughout the lattice; or whether one treats a small group of atoms removed from the solid and regarded as a "molecular cluster" within which the electrons can be regarded as localized. Once the model has been chosen, the choice then has to be made of a particular computational method. These choices are illustrated in Fig. 9 so as to show the considerable variety of methods and relationships between them.

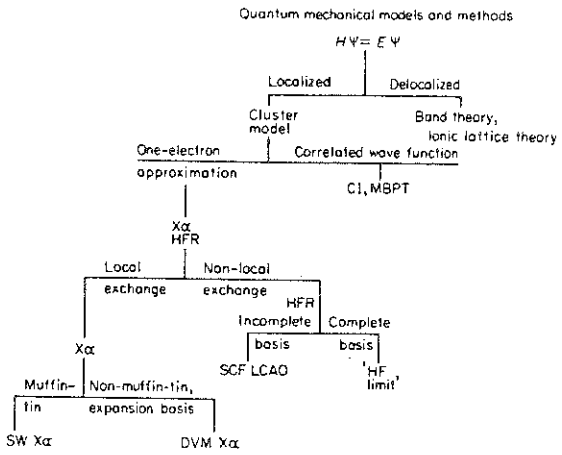


FIG. 9 Choices of physical model and computational method for quantum mineralogical studies (after Tossell, 1984; reproduced with the publishers permission)

As seen from Fig. 9, a choice of delocalized model means undertaking a band theory calculation or one involving some form of ionic lattice theory. The ionic lattice theory approaches are largely empirical and provide little direct information on the nature of bonding. However, they have been successfully used to predict structure types in complex silicates (Catlow et al, 1982). A choice of localized model involves selection of a "molecular cluster" (e.g. the SiO_4^{4-} cluster of silicates, CO_3^{2-} cluster of carbonates) and one of the large number of methods of molecular quantum mechanics. These methods can firstly be divided into those employing the one-electron approximation and those using correlated wave functions. In the former, each electron is assumed to move in a potential field produced by the nuclei and the averaged charge density of the other electrons. Such a wavefunction, however, does not properly describe the correlation in the motion of electrons i.e. the fact that the motion of one electron depends on the instantaneous positions of the other electrons not just on the charge density. In the methods of

configuration interaction and of perturbation theory these correlations are included, but such complex calculations have not yet been done for minerals. In calculations using the one-electron approximation, the most difficult terms to calculate are those describing the electron-electron repulsions, particularly the so-called "exchange" terms. These may be calculated using the Hartree-Fock-Roothaan (HFR) method or the more approximate local exchange or X_α (or Hartree-Fock-Slater) methods. The latter produce great computational savings and can yield accurate results. Hartree-Fock-Roothaan calculations can be further characterized by the size of the basis set of atomic orbitals that is used; the difficulty of computation increasing with the size so that most calculations on minerals have employed an incomplete basis set. X_α calculations can employ a large ("expansion") basis set but most of the calculations on minerals have used the so-called "muffin-tin" scattered wave procedure. In this method, the space of the molecular cluster is partitioned into regions and Schrödinger's equation is solved separately in the various regions. Such an approach enables dramatic savings to be made in computer time.

The computational methods employed by mineralogists over the past decade have largely centred on molecular cluster models. Hartree-Fock-Roothaan methods using an incomplete basis set have been used in calculations on clusters involving atoms of relatively low atomic number (e.g. Be, B, C, N, O, Si, Al, Mg etc.). Calculations on clusters involving transition metals or larger anions such as those of S, As, Se etc. have commonly employed the Scattered Wave X_α method. It is the results from these methods which will be emphasised in the examples discussed below. Solid state physicists have continued to perform band theory calculations on certain materials of mineralogical interest and some mention will also be made of these results.

III. 2 Relationships between Approaches - the example of Sphalerite (ZnS)

The various approaches can be illustrated with reference to sphalerite (β-ZnS). Pure sphalerite is a diamagnetic semiconductor with a large band gap ($\sim$3.6 eV). Both Zn and S occur in regular tetrahedral coordination so that on the basis of the observed structure and properties, the very simple MO energy level diagram shown in Fig. 10 can be proposed to describe the bonding in a "ZnS_4" cluster unit. Overlap between outermost s and p atomic orbitals on zinc and sulfur are regarded as resulting in the more stabilized σ -bonding molecular orbitals of the cluster and corresponding destabilized σ^* antibonding molecular orbitals, the former being completely filled with electrons and the latter empty. Overlap between molecular orbitals on adjacent "ZnS_4" clusters in a sphalerite crystal will lead to broadening of the MO energy levels into bands and this can be represented by the simplistic one electron MO/band model shown in Fig. 10.

Spectroscopic measurements can be used to quantify these simplistic models and in Fig. 10 are shown the valence region X-ray photoelectron spectrum (XPS) and a series of X-ray emission spectra (XES) of ZnS. The theory and experimental methods involved in these techniques are discussed elsewhere in this volume (Chapter). The advantage of combining them results from the fact that the XES spectra are subject to electric dipole selection rules and enable features to be assigned to transitions involving electrons in "molecular" orbitals dominantly made up of a particular group of atomic orbitals on metal or sulfur. On the other hand, all of the electrons in a system give rise to features in the XPS. Thus in comparing the spectra, which may be alligned using the energies of more deeply buried core orbitals, we can suggest that peak I in the XPS and XES arise from the same orbitals. Since this is the SK_β main peak in the XES, we can assign it in both spectra to orbitals which are dominantly sulfur 3p in character. Similar arguments enable peaks II, III and IV to be assigned to orbitals with zinc and sulfur s and p and some zinc 3d character (II) with dominantly zinc 3d character (III) and with dominantly sulfur 3s character (IV).

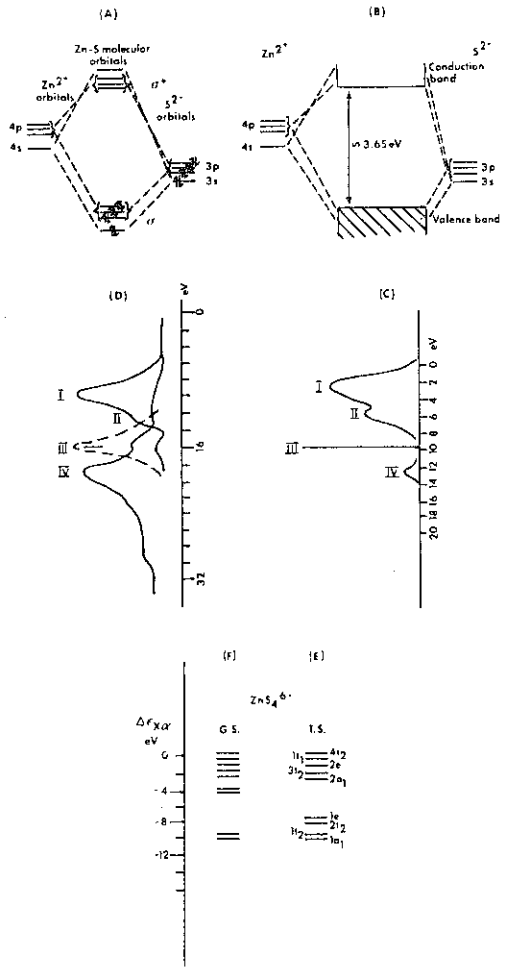


FIG. 10 Bonding in ZnS: (a) simplistic qualitative one-electron MO energy level diagram for ZnS_4 cluster; (b) simplistic one-electron band model for solid ZnS; (c) valence region X-ray photoelectron spectrum for ZnS; (d) valence region X-ray emission spectra for ZnS; (e) energy levels in a ZnS_4^{6-} molecular cluster from an $X\alpha$ calculation (transition state results); (f) energy levels in a ZnS_4^{6-} molecular cluster from an $X\alpha$ calculation (ground state results; see Tossell 1977b for original sources).

The interpretation of spectra like these entirely on the basis of qualitative models can clearly lead to errors in assignments, and a much better approach is to perform quantum mechanical calculations and use the results in the assignment of spectral features. Calculations using the $X\alpha$ scattered wave cluster method have yielded results in good agreement with experiment for ZnS and other sulfides (Tossell, 1977a,b; Tossell and Vaughan, 1981; Vaughan and Tossell, 1983). Calculations on a ZnS_4^{6-} cluster (Zn^{2+} in regular tetrahedral coordination to S^{2-}) produced the energy level diagram shown in Fig. 10 (after Tossell, 1977b). In this figure, the zero of the energy scale is generally taken as corresponding to the sulfur $3\underline{p}$ non-bonding orbitals, and in this way the results of calculations on different clusters may be compared. Data from spectra are then appropriately aligned with the energy levels obtained from the calculations. Results are shown here for both the ground state (GS) electronic configuration and using the transition state (TS) procedure which incorporates electronic relaxation effects. In the transition state concept, an electronic configuration halfway between the initial and final states is iterated to self-consistency, and the energy difference between these partially occupied orbitals is taken as the transition energy. Not surprisingly, the transition state results show better agreement with data from XPS and XES studies. As well as providing information on the order and relative separation of the MO energy levels, these calculations also provide information on the compositions of particular molecular orbitals in terms of the contribution of atomic orbitals of metal or sulfur. Thus, the $4\underline{t}_2$, $1\underline{t}_1$ and $2\underline{e}$ molecular orbitals are dominantly sulfur $3\underline{p}$ in character and non-bonding, whereas the $3\underline{t}_2$ and $2\underline{a}_1$ oribtals are the main metal-sulfur bonding orbitals. The $1\underline{e}$ and $2\underline{t}_2$ orbitals are the dominantly metal $3\underline{d}$ "crystal field" type orbitals in this system and the $1\underline{t}_2$, $1\underline{a}_1$ orbitals are sulfur $3\underline{s}$ non-bonding in character.

It is interesting to compare the results of the $X\alpha$ calculation on ZnS_4^{6-} with a band structure calculation on sphalerite as is done in Fig. 11. Here a conventional energy band structure diagram is shown for ZnS

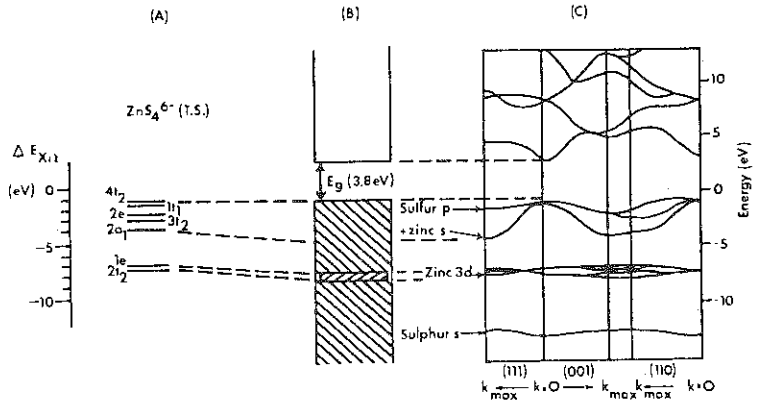
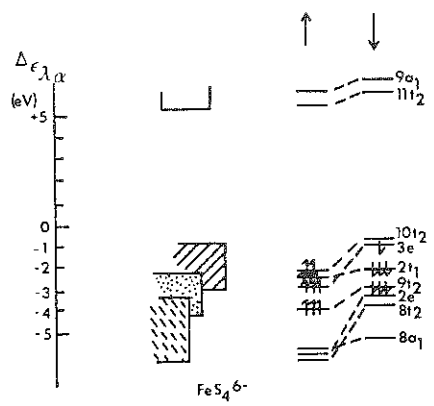


FIG. 11 Comparison of MO and band structure calculation results for ZnS: (a) energy levels from X_α calculation on a ZnS_4^{6-} molecular cluster (transition state); (b) one-dimensional representation derived from band structure calculation; (c) results of a band structure calculation (Korringa-Kohn-Rostoka method).

(after Eckelt, 1967) and these data are also simplified to a one-dimensional repesentation (Fig. 11) which is in turn compared to the result of the cluster calculation (Fig. 11). Such a cluster approach may well be more accurate for simulation of X-ray emission spectra than a band approach since the X-ray excitation may well be highly localized.

Many natural sphalerites contain substantial amounts of Fe^{2+} substituting for Zn^{2+} in tetrahedral sites and the nature of the iron-sulfur bond in this system can be considered with reference to X_α calculations on the FeS_4^{6-} tetrahedral cluster (Vaughan et al, 1974) which can, in turn, be compared with optical absorption spectra for iron-bearing sphalerite. The results of the FeS_4^{6-} cluster calculation shown in Fig. 12 illustrate the complexity which arises from spin polarization due to the four unpaired 3d electrons on the Fe^{2+} cation. This splits the MO energy

(A)



(B)

Type of transition	Assignment	CalΔE(TS)	Experimental ΔE (Fine structure)
Spin allowed $d-d$	$3e\downarrow \rightarrow 10t_2\downarrow$	2194	3850,3500,2950 3700,2850
Spin forbidden	$10t_2\uparrow \rightarrow 3e\downarrow$	13149	12120,1300
Spin flip $d-d$ (very weak)	$10t_2\uparrow \rightarrow 10t_2\downarrow$	14279	14500
	$3e\uparrow \rightarrow 3e\downarrow$	17586	16950
	$3e\uparrow \rightarrow 10t_2\downarrow$	18586	19600
Ligand-metal charge transfer	$2t_1\downarrow \rightarrow 3e\downarrow$	14279	14500
	$2t_1\downarrow \rightarrow 10t_2\downarrow$	13100	
	$9t_2\downarrow \rightarrow 3e\downarrow$	17586	16950
	$9t_2\downarrow \rightarrow 10t_2\downarrow$	19764	19600

FIG. 12 Electronic structure of iron-bearing sphalerite: (a) results of X_α calculations on the FeS_4^{6-} cluster; (b) calculated data on electronic absorption spectrum for iron-sphalerite.

levels into spin-up and spin-down groups and, in some cases, the calculated energy difference between a spin-up and its equivalent spin-down MO is as much as $\sim$ 2 eV. Again the calculations provide information on the composition and character of particular molecular orbitals with the crystal field type orbitals lying above (but overlapping with) a group of sulfur nonbonding orbitals which in turn lie above the main iron-sulfur bonding orbitals (Fig. 12). The optical absorption spectrum of iron-bearing sphalerite has been extensively studied (e.g. Marfunin et al, 1968) and the reported peaks can be compared with those predicted by the FeS_4^{6-} cluster calculations (utilizing the transition state procedure) as shown in Fig. 12. Agreement between calculated and observed transition energies is generally good, which both establishes the validity of the calculations and clarifies interpretation of the spectra.

IV. APPLICATIONS TO SOME MAJOR MINERAL GROUPS

IV.1 Silica and the Silicates

The most important unit which can be modelled as a "molecular" cluster in minerals is the SiO_4^{4-} tetrahedron. This is, of course, the basic building block of all silicate minerals as well as quartz and the other SiO_2 polymorphs. Not surprisingly, it has been the subject of numerous quantum mechanical calculations as well as spectroscopic studies.

The work of Gibbs and his collaborators, reviewed in Tossell and Gibbs (1977) and in Gibbs (1982), centres on the use of a variety of quantum mechanical methods applicable to small molecules in the study of silicates. Emphasis in this work has been on the prediction of bond lengths, angles and electron density distributions. For example, Tossell and Gibbs (1978) suggested that Si-O-Si bond angles in silicates may be simulated by calculations on the $(SiH_3)_2O$ (disiloxane) molecule (Fig. 13), having noted that the Si-O-Si angle in disiloxane is very similar to the average Si-O-Si angle in the various 4 coordinate polymorphs of SiO_2. They calculated (using an approximate SCF-LCAO method) curves for

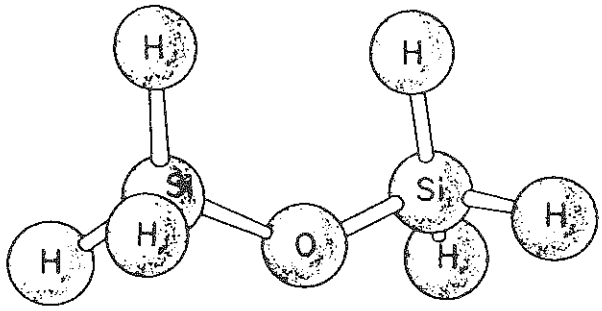


FIG. 13 $(SiH_3)O$ molecular model for Si-O-Si units in SiO_2

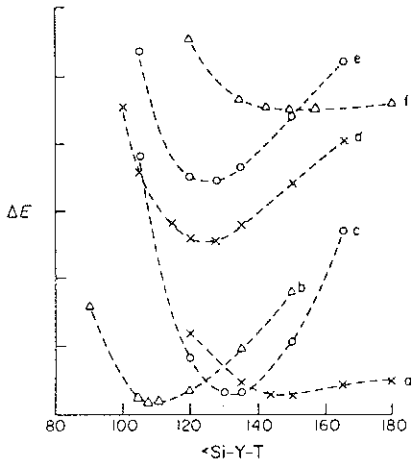


FIG. 14 Calculated total energy vs Si-A-B angles for: (a) SiH_3OSiH_3; (b) SiH_3SSiH_3; (c) SiH_3NHSiH_3; (d) $SiH_3OBeH_3^{-2}$; (e) $SiH_3OBH_3^{-1}$ and (f) $SiH_3OAlH_3^{-1}$. Energy divisions on vertical scale are equal to 0.01 Hartrees = 6.3 kcal/mole (after Tossell and Gibbs, 1978; reproduced with permission of the publisher)

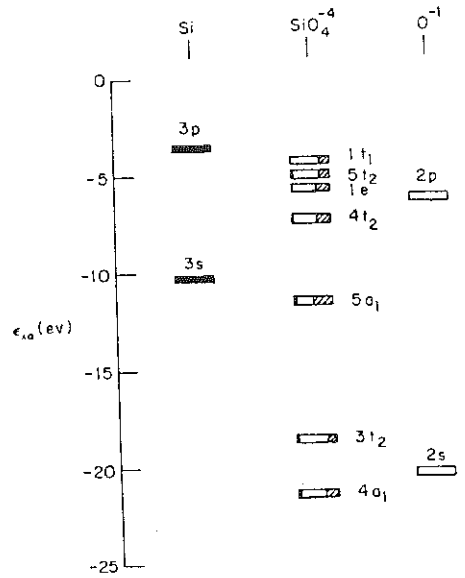


FIG. 15 MS-X_α SiO_4^{4-} molecular orbital diagram

UV spectral results for quartz from SiO_4^{4-} photoionization transition-state eigenvalue differences. Energies in eV

Assignment	Exp. ΔE[a)]	Calc. ΔE
$1t_1 \rightarrow 6t_2$	10.2	10.2
$1e, 5t_2 \rightarrow 6a_1$	11.7	11.4, 11.8
$4t_2 \rightarrow 6a_1$	14.3	13.6
$5a_1 \rightarrow 6t_2$	17.2	17.5

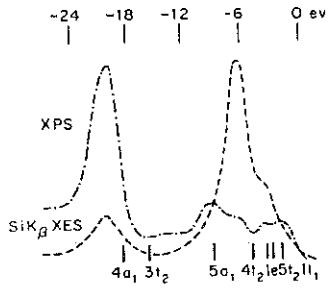


FIG. 16 Amorphous SiO_2 photoelectron spectrum and quartz SiK_β spectrum superimposed upon SCF X_α SiO_4^{4-} photoionization transition-state eigenvalues

total energy versus bond angle for this molecule and a number of other molecules of the type SiH_3-A-B (Fig. 14). They found that the calculations reproduced quite well the observed trends in average bridging angle and in the range of angles observed in solids. For example, the average Si-O-Si angles are about 145° but the angle is quite flexible (with possible values of $\backsim$125°-180°) consistent with a flat energy versus angle curve. By contrast, average Si-S-Si angles are about 110° and their range is small, consistent with a steep energy versus angle curve. This explains why silicon oxides are more readily polymerizable and are better glass formers than are silicon sulfides, the Si-S-Si angle is not deformable enough to accommodate a variety of structures.

The valence region molecular orbital structure of an SiO_4^{4-} cluster has been calculated using the $X\alpha$ method by Tossell et al (1973) and Tossell (1975a) as shown in Fig. 15. The valence orbitals of SiO_4^{4-} fall naturally into three sets. The lowest energy $4a_1 + 3t_2$ are mostly O2s in character with some Si3s and 3p participation - they are essentially nonbonding. Next, the $5a_1$ and $4t_2$ are the main σ bonding orbitals of the system with substantial Si3s or 3p and O2p character. The third set of orbitals $1e$, $5t_2$, $1t_1$ are best described as being nonbonding O2p-type orbitals.

These results can be compared with spectroscopic data. Fig. 16 shows the X-ray photoelectron spectrum (XPS) of amorphous SiO_2 and the SiK_β X-ray emission spectrum of quartz superimposed on the valence orbital energy levels recalculated using the transition state procedure. The lowest energy peak in the XPS is arbitrarily assigned to the $1t_1$ orbital and the other orbitals fit fairly well. The Si K_β XES involves transitions from orbitals with Si3p character to the Si1s orbital and can be assigned to the Si3p contribution in the $3t_2$, $4t_2$ and $5t_2$ molecular oribtals. As shown in Fig. 16, the calculations also show very good agreement with the experimental UV absorption spectra of quartz. Better quantitative agreement with experiment will probably require calculations on larger clusters and inclusion of the effects of correlation.

The results of calculations on an SiO_4^{4-} cluster should show better agreement with experiment for nesosilicates such as olivine $(Mg,Fe)_2SiO_4$ which contain "isolated" SiO_4 clusters. This is indeed the case as shown by the data in Fig. 17 which presents results on SiO_4^{4-} clusters at Si-O distances appropriate to quartz (1.609 A) and olivine (1.634 A). The variation in distance produces negligible change in orbital energies suggesting that the differences observed in the experimental results arise from next-nearest-neighbour interactions (i.e. the degree of polymerization).

The electronic structure of the MgO_6^{-10} cluster unit - an Mg^{2+} ion in regular octahedral coordination which could be regarded as an idealized model for the Mg sites in olivine - has also been studied using X_α calculations (Tossell, 1975b). This work also involved calculations on Al^{3+} and Si^{4+} in octahedral coordination to oxygen. In terms of simple oxides, these calculations can also be regarded as models for the minerals periclase, corundum and stishovite. The MO energy level diagrams for the relevant clusters shown in Fig. 18 show that the valence "band" consists of three parts: (1) a set of O2s nonbonding orbitals ($5a_{1g}$, $4t_{1u}$ and $1e_g$); (2) a set of bonding orbitals ($5t_{1u}$, $6a_{1g}$ and $1t_{2g}$) and (3) a set of O2p nonbonding orbitals ($1t_{2u}$, $6t_{1u}$, $2e_g$ and $1t_{1g}$). The lowest energy empty orbital of the conduction band is the $7a_{1g}$ orbital of central atom s character. As with other examples I have discussed, these calculations show quite good agreement with data from X-ray and optical spectra. They indicate that both the valence band width and valence-conduction band separation increase along the series Mg - Al - Si. This increase in "covalency" is shown most strongly by the increase in energy difference between the O2p nonbonding orbital set ($1t_{1g}$ - $1t_{2u}$) and the bonding orbital set ($1t_{2g}$ - $5t_{1u}$).

Using orbital binding energies both from calculations and spectroscopic measurements it is possible to consider the relative stability of Mg, Al and Si in octahedral and tetrahedral coordination to oxygen. The $5t_{1u}$ orbital in octahedral coordination (O_h symmetry) and

	$4a_1$	$3t_2$	$5a_1$	$4t_2$	$1e,5t_2$	$1t_1$
SiO_2 XPS	-20.8	-18.4	-7.8	-4.8	-1.9	0
Olivine XPS & XES	-20.2	-	-6.4	-3.0	-1.1	0
Difference (SiO_2 vs. olivine)	-0.6	0	-1.4	-1.8	-0.8	0
SCF-X_α calc. R(Si-O) = 1.609Å	-17.4	-14.5	-7.4	-3.2	-1.2	0
SCF-X_α calc. R(Si-O) = 1.634Å	-17.2	-14.4	-7.3	-3.1	-1.2	0
Difference (1.609 vs. 1.634Å)	-0.2	-0.1	-0.1	-0.1	0.0	0

see Tossell (1977) Amer. Mineral. 62, 136-141 for sources of data

FIG. 17 Comparison of experimental quartz and olivine relative orbital energies with SCF-X_α results for R(SiO) = 1.609 and 1.634Å

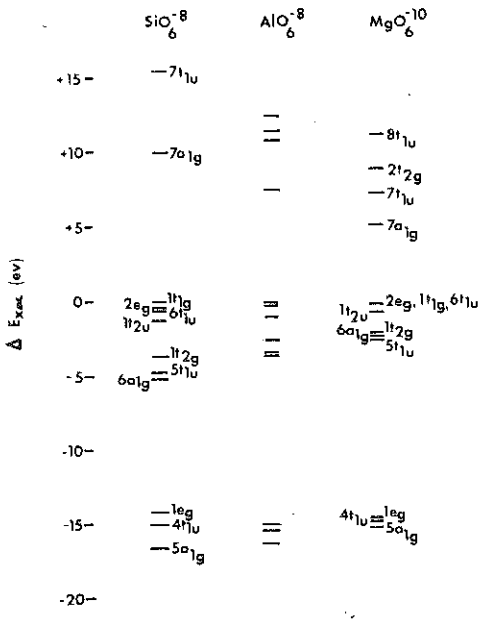


FIG. 18 SCF X_α MO diagrams for MgO_6^{-10}, AlO_6^{-9} and SiO_6^{-8} (with $1t_{1g}$ orbital energies set equal).

	Si	Al	Mg	
	Experimental			
T_d $(4t_2)$	12.0	10.2	7.0	
O_h $(5t_{1u})$	-----	10.9	9.2	
ΔBE $(O_h - T_d)$	-----	0.7	2.2	
$\Delta M_{K_\beta}(T_d - O_h)$	-0.6	0.0	2.0	
	Calculated			
T_d $(4t_2)$	9.8	8.9	7.9	(assumed $1t_1$ at 6.6)
O_h $(5t_{1u})$	11.9	10.7	9.6	(assumed $1t_{1g}$ at 7.1)

Experimental binding energies are obtained from XPS and XES spectra

FIG. 19 Comparison of $5t_{1u}$ and $4t_2$MO binding energies

the $4t_2$ orbital in tetrahedral coordination (T_d symmetry) can be regarded as the main bonding orbitals of the systems and indicators of the stability of the metals in the two coordinations. In Fig. 19 the binding energies for these two orbitals are shown for Si, Al and Mg based on XPS and metal K_β XES data and on X_α calculations. These values show the large relative gain in stabilization of these main bonding orbitals in octahedral sites for Mg, the much smaller gain for Al, and relative destabilization in octahedral sites for Si in accordance with the preferred coordination numbers observed.

IV.2 Iron and Titanium Oxides

Hematite has a rhombohedral crystal structure with the iron in octahedral coordination to oxygen. It can be modelled through calculations on an FeO_6^{9-} cluster, this cluster also being appropriate for considering the electronic structures of other oxides or silicates containing Fe^{3+} octahedrally coordinated to oxygen. This system is much more complex than say SiO_4^{4-}, not only because it contains many more electrons (and orbitals) but also because it is an open shell system containing unpaired electrons (it has a $(t_{2g})^3$ $(e_g)^2$ configuration for the highest energy filled orbitals, the crystal field-type orbitals of octahedrally coordinated high-spin Fe^{3+}).

Cluster calculations have been undertaken on FeO_6^{9-} using the X_α-scattered wave method (Tossell et al, 1974) and including the effects of spin-polarization resulting from the unpaired electrons. As shown in the MO energy level diagram for the valence region (Fig. 20), this splits the energy levels into "spin-up" and "spin-down" MO levels shown here between the corresponding free atom energy levels. The highest filled orbital is the $3e_g\uparrow$ (an antibonding orbital with Fe3d + O2p character) which is separated from the other crystal field-type orbital containing electrons ($2t_{2g}\uparrow$) by the $1t_{1g}\uparrow$ and $6t_{1u}\uparrow$ orbitals which are essentially O2p nonbonding orbitals, as also is the $1t_{2u}$ orbital. Here we see differences between this model and the conventional qualitative MO

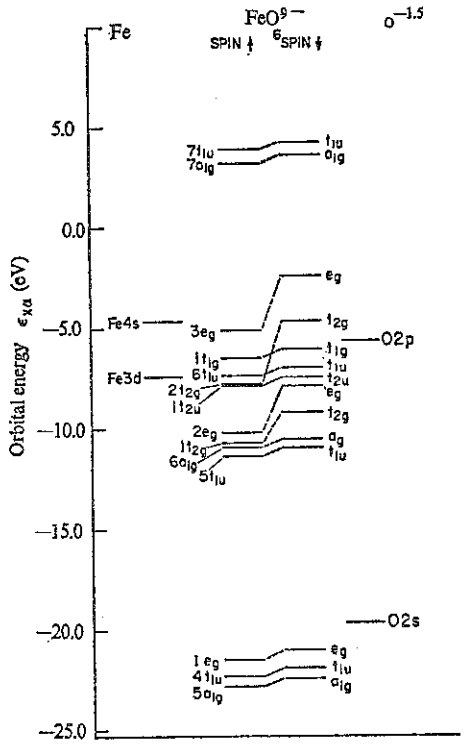


FIG. 20 FeO_6^{9-} MO diagram (R(Fe - O) = 2.06 A). The highest occupied orbital is the $3e_g\uparrow$, containing two electrons

model in which the crystal field type orbitals are shown as lying above the other filled orbitals in energy. The spin-down $2t_{2g}$ and $3e_g$ levels are the lowest energy empty levels. The main σ bonding orbitals are $2e_g$, $1t_{2g}$, $6a_{1g}$ and $5t_{1u}$ and lie 3-4 eV below the O2p nonbonding levels. Much lower in energy are a group of O2s nonbonding orbitals and about 9 eV above the highest filled orbital lie the empty $7a_{1g}$ and $7t_{1u}$ antibonding levels. Comparison of calculated energy levels (using the transition state procedure) with spectroscopic data again shows quite good agreement, as for example with the Fe_2O_3 XPS data (Fig. 21).

Calculations such as that illustrated in Fig. 21 can also be used to construct rather more simplified "working models" for the Fe-Ti oxides as shown in Fig. 22 for hematite and ilmenite ($FeTiO_3$). Vaughan and Tossell (1978) have used such models to explain the properties of these oxides (along with magnetite, ulvöspinel, rutile, eskolaite and chromite). In Fig. 22 the crystal field type levels are shown as discrete (localized on the cation) whereas other levels are shown as broadening into bands which have been broadly identified as the main metal-oxygen bonding band, a corresponding antibonding (conduction) band and an oxygen nonbonding band. The structures of valence and conduction bands in hematite and ilmenite are very similar but the 3d levels of Fe^{2+} do not overlap the oxygen nonbonding band of ilmenite as much as those of Fe^{3+} in hematite. Also, along with the empty Ti 3d levels there is the additional $t_{2g}\downarrow$ electron of Fe^{2+}.

Regarding the properties of these two oxides, electrical and magnetic studies show that both are semiconducting antiferromagnetics at room temperature with outermost valence electrons localized on the cations as shown in Fig. 22. These models also indicate a smaller separation between occupied and unoccupied energy levels in hematite which should indicate a significantly lower resistivity. Available data confirm that the intrinsic resistivity of hematite is about one third that of ilmenite ($\sim$0.3 ohm-m versus 0.8-1.8 ohm-m; Shuey, 1975). Electronic transitions which may give rise to features in the optical spectra of these

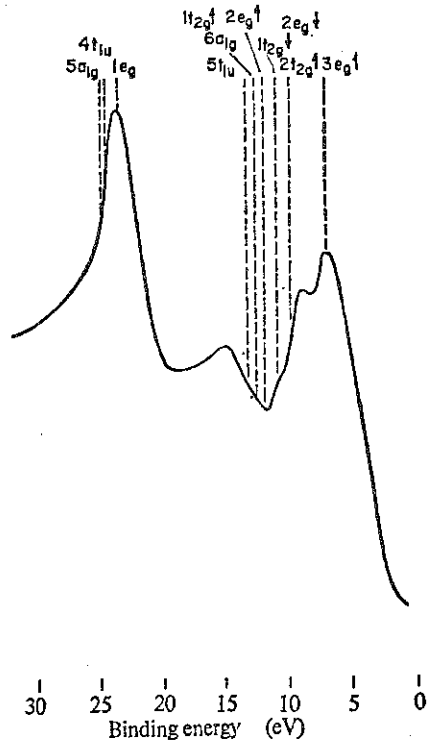


FIG. 21 SCF $X\alpha$ photoionization transition state eigenvalues superimposed upon the Fe_2O_3 X-ray photoelectron spectrum

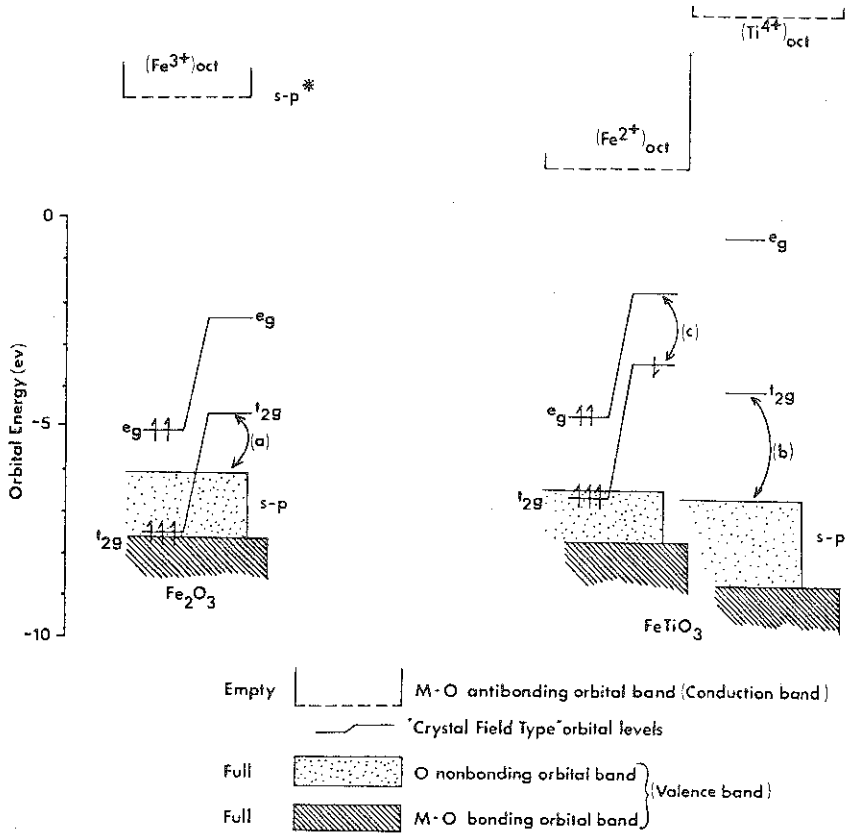


FIG. 22 Molecular orbital/band models to illustrate the electronic structures of hematite and ilmenite. Calculations were performed on an FeO_6^{9-} cluster at an Fe-O distance of 2.06A (as in Fe_2O_3), a FeO_6^{10-} cluster at an Fe-O distance of 2.17A (cf. 2.14A in $FeTiO_3$) and TiO_6^{9-} cluster at a Ti-O distance of 1.965A (cf. 1.98A in $FeTiO_3$).

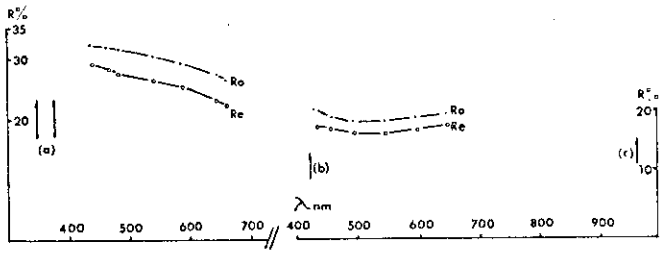


FIG. 23 Spectral reflectivity data in the visible light range (~400-700nm) for hematite (left) and ilmenite (right). Data are shown for both the ordinary (R_o) and extraordinary (R_e) vibration directions in plane-polarized light; arrows indicate the energy regions of the major electronic transitions.

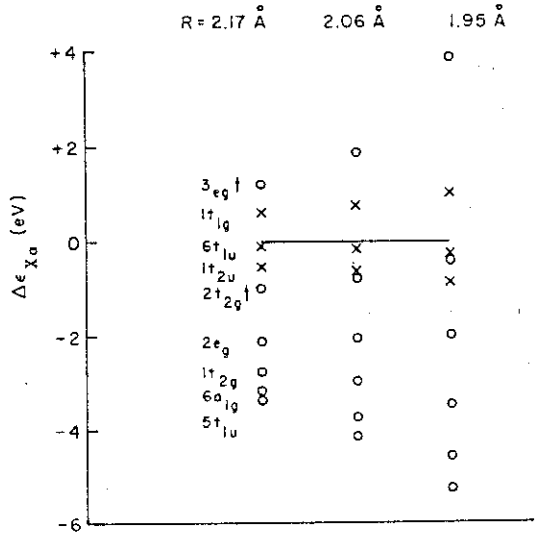


FIG. 24 Variation of MO energies for FeO_6^{9-} as R(Fe-l/3) is decreased from 2.17 to 2.06 to 1.95A. (Horizontal line corresponds to constant $1t_{1g}$, $6t_{1u}$, $1t_{2a}$ average energy. Crosses signify O2p nonbonding orbitals; other orbitals are indicated by open circles. Highest occupied orbital is $3e_g$ with two electrons) (after Tossell, 1976; reproduced with the publishers permission).

minerals are also shown (labelled a,b,c) in Fig. 22. For reasons discussed elsewhere (Chapter), these transitions can be employed to explain the shapes of the spectral reflectance curves in the visible light region of the two minerals (Fig. 23). An interesting point here is that calculations have been performed on a TiO_6^{-9} cluster (Ti^{3+} in octahedral coordination to oxygen) which show that Ti^{3+} substitution in ilmenite should produce a positive feature at ~530 nm in the spectral curve. Such a feature has been observed in the spectra of lunar ilmenites (A. El Goresy, pers. comm.).

Thermochemical data for hematite and ilmenite show considerable differences in heats and free energies of formation (ΔH^{o}_{298} = -197.3 kcal/gfw for hematite; -295.6 kcal/gfw for ilmenite). The model shown in Fig. 22 emphasises not only the additional stabilization of Fe^{2+} in ilmenite due to the additional 3d electron but also the fact that the Ti^{4+} - O bonding orbital set is stabilized (by ~ 1 eV) relative to the iron-oxygen bonds. This is a very important contribution to the stability of ilmenite relative to hematite.

A very important area of application of electronic structure models and calculations is in the prediction of the behavior of minerals at very high pressures. A simple way in which to approach this problem is to perform calculations at reduced internuclear distances as Tossell (1976) has done for iron oxides and related minerals. The changes in an FeO_6^{-9} cluster are shown in Fig. 24 as the Fe-O distance is reduced from 2.17 A to 1.95 A. Here, crosses represent the O2p type orbitals and crystal field and metal-oxygen bonding orbitals are represented by circles. The calculations show an expected increase in crystal-field splitting with increased pressure in agreement with experimental data. The destabilization of the crystal-field type orbitals is accompanied by a relative stabilization of the main bonding orbitals, the nonbonding O2p orbitals remaining almost unaffected. Similar calculations on MgO_6^{-10} shows much smaller effects and even less change would be expected in the less compressible SiO_4 unit with increasing pressure.

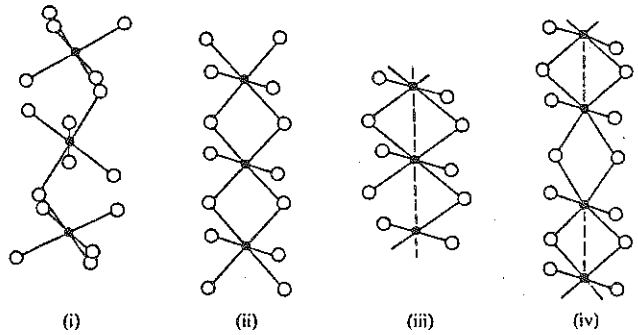


FIG. 25 Disulfide crystal structures showing the linking of octahedra in (i) pyrite, (ii) marcasite, (iii) loellingite and (iv) arsenopyrite (after Vaughan and Craig, 1978).

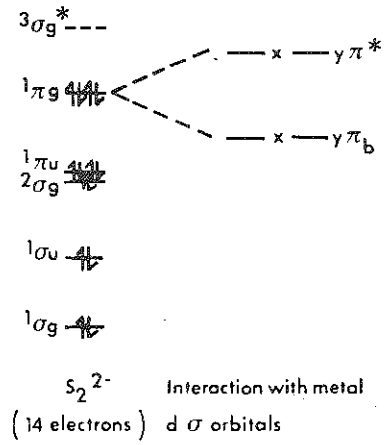


FIG. 26 MO energy-level diagram for the S_2^{2-} dianion and splitting of the highest-energy orbital containing electrons on interaction with metal d orbitals.

Hence the major changes in electronic structure at depth in the Earth are expected to occur in the transition metal-oxygen polyhedra. One such change which would have important implications for Mantle geochemistry and physical properties is the possible spin-pairing of electrons in transition metal d orbitals at high pressure. Tossell (1976) has used data from spectra and calculations to predict a high-spin → low-spin transition in Fe^{2+} octahedrally coordinated to oxygen as occurring at 300-400 kbar or 600-700 kbar depending on the values used for the volume change accompanying the transition.

IV. 3 Disulfides, Diarsenides and Sulfarsenides and Qualitative Perturbational MO Theory

High quality spectroscopic studies and large quantum mechanical computations are unlikely to be undertaken by large numbers of mineralogists. There is, therefore, considerable interest in developing more general qualitative theories that nevertheless make useful mineralogical predictions. An example of such an approach is provided by considering the crystal chemistry of the disulfides and diarsenides with structures based on pyrite (FeS_2), marcasite (FeS_2) and loellingite ($FeAs_2$). As illustrated in Fig. 25, whereas in the pyrite structure FeS_6 octahedra share corners, in the marcasite form of FeS_2 they share edges normal to the c-axis direction. Variants of the marcasite structure occur in $FeAs_2$ (loellingite) and FeAsS (arsenopyrite), with the former having closer metal-metal distances across the shared edge than in marcasite and the latter having alternate long and short distances. Partly because of these features attention has been focussed on metal-metal interactions in attempts to explain these structures (e.g. Hulliger, 1968; Nickel, 1968).

Tossell et al (1981) and Tossell (1983) employed an approach in which attention is focussed on the highest occupied MO of the electron donor and the lowest unoccupied MO of the electron acceptor and their energies and overlaps. A molecular orbital scheme for the S_2^{2-} ion based on $X\alpha$ calculations is shown in Fig 26. In S_2^{2-} 14 valence electrons are

involved in filling the orbital up to $1\pi_g$ which is antibonding in character. Mixing of this $1\pi_g$ with metal d orbitals of σ symmetry with respect to M-S bonding generates two pairs of orbitals, one oriented in the xz plane and the other in the yz plane (where z is the internuclear axis direction). Each pair consists of an orbital stabilized compared to $1\pi_g$ and hence a metal-sulfur bonding orbital (π_b) together with a destabilized antibonding orbital (π^*). In a disulfide such as FeS_2 with a 14 electron dianion, counting the electrons added to the orbitals shows that all of the π_b orbitals will be filled and all the π^* empty. If we consider $FeAs_2$, the evidence from Mössbauer isomer shifts (Vaughan and Craig, 1978) and other criteria strongly suggests that the oxidation state of iron remains Fe^{2+} and hence the dianion is As_2^{2-}. The molecular orbital scheme for this dianion is the same as for S_2^{2-} (Fig. 26) but there are only 12 valence electrons so that only one component of the π_b orbital set would be filled (say π_{bx}). This should be reflected in a difference in the geometry of metal-anion coordination and, indeed, whereas the metals are symmetrically disposed about the anion in the pyrite structure, in loellingite the metal-anion coordination is distorted so that the metal atoms lie in almost the same (say xz) plane (see Fig. 27). This approach points to the electron occupancy in the dianion system as the structure-determining factor and can be extended to explain the structures adopted by other disulfides, diarsenides and sulfarsenides. In arsenopyrite, for example, the As end of the AsS group is effectively a "12 electron system" while the S end is a "14 electron system" resulting in alternately greater or less distortion of the coordination of metals around the anion.

Arguments of the type outlined above can also be used to clarify stability relationships between the minerals. Thus FeS_2, as a 14 valence electron system, should adopt the pyrite structure in which the three Fe atoms coordinated to S are symmetrically disposed about x and y. However, FeS_2 also crystallizes with the marcasite structure in which the coordination geometry is more like that in loellingite. In order to favour the marcasite structure, the S_2^{2-} anion should acquire "12 electron-like"

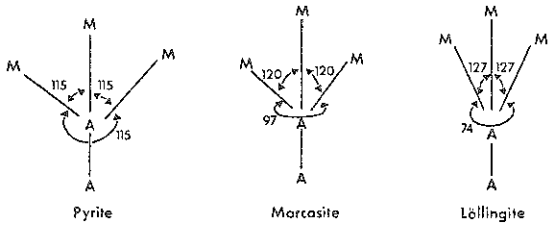


FIG. 27 Geometries of M atoms about A in pyrite, marcasite and loellingite structures.

$$[S-S]^{2-} + H^{+} \rightleftharpoons \left[\begin{array}{c} H \\ | \\ S-S \end{array}\right]^{-}$$

$$Fe^{2+} + \left[\begin{array}{c} H \\ | \\ S-S \end{array}\right]^{-} \rightarrow FeS_2 \text{ Marcasite}$$

FIG. 28 Proposed mechanism of marcasite formation in acid solution.

character. The answer to this problem, and to the long debated question of the relationship between pyrite and marcasite, has been suggested to depend on the mechanism of formation of marcasite. Whereas pyrite can readily be synthesised by direct reaction between elemental iron and sulfur, marcasite can only be synthesised by precipitation from (preferably acid) solution. This is also in accordance with the occurrence of natural marcasite in low temperature assemblages. As shown in Fig. 28 interaction in solution of one of the $1\pi_g$ orbitals of S_2^{2-} with H^+ ions would effectively remove two electrons from the system, so that the S_2^{2-} group would then behave as a 12 electron system. The three Fe atoms coordinated to each sulfur of the S_2 group would then adopt the nearly coplanar geometry of loelliingite. Subsequently, loss of H^+ in the later stages of crystallization would lead to some readjustment and adoption of the marcasite structure.

CONCLUDING REMARKS

Theories of chemical bonding are essential for the interpretation of spectroscopic data, which in turn provide information to test and refine bonding models. Such models are ultimately capable of explaining and predicting all of the physical and chemical properties of minerals. Considerable advances have been made over the past two decades in applying bonding theories to minerals, and the next decade should see considerable advances in the prediction of mineral properties under varying conditions.

REFERENCES

Berry F.J. and Vaughan D.J. (1984) Chemical Bonding and Spectroscopy in Mineral Chemistry. Chapman and Hall, London

Catlow C.R.A., Thomas J.M., Parker S.C. and Jefferson D.A. (1982) Nature (Lond.), 295,

Cotton F.A. (1971) Chemical Applications of Group Theory. Wiley, New York

Eckelt P. (1967) Phys. Stat. Solidi, 23, 307

Gibbs G.V. (1982) Amer. Mineral., 67, 421

Goldschmidt V.M. (1954) Geochemistry. Clarendon Press, Oxford

Hall L.H. (1969) Group Theory and Symmetry in Chemistry. McGraw Hill, New York

Hulliger F. (1968) Struct. Bonding, 83

Marfunin A.S., Platonov A.N. and Fedorov V.E. (1968) Soviet Phys. Solid State, 9, 2847

Nickel E.H. (1968) Canad. Mineral., 9, 311

Pauling L. (1939) The Nature of the Chemical Bond. Cornell University Press

Shuey R.T. (1975) Semiconducting Ore Minerals. Elsevier, Amsterdam

Tossell J.A. (1975a) J. Amer. Chem. Soc., 97, 4840

—— (1975b) J. Phys. Chem. Solids, 36, 1272

—— (1976) Amer. Mineral., 61, 130

—— (1977a) J. Chem. Phys., 66, 5712

—— (1977b) Inorg. Chem., 16, 2944

—— (1983) Phys. Chem. Mineral., 9, 115

—— (1984) In Chemical Bonding and Spectroscopy in Mineral Chemistry (F.J. Berry and D.J. Vaughan, eds.) Chap 1, Chapman and Hall, London

Tossell J.A. and Gibbs G.V. (1977) Phys. Chem. Mineral., 2, 21

—— and —— (1978) Acta Cryst., A34, 463

Tossell J.A. and Vaughan D.J. (1981) Inorg. Chem., 20, 3333

Tossell J.A., Vaughan D.J. and Johnson K.H. (1973) Chem. Phys. Lett., 20, 329

——, —— and —— (1974) Amer. Mineral., 59, 319

Tossell J.A., Vaughan D.J. and Burdett J.F. (1981) Phys. Chem. Mineral., 7, 177

Vaughan D.J. and Craig J.R. (1978) Mineral Chemistry of Metal Sulfides. Cambridge University Press

Vaughan D.J. and Tossell J.A. (1978) Canad. Mineral., 16, 159

—— and —— (1983) Phys. Chem. Minerals., 9, 253

Vaughan D.J., Tossell J.A. and Johnson K.H. (1974) Geochim. Cosmochim. Acta, 38, 993

CHAPITRE XI

OPTICAL PROPERTIES OF MINERALS

David J. VAUGHAN

OPTICAL PROPERTIES OF MINERALS
(Optique des Mineraux)

DAVID J. VAUGHAN

I. INTRODUCTION

The interaction of light with minerals examined in the hand or using a (polarizing) transmitted or reflected light microscope gives rise to a range of phenomena upon which the most important means of mineral identification and characterization are based. These phenomena include refraction, absorption, scattering and reflection of the light and result in color, lustre and streak at the macroscopic level. At the microscopic level, where plane polarized light is normally used, the same phenomena, along with changes in the orientation or nature of polarization, also result in such properties as pleochroism (and dichroism), bireflectance and optical anisotropy.

Virtually all such phenomena ultimately depend upon the interaction between a beam of light and the electrons in the mineral, and hence on the electronic structure (or "chemical bonding") in the mineral. A proper understanding of the optical properties of minerals, therefore, depends on a knowledge of their electronic structures. Conversely, study and measurement of optical properties can provide information about the electronic structures of minerals. As well as the macroscopic and microscopic observations routinely used by mineralogists, optical properties can be examined and measured using a variety of spectroscopic

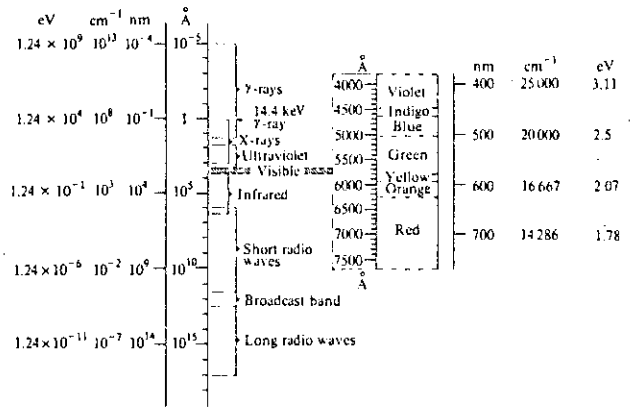


FIG. 1 The electromagnetic spectrum between 10^{-5} and 10^{15} A. Energies within this range are also shown as wavenumbers (cm^{-1}) and electron volts (eV). Energies of the visible light range are shown on an expanded scale (after Craig and Vaughan, 1981; reproduced with the publishers permission)

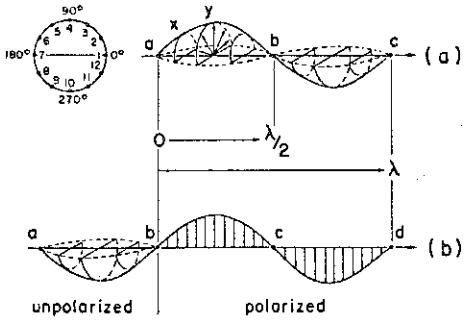


Fig. 2 The wave motion of light showing: (a) unpolarized light with the wave motion represented along the propagation direction and normal to it (on the left); (b) unpolarized light in contrast to light that is linearly polarized (after Craig and Vaughan, 1981; reproduced with the publishers permission)

techniques. In this article, the emphasis is on the relationship between mineral optics and electronic structure, not on the classical optical theories used to explain many of the phenomena seen under the transmitted or reflected light microscope. The latter are familiar to most mineralogists and extensively discussed elsewhere (e.g. Hartshorne and Stuart, 1960; Bloss, 1961; Galopin and Henry, 1972; Craig and Vaughan, 1981).

I.1 The Nature of Light

Before considering the interaction of light with minerals it is appropriate to briefly review the nature and certain of the properties of light itself. Light is a form of electromagnetic radiation that is emitted by matter that is in a suitably energized (excited) state. It forms a small part of the total electromagnetic spectrum which extends from the very low energies (and long wavelengths) characteristic of radio waves to the very high energies (and short wavelengths) of gamma rays and cosmic rays (Fig. 1). It can be described (or "modelled") in terms of waves, or as a stream of particles (photons) of a particular energy. In wavelength terms, light which is visible to the human eye ranges from about 700 nm down to about 400 nm. Within that total range, the different regions are sensed by the eye as different colours (the "seven colours of the rainbow" or primary colours of Newton). White light from the sun or a microscope lamp is made up of contributions from all of the wavelengths across the visible region, whereas light of a single or more restricted wavelength is monochromatic. If we express light in the visible region in terms of energy units rather than wavelength units, then the range of 700 to 400 nm runs from 1.78 to 3.11 electron volts (where 1 eV is the energy gained by an electron accelerated through a potential difference of one volt). In spectroscopic work, the wavenumber (reciprocal cm) is often used for wavelength because it provides a scale that is linear in energy terms.

In the wave description of light, transmission can be considered to occur by a transverse wave motion in which the vibrations are

perpendicular to the direction of travel of the energy. A wave resulting from this type of motion is shown in Fig. 2 and has the shape of a sine curve. For such a wave, velocity (c) and wavelength (λ) are related by frequency (ν), since $c = \nu\lambda$. As Fig. 2 shows, the rays vibration direction within any plane perpendicular to its path may be represented by a semicircle of radius equal to the vibration of the wave within that plane except at points a, b or c where the vibration is nil. In addition to this, a single wave of this type has a kind of spiralling motion best explained by describing the behaviour of a single point on the wave which on progressing from a - b changes its direction of vibration with reference to the circular section normal to the line a-b-c. At point a, it can be considered as being at point 1 on the circular section (Fig. 2) by point X it will be at 2, point Y at 4 etc. The position of this single point on the wave is its phase and the maximum vibrational displacement (i.e. the radius of the semicircular section at point Y in Fig.2) is the amplitude of the wave.

If the vibration of the light wave is restricted to a single plane it is said to be plane polarized (Fig. 2). The plane of vibration of this polarized light is the plane parallel to both the path of the ray and the vibration direction. This vibration direction is actually the vibration direction of an electric vector (E) which creates a time (and space) varying electric field in this orientation. At 90° to this electric vector and inextricably associated with it, is a magnetic vector (B) which is also at 90° to the propagation direction (Fig. 4a). Plane polarized light can be produced when unpolarized light is passed through certain solids or reflected from some surfaces. It is, however, only one (special) case of polarization and when plane polarized light is itself reflected from many flat polished surfaces it may be circularly or elliptically polarized. In both of these the electric vector, instead of being confined to a single plane of vibration, progresses through a spiralling motion, the spiral having either a circular or an elliptical cross section. It is these phenomena which give rise to the anisotropy observed under crossed polars in polished surfaces of opaque

phases of low symmetry (see Galopin and Henry, 1972; Craig and Vaughan, 1981).

I.2 The Interaction of Light with Minerals

When a beam of light strikes a piece of solid material such as a mineral, it may undergo a variety of processes (see Fig. 3) which include refraction, reflection, absorption of light which is not reflected, transmission with some of the light being absorbed, or scattering from the surface or from within the material. There are also the processes of absorption and subsequent re-emission of light of a different wavelength which constitutes fluorescence. Fluorescence and related phenomena are discussed elsewhere (this book, Chapter ; Walker, 1984) and will not be considered here.

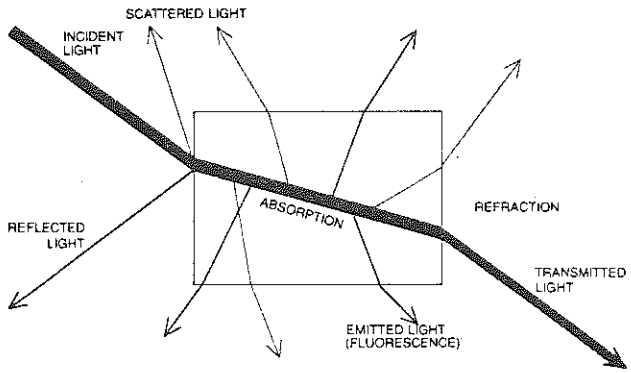


FIG. 3 Interactions of light with condensed matter

Light passing through a vacuum travels at a constant velocity (c) of 3×10^{10} cm/sec. On entering any other medium, whether a gas such as air, a liquid such as water or oil, or a translucent solid, it is slowed down. This change in velocity is expressed as the refractive index (n) of the medium:

$$n = c/c_m \qquad \text{(where } c_m \text{ is the velocity in the medium)}$$

Hence, for a vacuum n = 1 and for air (at 0°C and 760 mm Hg pressure) n = 1.000292 (which is often still taken as 1). Water has n = 1.333, most optical glasses have values of n from 1.52 to 1.72 and translucent minerals have values ranging up to about 3. This change in the speed of light results from interaction of the electromagnetic field of the light wave with the electrons in these media. In a translucent crystal, for example, passage of a light wave with its fluctuating electric and magnetic fields causes the electron clouds around the atomic nuclei to be displaced from their "centres of gravity" so that the atoms are electronically polarized. This electronic polarization of an atom (or ion) depends both on the electric field strength (E) of the light wave and on the atoms susceptibility to such polarization (its atomic polarizability, α). The polarizability of an atom in a crystal structure is influenced by the surrounding atoms and can therefore vary with different directions in the crystal i.e. polarizability can be anisotropic. Consequently, the refractive index can vary with orientation of the electric field (or "vibration direction") of the light wave in the crystal.

Electronic polarization and anisotropy of polarizability can best be understood by considering a monochromatic plane polarized light wave as shown in Fig. 4a. As the wave travels from r to t in a crystal, its interaction with a given atom at a point s is shown at three instants in time. At time T_1, the maximum amplitude of E reaches S and this atom is electronically polarized. By convention the vector E points opposite to the direction in which it constrains electrons to move; the cloud of electrons is shifted slightly downward so that the atoms negative centroid

is now located below its positive centroid. At time $T_1 + \Delta T$, a node of zero vibration (E = 0) passes the atom at S, the negative centroid returns to its rest position and the atom is momentarily not polarized. At time $T_1 + 2\Delta T$, the atom is polarized in the opposite direction to that at T_1. The interaction of such a plane polarized light wave with a row of atoms can be used to illustrate anisotropy of polarizability (Fig. 4b). Here it can be seen that each individual atom in a line of atoms is more susceptible to polarization if vector E is at 0° to this line. This is because the positive centroid of one atom is brought closer to the negative centroid of its neighbour, thus reinforcing polarization. This situation does not occur when vector E is at 90° to this line and polarization is weaker.

The variation of refractive index with orientation of the electric field of the light wave in crystals is, of course, represented using the familiar concept of the indicatrix - a geometric shape produced by joining the tips of vectors radiating from a point of origin in the centre of the crystal and having lengths proportional to the values of n. For the trivial case of the isotropic crystal (cubic mineral) the indicatrix is spherical; for hexagonal and tetragonal crystals it is an ellipsoid with a single circular cross section, and for orthorhombic, monoclinic and triclinic crystals an ellipsoid with two circular cross sections.

When light passes obliquely from one medium to another of different refractive index, the change in velocity results in the abrupt change in direction of the light wave known as refraction. The reason for this, and for the simple relationship between angles of incidence and refraction and the respective refractive indices (Snells or Descartes Law) can be explained by simple geometrical arguments. Because the refractive index and hence the angle of refraction varies with wavelength of the light involved, light of some wavelengths (colours) is refracted (or bent) more than others in passing through different media and this dispersion of white light can produce colour in some minerals. This phenomena is just one of several which can produce colour and other optical effects in minerals and that is best modelled using "classical" or

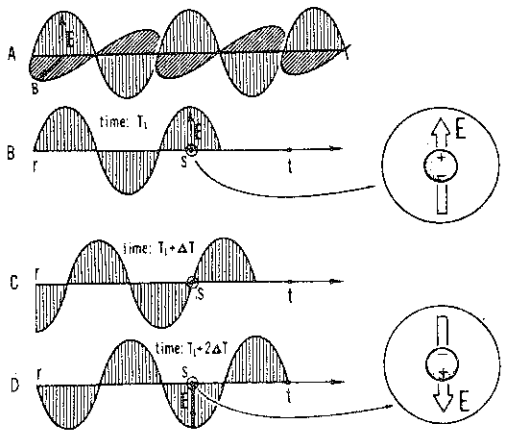


FIG. 4a A plane (or linearly) polarized light wave: (A) showing both electric (E) and magnetic (B) fields; (B),(C),(D) showing interaction of the electric field with an atom S at three instants in time and the resultant electronic polarization

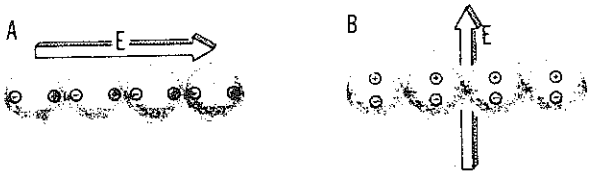


FIG. 4b Interaction of the electric field of a plane polarized light wave with a row of atoms showing the effects of orientation of the field on polarization (after Bloss, 1961; reproduced with the publishers permission)

geometrical optics. The others include scattering by small particles or impurities (the intensity of which may be wavelength dependent), and interference as in thin transparent films where part of the light is reflected by the first surface and part by the second. The beams from these two surfaces may combine in such a way as to reinforce each other or to cancel each other at particular wavelengths and angles of incidence. Diffraction is another phenomenon and this involves the bending or spreading of a light wave at the edge of an opaque obstacle. When the obstacle is a macroscopic object, the effect is generally minor, but it becomes important when the dimensions of the obstacle are comparable to the wavelength of the light; it then also becomes strongly dependent on wavelength. All of these interaction processes are discussed in standard texts and in review articles on mineral optics and will not be further considered here (see, for example, Kerr, 1959; Bloss, 1961; Nassau, 1978, 1980).

The phenomena that we have considered so far have involved interactions between the light wave and bound electrons in the solids. However, in many minerals it is possible for electrons in the highest energy orbitals containing electrons (those furthest from the nucleus and hence the "valence electrons" which are involved in bonding) to be excited into higher energy empty orbitals given a small amount of energy. If this energy corresponds to that of certain wavelengths within the visible region, then light will be absorbed by electronic excitation processes which can be of several kinds:

(1) Crystal Field (or d-d) Transitions. Many minerals (including numerous silicates, oxides, carbonates) which contain transition metals are coloured because of absorption due to excitation of electrons between d orbital energy levels split by the crystal (or ligand) field of the surrounding anions. These phenomena are best treated within the formalism of crystal field theory.

(2) Charge Transfer Transitions. Electrons may be transferred between filled (or partly filled) orbitals and empty orbitals on adjacent anion (or ligand) and cation (commonly a metal) or between adjacent cations (usually metals). Such phenomena are best treated within the formalism of molecular orbital theory.

(3) Electronic Transitions involving Colour Centres or other "Imperfections". The absence of atoms from a crystal, presence of additional interstitial "impurity" atoms and various other kinds of imperfections, can result in electrons which may absorb light energy in transitions between a lower energy (ground) state and various excited states.

(4) Electronic Transitions involving Energy Bands. In metals, a large number of closely spaced vacant energy levels lie directly above those containing electrons so that very strong absorption of light occurs throughout the visible region due to transitions into these levels. In semiconductors (such as many oxide and sulfide minerals) bands of filled and empty energy levels are separated by an energy gap. This gap may be less than the energy of visible light, allowing intense absorption throughout the visible and a metallic appearance, or lie in the visible region so that the material is strongly absorbing only for certain wavelengths (and hence strongly coloured). If the band gap is at energies beyond the visible, the presence of impurities (as in "doped" semiconductors) may give rise to absorption in the visible region. These phenomena are best treated within the formalism of band theory (or an MO/band model).

The electronic excitation processes listed as (1) to (3) above are generally localized i.e. associated with single atoms or clusters of atoms in the minerals. Processes listed under (4) above involve electron delocalization i.e. where the electrons are free to move throughout the crystal. The former generally give rise to colour in minerals which

nevertheless remain translucent (at least in thin slices) such as the silicates, carbonates and many of the oxides. These materials are generally electrical insulators in which the index of refraction (n) is predominantly determined by the interaction of the light with bound electrons. The processes listed under (4) above commonly result in opaque minerals since the availability of large numbers of vacant energy levels into which the electrons may be excited by light causes very strong absorption. When this happens, reflectance is also high because light is re-emitted when the electrons return to the ground state.

Because of the very strong absorption of light, the index of refraction for opaque minerals cannot simply be expressed by the term $\underline{n}$, the ratio of velocities of light in the mineral and adjoining media (usually air). It is a complex number, the complex refractive index (N) where:

$$N = \underline{n} + i\underline{k}$$

and $\underline{k}$ is the absorption coefficient, $\underline{i}$ is the complex conjugate (Jenkins and White, 1976). The optical constants $\underline{n}$ and $\underline{k}$ are related to the reflection coefficient R by the Fresnel equation:

$$R = \frac{(n - \underline{N})^2 + k^2}{(n + \underline{N})^2 + k^2}$$

where $\underline{N}$ is the refractive index of the adjoining medium (for air $N \simeq 1$) and R = 1 corresponds to 100 percent reflectance. The Fresnel equation shows that strongly reflecting substances have high values of both $\underline{n}$ and $\underline{k}$. Because $\underline{N}$ is a complex number, refractive index variation with orientation of light vibration in opaque minerals cannot be represented by an indicatrix. It is possible only to represent variations in $\underline{n}$, $\underline{k}$ and R using indicating surfaces and, even for these, such surfaces can only be presented for crystals or directions of high symmetry.

The interactions between light and minerals can be studied and measured in a variety of ways. Techniques for the measurement of refractive index of translucent minerals are described in the standard texts of mineral optics (Hartshorne and Stuart, 1960; Kerr, 1959). Absorption of light of certain wavelengths by translucent phases can be measured using spectrophotometers and such instruments have been modified to make measurements on small crystals using polarized light (Burns, 1970, 1984). There are also spectrophotometers for the measurement of specular reflectance spectra of flat polished surfaces of opaque minerals or of the diffuse reflectance spectra obtained from powdered opaque minerals (Wendlandt and Hecht, 1966). Microscope photometers for reflectance measurements on minerals in the visible region of the spectrum are also available (Galopin and Henry, 1972; Craig and Vaughan, 1981). Values of n and k can be obtained from reflectance data by making measurements in different media (air and oil) or by mathematical manipulation of data obtained by specular reflectance measurements at different angles of indicidence. Details of these spectroscopic methods are provided elsewhere in this text (Chapters).

II. ELECTRONIC STRUCTURE AND THE OPTICAL PROPERTIES OF TRANSLUCENT MINERALS

As noted above, in addition to those phenomena best described using geometrical optics, processes of importance in understanding the optical properties of translucent minerals involve three major kinds of electronic transitions. We shall concentrate on discussing two of them, crystal field and charge transfer transitions; electronic transitions involving colour centres will be dealt with elsewhere (Chapter).

Crystal field transitions involve absorption of energy when electrons are excited between the d orbitals of the transition metal ions which are split by the crystal (or ligand) field of the surrounding anions. For an ion such as Ti^{3+} (with just a single d electron) in an octahedral site, only one transition is expected when the d electron goes from a t_{2g}

orbital (the ground state) to an e_g orbital. Indeed, this is essentially the case in a species like $Ti(H_2O)_6^{3+}$ a solution species with a violet colour due to absorption at ~500 nm caused by this transition. Measurement of the energy of this absorption peak is a direct experimental determination of Δ. For the Ti^{3+} ion octahedrally bonded to H_2O molecules, this value of 500 nm can also be expressed in energy terms as 57 kcal/mole.

For ions with more than one d electron, there are more than two ways of arranging the electrons in the d orbitals leading to different configurations termed Russell-Saunders or spectroscopic states. The relative energies of different arrangements of the electrons in the d orbitals in the free ion and the effect of octahedral, tetrahedral or other symmetry ligand fields of increasing strength are commonly shown using energy level diagrams calculated from the formalisms of crystal field theory. An energy level diagram for octahedrally coordinated Fe^{3+} (or Mn^{2+} which also has a d^5 configuration) is shown in Fig. 5. The symbols used to designate the different spectroscopic states indicate (using letters) the total atomic orbital angular momentum of all the electrons and (using numbers) the spin multiplicities or number of unpaired electrons. Using such a diagram, peaks in an absorption spectrum can be assigned to transitions between the $^6A_{1g}$ ground state and the excited states shown on the diagram. For example, Fe^{3+} occurs in octahedral coordination in andradite garnet, the absorption spectrum of which is shown in Fig. 6. In order of increasing energy (decreasing wavelength) the peaks here can be assigned as $^6A_{1g}$ to $^4T_{1g}$, $^4T_{2g}$, $^4E_g + {}^4A_{1g}$, $^4T_{2g}$, ^4E_g transitions. The formalism of crystal field theory therefore enables the precise d-d transitions giving rise to absorption to be identified. The spectra, in turn, provide explanations for the colours of the minerals. In the case of andradite, the strong absorption in the 400-450 nm blue region of the spectrum accounts for the red-brown colours of this mineral.

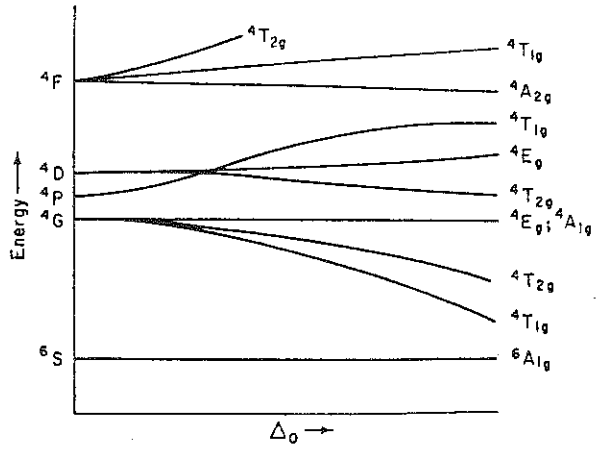


FIG. 5 Partial energy level diagram for transition metal ions with d^5 configurations in high-spin states in an octahedral crystal field.
Only sextet and quartet spectroscopic and crystal field states are shown (after Burns, 1970; reproduced with the publishers permission)

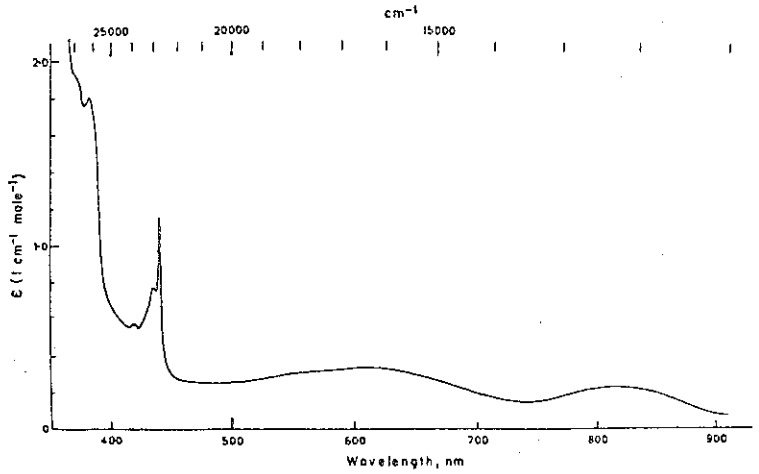


FIG. 6 Absorption spectrum of andradite, $Ca_3Fe_2(SiO_4)_3$. The spectrum shows the typical profile of a crystal field transition in Fe^{3+} ions

Not all of the transitions predicted by energy level diagrams need occur, since transition probabilities are governed by selection rules which may prevent (or, more likely, reduce the intensity of) certain transitions. The spin multiplicity selection rule states that transitions may take place only between states that have the same number of unpaired electrons. Although "spin forbidden" transitions do occur they produce very weak absorption peaks. The Laporte selection rule states that transitions between orbitals of the same type and quantum number (such as two 3d orbitals) are forbidden. However, transitions may occur whenever transition metal ions occur in coordination sites which lack a centre of symmetry. Even in centrosymmetric sites, weak absorption may occur as a result of vibrations of the metal atoms away from the centre of symmetry of the site (the mechanism termed vibronic coupling).

Andradite is a cubic phase, but in minerals of lower symmetry the occurrence of d-d transitions may also be related to their orientation in relation to a beam of plane polarized light (Burns, 1970). This offers explanations for dichroism and pleochroism in many minerals. An example is the Al-Mn-Fe epidote mineral piemontite for which polarized absorption spectra are shown in Fig. 7. In this monoclinic phase, the pleochroic scheme is α = lemon yellow or orange yellow, β = amethyst, violet or pink, γ = bright red, and may be explained by the spectra in the following way. The α spectrum is dominated by an intense band in the blue with a small contribution from the band in the green; transmitted light has the complementary yellow colour, which may be modified by the weaker band in the green to give an orange-yellow colour. The β spectrum shows absorption peaks in the blue and yellow and a broad, intense peak in the near-infrared at about 800 nm absorbs red radiation; the result is the complex amethyst or pink colour observed in transmitted light. The γ spectrum is dominated by the intense band in the green, with the result that the transmitted light has the complementary bright red colour.

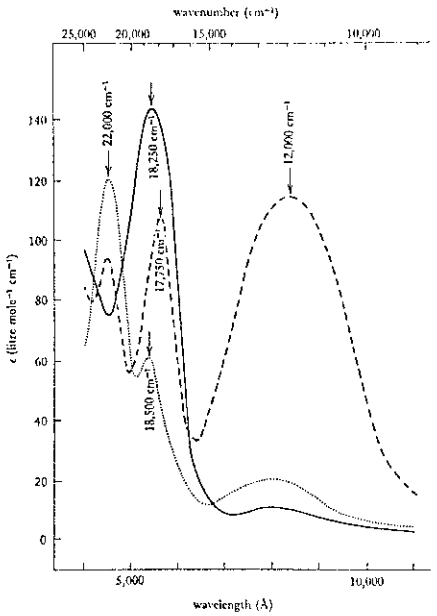


FIG. 7 Polarized absorption spectra of piemonite .... α spectrum; - - - β spectrum; ___ γ spectrum (after Burns, 1970; reproduced with the publishers permission)

Absorption of light energy can also occur when electrons are excited between adjacent (next-nearest neighbour) transition metal ions in minerals or from the ligand (commonly oxygen) to the metal. Both are examples of charge transfer transitions and can contribute to the colour and pleochroism observed in minerals. Metal-metal charge transfer or intervalence transitions occur in many mixed-valence compounds and may involve cations of the same metal (e.g. $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$, $Ti^{3+} \rightarrow Ti^{4+}$) or different metals (e.g. $Fe^{2+} \rightarrow Ti^{4+}$). The majority of intervalence transitions take place between octahedrally coordinated cations where the octahedra are edge-sharing; the transitions are strongly polarization dependent and occur only when the electric vector is oriented along the appropriate metal-metal axis in the crystal structure. The absorption peaks are often located in the visible region but occur at energies which are different from those of the crystal-field transitions.

A good example of a mixed valence mineral showing an $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ intervalence transition is vivianite $Fe_3(PO_4)_2.8H_2O$. Freshly cleaved vivianite crystals are pale green but they eventually turn blue when exposed to air. In the polarized absorption spectra of a vivianite crystal shown in Fig. 8, the peaks centred around 8300 cm^{-1} (1200 nm) and 11400 cm^{-1} (877 nm) originate from transitions to components of the ^5Eg crystal field state of Fe^{2+} ions located in distorted (FeO_6) octahedra in the structure. The weak peak at 22200 cm^{-1} (450 nm) is also a d-d transition, a spin-forbidden transition in Fe^{3+} ($^6A_{1g} \rightarrow {}^4A_{1g}$, ^4Eg). However, the absorption peak at 15800 cm^{-1} (632 nm) occurs only when light is polarized along the b crystallographic axis and intensifies when the vivianite crystals are allowed to undergo oxidation (Fig. 8). This peak arises from electron transfer between adjacent Fe^{2+} and Fe^{3+} ions separated by only 2.85 A in dimers of edge-shared octahedra in the vivianite structure.

Because of the abundance of iron in both Fe^{2+} and Fe^{3+} oxidation states in nature, $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ intervalence transitions are common. They may be thermally activated, when the resulting "electron hopping"

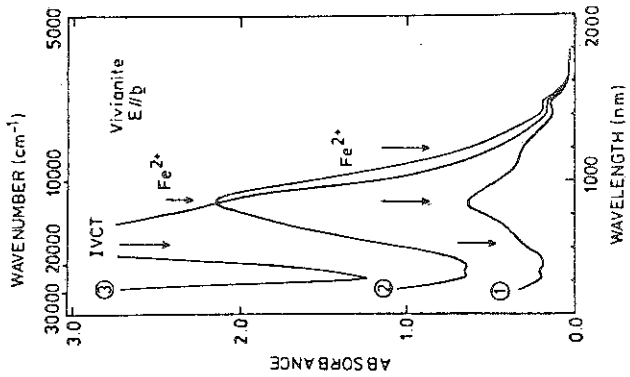


FIG. 8 Polarized absorption spectra of a vivianite crystal with zones of three different degrees of oxidation. The arrows identify Fe^{2+} crystal field bands at 8300 cm^{-1} and 11400 cm^{-1}, and the $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ intervalence charge transfer transition at 158000 cm^{-1} (after Amthauer and Rossman, 1984; reproduced with the publishers permission)

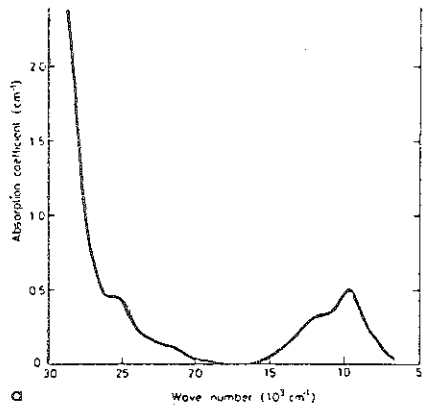


FIG. 9 Absorption spectrum of octahedrally coordinated Fe^{2+} ions in the periclase structure (after Goto et al., 1980; reproduced with the publishers permission)

produces opaque phases (e.g. magnetite), or optically induced as in the vivianite example discussed above or in the alkali amphiboles of the glaucophane-riebeckite series which contain Fe^{2+} and Fe^{3+} cations in infinite bands of edge-shared octahedra. Charge transfer or intervalence transitions cannot be treated theoretically within the formalism of crystal field theory which models only the d-d transitions of discrete transition metal ions. Calculations using molecular orbital theory, particularly on linked clusters, have been used to describe such transitions (Burns and Vaughan, 1975; Sherman, 1984).

Other mineralogically important examples of metal-metal charge transfer include $Fe^{2+} \rightarrow Ti^{4+}$ known to occur in certain pyroxenes (Burns and Vaughan, 1975; Burns, 1981) and the $Ti^{3+} \rightarrow Ti^{4+}$ charge transfer transitions believed to occur in pyroxenes of lunar and meteoritic origin. Because spectral features arising from metal-metal charge transfer transitions often occur in complex spectra along with d-d transitions, and because models enabling their prediction are not well established, their assignment has often been controversial.

Ligand (commonly oxygen) - metal charge transfer transitions also occur in mineral systems with electrons being transferred between cations and their coordinated oxygens. Such transitions generally occur at fairly high energies, often in the ultraviolet but may nevertheless have edges or shoulders which extend into the visible region. This can be seen in many spectra, for example, in the spectrum of octahedrally coordinated Fe^{2+} ions in the periclase structure shown in Fig. 9. Here, the peaks at around 10,000 and 11,600 cm^{-1} (1000 and 862 nm) arise from the spin-allowed d-d ($^5T_{2g} - {}^5Eg$) transition in Fe^{2+} and the weaker peaks at 21,300 and 26,200 cm^{-1} (469 and 381 nm) from spin-forbidden d-d transitions. The intensity of the latter is enhanced by the onset of the intense oxygen $\rightarrow$ Fe^{2+} charge transfer transition.

Interpretation and prediction of such oxygen $\rightarrow$ metal charge transfer transitions requires an approach based on molecular orbital theory. A molecular orbital diagram for the FeO_6^{10} cluster obtained from

X_α calculations is shown in Fig. 10 (after Loeffler et al, 1974). In this diagram, which shows the effects of spin polarization in splitting the energy levels into spin-up and spin-down sets, the highest occupied orbital is the $2t_{2g}\downarrow$ which contains one electron. The lowest energy fully allowed $O^{2-} \rightarrow Fe^{2+}$ charge transfer transition is from the $6t_{1u}\downarrow$ orbital (a nonbonding orbital of largely 02p character) to the $2t_{2g}\downarrow$ ("crystal field type") orbital. The calculated transition state energy is 37,500 cm^{-1} (266 nm) which agrees well with experimental data (Runciman et al, 1973). Calculations and experiments suggest that the energies of oxygen → metal charge transfer bands decrease in the order oct. Cr^{3+} > oct. Ti^{3+} > oct. Fe^{2+} > oct. Ti^{4+} > tet. Fe^{2+} > oct. Fe^{3+} spanning a range from approximately 60,000 cm^{-1} (166 nm) down to 25,000 cm^{-1} (400 nm) in Fe^{3+}-bearing oxides and silicates which often have charge transfer absorption features extending well into the visible region.

III. ELECTRONIC STRUCTURE AND THE OPTICAL PROPERTIES OF OPAQUE MINERALS

Metals are amongst the most intensively studied opaque materials which in certain cases (notably copper, silver, gold) also occur as minerals. Metallic bonding is characterized by extensive delocalization of the outermost (valence) electrons which are free to move throughout the crystal although constrained by the periodic potential associated with the atoms in the crystal structure. In terms of a band theory model, the valence electrons occupy a partially filled band, filled up to the Fermi level with electrons but with many vacant energy levels lying immediately above this in energy. Electrons excited into these vacant energy levels are delocalized and not located on a single atom i.e. they are effectively free electrons. Thus energy, whether in the form of an electric current, heat or light, can be absorbed over a wide range and this results in high electrical and thermal conductivities. It also means that the surface of a metal can absorb light of any energy, with electrons from the filled part of the band being excited up into empty parts of the band (Fig. 11).

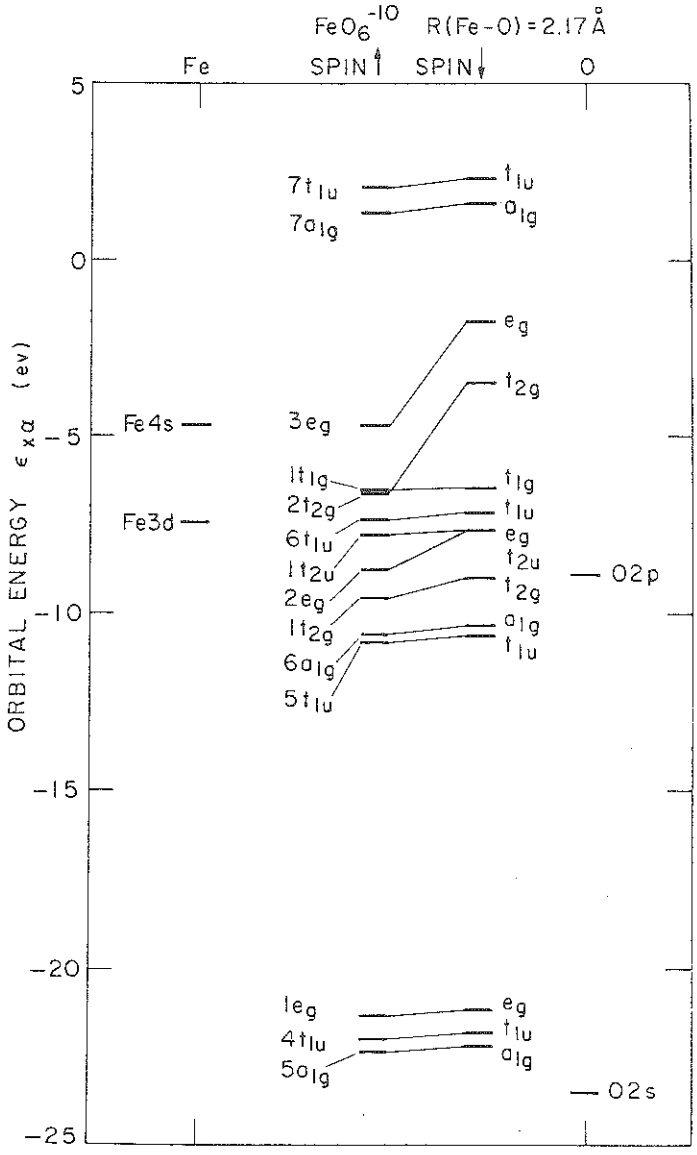


FIG. 10 Calculated molecular orbital diagram for the FeO_6^{10-} cluster (R_{Fe-O} = 2.17A). The highest occupied orbital is the $2t_{2g}\downarrow$, containing one electron (after Loeffler et al., 1974; reproduced with the publishers permission)

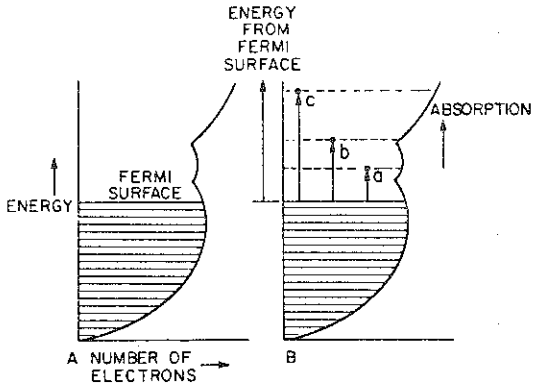


FIG. 11 Band diagram of a typical metal (A) showing light absorption transitions in (B) (after Nassau, 1978; reproduced with the publishers permission)

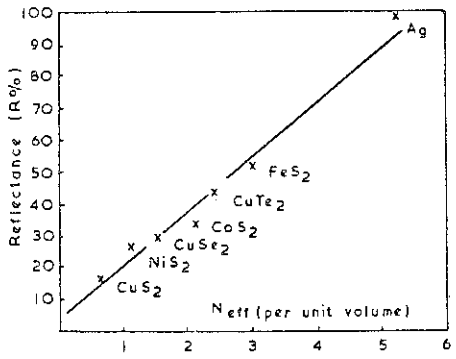


FIG. 12 Plot of percent reflectivity against effective number of free electrons per unit volume (N_{eff}) for pyrite-type compounds and pure silver (after Burns and Vaughan, 1970)

However, metals are not an absorptive black in appearance because when an electron in a metal absorbs a photon and jumps to an excited state, it can immediately re-emit a photon of the same energy and return to the original level. This rapid and efficient re-radiation of the light results in the metallic lustre and high reflectance of metals.

The variations in reflectance with wavelengths which give rise to differences in the colours of metal surfaces and enable such metals as gold, silver and copper to be readily distinguished, result chiefly from differences in the number of states available at particular energies above the Fermi level (Fig. 11). Because the density of states is not uniform some wavelengths are absorbed and re-emitted more efficiently than others. Transitions are also still governed by selection rules (based on which energy level it was that broadened into the various parts of the band). It is also true that interactions of the light with bound (core) electrons and electrons involved in intra-electronic transitions (such as crystal field phenomena in transition elements) may also contribute to the optical properties of metals. Mott and Jones (1936) provided an expression relating the optical constants (and hence, in turn, the reflectance through the Fresnel equation) to the various types of interaction:

$$n^2 - k^2 = 1 - \underbrace{\frac{4\pi n_{eff}\, e^2}{m(\omega_o^2 - \omega^2)}}_{(a)} + \underbrace{(\epsilon - 1)_{core}}_{(b)} - \underbrace{(\epsilon - 1)_{photo}}_{(c)}$$

where e, m and ω are the charge, mass and angular frequency of an electron, respectively; ϵ is the dielectric constant* of the medium; and N_{eff} is the effective number of free electrons per atom or molecule. The

---

* the dielectric constant (ϵ) is a macroscopic parameter related to the atomic polarizability (α) by the Clausius-Mossotti formula:

$$\frac{N\alpha}{3\epsilon_0} = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2}$$

where N is the number of atoms and ϵ_0 is the permittivity (or "dielectric constant") of a vacuum.

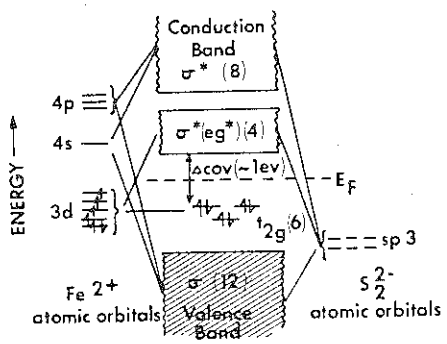


FIG. 13 Schematic - one electron - energy band diagram for pyrite. Numbers in brackets refer to number of electron states per molecule available. E_F, Fermi level; hatched bands are filled with electrons (modified after Bither et al., 1968)

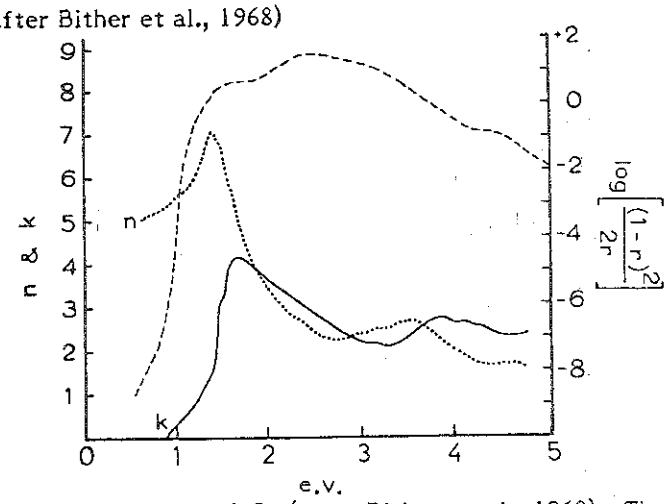


FIG. 14 Plot of n and k for FeS_2 (after Bither et al., 1968). The diffuse reflectance spectrum of FeS_2 is also shown, plotted as the Kubelka-Munk function $\log_{10}[(1-r)^2/2r]$. This function is derived from the measured absorbance A, where $A = -\log_{10} r$, and is proportional to k (after Burns and Vaughan, 1970)

first term (a) in this expression is the free electron contribution which predominates in metals. The second term (b) refers to the interaction with core electrons, and the third term (c) takes into account the intra-electronic transitions. The importance of the free electron contribution to the reflectance of "metallic" minerals was demonstrated by Burns and Vaughan (1970) who plotted the values of N_{eff} (effective number of free electrons per unit volume) for Ag and the pyrite-type minerals FeS_2, CoS_2, NiS_2, CuS_2, $CuSe_2$, $CuTe_2$ against reflectance (R%) at 496 nm and observed a linear relationship (Fig. 12).

Pyrite is a diamagnetic semiconductor, the electronic structure of which can be represented by the schematic "one electron" energy band diagram shown in Fig. 13. This shows Fe4p and 4s orbitals overlapping with sp^3 hybrid orbitals on S to form a filled σ valence band and empty σ^* conduction band. The Fe3d orbitals are shown as split by the octahedral ligand field of the surrounding sulfurs and whereas the t_{2g} orbitals are shown as remaining nonbonding, the e_g orbitals are shown as overlapping to form a band. The t_{2g} levels are filled with electrons and the e_g^* band empty. When electrons are promoted from the t_{2g} levels into the e_g^* band conduction will occur; the energy across this band gap is ~1 eV. Although this simplistic electronic structure model for pyrite is based on a phenomenological approach, spectroscopic studies and X_α calculations support it (Tossell, 1977; Tossell et al, 1981; Vaughan and Tossell, 1983). The single-crystal specular reflectance of pyrite (and related disulfides) has been studied by Bither et al (1968) and optical constants calculated using a Kramers-Kronig analysis. The data for pyrite are shown in Fig. 14 along with the diffuse reflectance spectrum (Vaughan and Craig, 1978) and reflectance spectrum from mineralogical measurements. An absorption maximum is located at about 1.7 eV (730 nm) indicating that pyrite has a higher reflectance at the red-end of the visible spectrum than at the blue end, accounting for the yellow colour of pyrite. Absorption of energy beyond 0.9 eV was attributed by Bither et al (1968) to the onset of 3d electron transitions between t_{2g} and e_g^* levels (Fig. 13).

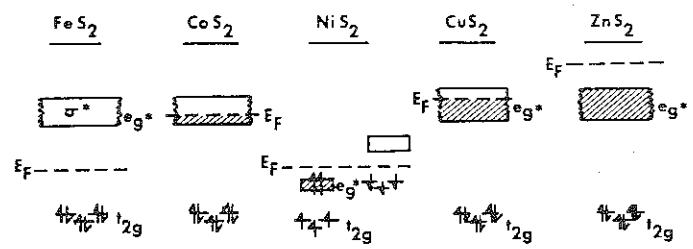


FIG. 15 Schematic energy level diagram for the 3d orbitals in the pyrite-type disulfides (3d orbital energy levels only are shown). The effects of intra-atomic exchange are shown in NiS_2. E_F, Fermi level; hatched bands are filled with electrons.

	FeS_2	CoS_2	NiS_2	CuS_2
Reflectivity at 496 nm (2.5 eV)[a]	51.6	34	27	17
n_{eff} at 496 nm[b]	1.18	0.88	0.51	0.30
N_{eff} at 496 nm	2.97	2.08	1.11	0.62

[a] calculated by the Fresnel equation from the n and k data of Bither et al. (1968)

[b] cited by Bither et al. (1968)

TABLE 1 Reflectivities and effective number of free electrons in the pyrite-type disulfides (after Burns & Vaughan, 1970)

The successive addition of electrons from FeS_2 - CoS_2 - NiS_2 - CuS_2 - ZnS_2 results in increased occupancy of the e_g* orbitals which are completely filled by ZnS_2. Absorption maxima corresponding to that at 1.7 eV in pyrite are observed at progressively lower energies in the sequence FeS_2 - CoS_2 - NiS_2 - CuS_2 which may be correlated with the electronic structure changes shown in Fig. 15. ZnS_2 is a transparent insulator since energies greater than those of visible light are needed to excite electrons on up into the σ* conduction band. As shown in Table 1, when reflectance values (at 496 nm = 2.5 eV) for FeS_2 - CoS_2 - NiS_2 - CuS_2 are considered along with values for the effective number of free electrons at this excitation energy (2.5 eV) as calculated by Bither et al (1968), both show a systematic decrease along the series. Both correlate with a decreasing number of empty e_g* levels into which t_{2g} electrons may be excited and become effectively free. The reduction in reflectance in moving across the transition series to CuS_2 is due to filling of these e_g levels, making fewer of them available for excited electrons. As noted by Wood and Strens (1979), reflectance variations depend on both variations in the number of free electrons and on changes in the forbidden energy gap (E_g) in such materials.

The variation of optical properties with orientation of anisotropic opaque minerals can also be understood in terms of electronic structure models. Consider the example of the layer sulphide mineral molybdenite (MoS_2), in which Mo atoms with layers of sulfur atoms above and below are each coordinated to six sulfurs at the corners of a trigonal prism. Since the electronic configuration of molybdenum is $[Kr]4d^5 5s$, the highest energy orbitals containing electrons are d orbitals. By considering the spatial relationships of the d orbitals and p orbitals to the six surrounding sulfur atoms, an energy level diagram can be proposed for MoS_2 (Fig. 16). The d_{yz} and d_{xz} orbitals are directed more towards the sulfur atoms and will contribute (together with p_z orbitals) to bonding σ molecular orbitals of the valence band (and the corresponding σ * antibonding orbitals). The other d orbitals directed between the

surrounding sulfurs will remain nonbonding, although the $\underline{d}_z2$ orbitals that are directed out from the layers are likely to form a separate band at slightly lower energy than the $\underline{d}_x2 - _y2$ and $\underline{d}_{xy}$ orbitals, that form a $\underline{d/p}$ band with some contribution from $\underline{p}_x$ and $\underline{p}_y$ orbitals. In MoS_2 the σ band and $\underline{d}_z2$ band are filled with electrons (Fig. 16); electronic transitions between filled and vacant energy levels will result in the absorption of electromagnetic radiation which, if of the appropriate energy, will cause light absorption and reflectance.

The reflectance spectra of oriented molybdenite crystals are shown in Fig. 16. Because molybdenite has a very well developed basal cleavage, transmittance spectra have also been obtained from very thin cleavage flakes of this mineral (Fig. 16). Both spectra can be interpreted using the energy level diagram of Fig. 16. The lowest energy transition (1), which determines the electrical properties of MoS_2, occurs in the infra-red region (0.25 eV, $\backsim$ 2,000 cm^{-1}) and has no influence on the optical properties in the visible range. Transitions from the valence band to the $\underline{d/p}$ nonbonding band ($\sigma \rightarrow$ d/p, type 2) occur in the visible range as do some of the $\underline{d}_z2 \rightarrow \sigma^*$ (type 3) transitions. These transitions have an important influence on the reflection properties in visible light. The $\sigma \rightarrow \sigma^*$ transitions (type 4) occur at much higher energy. Comparison of the reflectance curve for R_o^{air} ($\underline{1}c$) with the optical absorption spectrum and energy level diagram suggest the peak in the reflectance curve at $\backsim$620 nm is due to the type (2) transitions ($\sigma \rightarrow \underline{d/p}$) and the high values around 500 nm to the type (3) transitions ($\underline{d}_z2 \rightarrow \sigma^*$). The fact that these electronic transitions are subject to selection rules offers an explanation for the bireflecting properties of molybdenite. The high reflectance of basal sections of molybdenite (R_o^{air} $\underline{1}c$) is due to the occurrence of both type (2) and (3) electronic transitions, whereby electrons are excited into $\underline{d/p}$ and σ^* bands and re-emit light energy on returning to the ground state. In basal sections, the electric vector lies in the xy plane and can cause both of these transitions (i.e. the symmetry relations between the ground-state and excited-state orbitals and the electric vector are such

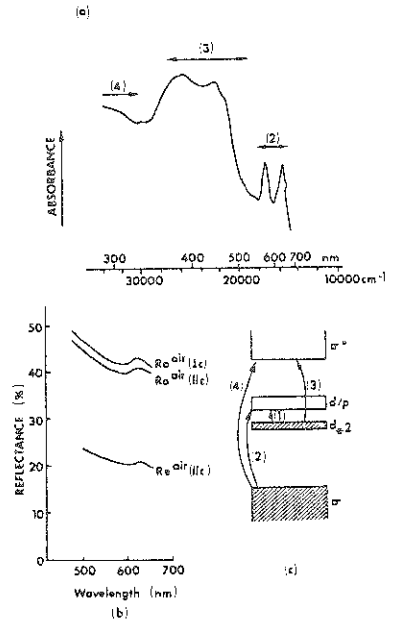


FIG. 16 Relationship between band structure of molybdenite and the absorption and reflectance spectra:
(a) Electronic absorption spectrum obtained from transmittance measurements.
(b) Spectral reflectivity (R%) of oriented molybdenite sections in the visible range.
(c) Schematic band structure diagram showing electronic transitions labelled in (d).
(see Vaughan and Craig, 1978, for original references)

that these are "allowed" transitions). A similar situation occurs for a section polished parallel to the c-axis when the polarization direction is perpendicular to the c-axis ($R_o^{air}//c$). The small reduction in overall reflectance compared to the basal section is attributed to the unavoidable presence of fine cleavage traces in the former. However, when the polarization direction in the prismatic section lies along the c-axis ($R_e^{air}//c$) then transitions of type (3) are "forbidden". Consequently, the overall reflectance is considerably reduced, particularly towards the 500 nm end of the visible range.

REFERENCES

Amthauer G. and Rossman G.R. (1984) Phys. Chem. Mineral. 11, 37-51.

Bither T.A., Bouchard, R.J., Cloud W.H., Donohue P.C. and Siemons W.J. (1968) Inorg. Chem. 7, 2208-20.

Bloss F.D. (1961) An Introduction to the Methods of Optical Crystallography. Holt, Reinhart and Winston, New York.

Burns R.G. (1970) Mineralogical Applications of Crystal Field Theory. Cambridge Univ. Press, Cambridge.

Burns R.G. (1981) Ann. Rev. Earth Planet. Sci. 9, 345.

Burns R.G. (1984) Electronic spectra of minerals. In Chemical Bonding and Spectroscopy in Mineral Chemistry (F.J. Berry and D.J. Vaughan, eds.) Chapman and Hall, London.

Burns R.G. and Vaughan D.J. (1970) Amer. Mineral. 55 1576-86.

——— and ——— (1975) In Infrared and Raman Spectroscopy of Lunar and Terrestrial Minerals (C. Karr Jr, ed.) Academic Press, New York.

Craig J.R. and Vaughan D.J. (1981) Ore Microscopy and Ore Petrography Wiley-Interscience, New York.

Galopin R. and Henry N.F.M. (1972) Microscopic Study of Opaque Minerals McCrone Res. Ass., London.

Goto T., Ahrens T.J., Rossman G.R. and Syono Y. (1980) Phys. Earth Planet. Int. 22, 277.

Hartshorne N.J. and Stuart A. (1960) Crystals and the Polarizing Microscope Edward Arnold, London.

Kerr P.F. (1959) Optical Mineralogy McGraw Hill.

Loeffler B.M., Burns R.G., Tossell J.A., Vaughan D.J. and Johnson K.H. (1974) Proc. 5th Lunar Sci. Conf. 3, 3007-3016.

Mott N.F. and Jones H. (1936) The Theory of the Properties of Metals and Alloys. Dover, New York.

Nassau K. (1978) Amer. Mineral. 63, 219-229.

——— (1980) Sci. Amer. 243, 106-123.

Runciman W.A., Sengupta D., Marshall M., and Gourley J.T. (1973) Amer. Mineral. 58, 444-50, 451-56.

Sherman D. (1984) Unpub. Ph.D. thesis, Mass. Inst. Tech., Cambridge, Mass.

Tossell J.A. (1977) J. Chem. Phys. 66, 5712-5719.

Tossell J.A., Vaughan D.J. and Burdett J.K. (1981) Phys. Chem. Mineral. 7, 177-184.

Vaughan D.J. and Craig J.R. (1978) Mineral Chemistry of Metal Sulfides. Cambridge Univ. Press, Cambridge.

Vaughan D.J. and Tossell J.A. (1983) Phys. Chem. Mineral. 9, 253-262.

Walker G. (1984) Mineralogical applications of luminescence techniques. In Chemical Bonding and Spectroscopy in Mineral Chemistry (F.J. Berry and D.J. Vaughan, eds.) Chapman and Hall.

Wendlandt W.W. and Hecht H.G. (1966) Reflectance Spectroscopy Interscience, New York.

Wood B.J. and Strens R.G.J. (1979) Mineral. Mag. 43, 509-518.

CHAPITRE XII

INTRACRYSTALLINE DISTRIBUTIONS IN MINERALS AND THE PROBLEM OF SOLID SOLUTIONS

Friedrich SEIFERT

Intracrystalline distributions in minerals and the problem of solid solutions

F. Seifert

I. INTRODUCTION

Spectroscopic techniques applied to minerals often yield site occupation data of specific ions on the various crystallographic sites. We will, in the following, not so much be concerned with the methods of extraction of such data from the individual techniques (for a critical review cf. Hawthorne 1983) but rather assume that, for a given mineral, these data are available, and we will examine thermodynamic consequences for the miscibility and stability of such minerals. A treatment of intracrystalline distributions may help to systematize and extrapolate the individual phenomena and may explain variations in physical parameters such as optical or magnetic properties. Intracrystalline cation distributions may also control equilibria between different phases, as well as exsolution in a phase. We will present a short survey on the theory and illustrate the conclusions derived by three examples.

It has been recognized early that substitution in multi-site crystal structures generally does not occur at random, but that individual species have a preference for a particular site. This preference, which results in partial or complete ordering, depends on pressure, temperature, and composition of the mineral considered. In the following, a microscopic approach will be used, treating the order phenomena in terms of intracrystalline exchange equilibria. These present a special case of the group of homogeneous equilibria and are to be distinguished from the heterogeneous (specifically: intercrystalline) equilibria.

The general condition for the existence of intracrystalline equilibria is the occurrence of at least two different cationic (or

Table 1

Examples for intracrystalline distributions in silicates and oxides

Mineral	cations	sites	type	Reference
microcline	Al, Si	TT	C	Ribbe (1975)
sanidine	Al, Si	TT	NC	Ribbe (1975)
sillimanite	Al, Si	TT	C	Greenwood (1973)
orthopyroxene	Al, Fe^{3+}	MT	NC	Annersten et al.(1978)
spinel	Mg, Al	MT	NC	O'Neill et al. (1983)
osumilite	Mg, Fe^{2+}	MT	NC	Hesse et al. (1982)
olivine	Mg, Fe^{2+}	MM	NC	Aikawa et al. (1985)
orthopyroxene	Mg, Fe^{2+}	MM	NC	Virgo et al. (1969)
epidote	Al, Fe^{3+}	MM	NC	Dollase (1973)
viridine	Al,Mn^{3+},Fe^{3+}	MM	NC	Abs-Wurmbach et al. (1981)
omphacite	Na,Al,Mg,Ca	MD	C	Carpenter (1980,1981)
nepheline	Na, K	DD	NC?	Smith et al. (1957), cf. Newton et al. (1980)
sellaite	F, OH	AA	?	Duffy et al. (1979)

Abbreviations:
Sites: T = tetrahedral, M = octahedral or nearly octahedral, D = large site (CN = 8 - 9), A = anion site
Type: NC = nonconvergent, C = convergent

anionic) atom species on at least two crystallographically distinct sites. Due to the chemical and structural complexity of rock-forming minerals these two boundary conditions are usually met, particularly in the silicates and oxides. Table 1 gives a number of examples. This list is not intended to be complete but rather tries to show various basic types of intracrystalline distributions in terms of chemical species and crystallographic sites involved.

We will restrict the discussion to long-range order phenomena of main components and to the case of ideal ordering. For the more elaborate theory the reader is referred to the papers by Thompson (1969, 1970) and Grover (1980).

II. CONVERGENT VS. NONCONVERGENT ORDERING

Ordering processes may be classified into two categories according to the temperature dependence of an ordering parameter:

a. convergent ordering (actually convergent disordering): With

increasing temperature, the distribution of a cation over different sites becomes more and more random until eventually, at a well defined critical temperature T_c, the two sites may become indistinguishable in terms of site occupancy, geometry and energetics. This generally leads to an increase in symmetry or a decrease in the size of the unit cell. Space groups of the ordered and disordered phases are in a subgroup - supergroup relationship. - Ordering in intermetallic phases (e.g., Laves-phases) presents the classical example for this behaviour. Mineralogical examples are mentioned in Table 1.

b. nonconvergent ordering: In most mineral structures two sites will always be topologically distinct as long as the basic structure is preserved. Take, for example, the spinel structure, where ordering occurs between tetrahedral and octahedral sites. No matter what the site occupancy is, these sites will remain different in terms of coordination, bond lengths, volume etc. and thus also with respect to the energetics, no matter what the temperature is. The two sites, therefore, cannot converge into a single site.

III. THERMODYNAMICS OF CONVERGENT ORDERING

Convergent ordering theory is adequately discussed in a number of - mostly metallurgical - texts (cf. Swalin, 1972), and only the results will be summarized here.

We consider a phase with two sites a and b in equal proportions and two atomic species A and B (also in a molar ratio 1 : 1) distributed over a and b. If N is the total number of A atoms (and, by implication, equal to the number of B atoms, as well as the number of a and b sites), we may characterize the intracrystalline distribution of A and B over a and b by

	a-sites	b-sites
A atoms	N_A^a	$N_A^b = N - N_A^a$
B atoms	$N_B^a = N - N_A^a$	$N_B^b = N_A^a$

A (long range) ordering parameter s is then defined as the difference in the proportions of atoms correctly and incorrectly placed relative to a fully ordered structure, i.e.

$$s = (N_A^a + N_B^b)/2N - (N_A^b + N_B^a)/2N$$

$$= 2N_A^a/N - 1$$

and $N_A^a = (1+s)N/2$

With this definition of s, we obtain s = 0 for the completely disordered structure ($N_A^a = N_B^b = N_A^b = N_B^a = 0.5N$) and s = 1 for the fully ordered structure ($N_A^a = N_B^b = N$, $N_A^b = N_B^a = 0$). In some applications it can be useful to define an antiordered state, where s = -1 (and $N_A^a = N_B^b = 0$, $N_A^b = N_B^a = N$).

In order to evaluate the equilibrium s at any temperature, we have to consider the contributions to the Gibbs Free Energy. Disordering produces a change in internal energy (here assumed to be equal to the change in enthalpy, i.e., neglecting the PV term) and its configurational entropy S_c. The latter takes the form

$$S_c = R\,(2\ln 2 - ((1+s)\ln(1+s) + (1-s)\ln(1-s)))$$

For relating the change in internal energy to the ordering parameter, it is assumed that any configuration of an atom can be assigned a certain energy value. For instance, in an AB alloy the AA bond, the BB bond, and AB bonds will be energetically different. In silicates, next nearest neighbors are taken into account (e.g. occupancy of corner-shared tetrahedra by either Al or Si affects the enthalpy of a tetrahedrally coordinated Al considered). A given degree of ordering will then result in defined probabilities for the individual configurations.

The difference in enthalpy of the fully ordered structure (s=1) and the actual (partially disordered) structure, $\Delta H_{disorder}$, is then

$$H_{disorder} = \Delta H^o\,(1 - s^2)$$

where ΔH^o is the enthalpy change upon complete disordering.

For a calculation of s, ΔH^o may be assumed to be temperature-independent, and from the expression

$$\Delta G = \Delta H^o\,(1 - s^2) - T\ \Delta S_c$$

we obtain, after differentiation with respect to s and setting dG/ds = 0,

$$s = \mathrm{SQRT}\,(1 - RT/\Delta H^o)$$

and thus $T_c = \Delta H^o/R$

Characteristic curves of G as a function of s and T/T_c are given in Fig. 1. The symmetry of the curves around s = 0 can be thought to generate the antiphase domains observed in such transformations. The variation of equilibrium s with T/T_c is depicted in Fig. 2.

The general condition for ordering is that the enthalpy of an

ordered configuration "AB" is less than that of the "AA" and "BB" clusters.

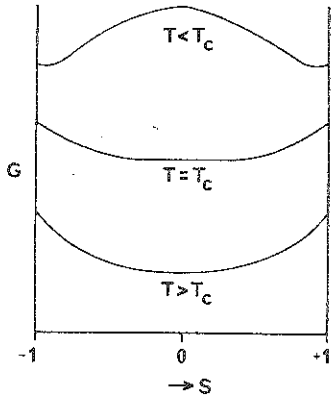


Fig. 1: Free energy of a solution versus ordering parameter s, as a function of T/T_c (according to Swalin 1972)

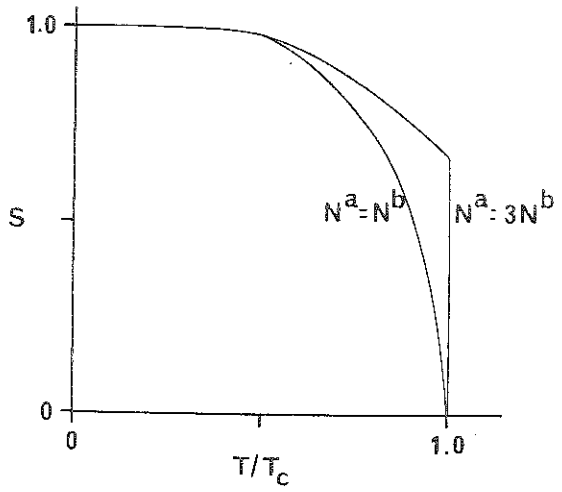


Fig. 2: Order parameter s versus reduced temperature for an AB type solution ($N^a = N^b$) and for an A_3B type solution ($N^a = 3N^b$) (according to Swalin 1972)

It should be pointed out that the above formalisms only apply when $N_A = N_B$ and the number of sites a (N^a) equals the number of sites b (N^b). If N_A not equal N_B but $N^a = N^b$, T_c is lower than in the case discussed above (cf. ordering in omphacite, Fig.3). On the other hand, if $N_A = N^a$ and $N_B = N^b$, but N_A not equal N_B (such as in an ordered A_3B compound), the ordering parameter s does not go smoothly to zero as T_c is approached but rather drops abruptly at T_c (Fig. 2).

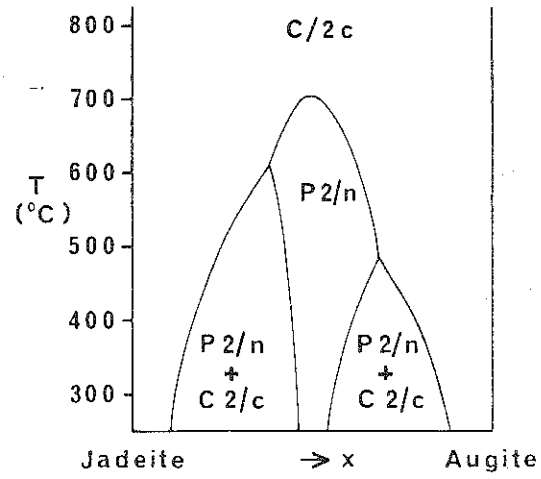


Fig.3: Subsolidus phase diagram for the system jadeite - Fe^{3+}-poor augite (according to Carpenter 1980). The space group symbol C 2/c stands for the disordered phase, the symbol P 2/n for the ordered phase. Note the symmetry of the P 2/n - C 2/n transition curve around X = 0.5 and the decrease in ordering temperature towards both jadeite and augite.

IV. THERMODYNAMICS OF NONCONVERGENT ORDERING

It has been demonstrated above that the configurational enthalpy $\Delta H_{disorder}$ becomes more negative and the configurational entropy S_c less positive as ordering increases. Therefore, at a given temperature, the configurational contribution to the Gibbs Free Energy becomes progressively more negative, stabilizing the ordered phase relative to the disordered one (cf. Grover, 1980, p.350). With increasing temperature, on the other hand, the TS_c term increases and will, in general, stabilize more disordered phases relative to the ordered ones.

For nonconvergent ordering, it is convenient to define an

ordering parameter

$$K_D = X_A^b X_B^a \; / \; X_A^a X_B^b$$

where the X describe the molar fractions of atoms A,B on sites a,b. It has been demonstrated by Grover (1980) that this parameter is related to an ordering parameter s' similar to the one used in treating convergent ordering (s), describing the difference between "correctly" and "incorrectly" placed atoms

$$s' = X_A^b - X_A^a$$

With $x_A = (X_A^a + X_A^b)/2$

K_D becomes

$$K_D = (X_A + s'/2)(1 - X_A + s'/2)/(1 - X_A - s'/2)(X_A - s'/2)$$

The ordering parameter K_D is - contrary to s and s' - equal to zero for the completely ordered state, equal to 1 for the statistical distribution, and infinite for the antiordered state.

K_D is actually an empirically determined distribution coefficient describing the extent of an exchange reaction

$$A^a + B^b = B^a + A^b$$

which can be associated with a change in Gibbs free energy ΔG_E. The relationship between ΔG_E and K_D has been treated by Saxena (1973) using Margules-type formats of calculation and by Thompson (1969, 1970) and Grover (1980) in a virial expansion form. In these formalisms a number of coefficients show up describing the energetics of specific ions in individual sites, and these are potentially highly informative for the characterization of a phase. However, we will see in the following that the equilibrium ordering parameters can often not be determined with sufficient accuracy at present over any larger pressure - temperature - composition interval, and we will therefore confine the following discussion to ideal ordering, i.e. assume that the site activities are equal. Thus, at intracrystalline equilibrium, K_D equals the equilibrium constant of the exchange process, K_E, and

$$\Delta G_E = - RT \ln K_E$$

The "exchange potential" ΔG_E will vary with temperature and pressure and in general will decrease with increasing temperature as the energetic differences between the sites will be progressively diminished through the thermal vibrations, but they will never disappear completely as long as the phase exists. It is thus clear that $K_E = 1$ (corresponding to completely random distribution)

could, in the ideal case assumed here, only be reached at infinite temperature.

We thus associate the exchange reaction with a simple ΔG_E function of the type

$$\Delta G_E = \Delta H^o - T \Delta S^o + P \Delta V^o$$

where ΔS^o is not related to S_c (configurational entropies of ordered and antiordered states being equal when the number of sites involved are equal), but is a nonconfigurational entropy contribution (Navrotsky 1971). ΔV^o is the volume change due to the (complete) exchange reaction. For most minerals, ΔV^o is small and positive (the disordered arrangement requiring a larger volume than the ordered one), and it can, therefore be expected that increased pressure will favour the ordered arrangement, although the effect will be small.

The advantage of this approach is that, for a sample of given composition, ΔH^o, ΔS^o and ΔV^o may be determined experimentally (cf. discussion on orthoamphiboles below) by heating experiments and subsequent measurement of equilibrium cation distribution. Such data can then be used to extract the temperature indicated by the cation distribution of a natural mineral of unknown temperature history. Neglecting the $P \Delta V^o$ term, we obtain

$$T = \Delta H^o / (\Delta S^o - R \ln K_E)$$

On the other hand, the ΔH^o, ΔS^o and ΔV^o terms may also be a function of composition X in a solid solution series (and, therefore, ΔG_E will also vary with X), and such changes cannot be predicted from the measurements on an individual sample.

V. INTERRELATION OF INTRACRYSTALLINE AND INTERCRYSTALLINE EXCHANGE EQUILIBRIA

Intracrystalline cation distribution may have a profound effect on partitioning of cations between coexisting phases as well, as shown in a theoretical treatment by Grover and Orville (1969). Consider two minerals in thermodynamic equilibrium, where species A and B occupy only one site in mineral I but two sites a and b in mineral II. The intercrystalline exchange reaction of A and B between I and II has then to be written as

$$2A^I + (B^a + B^b)^{II} = 2B^I + (A^a + A^b)^{II}$$

associated with a ΔG_T. Grover and Orville showed how cation distribution between I and II depends on the values of ΔG_T and ΔG_E, the intracrystalline exchange reaction within (II)

$$A^a + B^b = B^a + A^b$$

In isothermal distribution diagrams X_A^I versus $(X_A^{total})^{II}$ severe distortions of the individual isotherms from the normal hyperbolic shape may occur (depending on the values of ΔG_T and ΔG_E), although the model treats the two exchange processes as ideal.

In analogy, intracrystalline cation distribution in one phase also shows up in geological barometers and thermometers. It is important to note that, in theory, the cation distribution at P and T (and not the one measured now, cf. following section) would have to be used in such calculations.

VI. KINETICS OF EXCHANGE PROCESSES

Intracrystalline exchange reactions are usually very fast even at rather low temperatures because the exchange distances (that is, from one site to the other) are only on the order of a few Angstroms. Intracrystalline cation distributions observed in natural minerals therefore generally do not reflect the crystallization temperature of a mineral but rather a temperature during the slow cooling process where intracrystalline exchange has been frozen in (so-called "cut-off temperature" or, more precisely, "apparent equilibration temperature", Seifert and Virgo 1975).

The theory for the kinetics of such processes has been developed by Mueller (1969). In essence, it states that, for example in orthopyroxene-type lattices (with $N^a = N^b$), the change of concentration of a species on a site, X^a, with time is the result of two competing (i.e. ordering and disordering) processes:

$$-dX^a/dt = 0.5\, C_o(K^{ab}\, p^{ab}\, X^a(1 - X^b) - K^{ba}\, p^{ba}\, X^b(1 - X^a))$$

where the p are analogous to the activity products in macroscopic systems and the K^{ab}, K^{ba} are kinetic constants ($K^{ab}/K^{ba} = K_E$), and C_o is the total molar concentration.

This equation can be integrated and the kinetic constants extracted (with the assumption $p^{ab} = p^{ba} = 1$) if isothermal data on the change of site occupancies with time are available. From polythermal data, the activation energy E_A of the exchange process may then be determined, for instance by assuming Arrhenian behaviour of the kinetic constants:

$$K^{ab} = A \exp(-E_A/RT)$$

where A is a (nearly temperature-independent) preexponential factor.

VII. CONVERGENT Si - Al ORDERING IN SILLIMANITE

The problem of Si-Al ordering in sillimanite has been treated by Greenwood (1973) with the theory of convergent ordering. Within experimental uncertainty, natural sillimanites have a completely ordered distribution of Si and tetrahedrally coordinated Al, forming double tetrahedral chains in which every AlO_4 tetrahedron shares corners with SiO_4 tetrahedra, and vice cersa. A high-temperature form of this structure is feasible in which Si and Al occur at random in the tetrahedra. This structure, which is analogous to mullite, but with equal proportions of Al^{IV} and Si and no anion defects, has only half the c dimension compared to sillimanite, because the SiO_4 and AlO_4 tetrahedra, which are distinct in sillimanite, merge into a single type of $(Si_{0.5}Al_{0.5})O_4$ tetrahedra.

Assuming a ΔH° of 4000 cal per mole, Greenwood estimated the ordering parameter s as a function of temperature (Fig. 4) and thus obtained $T_c = \Delta H^{\circ}/R = 2013$ K. Convergent ordering theory predicts that s remains close to one at low temperatures (largely ordered structure, cf. Fig. 2) and that siginificant disorder only occurs above about $T/T_c = 0.5$. It is, therefore, not surprizing that no Al-Si disordering can be detected - at least by X-rays - in natural samples. A petrologically important consequence is that even such small degrees of of disorder will contribute siginificantly to solid - solid reactions such as the andalusite - sillimanite transformation (as does any additional form of energy, for instance surface energy) and that two-phase fields of coexisting aluminium silicates can be generated in the PT diagram of the pure Al_2SiO_5 system.

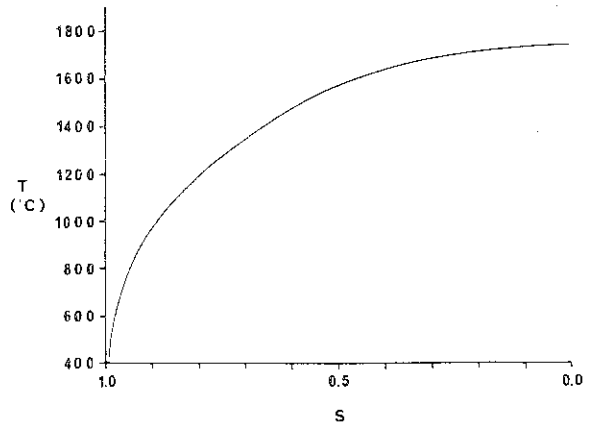


Fig. 4: Si-Al ordering parameter, s, as a function of temperature, calculated by Greenwood (1973) for sillimanite with the assumption of a ΔH° of 4000 cal/mole

VIII. NONCONVERGENT Fe-Mg ORDERING IN ORTHOPYROXENES

Orthopyroxenes, ideally solid solutions between enstatite, $Mg_2Si_2O_6$, and ferrosilite, $Fe_2Si_2O_6$, exhibit partial order over the M1 and M2 octahedral sites, Fe being partitioned preferentially into the larger and more distorted M2 site (Ghose 1965). Measurements of intracrystalline distributions in natural and experimentally heated orthopyroxenes, mostly by Mössbauer spectroscopy (e.g. Virgo and Hafner 1969, 1970, Saxena and Ghose 1971, Burnham et al. 1971, Besancon 1981) yielded a large body of data on the temperature dependence of ordering.

In the strictly binary system enstatite - ferrosilite the only variables needed to describe ordering and bulk composition of a given phase are X_{Fe}^{M1} and X_{Fe}^{M2} since $X_{Mg}^{M1} = 1 - X_{Fe}^{M1}$, $X_{Mg}^{M2} = 1 - X_{Fe}^{M2}$ and $(X_{Fe}^{M1} + X_{Fe}^{M2})/2 = X_{Fe}^{bulk}$ (=Fe/(Fe+Mg) of the phase). The ordering parameter K_D as defined above then becomes

$$K_D = X_{Fe}^{M1}(1 - X_{Fe}^{M2})/(X_{Fe}^{M2})(1 - X_{Fe}^{M1})$$

In a $X_{Fe}^{M1} - X_{Fe}^{M2}$ diagram (Fig. 5) X_{Fe}^{bulk} varies from zero (enstatite) at the lower left corner where $X_{Fe}^{M1} = X_{Fe}^{M2} = 0$ to 1 at the upper right corner where $X_{Fe}^{M1} = X_{Fe}^{M2} = 1$ (ferrosilite). The point $X_{Fe}^{M1}=0$, $X_{Fe}^{M2} = 1$ represents the fully ordered structural state of a $X^{bulk} = 0.5$ orthopyroxene, and $X_{Fe}^{M2} = 0$, $X_{Fe}^{M1} = 1$ marks a hypothetical antiordered state of the same composition. Lines parallel to the diagonal from the upper left to the lower right corner thus indicate the various possible structural states at constant bulk composition, and the left and upper edge of the diagram respresent the fully ordered, and the lower and right edge the fully antiordered states at variable bulk composition.

If ordering is ideal (i.e. the site activities are equal), then for a given temperature, hyperbolic curves result in such a diagram, depicting the compositional dependence of cation distribution at constant degree of ordering (Fig. 5). This relationship cannot be ascertained from natural samples of different bulk composition as these might have experienced different thermal histories and/or the apparent equilibration temperature might also, at constant thermal history, be a function of bulk composition. The former effect is evident from the more disordered Fe-Mg distribution in volcanic (=rapidly cooled) orthopyroxenes compared to those of metamorphic or plutonic origin, which have been cooled slowly. However, in experimental studies on orthopyroxenes equilibrated at

elevated temperatures, Virgo and Hafner (1969) noted that such ideal behaviour is closely followed in magnesian bulk compositions, whereas at higher X_{Fe}^{bulk} deviations may occur. Saxena and Ghose (1971) and Saxena (1973) tried to rationalize this nonideal behaviour through the application of an asymmetric Margules model and

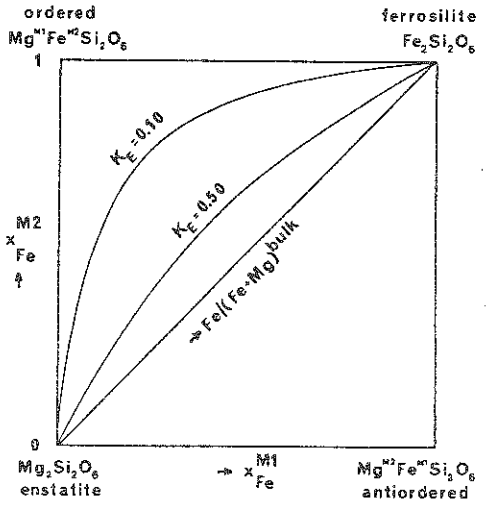


Fig. 5: $X_{Fe}^{M1} - X_{Fe}^{M2}$ distribution diagram for binary (enstatite - ferrosilite) orthopyroxenes. For discussion see text.

extracted interaction energies from the polythermal data. Both the raw data of Virgo and Hafner (1969) and the model of Saxena (1973) imply that Fe-rich orthopyroxenes are less well ordered than Mg-rich or intermediate phases under identical conditions of pressure and temperature.

From the following considerations such a behaviour would be rather surprizing:

a. The careful x-ray structure refinement of an iron-rich orthopyroxene (87 mole per cent ferrosilite) by Burnham et al. (1971) showed complete or nearly complete ordering of Mg into M1.

b. The positive excess Gibbs free energy resulting from Saxena's model should lead to exsolution which has never been observed in the enstatite - ferrosilite series.

c. The crystal structure determinations and the compositional de-

pendence of hyperfine parameters indicate that the positions M1 and M2 are, in terms of size and distortion, more similar in enstatite than in ferrosilite. We would, therefore, expect higher energy differences in ferrosilite and consequently a better ordering of Fe and Mg into these sites.

In order to resolve these contradictions, as an example for rather trivial pitfalls as well as a cautionary note against careless use of sophisticated models, we will examine how errors in the determination of site occupancies may propagate into the thermodynamic model of cation ordering.

The X_{Fe} on the individual sites are generally determined by Mössbauer spectroscopy at 77 K and it is assumed that at this temperature the recoil-free fractions for Fe on the individual sites and the saturation correction are equal, and that the intensities can be directly related to the site occupancies:

$$X_{Fe}^{M1}/X_{Fe}^{M2} = c\ A^{M1}/A^{M2}$$

where $c = B^{M2}G(x^{M2})f^{M2}/B^{M1}G(x^{M1})f^{M1}$ (Bancroft 1973)

with B = full width at half height
G(x) = saturation correction
f = recoilless fraction

From these quantities, only the area ratio A^{M1}/A^{M2} and the half width are usually measured. The saturation correction will approach one if thin absorbers are employed and, in particular, the ratio of the two G(x) values will become equal to 1 if both sites contain the same amount of iron. From measurements on ferrosilite, where the individual X_{Fe} are fixed by the stoichiometry, Virgo and Hafner (1968) report a c values of 1.0 +- 0.1 at 77 K. Unpublished measurements of the author yielded a value of c between 0.95 and 0.985. Although these deviations of c from 1 may seem negligible, they have a drastic effect on K_E at high X_{Fe}^{bulk}, as shown in Fig. 6.

Applying a correction for c (= 0.97) much of the positive deviation from ideality disappears from the measurements of intracrystalline cation order in orthopyroxenes (Fig. 7), and ΔG_E becomes a nearly linear function of composition, increasing from about 4200 cal per mole at the Mg-rich end towards about 4800 cal per mole at the Fe-rich end of the solid solution series, in agreement with the prediction from crystal structural considerations, as well as independent measurements.

Both theory and evaluation of Mössbauer spectra become more complicated when aluminous orthopyroxenes are considered. Seifert (1983) interpreted cation ordering in aluminous orthopyroxenes in terms of a model where enthalpy of an atom in a given site is not

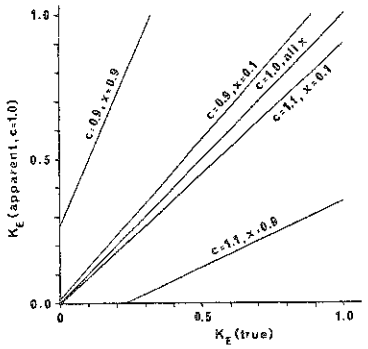


Fig. 6: Effect of proportionality constant c on apparent equilibrium constant K as a function of composition. Assuming a $K_{E(true)}$ (abscissa), c and X ($=X_{Fe}^{bulk}$) value, the value of $K_{E(apparent)}$ can be read from the ordinate which results from setting c = 1.0.

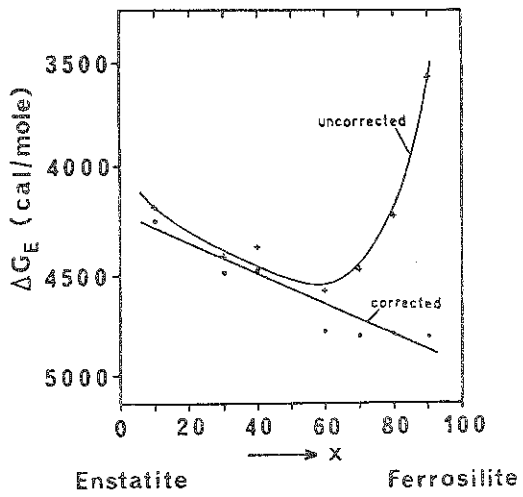


Fig. 7: Gibbs Free energy of exchange ΔG_E in orthopyroxenes as a function of composition. The curve labelled "uncorrected" has been calculated assuming c = 1 in the evaluation of the Mössbauer spectra, whereas for the curve labelled "corrected" c = 0.97. Data from Grammenopoulou (1981)

only a function of this site but is also controlled by the occupancy of the neighbouring octahedral sites, and, instead of a single exchange equilibrium of Fe and Mg between M1 and M2 sites, at least two independent processes must be considered between M1 and M2. Two types of M2 may be distinguished, one edge-sharing three M1 octahedra containing only divalent atoms, and another M2 edge-sharing 3 M1, at least one of which containing a trivalent cation. The net effect of octahedral Al on Fe-Mg distribution is a drastic decrease of ordering in the natural samples (average M1-M2 distribution constant K_E about 0.14 at 0.2 $R^{3+,VI}$ per six oxygens, to be compared to K_E about 0.05 in Al-free natural orthopyroxenes).

The Fe-Mg distribution in orthopyroxenes is potentially useful in petrology as a geospeedometer (that is, for measuring a cooling rate of a rock, dT/dt). Besancon (1981, cf. also Ganguly 1982) studied the equilibrium Fe - Mg cation distribution and the exchange kinetics of Fe and Mg in two (largely binary) orthopyroxene samples. He was able to demonstrate that natural metamorphic orthopyroxenes reflect a cut-off temperature of or below 470°C and that the activation energy for the disordering reaction is on the order of 60 kcal/mole. More complete data for a geospeedometer on the basis of Fe-Mg exchange are described in the following section.

IX. NONCONVERGENT Mg-Fe ORDERING IN ORTHOAMPHIBOLES

Chemically, the common orthorhombic amphiboles may be represented in a first approximation (for more details, see Robinson et al. 1982) by the reciprocal system

$Mg_7Si_8O_{22}(OH)_2$ (Mg-anthophyllite)
$Fe_7Si_8O_{22}(OH)_2$ (hypothetical Fe-anthophyllite)
$Na_{0.5}Mg_{5.5}Al_{1.5}Si_6Al_2O_{22}(OH)_2$ (Mg-gedrite)
$Na_{0.5}Fe_{5.5}Al_{1.5}Si_6Al_2O_{22}(OH)_2$ (Fe-gedrite)

Structurally, they are double chain silicates with four different octahedral (or nearly octahedral) sites M1,M2,M3,M4, and a large (A) site empty in anthophyllite and partly occupied in gedrite. The octahedral sites M1,M2, and M3 are small, regular and geometrically very similar in anthophyllite, whereas M4 is large and distorted. With increase in gedrite content, the M1, M2, and M3 sites become, on the average, more distorted, whereas distortion of M4 decreases.

The orthoamphibole structure and chemistry offers several possibilities for order-disorder relationships of the cations: Si and Al^{IV} over tetrahedral sites, Al^{VI} and (Mg,Fe) over the small octahedral (M1,M2,M3) sites and Mg and Fe over M1, M2, M3, and M4. Only the latter will be dealt with here.

The geometric similarity of the M1, M2, and M3 sites in anthophyllite and the only slight Mg/Fe fractionation between these sites allows us to treat these formally as a single site (M123) and to discuss Fe-Mg ordering in terms of a "two site" (M4 versus M123) model with multiplicities 2 and 5, respectively.

For the evaluation of Mössbauer spectra in terms of Mg-Fe ordering assumptions have to be made concerning the accomodation of other medium-sized cations (Seifert 1978). It can be justified from crystal-structure determinations that Al^{VI} and Ti are fixed to the M2 site and Mn, Ca and that fraction of Na not in the A site to the M4 position.

Controlled heating experiments defined the equilibrium Fe-Mg distribution and thus

$$K_E = X_{Fe}^{M123} X_{Mg}^{M4} / X_{Fe}^{M4} X_{Mg}^{M123}$$

at a variety of temperatures. From $\Delta G_E = - RT \ln K_E$, these K_E values can be recast into a ΔG_E and its temperature dependence evaluated in terms of ΔH^O and ΔS^O. ΔH^O was found to decrease systematically from 7000 cal/mole to 4500 cal/mole as the gedrite component increases from zero to 12 per cent. For gedrite, a ΔH^O of 2300 cal/mole was inferred. This trend in enthalpy of the exchange reaction reflects the increasing similarity of the M4 site as compared to the averaged M123 sites with incorporation of Al (see above). Apparent equilibration temperatures of natural anthophyllite were found to lie in the range 320 to 400°C, which is clearly lower than the temperature of their formation.

In a kinetic study, Seifert and Virgo (1975) determined the rates of ordering and disordering of an Al-poor anthophyllite. The activation energy for the ordering process is 62 kcal/mole which is very similar to Besancon's (1981) value for disordering in orthopyroxenes and comparable to activation energy of medium-sized divalent cations in oxidic structures (Freer 1981) thus pointing to the diffusional control of the exchange reaction. The kinetic data retrieved for anthophyllite allow extrapolation to lower temperatures and construction of a temperature - time - transformation diagram, contoured in terms of cation distribution, from which the cooling history of the natural sample may be inferred. Seifert and Virgo (1975) derived a maximum cooling rate of 10^{-4} °C per year, which is reasonable for their sample from a slowly cooled regionally metamorphic rock. However, quantitative evaluation of this "geospeedometer" still suffers from uncertainties in the extrapolation of both equilibrium and kinetic data to low temperatures and geological time spans.

X. OUTLOOK

It has been demonstrated above that the determination of cation distribution in minerals, and its pressure-, temperature- and compositional dependence not only gives us insight into the energetics of a crystal structure but also is a prerequisite for many petrological applications of phase equilibria for barometric, thermometric or speedometric purposes. Our knowledge of the systematics - which is needed for extrapolation to pressures, temperatures or time spans not available in the laboratory and for explaining mechanisms and PTX-location of exsolution from a homogeneous phase - is still very limited, and in a few cases it even is clear that the simplistic ideal approach used above cannot be precise enough. For instance, it has recently been reconfirmed by Aikawa et al. (1985) that in olivines ordering - although generally very weak -increases with increasing temperature, contrary to the effects in most minerals studied so far. In addition, the effects of ordering alone may not be sufficient to describe the thermodynamic behaviour of a phase of variable degree of ordering: For albite, Salje (1985) and Salje et al. (1985) found that two ordering parameters have to be introduced, one describing the structural distortion during the displacive phase transition between monalbite and analbite, the other the Al,Si order. These two ordering parameters are coupled. - With more precise thermochemical measurements and more accurate site occupancy data becoming available, it can be expected the the understanding and use of cation distribution will be enhanced in the future.

REFERENCES

ABS-WURMBACH,I., LANGER,K., SEIFERT,F., TILLMANNS,E. (1981) The crystal chemistry of (Mn^{3+},Fe^{3+})-substituted andalusites (viridines and kanonaite), $(Al_{1-x-y}Mn_x^{3+}Fe_y^{3+})_2(O/SiO_4)$: Crystal structure refinements, Mössbauer, and optical absorption spec- Z.Krist. 155, 81-113

AIKAWA,N., KUMAZAWA, M., TOKONAMI,M. (1985) Temperature dependence of intersite distribution of Mg and Fe in olivine and the associated change in lattice parameter.
Phys. Chem. Minerals in the press

ANNERSTEN, H., OLESCH, M., SEIFERT, F. (1978) Ferric iron in orthopyroxenes: A Mössbauer spectroscopic study.
Lithos 11, 301-310

BANCROFT, G.M. (1973): Mössbauer spectroscopy: An Introduction for Inorganic Chemists and Geochemists.
McGraw Hill, 252 p.

BESANCON,J.R. (1981) Rate of cation disordering in orthopyroxenes. Am. Mineral. 66, 965-973

BURNHAM,C.W., OHASHI,Y., HAFNER,S.S., VIRGO,D. (1971) Cation distribution and atomic thermal vibrations in an iron-rich orthopyroxene. Am. Mineral. 56, 850 - 876

CARPENTER, M.A. (1980) Mechanism of exsolution in sodic pyroxenes. Contr. Mineral. Petrol. 71, 289 - 300

CARPENTER, M.A. (1981) Time - temperature - transformation (TTT) analysis of cation disordering in omphacite. Contr. Mineral. Petrol. 78, 433 - 440

DOLLASE, W.A. (1973) Mössbauer spectra and iron distribution in the epidote group minerals. Z.Krist. 138, 41 - 63

DUFFY,C.J., GREENWOOD,H.J. (1979) Phase equilibria in the system $MgO-MgF_2-SiO_2-H_2O$. Am. Mineral. 64, 1156 - 1172

FREER, R. (1981) Diffusion in silicate minerals and glasses: a data digest and guide to the literature. Contr. Mineral. Petrol. 76, 440 - 454

GANGULY, J. (1982) Mg-Fe order-disorder in ferromagnesian silicates II. Thermodynamics, kinetics and geological applications. Advances in Physical Geochemistry, Vol. 2, 58-100, Springer-Verlag

GHOSE,S. (1965) $Mg^{2+}-Fe^{2+}$ order in an orthopyroxene, $Mg_{0.93}Fe_{1.07}Si_2O_6$. Z. Krist. 122, 81-99

GRAMMENOPOULOU,S. (1981) Eigenschaften und Oxidationsbeständigkeit synthetischer Orthopyroxene. Ph.D. dissertation, Kiel University, 229 p.

GREENWOOD, H.J. (1973): $Al^{IV}-Si^{IV}$ disorder in sillimanite and its effect on phase relations of the aluminum silicate minerals. Geol. Soc. Am. Mem. 132, 553-571

GROVER, J.E. (1980) Thermodynamics of pyroxenes. Reviews in Mineralogy 7, 341-417

GROVER, J.E., ORVILLE, P.M. (1969) The partitioning of cations between single- and multi-site phases with applications to the assemblages: orthopyroxene - clinopyroxene and orthopyroxene - olivine.
Geochim.Cosmochim. Acta 33, 205-226, 1969

HAWTHORNE,F.C. (1983) Quantitative characterization of site-occupancies in minerals.
Am. Mineral. 68, 287 - 306

HESSE,K.-F., SEIFERT,F. (1982) Site occupancy refinement of osumilite.
Z. Krist. 160, 179 - 186

MUELLER,R.F. (1969) Kinetics and thermodynamics of intracrystalline distributions.
Mineral. Soc. America Special Paper 2, 83-93

NAVROTSKY,A. (1971) The intracrystalline cation distribution and the thermodynamics of solid solution formation in the system $FeSiO_3$-$MgSiO_3$.
Amer. Mineral. 56, 201-211

NAVROTSKY,A., KLEPPA,O.J. (1967) The thermodynamics of cation distributions in simple spinels.
J. Inorg. Nucl. Chem. 29, 2701-2714

NEWTON, R.C., WOOD, B.J. (1980) Volume behavior of silicate solid solutions.
Am. Mineral. 65, 733 - 745

O'NEILL, H.S.C., NAVROTSKY, A. (1983) Simple spinels: crystallographic parameters, cation radii, lattice energies, and cation distribution.
Am. Mineral. 68, 181 - 194

RIBBE,P.H. (1975) The chemistry, structure, and nomenclature of feldspars.
Reviews in Mineralogy 2, R1-R51

ROBINSON, P., SPEAR, F.S., SCHUMACHER, J.C., LAIRD,J., KLEIN,C., EVANS, B.W., DOOLAN, B.L. (1982) Phase relations of metamorphic amphiboles: natural occurrence and theory.
Reviews in Mineralogy 9B, 1 - 228

SALJE,E. (1985) Thermodynamics of sodium feldspar I: Order parameter treatment and strain induced coupling effects.
Phys. Chem. Minerals, in the press

SALJE,E., KUSCHOLKE, B., WRUCK, B., KROLL, H. (1985) Thermodynamics of sodium feldspar II: Experimental results and numerical calculations.
Phys. Chem. Minerals, in the press

SAXENA, S.K. (1973): Thermodynamics of Rock-forming Crystalline Solutions
Springer-Verlag, 188 p.

SAXENA,S.K., GHOSE, S. (1971) Mg^{2+} - Fe^{2+} order-disorder and the thermodynamics of the orthopyroxene crystalline solution.
Amer. Mineral. 56, 532-559

SEIFERT,F.A.(1978) Equilibrium Mg-Fe^{2+} cation distribution in anthophyllite.
Am.J.Sci. 278, 1323-1333

SEIFERT, F.A. (1983) Mössbauer line broadening in aluminous orthopyroxenes: Evidence for next-nearest neighbours interactions and short-range order.
N. Jb. Mineral. Abh. 148, 141 - 162

SEIFERT, F.A., VIRGO,D. (1975) Kinetics of the Fe^{2+}-Mg, order-disorder reaction in anthophyllites: Quantitative cooling rates.
Science 188, 1107-1109

SMITH, J.V., TUTTLE,O.F. (1957) The nepheline - kalsilite system I. X-ray data for the crystalline phases.
Am. J. Sci. 255, 282 - 305

SWALIN,R.A. (1972) Thermodynamics of Solids (2nd ed.)
Wiley Interscience, New York, 387 p.

THOMPSON, J.B.,Jr. (1969) Chemical reactions in crystals.
Amer. Mineral. 54, 341-375

THOMPSON, J.B.,Jr. (1970) Chemical reactions in crystals: corrections and clarification.
Amer. Mineral. 55, 528-532

VIRGO, D., HAFNER, S.S. (1968) Re-evaluation of the cation distribution in orthopyroxenes by the Mössbauer effect.
Earth Planet. Sci. Letters 4, 265-269

VIRGO,D., HAFNER,S.S. (1969) Fe^{2+}-Mg disorder in heated orthopyroxenes.
Mineral. Soc. Amer. Special Paper 2, 67-81

VIRGO,D., HAFNER,S.S. (1970) Fe^{2+},Mg order-disorder in natural orthopyroxenes.
Amer. Mineral. 55, 201-223

CHAPITRE XIII

ÉTUDES SPECTROSCOPIQUES DE LA STRUCTURE DES VERRES ET LA NUCLÉATION CRISTALLINE

Georges CALAS et Jacqueline PETIAU

ETUDES SPECTROSCOPIQUES DE LA STRUCTURE DES VERRES ET DE LA NUCLEATION CRISTALLINE.

Georges CALAS et Jacqueline PETIAU

La structure complexe des verres aluminosilicatés d'intérêt géologique rend très difficile leur étude par la diffusion aux grands angles de rayons X et des neutrons. On constate donc depuis quelques années une explosion des études structurales basées sur l'utilisation de nombreuses techniques spectroscopiques. Ces dernières ne donnent cependant accès qu'à des informations locales et concernent soit les composants majeurs (Si, Al, Fe) soit des éléments mineurs ou en trace. Si les premiers permettent de comprendre le comportement des magmas qu'ils forment -notamment au travers de leur viscosité- l'étude sélective des composants mineurs permet de comprendre de façon quantitative les coefficients de partage minéral/liquide et donc les processus de préconcentration magmatique.

La difficulté d'étudier les silicates fondus dans les spectromètres conventionnels a conduit de nombreux auteurs à vérifier la correspondance entre les structures des verres et des silicates fondus: des études basées sur la spectrométrie infra-rouge (Dominé et Piriou, 1983), Raman (Seifert et al., 1981), ou UV-Visible (Goldman et Berg, 1980) montrent que la structure des verres est très proche de la structure instantanée du liquide correspondant, du moins à l'échelle de l'ordre à courte distance. Ces résultats rejoignent les études faites en diffusion X (Nukui et al., 1978; Taylor et al., 1980). Plus récemment, des études de RMN ont été faites directement sur des silicates fondus et permettent d'avoir accès aux mouvements des diverses unités structurales dans le liquide (Stebbins, 1985). Enfin, les verres naturels doivent être mis à part, et montrent

les traces de leur histoire thermique complexe: un refroidissement lent au dessus de la température de transformation vitreuse se manifeste par la précipitation d'oxydes de fer, traduisant une réorganisation profonde de la matrice vitreuse (Calas et Petiau, 1983).

La structure d'un verre implique schématiquement trois types de cations:

- les éléments formateurs , qui ont des liaisons métal-oxygène très covalentes et donc directionnelles et sont le plus souvent en coordinance tétraédrique (triangulaire dans le cas du bore dans certains verres). Ils peuvent former des polymères à une dimension (chaines finies ou infinies, éventuellement branchées ou en cycles), deux dimensions (pseudo-feuillets) ou tridimensionnels (en charpente). Dans cette catégorie se trouvent essentiellement le silicium, qui peut se copolymériser avec l'aluminium, ainsi que des éléments comme le bore ou encore le germanium et le gallium qui servent souvent de modèles structuraux pour Si et Al respectivement (Fleet et al., 1984).
- Les éléments modificateurs , qui ont au contraire une action dépolymérisante: il s'agit essentiellement d'alcalins et d'alcalino-terreux dont les liaisons ioniques vont "casser" le réseau de tétraèdres SiO4. Il faut cependant souligner qu'ils jouent dans les compositions aluminosilicatées un rôle différent, en relation avec les processus de compensation électrostatique liés au déficit de charge de Al par rapport à Si.
- Tous les autres éléments sont considérés comme ayant des propriétés intermédiaires entre les deux catégories précédentes, en relation avec un caractère mixte des liaisons chimiques: on y retrouve l'ensemble des éléments de transition qui ont fait l'objet de nombreuses études spectroscopiques.

Les différences structurales entre ces trois familles d'éléments se manifestent par des structures locales et donc des propriétés spectroscopiques distinctes.

Enfin, dans le sous-réseau des anions, l'oxygène est pratiquement le seul quantitativement important. Il occupe différents types de situations:

- des oxygènes pontants qui lient des tétraèdres entre eux et n'ont pas de charge effective puisqu'ils sont polarisés par leurs deux liaisons covalentes;
- des oxygènes non pontants qui sont associés à un seul tétraèdre et possèdent de ce fait encore une certaine charge résiduelle puisqu'ils ne sont que partiellement polarisés par la seule liaison covalente qu'ils possèdent;
- des oxygènes "libres" qui ne sont associés à aucun tétraèdre et sont donc peu polarisés.

On fait souvent appel à ces différentes populations pour expliquer des variations liées aux charges effectives des ligandes. Peu de techniques peuvent donner des informations structurales sur l'oxygène. On peut mentionner des mesures récentes de spectres d'absorption X sur des verres de silice, où il n'y a pas de distribution importante de la nature des

oxygènes: EXAFS (Stohr et al., 1979) et XANES (Marcelli et al.,1985).

Il y a peu d'ouvrages qui traitent des études spectroscopiques de verres (Wong et Angell, 1976) et l'on trouve plus récemment des synthèses relatives à une technique (RPE: Griscom, 1980; Raman: MacMillan et Piriou, 1983; Absorption optique: Bamford, 1977; Mossbauer: Dyar,1985). Nous illustrerons les principaux problèmes abordés par les études spectroscopiques en étudiant quelques éléments particulièrement importants: la sélectivité des spectroscopies est bien adaptée à l'étude des verres multicomposants.

Nous examinerons pour quelques cations constituant les verres d'intérêt géologique les deux domaines accessibles avec les méthodes spectroscopiques: organisation de la première couche de coordinance (ordre à courte distance) et relation entre les polyèdres de coordination (ordre à moyenne distance) essentiellement accessible dans les éléments formateurs de réseau. En dehors de données purement géométriques (distances entre éléments, nombre de voisins, symétrie locale..), on peut aussi avoir accès à des données plus chimiques comme le degré d'oxydation ou la covalence des liaisons métal-oxygène. De ce point de vue, les différentes méthodes spectroscopiques se distinguent entre elles puisque certaines seront sensibles essentiellement à des facteurs chimiques modulés par la symétrie locale autour de l'ion étudié (RPE, Mossbauer, absorption optique) alors que d'autres donnent des informations purement géométriques comme l'EXAFS, qui permet de mesurer des distances entre éléments dans des verres multicomposants. Il est donc souvent nécessaire de combiner entre elles ces techniques afin de posséder des données complémentaires, bien précieuses dans un milieu amorphe où n'existent pas de raffinements de structure comme dans les minéraux! Comme de très nombreuses études ont été publiées récemment sur l'utilisation des spectrométries Raman et Mossbauer dans les verres aluminosilicatés contenant du fer, nous indiquerons plutot quelques exemples utilisant des techniques moins répandues ou d'utilisation plus récente, dont les résultats sont davantage dispersés dans la littérature.

1. LES ELEMENTS FORMATEURS

Les liaisons Si-O montrent de très faibles variations dans l'ensemble des minéraux silicatés et on s'attend à des résultats similaires dans les verres, ce qui est au delà de la précision attendue de méthodes comme l'EXAFS. Dans le verre de silice, les études de diffusion X ont d'ailleurs donné des distances Si-O très voisines de celles connues dans les polymorphes cristallisés. Au contraire, d'autres éléments comme Al ou Ge ont un comportement parfois différent, peut-être lié à un changement de coordinance: dans ce cas il est important de connaitre la géométrie locale pour voir d'éventuelles modifications de structure en fonction de la composition ou de

l'histoire thermique de l'échantillon.

Au delà de la première couche de coordinance, l'ordre à moyenne distance peut être atteint à l'aide de méthodes spectroscopiques:

- soit directement: l'EXAFS donne une information sur la deuxième couche autour de l'atome absorbant, avec de fortes limitations dues au désordre structural.
- soit de façon plus indirecte: d'autres méthodes donnent accès à une information sur la seconde couche par la perturbation que cette dernière apporte sur les états spectroscopiques, degrés de liberté en spectroscopie vibrationnelle ou couplage hyperfin dans le cas de la RMN. Les informations sont plus qualitatives et concernent la nature de la seconde couche, sans données de distances ou d'angles de liaisons.

1.1. La première couche atomique: la détermination de la coordinance.

1.1.1. Le germanium.

Utilisé souvent comme image structurale du silicium, le germanium pose cependant des problèmes spécifiques dans les verres à cause de ses variations de coordinance: il occupe des sites octaédriques dans les compositions riches en alcalins. L'EXAFS a permis de suivre ces changements de coordinance par l'augmentation des distances Ge-O qui passent de 1.74 à 1.88 Å lorsque le nombre de voisins passe de 4 à 6. La rigidité du tétraèdre amène une faible distribution des distances Ge-O et donc une bonne précision sur les distances déterminées par EXAFS sur le pôle tétraédrique, le verre GeO2. Dans les germanates alcalins, on observe un maximum de sites hexacoordonnés (environ le quart du Ge total) à la limite du domaine de vitrification, vers 20-25% molaires Na2O ou Li2O (Cox et McMillan, 1981; Lapeyre et al., 1983).

1.1.2. L'aluminium.

La coordinance de cet élément dans les verres aluminosilicatés est importante pour comprendre les modifications de viscosité des magmas soit en fonction de leur composition soit à haute pression. La complexité des spectres vibrationnels, dominés par les modes internes des groupements SiO4 (Si et Al ont des masses et donc des fréquences de vibration voisines), rend nécessaire l'utilisation de spectroscopies sélectives chimiquement (RMN, Spectrométrie X).

- La Résonance Magnétique Nucléaire a confirmé la coordinance tétraédrique de l'aluminium dans de nombreux verres aluminosilicatés (Kirkpatrick et al., 1985). Elle a cependant permis de mettre en évidence le passage partiel à une coordinance 6 dans des verres trempés à haute pression, au delà de 80 kbars (Ohtani et al., 1985). Cette coordinance est caractérisée par un déplacement chimique très différent de celui observé pour l'aluminium tétraédrique.

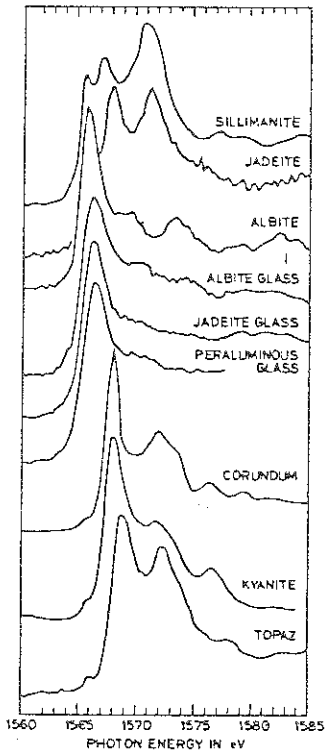


Figure 1. Seuils d'absorption X de l'aluminium dans des verres aluminosilicatés et dans des références cristallines. On notera un déplacement du maximum d'absorption vers les faibles énergies dans le cas d'une coordinance 4 (albite, moitié des Al de la sillimanite).(d'après MacKeown, et al., 1984).

TABLEAU 1

Fréquence (cm-1)	Oxygène impliqué	unité struct.
	a) Modes internes Si-O	
910	n.p.	Si_2O_7
960	n.p.	SiO_3
1040	p.	tout polymère
1070	n.p.	Si_2O_5
1100-1150	p.	SiO_2
	b) Modes Si-O-Si	
590		Si_2O_5
650		SiO_3
700		Si_2O_7

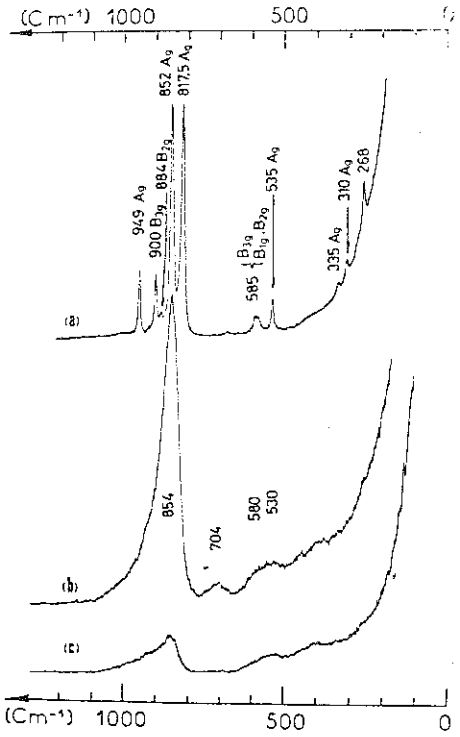


Figure 2. Spectres Raman de monticellite polycristalline (a) et vitreuse (b: polarisation parallèle; c: polarisation perpendiculaire) (d'après Piriou et MacMillan, 1983).

- Les seuils d'absorption X ont été utilisés pour suivre la coordinance de l'aluminium dans les compositions hyperalumineuses où les propriétés de transport peuvent laisser penser à la présence d'aluminium en position de modificateur. La structure fine des seuils K est très différente dans les deux coordinances 4 et 6 (Figure 1) et indique un site tétraédrique dans les verres aluminosilicatés, y compris dans les compositions hyperalumineuses (Mac Keown et al., 1985). Ceci montre que la baisse de la viscosité observée dans les liquides de rapport Al/Na>1 lorsque la proportion d'alumine augmente n'est pas due à un changement de coordinance de l'aluminium qui reste en site tétraédrique. Les distances Al-O mesurées en EXAFS (1.74Å) confirment les informations des seuils d'absorption X.

1.2. L'ordre à moyenne distance: l'organisation de la seconde couche.

L'ordre au delà de la première couche décrit l'enchainement des tétraèdres et peut donc impliquer plus d'une espèce chimique dans les verres multicomposants: il est donc moins facile de suivre un classification par élément observé comme dans le cas de la description des liaisons à l'intérieur d'un tétraèdre. Nous choisirons plutôt d'illustrer ce problème par des exemples faisant référence aux apports spécifiques de chacune des trois spectroscopies utilisées (RMN, spectroscopies vibrationnelles et absorption X).

1.2.1. L'enchainement des tétraèdres en spectroscopie Raman.

Un spectre Raman de verre est représenté sur la Figure 2: le massif situé aux environs de 10000 cm-1 est particulièrement intéressant car il montre les vibrations des principaux groupes que l'on peut rencontrer dans les verres (voir par ex. Seifert et al., 1982; MacMillan et Piriou, 1983). Ces attributions sont reportées sur la Table 1 et reposent essentiellement sur une comparaison avec des composés cristallisés de structure connue quoique des calculs permettent de prédire l'emplacement de certaines composantes. Il convient de souligner que ces bandes sont dans certains cas très rapprochées par rapport à leur largeur intrinsèque, 50 à 150 cm-1, ce qui peut rendre la décomposition d'un spectre délicate. Le caractère stationnaire de ces transitions localisées, dans les verres comme dans les composés cristallisés, facilite cependant leur détermination. D'autre part la contribution d'un autre élément formateur comme l'aluminium ne peut être séparée de celle du silicium à cause de leurs masses voisines, bien que l'on constate un déplacement des bandes Raman en raison d'une constante de force plus faible dans les modes d'étirement des liaisons T-O lorsque T est trivalent.

Dans les verres d'intérêt géologique, les études Raman ont permis de montrer l'absence d'oxygènes libres et de donner une esquisse de classification structurale des liquides magmatiques.

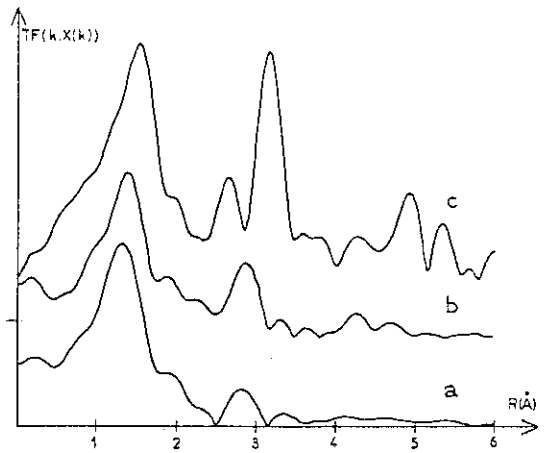


Figure 3. Amplitudes des transformées de Fourier de l'EXAFS pour des composés de GeO2: (a) verre; (b) forme α-quartz; (c) forme rutile. (d'après Lapeyre et al., 1983).

1.2.2. Les relations entre Al et Si: l'apport de la RMN.

Les spectres de résonance du silicium-29 dans les verres montrent un élargissement notable par rapport aux composés cristallisés. Ceci est lié à un distribution des écrantages du noyau 29-Si et donc des environnements chimiques et structuraux. A cause d'une résolution spectrale moins bonne, il est moins commode de travailler avec des noyaux possédant un moment quadrupolaire comme l'aluminium-27. Lipmaa et al.(1981) ont donné une base de nomenclature faisant référence au nombre et à la nature des seconds voisins et notamment à la proportion de noyaux 27-Al.

1.3. L'influence du désordre: l'apport de l'EXAFS.

Très peu d'études ont été faites sur les principaux formateurs, Si et Al, par opposition aux deux méthodes précédentes. Il convient de souligner que, les seuils K de Si et Al étant séparés seulement de 250eV, les oscillations EXAFS enregistrées au seuil de l'aluminium seront tronquées: les spectres ne fournissent que des informations à faible k, où domine la première couche de coordination (McKeown et al., 1985). Les études EXAFS ont en fait porté sur le germanium, plus commode à étudier du point de vue pratique car son seuil d'absorption K se situe dans le domaine des rayons X conventionnels (environ 11100eV). La Figure 3 montre les transformées de Fourier des spectres EXAFS des formes cristallisées et amorphe de GeO2: on constate que si l'emplacement du deuxième pic (correspondant à la paire Ge-Ge) est identique dans la forme quartz et le verre, l'intensité de ce pic est plus faible dans le verre. Ceci est lié au désordre statique et à l'effet d'amortissement qui en découle. On peut déduire de la distance mesurée dans le verre (Ge-Ge=3.14Å) la valeur moyenne de l'angle de la liaison Ge-O-Ge qui est d'environ 130°. Dans ce verre de composition très simple, les études de diffusion aux grands angles apportent les mêmes informations.

La même deuxième couche est observée dans les germanates alcalins, mais son intensité diminue lorsque la concentration en alcalin augmente: ceci correspond non seulement à une dépolymérisation du réseau tridimensionnel mais aussi à un changement de coordinance de cet élément. Dans les deux cas, l'ordre à moyenne distance est trop distribué pour être vu par EXAFS, et seule reste la contribution du réseau rigide tridimensionnel GeO2. Enfin on peut étudier l'enchainement des tétraèdres lorsque leurs numéro atomiques sont bien contrastés, comme dans le cas des verres GeO2-SiO2: on constate dans les verres avec GeO2<25% que la contribution de la deuxième couche est inexistante ce qui traduit une répartition désordonnée des tétraèdres GeO4 et SiO4. Le désordre est dans ce cas tant structural (la distribution des angles des liaisons Si-O-Si présente un maximum de 154° dans la silice) que chimique (les

déphasages de Ge et Si sont différents ce qui amène aussi des interférences destructrices). On obtient ainsi des informations similaires à celles de la RMN pour les enchainements Si-Al.

2. LES ELEMENTS MODIFICATEURS.

Ils sont caractérisés par des liaisons ioniques, donc peu directionnelles: ceci amène un désordre important dans des milieux amorphes où les contraintes structurales telles qu'elles existent dans les cristaux sont relaxées. Les alcalins et alcalinoterreux ne peuvent être vus qu'en spectrométrie d'absorption X ou en RMN pour le sodium-23. Ces études sont encore cependant trop peu nombreuses pour donner une idée de l'évolution de l'environnement des modificateurs en fonction de la composition. Nous prendrons deux exemples bien contrastés étudiés en EXAFS, le sodium et le calcium.

2.1. Le sodium.

L'étude de l'insertion du sodium dans les verres aluminosilicatés a été faite par RMN du 23 Na (Dupree et al, 1986). Un déplacement très important de la résonance en fonction de la concentration en alumine est observée : ceci est une des rares preuves d'un couplage direct entre cations dans un verre silicaté et permet d'expliquer la forte stabilisation des verres silicatés alcalins par l'alumine, telle qu'elle est mesurée par l'augmentation des enthalpies de dissolution en fonction de l'augmentation de la proportion de groupements $NaAlO_2$ (Navrotski et al, 1985). Cette propriété est probablement liée au caractère peu polarisant des alcalins, facilitant leur diffusion dans la matrice alumino-silicatée et leur permettant de jouer un rôle de compensateur de charge proche.

2.2. Le calcium.

L'interprétation des spectres EXAFS du calcium dans les verres silicatés a été publiée récemment en comparant des minéraux et des verres de même composition (Binsted et al, 1985). Les distances Ca-O sont similaires dans le cas de l'anorthite (2.64Å et 2.60Å pour le verre et le cristal, respectivement). Au contraire, le verre de diopside montre des distances Ca-O nettement plus grandes (2.63Å) que le cristal (2.50Å), indiquant un changement important dans l'environnement du calcium. Les deux verres montrent ainsi des distances Ca-O voisines. Aucune observation ne peut être faite sur la deuxième couche de coordinance à cause du désordre statique important.

3. LES ELEMENTS INTERMEDIAIRES.

Regroupant la grande majorité des cations (notamment tous les éléments de transition), ils se trouvent à des concentrations

généralement faibles (éléments mineurs ou traces), en dehors du fer et du titane, qui se trouvent à des concentrations supérieures à 1%. Ces éléments ne jouent donc pas un rôle dans la structure du verre silicaté et leurs propriétés ne peuvent être étudiées qu'avec des méthodes spectroscopiques sélectives. Enfin l'existence de plusieurs degrés d'oxydation caractérise un grand nombre d'éléments de transition et demande une étude spécifique des différents ions dont le comportement peut être très contrasté, notamment lors des processus de cristallisation. On observe ainsi deux ordres de grandeur de différence entre les coefficents de distribution du vanadium entre minéral (clinopyroxène ou spinelle) et silicate liquide en fonction de la fugacité d'oxygène (Irving, 1978). Le vanadium passe du degré d'oxydation +3 à +4 en conditions oxydantes: le vanadium tétravalent est stabilisé dans le silicate liquide, où il se trouve sous la forme d'un ion complexe vanadyle (Calas et Petiau, 1983).

L'utilisation des différentes spectroscopies doit tenir compte de ces deux propriétés: à faibles concentrations, et pour des ions ne rentrant pas dans des groupements moléculaires, des méthodes comme les spectroscopies vibrationnelles seront peu opérantes (de même la RMN ne peut être utilisée à des concentrations trop faibles); en présence de plusieurs degrés d'oxydation, des méthodes comme l'EXAFS moyennent les contributions des différents degrés d'oxydation d'un même élément. Cette dernière est cependant la seule à donner des distances de liaisons.

Nous n'examinerons que le fer qui illustre bien la complémentarité entre différentes méthodes spectroscopiques et les terres rares qui ont bénéficié de techniques adaptées au milieu vitreux.

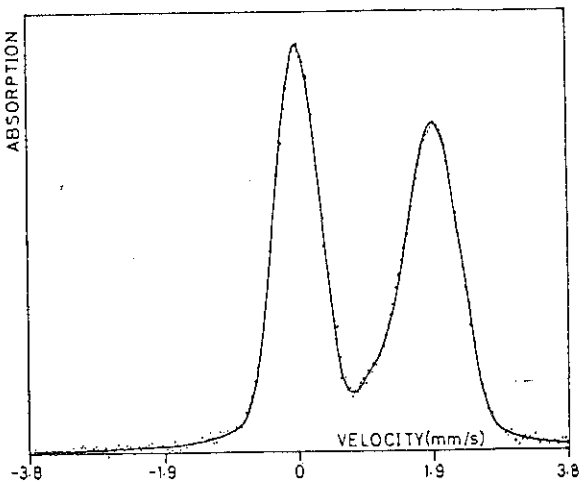
3.1. Etude d'un élément de transition: le fer.

Il se trouve sous les deux degrés d'oxydation +2 et +3, le fer métallique ne se trouvant que dans les conditions de différenciation des magmas lunaires. Constituant majeur des roches magmatiques, il peut être étudié dans les compositions naturelles, quoique une étude détaillée du comportement des ions ferreux et ferriques nécessite des verres synthétisés dans des conditions précises de fugacité d'oxygène.

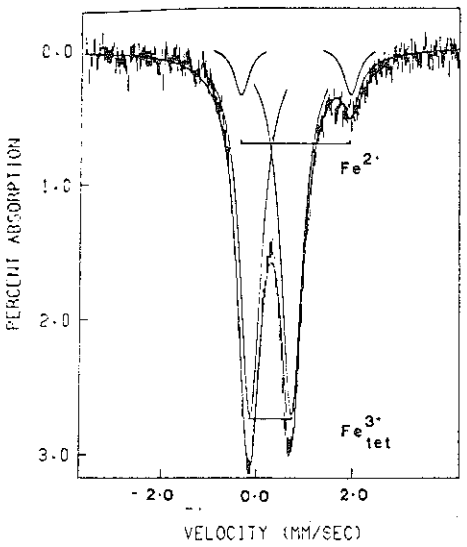
3.1.1. Le fer ferreux.

Abaissant la viscosité d'un silicate liquide, il se rapproche de ce point de vue d'un modificateur typique, par son rôle dépolymérisant. Trois méthodes ont été utilisées: spectroscopie d'absorption optique et d'absorption X, effet Mossbauer.

- la spectroscopie d'absorption optique montre une seule bande d'absorption dans le proche infrarouge, vers 1000nm accompagnée par une bande beaucoup moins intense vers 1800nm, caractérisant



A



B

Fig. 4. Spectres Mossbauer du fer dans les verres: (a) fer divalent dans un verre basaltique fondu en conditions réductrices (absence de fer 3+); (b) verres de Fe-albite fondu à l'air libre. (d'après Calas et Petiau, 1983 et Fleet et al., 1984).

une coordinance octaédrique: la largeur apparente de ces deux bandes montre cependant qu'elles ne sont pas liées au même site et indique la coexistence de deux sites discrets. De plus, la bande principale montre un élargissement notable par rapport aux composés cristallisés, quoique se trouvant à peu près à la même position (donnant à ces verres la couleur verte des composés ferreux). Cet élargissement correspond à une distribution continue de la géométrie du site principal. Enfin, on constate un déplacement régulier du maximum d'absorption vers les grandes longueurs d'onde lorsque la teneur en silice du verre augmente, traduisant une diminution de la charge moyenne des oxygènes qui entourent le fer.

- les seuils d'absorption X montrent des structures peu marquées sur la partie principale, traduisant une distribution de la géométrie des sites, bien que leur forme soit voisine des seuils de fer ferreux en site octaédrique. Le prépic montre des intensités élevées pour des sites octaédriques, en relation avec la présence d'une certaine proportion de sites non-centrosymétriques: la décomposition de ces structures en composantes gaussiennes permet d'estimer la proportion de sites octaédriques, 70% dans un verre de composition augitique (Calas et Petiau, 1983b).

- les spectres EXAFS montrent la contribution d'une couche d'oxygène situés à 2.07Å, confirmant une coordination essentiellement octaédrique. Cette valeur, courte par rapport à des distances Fe-O typiques de sites octaédriques, traduit des sites plus compressés dans les verres que dans de nombreux sites cristallins. Un certain désordre radial ne peut cependant être exclu.

- les spectres Mossbauer sont tout à fait caractéristiques, à cause de leur asymétrie marquée (Fig. 4a): les deux composantes du doublet apparent ont cependant la même surface, ce qui traduit une distribution continue des paramètres hyperfins (Levitz et al, 1980). Un modèle de distribution du déplacement isomérique et de l'éclatement quadrupolaire permet de reproduire correctement le spectre expérimental, la distribution variant en fonction de la composition du verre. La valeur moyenne du déplacement isomérique indique une coordinance octaédrique, la distorsion du site augmentant avec la teneur en silice du verre.

3.1.2. Le fer ferrique.

- les spectres optiques montrent des transitions liées à la présence d'ions ferriques qui sont de faible intensité par rapport à celles liées au fer ferreux. Les diagrammes de niveaux d'énergie (voir Chapitre 4) montrent que les transitions observées dans les verres sont indépendantes du champ cristallin et ne peuvent aider à déterminer la coordinance de cet ion.

- les spectres RPE (Figure 5) montrent un signal intense asymétrique, se trouvant à faible champ ($g = 4.3$), ainsi que deux signaux moins intenses ($g = 6$ et $g = 2$). Ce spectre est caractéristique d'une forte distorsion dans un champ cristallin

fort quelque soit la coordinance. On constate que la largeur du pic principal à g = 4.3 augmente lorsque la composition du verre est plus siliceuse. Ceci peut être interprété comme l'augmentation de la proportion de sites moins distordus, en relation avec une plus grande polarisation des oxygènes (Calas et Petiau, 1983a).

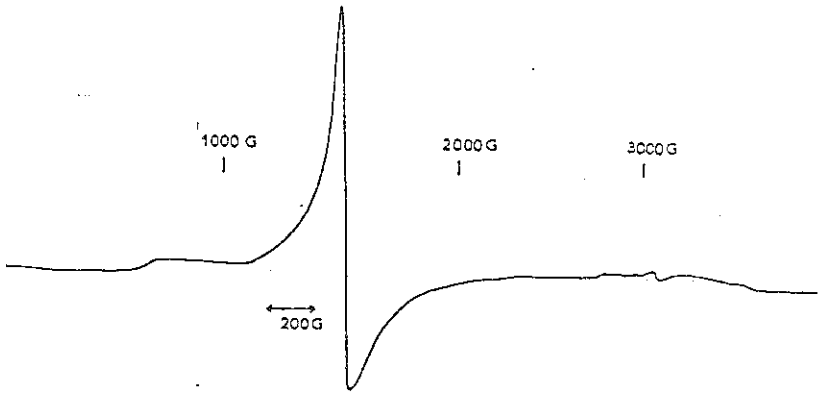


Figure 5. Spectre R.P.E. du fer trivalent dans un verre de diopside (1% Fe; fusion à l'air).

- un des apports récents de la spectrométrie Mossbauer a été de montrer un changement de coordinance des ions ferriques en fonction de l'atmosphère de synthèse (Mysen et al., 1985). Pour Fe3+/ Fe 0.50, le déplacement isomérique observé indique une coordinance tétraédrique (0.22 à 0.33 mm/s: Fig. 4b). Cette détermination confirme les résultats de la spectrométrie Raman dans les verres silicatés alcalins (Fox et al, 1982). Des variations importantes de distorsion sont observées entre les verres alumino-silicatés alcalins et alcalino-terreux,d'après les valeurs d'éclatement quadrupolaire (0.90 mm/s et 1.3-1.5 mm/s respectivement). Dans le cas des verres réduits (Fe3+/ Fe 0.50), on trouve une augmentation du déplacement isomérique : une corrélation linéaire est observée entre ce paramètre et la diminution du fer ferrique. Ceci tend à indiquer une augmentation de la proportion de sites octaédriques dans les verres synthétisés en conditions réductrices. Bien que ce résultat dépende de la méthode de décomposition (dans ce cas, un seul doublet moyen représente l'ensemble du fer3+), on obtient ainsi des indications très précieuses sur le processus d'oxydation du fer ferreux.

- finalement, la spectrométrie d'absorption X peut être utilisée dans les verres fortement oxydés, où le fer3+ contribue au spectre de façon dominante. La structure du seuil, et notamment le prépic, indique une coordinance tétraédrique (Calas et Petiau, 1983b), marquée par une forte augmentation de l'intensité de ce prépic. De même, les distances Fe-O mesurées

en EXAFS sont de 1.91Å, caractéristiques également d'un ion en site tétraédrique. Il faut souligner qu'aucun ordre à moyenne distance n'est observé.

3.2. Une technique adaptée à l'étude de milieux désordonnés : la FLN (Fluorescence Line Narrowing).

A cause des distributions de sites généralement observées dans les verres silicatés on observe un élargissement des spectres (optique, Mossbauer, RMN...) ou une perte d'information liée au désordre (EXAFS). Dans le cas des terres rares luminescentes (Eu^{3+}, Nd^{3+}), on observe également un tel élargissement inhomogène et une décroissance non exponentielle du signal liée à des transitions non radiatives. Au lieu d'utiliser une source à excitation large on peut prendre une énergie d'excitation mieux définie: dans ce cas, seuls les ions dont les niveaux excités correspondent à l'énergie d'illumination fluorescent et on observe ainsi un spectre de fluorescence résolu. Si on utilise une source accordable (laser à colorant), on peut ainsi explorer une bande d'absorption élargie de façon inhomogène par les effets de distribution statique: les spectres de fluorescence obtenus correspondent ainsi à différents types d'environnements. Il faut cependant résoudre dans le temps le signal pour éviter que l'excitation ne se transmette aux sites voisins.

Sur la Figure 6 sont montrés les spectres d'émission de l'europium trivalent dans un verre de diopside excité par une source classique, à comparer avec les spectres FLN obtenus dans le cas d'un verre silicaté alcalin. On constate une forte modification du spectre en fonction de l'énergie d'excitation, le laser à colorant permettant d'obtenir des résolutions spectrales inférieures à 7 cm^{-1}, pour des niveaux dont l'élargissement lié à la distribution de sites est de 200 cm^{-1} environ. Ces résultats ont été interprétés comme décrivant une distribution continue des sites entre une coordinance 8 de type antiprisme et une coordinance 9 due à un ligande qui se rapproche progressivement de la première sphère de coordination.

4. ETUDE SPECTROSCOPIQUE DE LA NUCLEATION D'UN VERRE.

Des résultats originaux ont été obtenus grace à des techniques sensibles à l'organisation à moyenne distance, au delà de la première couche de coordinance : les relations entre polyèdres peuvent être ainsi suivies sélectivement autour d'un élément jouant un rôle important dans la nucléation (élément nucléant). Des progrès récents ont été faits en utilisant la spectrométrie d'absorption X au seuil de certains éléments (Ti, Zr, Zn...) dans les verres silicatés, en fonction du recuit thermique de ces verres.

Nous prendrons l'exemple du titane dans les verres de cordiérite (Dumas et Petiau, 1986). Cet élément présent sous la forme Ti^{4+} peut être étudié à la fois en spectroscopie de seuil

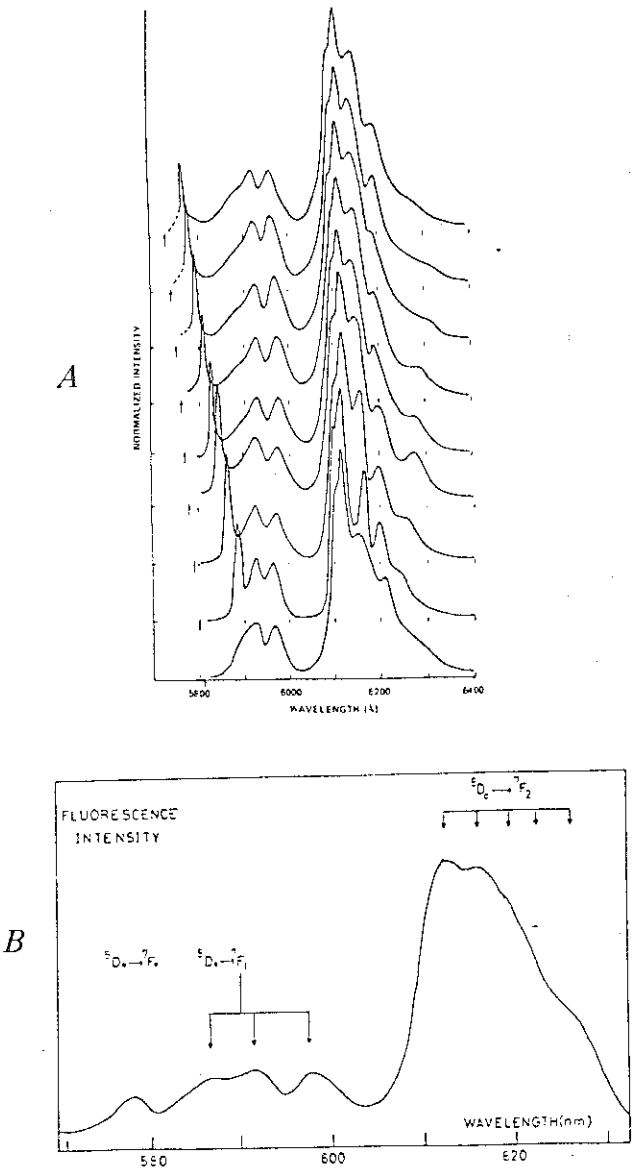


Figure 6. Spectres de fluorescence de Eu3+ dans un verre silicaté. A: utilisation de la technique FLN (la flèche représente la longueur d'onde d'excitation) (d'après Brecher et Riseberg, 1976); B: spectre d'émission conventionnel (d'après Calas et Petiau, 1983).

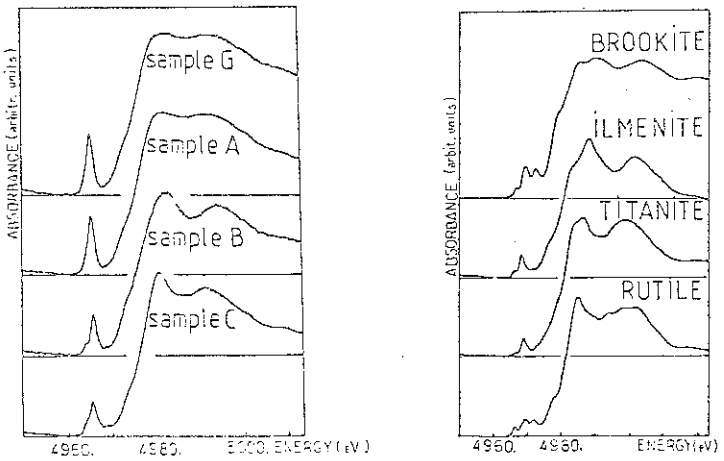


Figure 7. Structure des seuils d'absorption X du titane dans les minéraux de titane (octaédrique) et dans un verre de cordiérite (G) et son évolution au cours de la nucléation cristalline (A -- C). (d'après Dumas et Petiau, 1985).

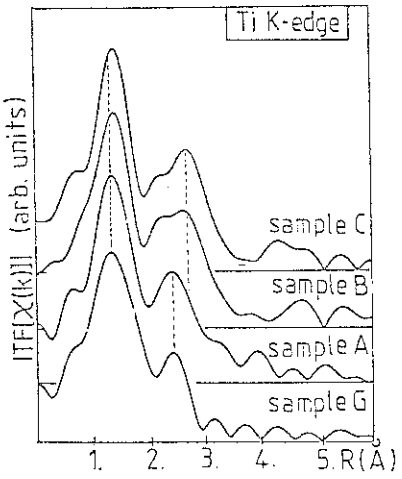


Figure 8. Transformée de Fourier de l'EXAFS du Titane dans les échantillons ci-dessus (ibid.).

et en EXAFS. La première montre une coordinance tétraédrique dans le verre de départ, de même que dans les autres verres silicatés. On constate en effet dans le cas du verre un prépic intense de forme lorentzienne très différent de la structure complexe et moins intense observée en coordinance octaédrique (Figure 7). Lorsque l'on chauffe l'échantillon, on constate une diminution de l'intensité de ce prépic et son évolution vers une structure complexe. Ceci traduit le changement de coordinance du titane qui passe d'une coordinance 4 à 6. Ce changement est interprété comme une incorporation progressive du titane dans une matrice cristalline.

L'EXAFS enregistré au seuil du titane montre la contribution de deux couches atomiques (Figure 8). La première couche de coordinance correspond à l'oxygène. Les distances Ti-O et les nombres de voisins mesurés sont cohérents avec une coordinance tétraédrique du titane dans le verre, confirmant ainsi les données déduites des structures du seuil d'absorption X. Lors du recuit thermique du verre, ces deux paramètres -distances Ti-O et nombre de coordinance- augmentent de façon significative en relation avec le changement d'environnement du titane. L'organisation de la seconde couche atomique montre de fortes modifications, ainsi qu'on peut le voir sur les transformées de Fourier des spectres EXAFS. Le second pic correspond dans le verre à des atomes Si ou Al (Ti-Si = 2.90Å), avec un angle Ti-O-Si(Al) de 113°. Il faut noter cependant que dans un tel verre multicomposant, on est obligé de faire une hypothèse sur la nature du rétrodiffuseur: cette dernière et la valeur des distances interatomiques sont en effet corrélées. On doit cependant discuter l'hypothèse la plus réaliste, tant chimiquement que structuralement. Lorsque la nucléation cristalline se produit, les atomes de titane en site octaédrique sont progressivement incorporés dans une phase du type $AlTiO_5$, donnant des distances Ti-Al plus grandes que dans le verre (3.04Å). Dans le verre le plus évolué thermiquement, la seule phase observée en diffraction X est du type quartz-β, correspondant à la recristallisation du verre autour des nuclei.

L'EXAFS permet également de montrer le rôle spécifique d'éléments tels Zn ou Zr. Dans ce dernier cas, il a permis de mettre en évidence une phase transitoire qui possède déjà des angles entre polyèdres rappelant ceux du quartz-β et mettant en évidence les relations nucléation-cristallisation dans ces verres de cordiérite (Dumas et al, 1985).

REFERENCES

C.R. Bamford (1977). Colour generation and control in glass. Elsevier.

N. Binsted, G.N. Greaves et C.M.B. Henderson (1985). Contr. Mineral. Petrol., 89, 103-109.

G. Calas et J. Petiau (1983a). Bull. Minéral., 106, 33-55.

G. Calas et J. Petiau (1983b). Solid State Comm., 48, 625-629.
A.D. Cox et P.W. MacMillan (1981). J. non Cryst. Solids, 44, 257-264.
F. Dominé et B. Piriou (1985). Amer. Mineral., 71, 38-50.
T. Dumas et J. Petiau (1986). J. non Cryst. Solids, 81, 201-220.
T. Dumas, A. Ramos, M. Gandais et J. Petiau (1985). J. Mat. Sci. Lett., 4, 129-132.
R. Dupree, D. Holland et D.S. Williams (1985). Journal de Physique, 46, C8, 119-123.
M.D. Dyar (1985). Amer. Mineral., 70, 304-316.
M.E. Fleet, C.T. Herzberg, G.S. Henderson, E.D. Crozier, M.D. Osborne et C.M. Scarfe (1984). Geochim. Cosmochim. Acta, 48, 1455-1466.
K.E. Fox, T. Furukawa et W.B. White (1982). Phys. Chem. Glasses, 23, 169-178.
D.S. Goldman et J.L. Berg (1980). J. non Cryst. Solids, 38-39, 183-188.
D.L. Griscom (1980). J. non Cryst. Solids, 40, 211-272.
A.J. Irving (1978). Geochim. Cosmochim. Acta, 42, 743-771.
R.J. Kirkpatrick, R.A. Kinsey, K.A. Smith, D.M. Henderson et E. Oldfield (1985). Amer. Mineral., 70, 106-123.
C. Lapeyre, J. Petiau, G. Calas, F.Gauthier et J. Gombert (1983). Bull. Minéral., 106, 77-85.
P. Levitz, D. Bonnin, G. Calas et A.P. Legrand (1981). J. Phys. E, Sci. Instr., 13, 427-437.
E. Lipmaa, M. Magi, A. Samoson, M. Tarmak et G. Engelhardt (1981). J. Amer. Chem. Soc., 103, 4992-4996.
D.A. MacKeown, F.L. Galeener et G.E. Brown (1984). J. non Cryst. Solids, 68, 361-378.
P. MacMillan et B. Piriou (1983). Bull. Minéral., 106, 57-75.
A. Marcelli et al. (1985). Journal de Phusique, 46, C8, 107-112.
B. O. Mysen, D. Virgo, E.R. Neumann et F.A. Seifert (1985). Amer. Mineral., 70, 317-331.
A. Navrotsky, K.L. Geisinger, P. MacMillan et G.V. Gibbs (1985). Phys. Chem. Minerals, 11, 284-298.
A. Nukui, T. Hideo, M. Hideki et S. Iwai (1978). J. Amer. Ceram. Soc., 61, 174-176.
E. Ohtani, F. Taulelle et A.C. Angell (1985). Nature, 314, 78-81.
B. Piriou et P. MacMillan (1983). Bull. Minéral., 23-32.
F. Seifert, B.O. Mysen et D. Virgo (1981). Geochim. Cosmochim. Acta, 45, 1879-1884.
F. Seifert, B.O. Mysen et D. Virgo (1982). Amer. Mineral., 67, 696-717.
J. Stohr, L. Johanson, I. Lindau et P. Pianetta (1979). Phys. Rev, B20, 664-680.
M. Taylor, G.E. Brown et P.M. Fenn (1980). Geochim. Cosmochim. Acta, 44, 109-117.
J. Wong et C.A. Angell (1977). Glass structure by spectroscopy. M. Dekker.

CHAPITRE XIV

APPORTS DES SPECTROSCOPIES ÉLECTRONIQUES ET VIBRATIONELLES À LA CONNAISSANCE DES SOLUTIONS HYDROTHERMALES

Jean DUBESSY

APPORTS DES SPECTROSCOPIES ELECTRONIQUES ET VIBRATIONNELLES A LA CONNAISSANCE DES SOLUTIONS HYDROTHERMALES

Jean DUBESSY

INTRODUCTION. Pourquoi étudier les fluides par spectroscopie ?

Les fluides jouent un rôle important dans les processus de transfert de masse dans la croûte (diagenèse, métamorphisme, hydrothermalisme, magmatisme) et le manteau supérieur. Le mouvement des fluides s'accompagne de réactions chimiques pour peu qu'ils pénètrent dans des environnements avec lesquels ils ne sont pas en équilibre. Dans les processus minéralisateurs, l'importance de la phase fluide lors de l'extraction des métaux des roches sources, lors de leur transport et de leur dépôt, n'est plus à démontrer. La vitesse de la plupart des réactions chimiques reste mal connue et peut être inférieure à la vitesse de transport, si bien que l'équilibre chimique complet peut ne pas être atteint (WICKMAN et RICHARD, 1981). Néanmoins on peut décrire les processus irréversibles en considérant l'existence d'un équilibre thermodynamique partiel (THOMPSON, 1959 ; HELGESON, 1968). L'équilibre chimique est supposé exister, d'une part entre certaines espèces de la phase fluide et d'autre part entre certains minéraux et la phase fluide.

Les phases fluides géologiques, des rebelles à la modélisation thermodynamique à hautes pression et température. Pourquoi ?

La description thermodynamique de l'équilibre entre deux phases j et k passe par la résolution d'équations du type $\mu_{i,j} = \mu_{i,k}$ où chaque membre représente le potentiel chimique du constituant i présent dans les phases j et k. Ceci implique que l'on connaisse les constituants et que l'on sache calculer les potentiels chimiques par rapport à un potentiel de référence.

La caractérisation des constituants des phases solides est en général aisée (albite dans feldspath, forstérite dans olivine, etc...) et leur stoechiométrie est bien connue. En raison du caractère polaire de la molécule d'eau, la mise en solution d'un soluté s'accompagne presque toujours de réactions avec le solvant et/ou les autres solutés aboutissant à la formation de plusieurs espèces. Leur stoechiométrie et structure sont souvent mal connues à température ambiante voir même inconnue pour des températures supérieures à 200°C. Des sondes à l'échelle moléculaire sont donc nécessaires pour caractériser ces espèces et suivre leur existence dans les conditions de pression - température - composition des fluides de la croûte terrestre. L'apport des spectroscopies électroniques et vibrationnelles sera dégagé sur les thèmes suivants : - la structure de l'eau, les interactions solvants - solutés et la structure des solutés en fonction des variations de pression - température et salinité.

De plus, les mesures de capacité calorifique et de volume molaire d'un minéral, qui sont relativement aisées, permettent de calculer les variations du potentiel chimique par rapport à un potentiel de référence. Pour les espèces en solution aqueuse, ces paramètres sont encore difficiles à mesurer. Néanmoins, à l'aide des spectrométries électroniques et vibrationnelles il est possible d'estimer les constantes d'équilibre entre espèces et de déterminer leur variation en fonction de la température et de la pression. Enfin ces spectroscopies sont très utiles pour étudier la cinétique des réactions en solution.

I. SPECTROSCOPIES ET STRUCTURE DES SOLUTIONS AQUEUSES

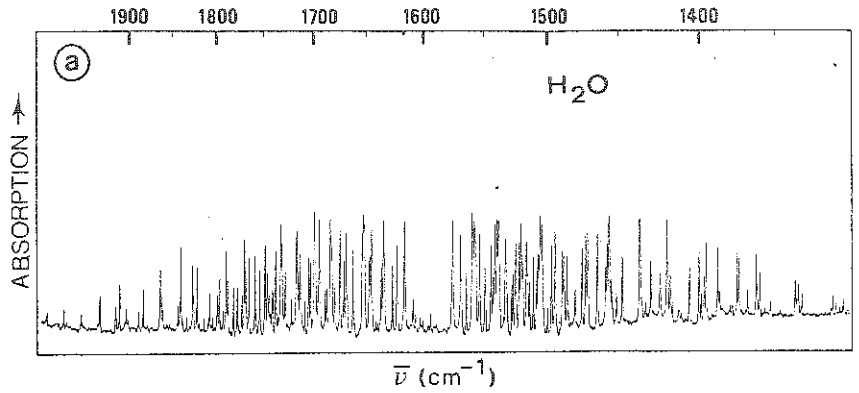
I.A. STRUCTURE DU SOLVANT

Dans ce chapitre, on s'intéressera moins aux détails des modèles de structure de l'eau qu'aux modifications des spectres Raman et infra-rouge, et à leur signification en terme d'interactions moléculaires, en fonction de la pression, température et salinité. L'aspect expérimental, c'est à dire les cellules adaptées aux études spectroscopiques à hautes pression et température ne sera pas abordé. De nombreux articles spécialisés ont été écrits sur ce sujet (BUBACK, 1981, 1982 ; IRISH et al., 1982 ; BUBACK et al., 1985).

I.A.1. L'eau liquide et vapeur à pression et température ambiantes

a. Spectre de l'eau vapeur (Fig. 1a)

La molécule d'eau (à n atomes = 3) est non linéaire et présente une symétrie de type C_{2v}. Le nombre de vibrations est $n_v=3x(n\ atomes)-6 = 3$. Ce sont respectivement : une vibration de



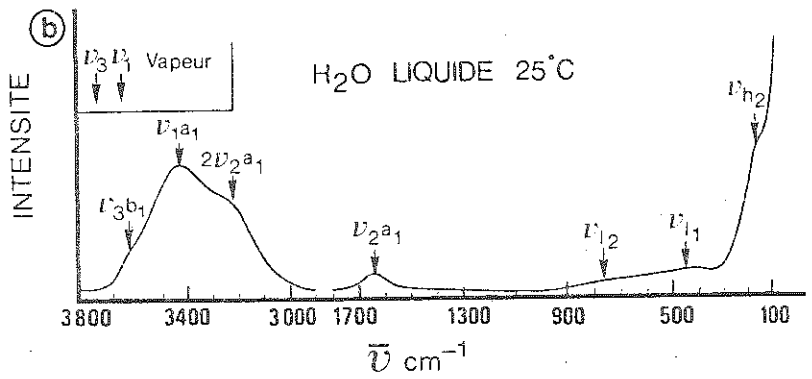


Figure 1 : a- Spectre de vibration - rotation infra-rouge de la déformation ν_2 de l'eau vapeur à pression et température ambiante (I.U.P.A.C., 1961).
b- Spectre de diffusion Raman de l'eau liquide (WALRAFEN, 1964).

valence symétrique ($\nu_1 a_1$), une vibration d'élongation antisymétrique ($\nu_3 b_1$) et un mode de déformation ($\nu_2 a_1$). Les règles de sélection relatives aux spectres de diffusion Raman et infra-rouge montrent que ces trois modes de vibration sont actifs dans ces deux spectroscopies. Sur ce spectre se surimposent les structures rotationnelles caractéristique de l'état vapeur.

b. Spectre vibrationnel de l'eau liquide (Fig. 1b)

A pression et température ambiantes, les spectres infra-rouge et Raman se distinguent du spectre infra-rouge de l'eau en phase vapeur par :

1. la disparition des structures fines des bandes intramoléculaires ($\nu_1 a_1$, $\nu_3 b_1$ et $\nu_2 a_1$) remplacées par des bandes intenses et de grande largeur à mi-hauteur (WALRAFEN, 1964, 1967, 1970, 1972) ;

2. le déplacement de ces bandes vers des fréquences inférieures à celles observées en phase vapeur ;

3. l'apparition de nouvelles bandes :
- une bande $2\nu_2 a_1$ harmonique de $\nu_2 a_1$;
- plusieurs bandes peu intenses et larges correspondant à des modes intermoléculaires situés entre 50 et 250 cm^{-1} et entre 300 et 1100 cm^{-1} (WALRAFEN, 1964, 1972). La première région (50-250 cm^{-1}) correspond au fait que les translations des molécules d'eau sont fortement gênées en raison des liaisons hydrogènes : on les appelle anti-translations. Ces anti-translations peuvent être assimilées à des mouvements d'élongation et de déformation affectant la liaison hydrogène. La vibration d'élongation se marque dans le spectre par une bande centrée à 170 cm^{-1}. Une autre, moins intense, à 60 cm^{-1}, est attribuée à la déformation des liaisons hydrogènes. La deuxième série de bandes entre 300 et 1100 cm^{-1} correspondent aux librations, c'est à dire aux rotations empêchées des molécules d'eau. Les bandes obtenues en Raman sont larges et les 3 différentes composantes se superposent (425, 550 et 740 cm^{-1}). Notons que ces bandes intermoléculaires ont été identifiées par diffusion inélastique des neutrons (SAFFORD et al., 1969).

WALRAFEN (1972) montre que les vibrations intermoléculaires ont une activité dans les spectroscopies infra-rouge, Raman linéaire et Raman conventionnel compatible avec un agrégat de 5 molécules, ayant la symétrie C_{2v} (Fig. 2).

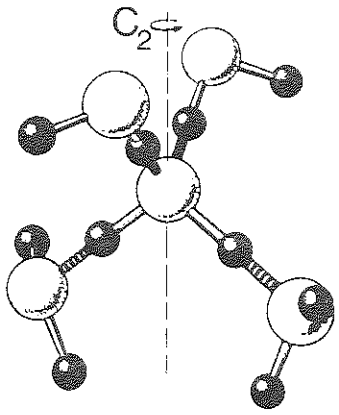


Figure 2 : Structure d'un agrégat à 5 molécules d'eau formée par liaison hydrogène et ayant une symétrie C_{2v}. La longueur des liaisons hydrogènes est de 1,8 Å à 1,9 Å et celle des liaisons intra-moléculaires O-H de 1,0 Å (WALRAFEN, 1972).

Les variations du spectre infra-rouge de l'harmonique 2νOH en fonction de la température montre un point isobestique suggérant l'existence de deux types de molécules d'eau (Fig. 3) (LUCK, 1963, 1966).

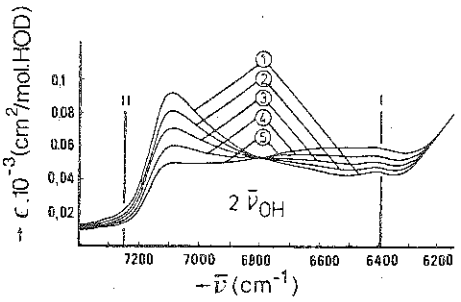


Figure 3 : Spectre infra-rouge de l'harmonique 2νOH de HOD liquide (LUCK, 1963, 1980). I : maximum de la bande de la glace ; II : maximum de la bande de l'eau vapeur.

De nombreux autres modèles de structure de l'eau liquide ont été proposés. Plusieurs revues existent à ce sujet (FRANK, 1972 ; IRISH et BROOKER, 1976 ; WATERS, 1979 ; SCHERER, 1980 ; RATCLIFFE et IRISH, 1982). Malgré les différentes interprétations

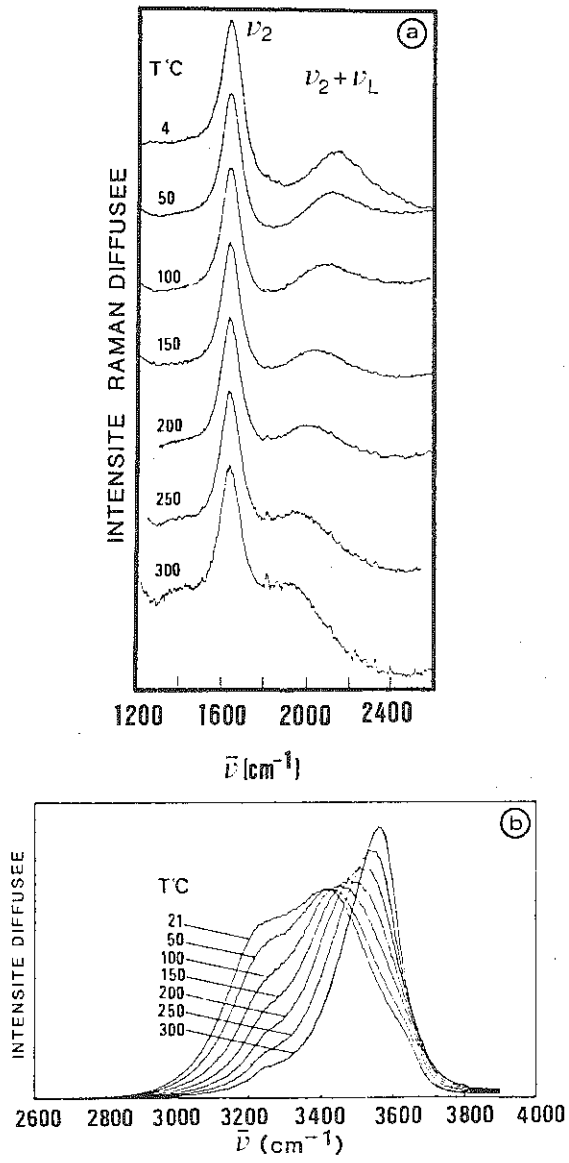


Figure 4 : a- Spectre Raman de la déformation (ν_2) et de la combinaison ($\nu_2 + \nu_L$) de l'eau liquide (RATCLIFFE et IRISH, 1982).
b- Spectre Raman, corrigé des effets de densité, des vibrations de valence de H_2O (RATCLIFFE ET IRISH, 1982).

proposées en terme de structure, il faut retenir l'importance des liaisons hydrogènes dans les interactions moléculaires et leur signature en spectroscopie vibrationnelle.

I.A.2. Spectroscopie vibrationnelle de l'eau en fonction de la température

L'intensité des bandes de vibrations externes, observées en spectroscopie Raman, décroît rapidement en fonction de la température (WALRAFEN, 1964, 1966). Ceci indique une diminution du nombre de vibrateurs intermoléculaires, c'est à dire une rupture des liaisons hydrogènes. Au delà de 100°C, seuls les vibrateurs intra-moléculaires peuvent être utilisés comme sondes de la structure de l'eau. Dans la zone des vibrations de valence, le spectre Raman ne présente pas de point isobestique entre -10 et 90°C (SCHERER et al., 1974) et entre 4 et 300°C (Fig. 4b) (RATCLIFFE et IRISH, 1982). La fréquence de vibration de la déformation ($\nu_2 a_1$) reste constante (Fig. 4a). L'absence de corrélation entre les fréquences de ce mode et les liaisons hydrogènes (SCHERER, 1980) montre qu'il est peu affecté par ce type d'interaction moléculaire. De plus, la largeur à mi-hauteur reste constante. Or, de manière générale, lorsque la température croît, la largeur des bandes de diffusion Raman s'élargit en raison des collisions intermoléculaires. Par conséquent un autre mécanisme doit contrebalancer cet effet. RATCLIFFE et IRISH (1982) invoquent une diminution de la dispersion des potentiels des vibrateurs OH des molécules, c'est à dire une plus grande similarité entre molécules. La fréquence de la bande de combinaison $\nu_2 + \nu_L$ décroît de 2132 cm^{-1} à 4°C jusqu'à 1920 cm^{-1} à 300°C (Fig. 4a), alors que ν_2 reste constant. La décroissance de ν_L reflète une diminution du potentiel de libration des molécules d'eau, c'est à dire une diminution de l'énergie d'interaction entre molécules.

L'évolution du spectre Raman des vibrations de valence en fonction de la température se caractérise (Fig. 4b) par : 1) une diminution de la largeur à mi-hauteur due à une décroissance en intensité des composantes de basse fréquence 2) une augmentation du maximum vers les plus hautes fréquences 3) une augmentation de l'intensité molaire au maximum de fréquence et une décroissance de l'intensité intégrée. L'augmentation de fréquence de $\nu_1 a_1$ augmente l'écart entre $2\nu_2 a_1$ et $\nu_1 a_1$ et de fait diminue la résonance de Fermi, pour partie responsable des composantes de basses fréquences du profil. De plus, la présence de deux vibrateurs identiques dans une molécule provoque un couplage entre vibrateurs qui se traduit par un éclatement de la fréquence de vibration. Les liaisons hydrogènes jouent un rôle opposé. Elles favorisent le couplage entre vibrateurs de deux molécules distinctes (couplage intermoléculaire) et diminuent le couplage intramoléculaire si la perturbation n'est pas symétrique.

L'étude comparative des spectres de H_2O, HOD, D_2O, de leurs composantes isotropes et anisotropes, et du rapport de dépolarisation pour les différentes fréquences et températures montrent que l'évolution des spectres peut s'expliquer qualitativement par une diminution des liaisons hydrogènes. La diminution corrélative du couplage intermoléculaire augmente la similarité entre molécules d'eau et donc diminue la dispersion du potentiel des vibrateurs O-H. Telle est l'explication du rétrécissement des bandes et de leur glissement vers les hautes fréquences (RATCLIFFE et IRISH, 1982).

Le vibrateur OH des molécules H_2O est soumis à un couplage intra-moléculaire et intermoléculaire. Aussi est-il nécessaire de séparer ces deux effets en éliminant par exemple le couplage intra-moléculaire. Or, l'absence de couplage intra-moléculaire dans la molécule HOD offre la possibilité d'étudier le couplage intermoléculaire selon qu'il y a ou non pontage hydrogène entre deux vibrateurs OH...OH ou OD...OD. Le spectre infra-rouge du vibrateur O-D d'une solution de HOD dans H_2O est donc une sonde des interactions moléculaires entre deux groupements OD.

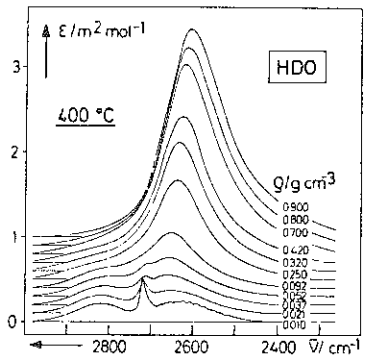


Figure 5 : Spectre infrarouge du vibrateur O-D dans une solution à 5 mole % de HDO dans H_2O. ε(absorption molaire) (FRANCK et ROTH, 1967 ; BUBACK, 1982).

Selon FRANCK et ROTH (1967) et BUBACK (1982), l'évolution du spectre infra-rouge, en fonction de la densité, se caractérise à 400°C par (Fig. 5).

1) un contour de bande qui rappelle les structures P-Q-R aux faibles densités, et une seule bande assymétrique sans épaules pour les plus fortes densités ;

2) une augmentation de l'absorption molaire avec la densité ;

3) un glissement du maximum d'absorption vers les plus faibles fréquences quand la densité augmente.

Le profil de type P-Q-R aux faibles densités est caractéristique des gaz sans interactions moléculaires. La disparition de ce profil avec l'augmentation de la densité montre que les interactions moléculaires modifient le potentiel de vibration - rotation des molécules.

L'augmentation de l'absorption molaire avec la densité signifie que les variations du moment dipolaire lors des vibrations sont plus importantes. Autrement dit, les interactions moléculaires favorisent une augmentation du moment dipolaire permanent.

La diminution de fréquence a été souvent attribuée à l'augmentation des liaisons hydrogènes. Cette interprétation peut être vérifiée en comparant les modifications du spectre infrarouge de HOD à celles de HCl qui ne présente pas d'interaction moléculaire par liaison hydrogène (Fig. 6) (BUBACK, 1981).

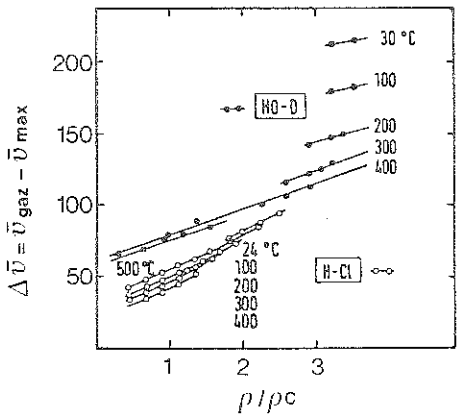


Figure 6 : Déplacement de fréquence $\Delta\bar{\nu}$ des vibrateurs H-Cl et O-D de HOD par rapport à la fréquence dans l'état gazeux en fonction de la densité réduite ($\rho/\rho c$) et de la température (BUBACK, 1981).

Pour HCl et HOD, à température constante, $\Delta\bar{\nu}$ est fonction de la densité. Cependant, pour une densité donnée le comportement de $\Delta\bar{\nu}$ est très différent pour HCl et HOD. Pour HCl, $\Delta\bar{\nu}$ varie peu tandis que pour HOD, $\Delta\bar{\nu}$ varie de manière importante entre 30°C et 300°C. Cependant, ces variations diminuent au-delà de 300°C et deviennent similaires entre 400 et 500°C à celles de HCl ne contenant pas de liaisons hydrogènes. Si l'on utilise la forte dépendance de $\Delta\bar{\nu}$ à densité constante comme critère de

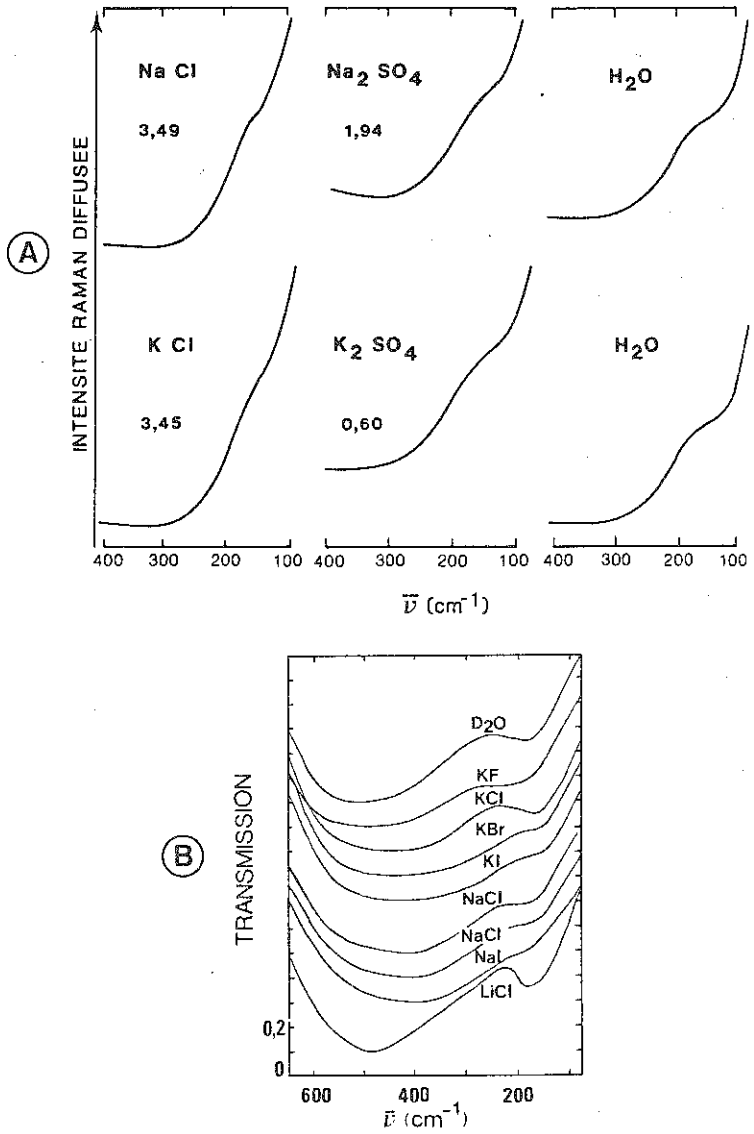


Figure 7 : a- Evolution des bandes Raman correspondant aux anti-translations de l'eau sous l'effet de l'adjonction d'un sel : effet anionique, (d'après WALRAFEN, 1964).
b- Evolution du spectre lointain infra-rouge correspondant aux anti-translations de l'eau sous l'effet de l'adjonction d'un sel : effet cationique, (d'après DRAEGERT et WILLIAMS, 1968).

liaisons hydrogènes, ceci indique l'effet prédominant de ces interactions jusqu'à 300°C. Au-delà, les interactions dipolaires deviendraient prédominantes dans l'eau (BUBACK, 1981, 1982).

Une étude réalisée dans l'ultraviolet du vide sur H_2O et D_2O liquide entre -5°C et 61°C (VERRALL et SENIOR, 1969) suggère qu'à 300°C le spectre du liquide est probablement identique à celui de la phase vapeur à température ambiante. Les auteurs l'interprètent comme résultant soit d'une augmentation des interactions moléculaires de répulsion dues à l'état antiliant, soit de l'apparition de forces de stabilisation, différentes des liaisons hydrogènes. Faut-il y voir les interactions polaires mises en évidence par BUBACK (1981, 1982) ?

I.A.3. Spectroscopie vibrationnelle de l'eau dans des solutions électrolytiques

Etant donné le caractère dipolaire de la molécule d'eau, l'addition d'un sel doit à priori modifier la structure du solvant par les interactions entre ions et molécules d'eau. Dans ce paragraphe seront abordées les interactions sels - solvant et les modifications des interactions solvant - solvant.

L'intensité des bandes de diffusion Raman correspondant aux anti-translations des molécules d'eau (60 cm^{-1} et 175 cm^{-1}) diminue sensiblement et de manière croissante pour les anions ($SO_4^{--} \leqslant OH^- \leqslant ClO_4^- \leqslant Cl^- \leqslant Br^-$ (Fig. 7a)(WALRAFEN, 1964). Aucun effet cationique n'est visible en Raman. En revanche, les spectres du lointain infra-rouge de D_2O montrent un effet cationique (Fig. 7b) (DRAEGERT et WILLIAMS, 1968). Dans le domaine des librations, l'addition de chlorures ou d'iodures provoque une augmentation d'intensité de la bande à 440 cm^{-1} en spectroscopie Raman. Une nouvelle bande apparaît à 600 cm^{-1}, dûe à la formation d'une nouvelle espèce d'eau active en Raman. De plus, ces effets augmentent dans l'ordre a) cations $\leqslant$ anions, b) $NH_4^+ \leqslant Li^+ \leqslant Na^+ \leqslant K^+$, c) $NO_3^- \leqslant Cl^- \leqslant Br^-$ (WALRAFEN, 1966).

Quant aux vibrations de valence, l'addition de chlorures, iodures, bromures, et perchlorate a un effet comparable à celui d'une augmentation de température sur le spectre Raman : l'intensité au maximum des bandes augmente et le maximum se déplace également vers les hautes fréquences (WALRAFEN, 1970 ; BUSING et HORNIG, 1962 ; SCHULTZ et HORNIG, 1961). De plus, les cations ne semblent provoquer aucune modification. L'effet des sels sur la déformation se marque seulement par une augmentation de l'intensité avec une importance croissante dans l'ordre $Cl^- \leqslant Br^- \leqslant I^-$. Sur le spectre infra-rouge, l'addition de sels se traduit par une augmentation du maximum de l'absorbance vers les hautes fréquences dans l'ordre suivant la séquence $F^- \leqslant Cl^- \leqslant Br^- \leqslant I^-$ (VERRALL, 1973 ; MOTOJIMA et al., 1981). L'existence d'un point isobestique suggère l'existence de deux types de molécules d'eau

selon la nature de l'interaction (H_2O-H_2O ou H_2O-soluté). Enfin, la sensibilité de la spectroscopie infra-rouge aux effets cationiques et la sensibilité de la spectroscopie Raman aux effets anioniques montrent le caractère électrostatique dominant de l'interaction entre cations et H_2O et la nature covalente de l'interaction entre anions et H_2O (VERRALL, 1973).

Les vibrations entre le cation et l'oxygène de la molécule d'eau de la sphère de solvatation seront décrites dans le § II.B.3.

II.A.4. Spectroscopie infra-rouge de l'eau dans des solutions électrolytiques à différentes températures

La rupture des liaisons hydrogènes entre molécules d'eau sous l'action de la température et des sels mais aussi l'apparition d'interactions H_2O-sels amène à s'interroger sur la structure des solutions électrolytiques à haute pression et température. VALYASHKO et al. (1980) ont étudié l'évolution de la fréquence du vibrateur O-D de HOD dans une solution de H_2O en fonction de la concentration en LiCl (Fig. 8).

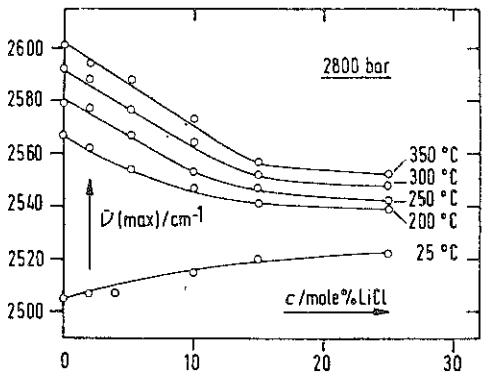


Figure 8 : Evolution de la fréquence du vibrateur O-D au maximum d'absorbance ($\bar{\nu}$max) de HOD (6,4 mole % dans H_2O) en fonction de la concentration de LiCl. L'isotherme 25°C se réfère à une pression de 10 à 25 bars (VALYASHKO et al., 1980).

En l'absence de LiCl, l'augmentation de $\bar{\nu}$max avec la température montre la rupture des structures formées par liaisons hydrogènes. Il en est de même pour une salinité non nulle. Pour des isothermes inférieures à 80°C, l'addition de sels se marque par une augmentation de $\bar{\nu}$max. Cependant, cette évolution isotherme est inversée au delà de 80°C : $\bar{\nu}$max diminue quand la salinité augmente jusqu'à des concentrations de 15 mole % et reste constant au-delà. Pour ces isothermes, l'addition de LiCl doit induire la formation d'une nouvelle structure qui altère sensiblement le

potentiel des vibrateurs O-D des molécules HOD. Pour de faibles concentrations (inférieures à 12-15 mole %), l'augmentation de ces interactions apparaît très sensible. Au contraire, au-dessus de ce seuil, la solution semble conserver la même structure. VALYAHSKO et al. (1980), interprètent cette évolution comme le passage d'une structure de type solution ("water-like") à une structure de type bain fondu ("melt-like").

Ces études à haute pression - température sont encore très parcellaires (BUBACK, 1981 ; 1982) et leur interprétation reste difficile. Néanmoins, elles sont indispensables pour caractériser la structure des solutions et les interactions moléculaires. Elles fournissent également les contraintes pour des modèles de physique statistique.

I.B. NATURE ET STRUCTURE DES ESPECES EN SOLUTION

I.B.1. Les différentes espèces

La structure d'une solution aqueuse électrolytique peut être représentée par le schéma de la figure 9 (IRISH, 1978).

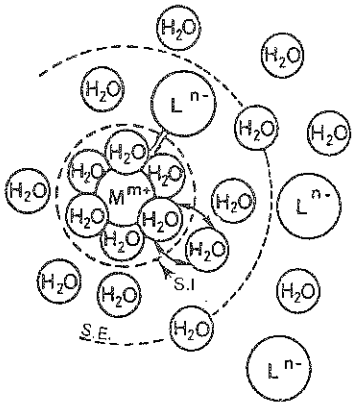


Figure 9 : Organisation de l'eau autour d'un cation (IRISH, 1978).

Le cation se trouve au centre d'une sphère d'hydratation ("inner-sphere"), l'ensemble de la structure définissant le cation solvaté. Ces molécules d'eau de solvatation peuvent s'échanger avec les molécules d'eau de l'environnement avec des temps d'échange qui dépendent de la nature du cation. En outre, ces molécules peuvent être aussi remplacées par des anions, ou coordinats, pour former des paires d'ions au contact ou des complexes. On parle de paires d'ions lorsque l'attraction entre cations et anions est essentiellement électrostatique ($NaCl^{\circ}$, $MgCO_3^{\circ}$, $ZnNO_3^{+}$, etc...) et de complexes de coordinance lorsque la liaison est plutôt de nature covalente (par exemple les complexes des métaux de transition).

La spectroscopie électronique n'apporte d'informations sur la symétrie des complexes que pour les ions à orbitales électroniques d ou f incomplètes (métaux de transition). En effet, ils développent un spectre de champ des coordinats caractéristique de la symétrie du complexe (CALLAS, SEIFERT, VAUGHAN, ces volumes). La spectroscopie Raman pourra éventuellement compléter la spectroscopie électronique pour ces éléments. En revanche, le Raman sera souvent la seule spectroscopie utilisable pour les autres éléments qui ne sont pas des métaux de transition. La spectroscopie Raman est également préférée à la spectroscopie infra-rouge en raison de l'absorption intense de l'eau et des problèmes de transparence de fenêtres (BUBACK et al., 1985).

I.B.2. Les paires d'ions

Les paires d'ions se forment principalement avec les éléments des colonnes IA et IB de la table de Mendeleev. Les spectroscopies Raman et infra-rouge permettent de les identifier grâce à un ou plusieurs des quatre critères suivants :

a) apparition d'une bande correspondant à une vibration métal - anions. Une solution de nitrate de zinc montre une bande à 292 cm^{-1} quand la température augmente (IRISH et JARV, 1983) qui ne peut être attribuée qu'à une vibration entre Zn^{++} et NO_3^-. Une bande analogue n'a pas été identifiée dans des solutions de nitrate de magnésium (CHANG et IRISH, 1973). Bien que les données thermodynamiques relatives aux solutions de chlorures de métaux alcalins impliquent la formation de paires d'ions, aucune confirmation n'a pu être établie par spectroscopie Raman. Ceci provient du caractère trop ionique de l'interaction pour induire des variations suffisantes de polarizabilité nécessaires à l'existence d'une bande Raman (IRISH et BROOKER, 1976).

b) apparition d'une bande normalement interdite (infra rouge ou Raman) du coordinat polyatomique. Cette levée d'interdiction est due à un abaissement de la symétrie du complexe par la formation de la paire d'ions. Le groupe ponctuel de symétrie d'un ion carbonate non perturbé est D_{3h}. Les vibrations actives en Raman (R.) et infra-rouge (I.R.) prévues par la théorie des groupes sont les suivantes : $\nu_1(A'_1)$, R = 1065 cm^{-1} ; $\nu_2(A''_2)$, I.R. = 880 cm^{-1} ; $\nu_3(E')$, I.R.,R. = 1400 cm^{-1} et $\nu_4(E')$, I.R.,R. = 685 cm^{-1} (OLIVER et DAVIS, 1973). Ces auteurs montrent qu'en solution, la bande $\nu_1(A'_1)$, interdite en infra-rouge, apparaît cependant dans les solutions concentrées. Il en est de même pour la bande $\nu_2(A''_2)$ interdite en Raman. De telles bandes sont sensibles au rapport métal/anion car elles témoignent de la liaison cation-anion. Elles ne doivent pas être confondues avec les bandes persistant à faibles concentrations et rapport métal/ anion (voir § I.B.3.).

c) apparition d'une nouvelle bande à cause de l'apparition d'une nouvelle espèce.

La vibration totalement symétrique de l'ion sulfate, très intense en Raman, a été comparée dans des solutions de sulfate de sodium et de magnésium (DAVIS et OLIVER, 1973)(Fig. 10).

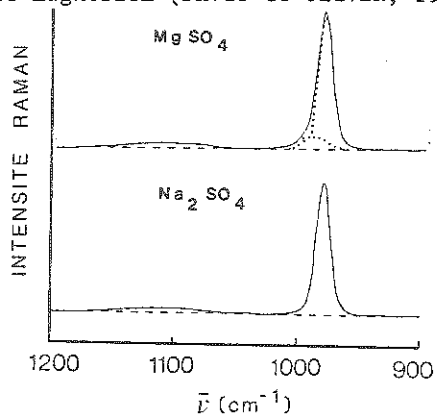


Figure 10 : Spectre Raman de la vibration totalement symétrique $\nu_1 A_1$ du sulfate dans des solutions de Na_2SO_4 (1,72 mole l^{-1}) et $MgSO_4$ (2,0 mole l^{-1}). Mise en évidence de la paire d'ions $MgSO_4^\circ$ (DAVIS et OLIVER, 1973).

Ce mode se marque par une bande symétrique centrée à 982 cm^{-1} pour les solutions de Na_2SO_4. Pour les solutions de $MgSO_4$, l'enveloppe est légèrement asymétrique en raison d'une composante supplémentaire à 995 cm^{-1}. Cette bande est renforcée par l'addition de $MgCl_2$. La bande à 982 cm^{-1} est attribuée à SO_4^{2-} et aux paires d'ions séparés par une ou deux molécules de solvant ($Mg(H_2O)SO_4$, $Mg(H_2O)_2SO_4$) tandis que la bande à 995 cm^{-1} est attribuée à l'espèce $MgSO_4^\circ$, paire d'ion au contact. Cette attribution est appuyée par une étude quantitative comparée aux données d'une étude par ultra-sons.

d) évolution continue de la fréquence du mode symétrique de l'anion en fonction de la concentration

La fréquence $\nu_1 a_1$ des oxy-anions SO_4^{2-}, MoO_4^{2-} et WO_4^{2-} en solutions augmente avec la concentration dans des solutions contenant Li^+ et Na^+ et diminue en présence de K^+, Rb^+ et Cs^+ (DEAN et WILKINSON, 1983). Contrairement au cas traité dans le paragraphe précédent (c), il n'y a pas formation d'une nouvelle espèce mais au contraire une modification continue de l'environnement de l'ion SO_4^{2-}, liée à la polarisabilité du cation. Un élargissement des bandes avec la concentration est également observé (MILLER et MACKLIN, 1980).

I.B.3. Les ions solvatés

Si l'on exclue les métaux de transition pour lesquels on dispose de la spectroscopie électronique, la spectroscopie Raman permet également de mettre en évidence les interactions ion - solvant. Pour les anions polyatomiques tels que CO_3^{2-}, NO_3^-, l'éclatement d'une bande de l'anion, la ν_3 (E') ≈ 1400 cm^{-1} pour les carbonates, persistant quelque soit la concentration, indique la solvatation de l'ion carbonate (Fig. 11) (OLIVER et DAVIS, 1973). Le remplacement de H_2O par D_2O s'accompagne d'un changement de l'éclatement de bande ce qui appuie cette explication.

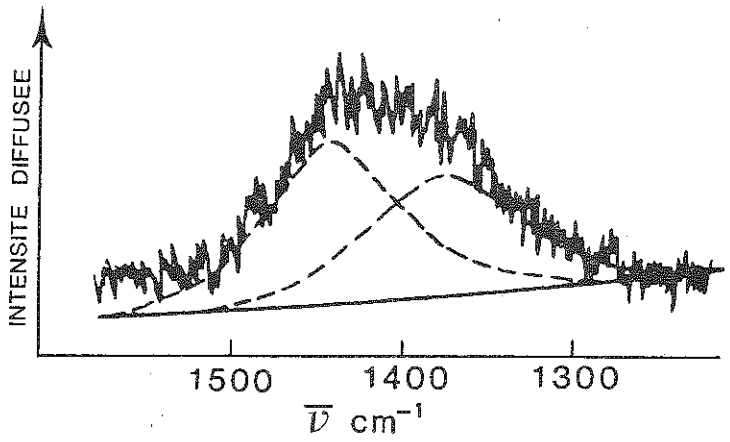


Figure 11 : Eclatement de la bande Raman ν_3(E') ≈ 1400 cm^{-1} de l'ion carbonate en solution aqueuse sous l'effet de la solvatation (OLIVER et DAVIS, 1973).

L'hydrolyse des métaux est maintenant reconnue (BAES et MESMER, 1976) et constitue le passage obligé de toute étude de complexation des métaux pour comprendre le rôle des autres coordinats et leur compétition avec l'eau. Les vibrations symétriques métal - oxygène ont été mises en évidence par spectrométrie Raman entre 300 et 550 cm^{-1} pour de nombreux éléments (Be^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+}, etc..., IRISH et BROOKER, 1976 ; WATERS, 1979 ; BROOKER, sous presse). Ce sont des bandes faibles avec des fréquences situées souvent en général entre 300 et 600 cm^{-1}. Leur intensité augmente avec le caractère "mou" du cation, c'est à dire pour des ions tels que In^{3+}, Hg^{2+}. Les cations "durs" tels que Mg^{2+} (CHANG et IRISH, 1973) et Al^{3+} présentent des bandes faibles. L'approche généralement utilisée pour démontrer la structure d'un complexe en solution, consiste à comparer le spectre de la solution avec celui de phases solides pour lesquelles on connaît sans ambiguité la structure du complexe. Dans des solutions concentrées en aluminium,

WATERS et HENTY (1977) ont ainsi démontré la présence du complexe polynucléaire $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(OH_2)_{12}]^{7+}$ (Fig. 12).

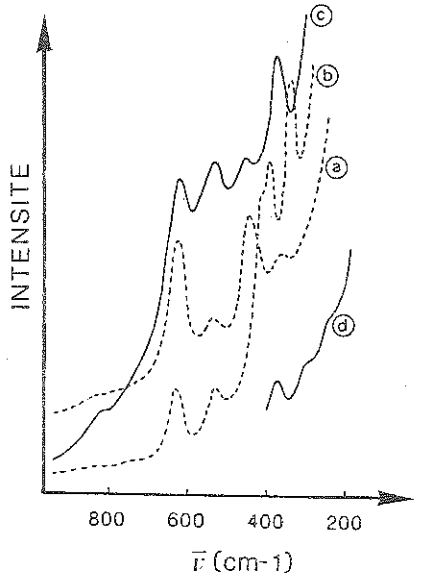


Figure 12 : Comparaison du spectre de diffusion Raman d'une solution concentrée d'aluminium avec des solides contenant le complexe polynucléaire $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(OH_2)_{12}]^{7+}$ = $"Al"^{7+}$ (WATERS et HENTY, 1977). (a) : $Na["Al^{7+}](SO_4)_4$ solide. (b) : $Na["Al"^{7+}](SO_4)_4$ solide. (c) et (d) : solution aqueuse à 6 mole dm^{-3} d'aluminium.

Une synthèse des travaux réalisés en spectroscopie Raman sur l'hydrolyse des ions sera disponible prochainement (BROOKER, sous presse).

I.B.4. Les complexes des métaux de transition

L'étude de la configuration électronique des métaux de transition et de leurs complexes est indispensable pour l'interprétation des spectres électroniques. Cette théorie dépasse le cadre de cet exposé et l'auteur renvoie à des ouvrages spécialisés (BALHAUSEN, 1962 ; DUNN et al., 1965 ; FIGGIS, 1966 ; MC CLURE, 1959 ; COTTON et WILKINSON, 1980) et aux chapitres de CALLAS, VAUGHAN et SEIFFERT de ces volumes. On retiendra que le champ des coordinats provoque une levée partielle de dégénérescence des orbitales du cation central. L'écart énergétique entre les deux niveaux d'énergie, occupés par les orbitales d, est plus grand pour les complexes de symétrie tétraédrique que pour celui des complexes octaédriques (BERRY et al., 1980). A l'aide des diagrammes de TANABE et SUGANO (1954) on peut prédire les énergies de transition observées pour un métal situé dans un champ de coordi-

nats, de symétrie donnée. Ainsi, pour le fer, un tel diagramme prévoit une transition autour de 10 000 cm^{-1} si le complexe est octaédrique. Au contraire, si le complexe est tétraédrique la transition doit être autour de 4500 cm^{-1}. En outre, le coefficient d'extinction molaire des complexes tétraédriques est supérieur à celui des complexes octaédriques. Les spectres obtenus par SUSAK et CRERAR (1985), à 50°C sur une solution de $FeCl_2$, montre le caractère octaédrique du ou des complexes (Fig. 13).

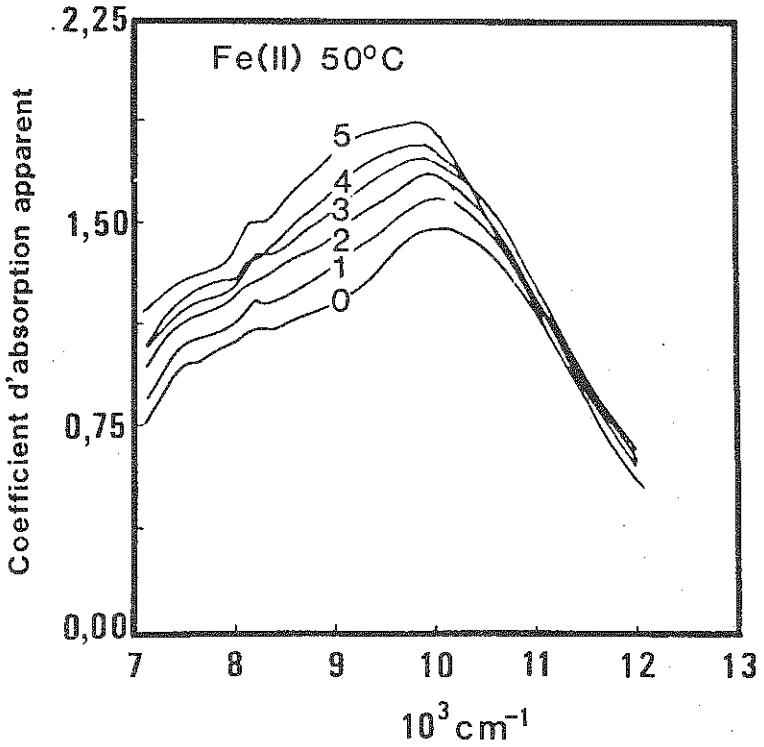


Figure 13 : Absorption apparente (normée à mole.kg^{-1} H_2O) des solutions de chlorures de fer (II) pour différentes concentrations de NaCl (de 0 à 5 mole.kg^{-1} H_2O) à 50°C. (SUSAK et CRERAR, 1985).

Malgré les réserves formulées par DUNN et al. (1965), une autre démarche consiste à comparer le spectre électronique (absorption UV-visible ou fluorescence) d'une solution à celui de phases solides pour lesquelles on connaît parfaitement la géométrie et la coordination du complexe (Fig. 14).

Cette approche est illustrée dans les travaux de SVORONOS et PIRIOU (1985) consacrés au spectre de fluorescence de solutions de nitrate d'europium. La même transition électronique

permet de discriminer trois espèces en solution dont l'une a une symétrie identique à celle présente dans la phase solide étudiée (Fig.14).

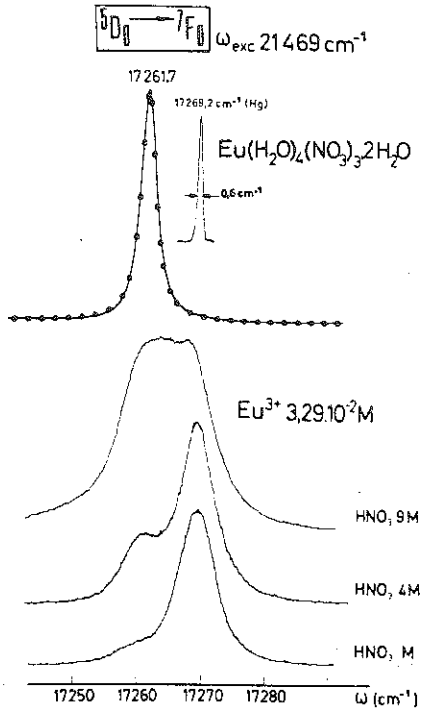


Figure 14 : Mise en évidence de plusieurs complexes d'europium en solution aqueuse par spectroscopie de fluorescence (SVORONOS et PIRIOU, 1985).

I.B.5. Influences de la salinité, température et pression sur la complexation des métaux

Dans la mesure du possible, on doit utiliser les spectroscopies électroniques et vibrationnelles pour étudier l'influence de ces paramètres sur la nature des complexes. Dans chaque exemple traité, ci-après, une seule spectroscopie est utilisée principalement en raison du caractère encore parcellaire des études réalisées dans ce domaine.

a. Effet de la salinité

L'addition de NaCl dans des solutions de cobalt modifie totalement le spectre d'absorption UV-visible (SUSAK et CRERAR, 1985). Pour une concentration nulle en NaCl, le complexe de cobalt

a une symétrie tétraédrique. A 5 moles NaCl/kg H_2O, il acquiert une symétrie octaédrique (Fig. 15).

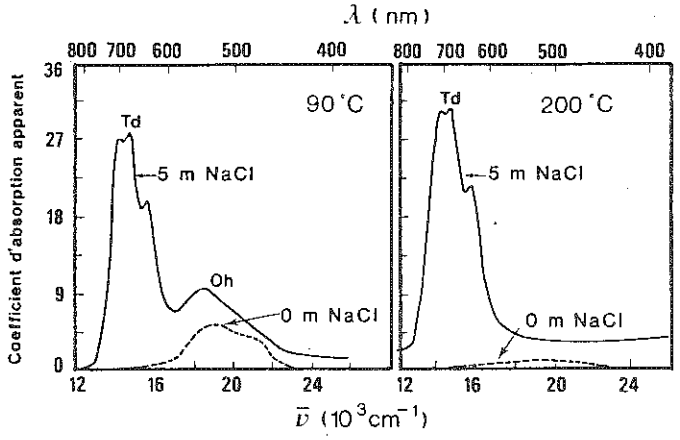


Figure 15 : Evolution du spectre d'absorption UV-visible-proche infrarouge de solutions aqueuses de $CoCl_2$ en fonction de la salinité et de la température (d'après SUSAK et CRERAR, 1985).
Complexe à symétrie tétraédrique (Td) et octaédrique (Oh).

b. Effet de la température

L'augmentation de la température stabilise les complexes tétraédriques de cobalt par rapport aux complexes octaédriques comme le montre la figure 15. De même, les spectres Raman d'une solution de $Zn(NO_3)_2$ (5,196 mole.kg^{-1} H_2O) réalisés par IRISH et JARV (1983) à une pression de 11 MPa, montrent, pour une augmentation de température entre 25 et 300°C, le remplacement des molécules d'eau de la sphère interne de coordination par des ions NO_3^- et le passage d'une symétrie octaédrique à tétraédrique. Ce résultat est très général (LUDEMANN et FRANCK, 1967,1968 ; ANGELL et GRUEN, 1966 ; SCAIFE et WOOD, 1966). Il doit être mis en relation avec la diminution de la constante diélectrique de l'eau avec la température qui favorise les complexes de plus basse charge, c'est à dire en général les complexes tétraédriques (SEWARD, 1981).

Néanmoins, une telle généralisation doit être maniée avec prudence si l'on considère les travaux de SCHULZ (1974) consacrés à la spectroscopie Raman de solution de chlorure de zinc à 10 mole.ℓ^{-1} (Fig. 16). L'évolution de ces spectres à température croissante se caractérise par : 1) un affaiblissement de l'intensité du signal Raman diffusé ; 2) un glissement du maximum d'intensité de 290 cm^{-1} jusqu'à 305 cm^{-1}. SCHULZ (1974) attribue la bande située à 290 cm^{-1} à l'espèce $ZnCl_4^{2-}$ et la bande à 305 cm^{-1} à $ZnCl_2^\circ$. L'augmentation du maximum des bandes vers les plus

hautes fréquences montre une diminution du rapport Cl/Zn du complexe. De plus, au-delà de 300°C, la diminution de l'intensité diffusée molaire dans la zone des vibrations Zn-Cl doit être mise en relation avec une diminution du nombre de complexes. L'extrapolation de ces données à 550°C suggère qu'une solution de $ZnCl_2$ est essentiellement sous forme d'ions Zn^{++} et Cl^-.

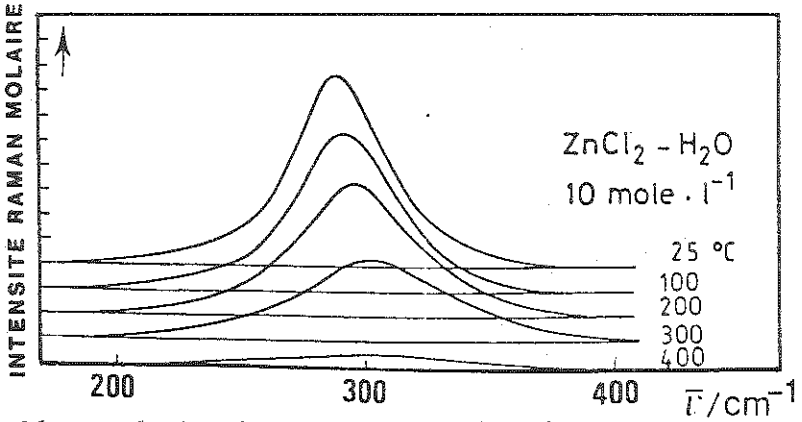


Figure 16 : Evolution du spectre Raman de solutions de Zn Cl_2 en fonction de la température (SCHULZ, 1974).

c. Effet de la pression

Les spectres d'absorption UV-visible de solutions aqueuses de $CoCl_2$ et NaCl ayant la même composition montrent qu'à 300°C, la pression stabilise les complexes octaédriques (Fig. 17) (LUDEMANN et FRANCK, 1968).

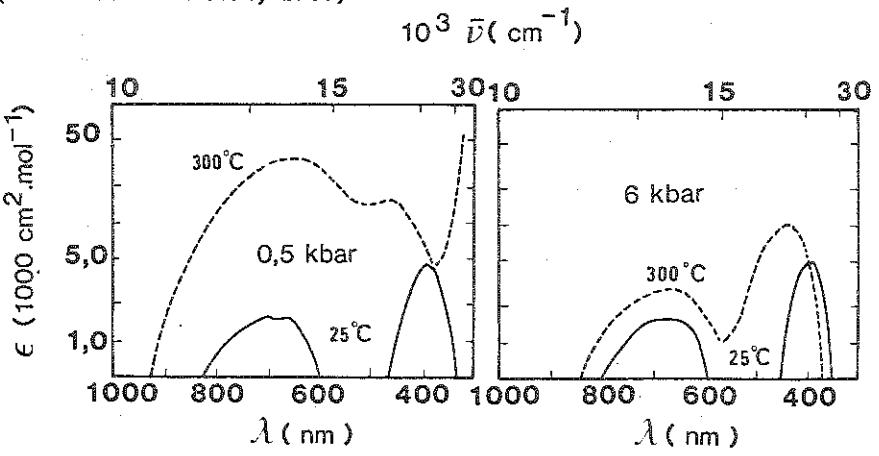


Figure 17 : Influence de la pression sur le spectre d'absorption UV-visible de solutions aqueuses de $CoCl_2$-NaCl (d'après LUDEMANN et FRANCK, 1968).

Le volume molaire $\bar{V}°$ d'une espèce en solution se décompose en un volume molaire intrinsèque $\bar{V}_i°$ et un volume d'électrostriction $\bar{V}_e°$. $\bar{V}_e°$ résulte de l'effondrement de la structure de l'eau autour de l'ion central. Ce terme diminue avec la charge du complexe pour des raisons d'interaction électrostatique avec les molécules d'eau. $\bar{V}_i°$ est quasiment indépendant du complexe (SEWARD, 1981). Par conséquent, les complexes octaédriques, de plus forte charge, tendant à minimiser $\bar{V}_e$ sont favorisés aux dépens des complexes tétraédriques.

II. SPECTROSCOPIES, THERMODYNAMIQUE ET CINETIQUE

II.A. L'EQUILIBRE CHIMIQUE

Après avoir caractérisé par une ou plusieurs spectroscopies les différentes espèces en solution, il est possible d'étudier les équilibres chimiques entre espèces. En raison du recouvrement fréquent des bandes qui leur correspondent, il est nécessaire de décomposer le spectre en ses diverses composantes en utilisant les lois reliant intensité et concentration. Les spectroscopies d'absorption (électronique U.V.-visible, ou vibrationnelle infra-rouge) donnent une information sur la concentration d'un constituant d'après la loi de Beer-Lambert $A(\nu) = \varepsilon(\nu) \times C \times l$. De même, l'intensité Raman diffusée par un édifice polyatomique, pour un mode vibrationnel donné, est également proportionnelle à la concentration du constituant, $I = J \times C$ (IRISH et CHEN, 1971). IRISH et ses collaborateurs ont particulièrement développé cette utilisation de la spectroscopie Raman.

II.A.1. Détermination des constantes d'équilibre

Une limitation dans l'étude des équilibres par spectroscopie réside dans le choix du nombre de bandes à partir desquelles le spectre est ultérieurement décomposé. Une méthode statistique récente basée sur une analyse en composantes principales permet d'estimer avec plus de sûreté ce nombre (BULMER et SHURVELL, 1973 ; JARV et al., 1977). L'application de cette technique à des spectres de solutions aqueuses de $ZnCl_2$ a montré l'existence de deux bandes (SHURVELL et DUNHAM, 1978). Tous les spectres ont ensuite été décomposés en 2 bandes centrées à 284 et 278,5 cm^{-1}, attribuées respectivement aux espèces $ZnCl_2°$ et $ZnCl_4^{2-}$ (Fig. 18a). Les relations intensité - concentration sont les suivantes : $I_{284} = J_1 x C_1$ et $I_{278,5} = J_2 x C_2$. Comme la concentration en zinc est identique pour toutes les solutions, $C_1 + C_2 = C_T$. De ces trois relations on obtient $I_{278,5} = -J_2/J_1 \times I_{284} + J_2 x C_2$. Si la décomposition est correcte, ceci implique une relation linéaire entre $I_{278,5}$ et I_{284}. Les résultats expérimentaux (Fig. 18b)

s'alignent parfaitement sur une droite ce qui justifie le modèle d'une solution à 2 espèces avec les caractéristiques spectrales utilisées dans la décomposition (position, largeur à mi-hauteur, profil). Les paramètres de l'équation de la droite servent ensuite à calculer le produit des concentrations de l'équilibre $[ZnCl_4]^{2-} = ZnCl_2^\circ + 2Cl^-$. A condition de disposer d'un modèle de coefficients d'activité la constante d'équilibre peut être calculée.

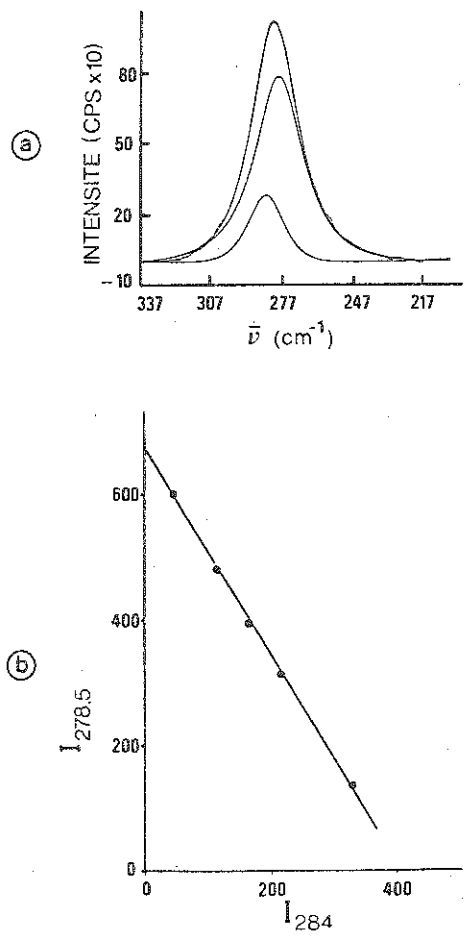


Figure 18 : a- Décomposition du spectre de diffusion Raman d'une solution aqueuse de $ZnCl_2$ (SHURVELL et DUNHAM, 1978). b- Relation entre les intensités des bandes de $ZnCl_4^{2-}$ ($I_{278,5}$ cm^{-1}) et $ZnCl_2^\circ$ (I_{284} cm^{-1})(SHURVELL et DUNHAM, 1978).

La spectroscopie d'absorption UV-visible peut être utilisée d'une manière équivalente pour déterminer les constantes d'équilibre. Cependant, dans les cas où les interactions covalentes entre ions et coordinats sont inexistantes, il n'y a aucun changement appréciable dans la position des bandes d'absorption, les changements d'intensité restant faibles (BECKER et BILAL, 1984). Par contre les intensités de fluorescence sont très sensibles à la formation de ces complexes. Ces deux auteurs ont établi les équations reliant équilibre thermodynamique et cinétique de la luminescence. Une application en est donnée par BAUMANN et al. (1985) sur la constante de formation du complexe d'acétate de terbium.

II.A.2. Constantes d'équilibre à hautes pression et température

A l'aide des relations thermodynamiques classiques on peut calculer l'enthalpie libre standard d'une réaction à hautes pression et température, à condition de connaître la valeur de cette fonction à une pression et température de référence, les variations des capacités calorifiques C_p en fonction de la température et les variations du volume molaire partiel de chaque ion en fonction de T et P. Ces fonctions et grandeurs propres à chaque espèce sont très mal connues. Les méthodes spectroscopiques permettent de les déterminer pour chaque équilibre.

a. Effet de la pression

Pour une température donnée, la relation $RT\ (\partial \ln K/\partial P)_T = -\Delta\bar{V}$ s'intègre en $RT\ \ln(K_2/K_1) = -\Delta\bar{V}\ (P_2-P_1)$ si le changement de volume molaire d'une réaction ne dépend pas de la pression, hypothèse justifiée pour les ions dans un intervalle de pression raisonnable. Pour T, P_1 et P_2 imposées, le calcul de K_1 et K_2, à partir des mesures spectroscopiques et d'un modèle de coefficient d'activité conduit à la valeur $\Delta\bar{V}$.

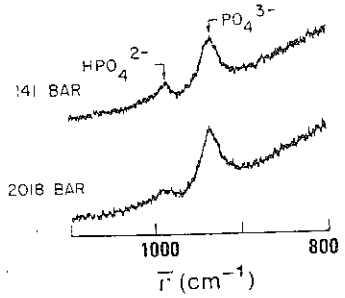


Figure 19 : Evolution du spectre de diffusion Raman d'une solution aqueuse d'acide phosphorique en fonction de la pression (ADAMS et al., 1979).

ADAMS et al. (1979) ont étudié l'effet de la pression sur des solutions aqueuses d'orthophosphate à 25°C. Les spectres obtenus (Fig. 19) montrent clairement une augmentation de l'intensité de la bande centrée à 934 cm^{-1}, correspondant à la vibration totalement symétrique de l'entité PO_4^{3-}, et une décroissance de la bande à 987 cm^{-1} attribuée à HPO_4^{2-}. Ainsi, la variation de volume molaire de l'équilibre $OH^- + HPO_4^{2-} = PO_4^{3-} + H_2O$ calculée à partir de spectres est de -36 ± 3 $cm^3 \cdot mole^{-1}$. Cette valeur correspondant à la 3e dissociation de l'acide phosphorique était jusque là inconnue. Le changement de volume molaire, déterminé sur l'équilibre $H_3PO_4 = H_2PO_4^- + H^+$, est de -18 ± 3 par Raman et de -19 ± 3 cm^3 $mole^{-1}$ par conductivité. Le bon accord entre les deux méthodes confirme donc la puissance de la spectroscopie Raman dans ce domaine. Des études semblables ont été réalisées sur les équilibres $MgSO_4^\circ = Mg^{++} + SO_4^{--}$ (CHATTERJEE et al., 1974) et $SO_4^{--} + H^+ = HSO_4^-$ (DAVIS et al., 1974).

Dans le chapitre précédent on a montré que la pression stabilise de préférence les complexes octaédriques des métaux de transition. RODRIGUEZ et OFFEN (1971) ont calculé à partir des spectres d'absorption UV-visible le changement de volume molaire ($\Delta\bar{V} = 15$ cm^3 $mole^{-1}$) de l'équilibre :

$$\underset{\text{octaédrique}}{Co(H_2O)_6^{2+}} + 3Cl^- = \underset{\text{tétraédrique}}{(CoCl_3H_2O)^-} + 3H_2O$$

b. Effet de la température

Le plomb n'étant pas un élément de transition, l'interprétation du spectre d'absorption UV de solutions de chlorure de plomb en terme de stoechiométrie et structure d'espèces est délicate. C'est pourquoi, SEWARD (1984) a utilisé une méthode statistique de traitement des spectres pour déterminer la stoechiométrie, les constantes de formation et le coefficient d'absorption de chaque espèce.

L'ajustement des spectres obtenus est remarquable (Fig. 20a). Chaque spectre est ensuite décomposé à l'aide des coefficients d'absorption déterminés (Fig. 20b). Les concentrations de chaque espèce sont calculées ainsi que les constantes d'équilibre à l'aide d'un modèle de coefficient d'activité. Chaque constante de formation est lissée en fonction de la température ce qui permet de calculer les fonctions thermodynamiques à partir des relations classiques : $\Delta G_T^O = -RT \ln K(T)$, $\Delta H_T^O = RT \partial \ln K(T)/\partial T)$ et $\Delta S_T^O = -(\Delta G_T^O - \Delta H_T^O)/T$. La distribution des espèces de Pb^{II} peut donc être connue à toute température le long de la courbe de vapeur saturante de l'eau dans le système H_2O-Na-Cl (SEWARD, 1984).

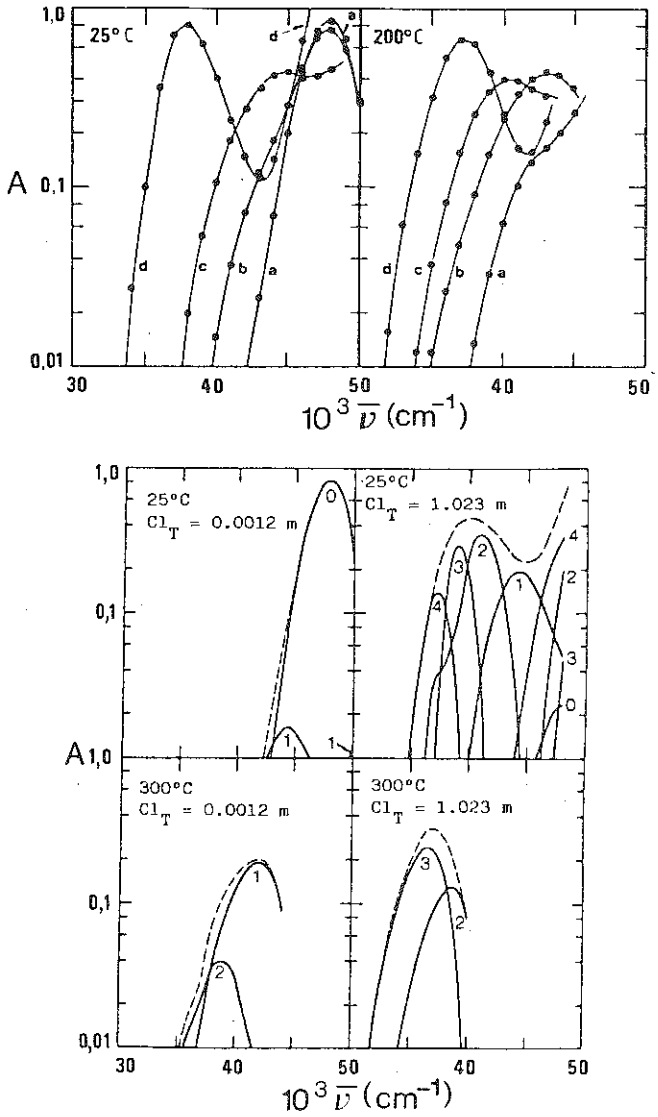


Figure 20 : a) Spectre d'absorption U.V. de solutions aqueuses de Pb^{II} dans le système H_2O-NaCl. Les cercles représentent les points expérimentaux et les courbes continues les spectres calculés. (SEWARD, 1984).
b) Décomposition des spectres et attribution des bandes aux complexes de stoechiométrie $[PbCl_n]^{2-n}$. indiquée par les chiffres (=n) (SEWARD,1984).

Une étude d'intérêt métallogénique comparable a été réalisée par spectrométrie Raman dans le système H_2O - WO_4^{2-} - PO_4^{3-} jusqu'à 200°C le long de la courbe de vapeur saturante de l'eau (HAUFE, 1985). Les spectres Raman montrent l'absence de complexes phosphotungstiques et permettent de déterminer les constantes d'équilibre (en concentrations) des différents complexes polytungstiques ($W_{10}O_{32}^{4-}$, $H_2W_{13}O_{40}^{5-}$) avec WO_4^{2-}.

II.B. CINETIQUE DES REACTIONS CHIMIQUES DANS LES PHASES FLUIDES

La géochimie isotopique a montré que l'équilibre isotopique du carbone entre CH_4 et CO_2 était difficile à atteindre pour des températures inférieures à 300-350°C (SHEPPARD, 1981). Des constatations similaires ont été établies pour l'équilibre isotopique du soufre entre SO_4^{2-} et sulfures à des températures inférieures à 200°C (OHMOTO et LASAGA, 1982). C'est pourquoi, les études de cinétique de réaction dans les phases fluides sont nécessaires. Généralement, on dispose de méthodes électrochimiques telles que conductimétrie, potentiométrie, polarographie, etc... Cependant, ces techniques mesurent des propriétés physiques globales. Au contraire, grâce aux méthodes spectroscopiques UV-visible et Raman, les espèces stables sont identifiées. L'étude spectroscopique de la cinétique d'une réaction implique que la solution évolue peu pendant le temps d'acquisition du spectre. Deux types de spectroscopie Raman rapides sont utilisables :

- la spectrométrie monocanal à balayage rapide (WALLART et MERLIN, 1970) : la vitesse d'acquisition utilisée est comprise entre 100 et 2000 cm^{-1} par minute. Pour obtenir des résultats exploitables, les signaux Raman doivent être intenses et le temps de réaction doit être au minimum de l'ordre de quelques minutes ;

- la spectroscopie multicanal : l'enregistrement d'un intervalle spectral de plusieurs centaines de cm^{-1} est réalisé en quelques centièmes de secondes (BRIDOUX et DELHAYE, 1976).

La cinétique de l'oxydation de l'ion sulfite SO_3^{2-} par l'ion bromate BrO_3^- a été étudiée à l'aide de cette technique (CRUNELLE-CRAS et MERLIN, 1977). Les réactions identifiables sont les suivantes : $3SO_3^{2-} + BrO_3^- = 3SO_4^{2-} + Br^-$; $3HSO_3^- + BrO_3^- = 3SO_4^{2-} + Br^- + 3H^+$; $3(SO_2,H_2O) + BrO_3^- = 3HSO_4^- + Br^- + 3H^+$.

SO_3^{2-}, SO_2, HSO_3^-, BrO_3^-, SO_4^{2-} et HSO_4^- sont identifiés par spectroscopie Raman et leur concentration ou au moins leur rapport sont déterminés par les mesures d'intensité. La figure 21a présente les spectres des deux solutions initiales (A et B) avant mélange et la solution C finale obtenue par mélange de A et B et après réaction chimique. Les spectres ont été réalisés sur un spectromètre monocanal. L'évolution des spectres enregistrés sur un spectromètre multicanal au cours du temps est présentée figure 21b.

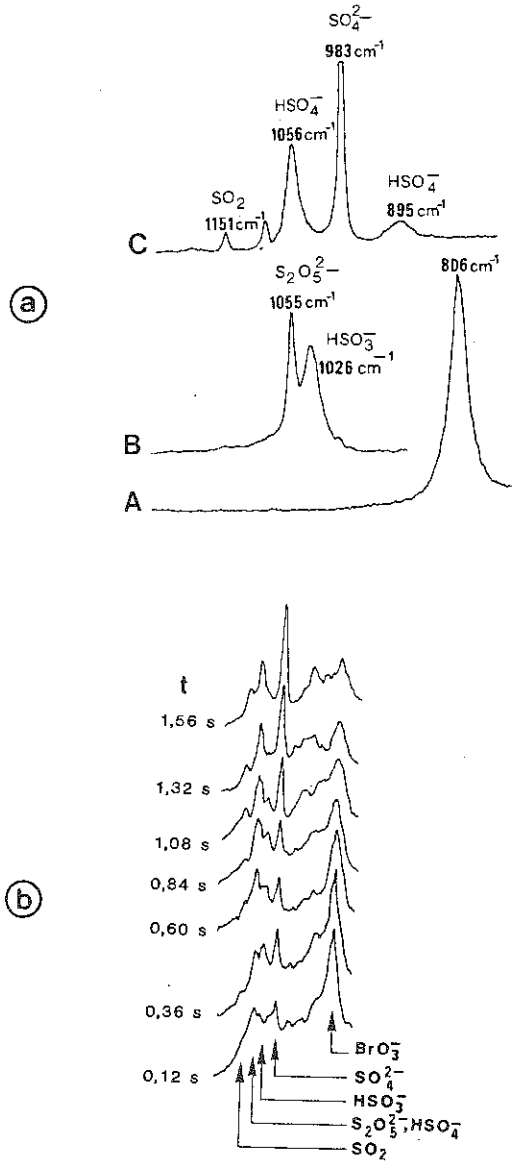


Figure 21 : a) Spectre Raman des solutions aqueuses de bromate (A) et sulfite avant réaction chimique (B) et après réaction chimique (C) (CRUNELLE-CRAS et MERLIN, 1977).
b) Evolution du spectre Raman des solutions A et B en cours de réaction (CRUNELLE-CRAS et MERLIN, 1977).

Le temps d'enregistrement d'un spectre est de 20 ms et entre deux enregistrements s'écoulent 240 ms. On voit très nettement croître le pic de l'ion SO_4^{2-} et décroître celui de l'ion BrO_3^-. La constante et l'ordre de la réaction ont été déterminés.

CONCLUSION

On ne dispose pas encore de théorie statistique susceptible de décrire la structure, les interactions moléculaires et les principales propriétés des solutions aqueuses dans le champ pression - température - composition d'intérêt géologique (ROWLINSON, 1981). Les spectroscopies infra-rouge et Raman moyennent les contributions de plusieurs structures (VERRALL, 1973). Ceci explique pourquoi les interprétations de ces données spectroscopiques en terme de structure restent encore contreversées sinon contradictoires. Néanmoins, grâce à ces méthodes il est possible de suivre l'évolution du pontage par liaison hydrogène des molécules d'eau sous l'action de la température, de la pression et de la salinité. Ainsi, les travaux de VALYASHKO et al. (1980) montrent qu'à température supérieure à 100°C, LiCl confère à la solution aqueuse une structure de bain fondu pour des concentrations supérieures à 12 moles %. Les études d'inclusions fluides ont mis en évidence des paléo- fluides à salinité élevée pour certains gisements (porphyres cuprifères, gisements d'uranium associés à des discordances, filons polymétalliques). En métallogénie, démixtion et mélanges de fluides, sont souvent invoqués comme mécanismes minéralisateurs. Or ces processus peuvent induire d'importantes variations de salinité. A la lueur des travaux précédents ceci amène à s'interroger sur l'influence des changements de structure du solvant aqueux, consécutif à une variation de salinité sur les capacités de transport et de dépôt de métaux (lesquels ?) par ces fluides d'intérêt métallogénique. Quant aux solutés, les méthodes spectroscopiques présentées dans ce chapitre ont montré leur potentialité dans le dénombrement des espèces, la caractérisation de leur nature et symétrie, et la détermination de leur champ de stabilité en fonction de la pression, température, salinité, etc... En outre, pour peu que l'on dispose d'un modèle de coefficients d'activité, elles permettent de calculer les constantes d'équilibres, les fonctions thermodynamiques associées ΔG, ΔH, ΔS et la variation des volumes molaires partiels correspondants à un équilibre.

Les données disponibles, bien qu'encore insuffisantes, suggèrent des généralisations. Ainsi, SUSAK et CRERAR (1985) ont montré que de nombreuses minéralisations, contenant des éléments de transition de la 1ère série, se seraient formées dans des conditions correspondant au passage de la symétrie octaédrique à tétraédrique pour les complexes en solution.

En raison de la faible quantité de fluides reliques contenus dans une inclusion fluide (de l'ordre de 10^{-9}g) et des

difficultés analytiques connexes pour caractériser leur chimie, les minéraux ont été les principaux objets d'étude de la géochimie. Cependant, comme nous l'avons déjà mentionné, se limiter aux phases solides revient à n'étudier qu'un terme de l'équation en raison de l'importance des interactions entre fluides et minéraux dans les processus géochimiques. Les progrès analytiques dans l'analyse chimique des inclusions fluides individuelles constituent un passage obligé. Cependant, leur impact serait limité par la méconnaissance de la structure, des interactions moléculaires et de la thermodynamique des équilibres entre les espèces dans les conditions P-V-T-X régnant dans la croûte ... à moins que les géochimistes et métallogénistes s'intéressant aux phases fluides utilisent une approche similaire à celle des minéralogistes, démarche développée dans les autres chapitres de cet ouvrage, et que l'on a illustrée partiellement ici pour l'étude des phases fluides. Cette illustration n'est que partielle car RMN, RPE, EXAFS, diffusion des neutrons et des rayons X sont aussi applicables pour l'étude des phases fluides.

Remerciements

La version initiale du manuscrit a été améliorée grâce aux critiques constructives de A. BURNEAU (laboratoire de spectrométrie de vibrations, Nancy I), M. DELHAYE et P. DHAMELINCOURT du LASIR (CNRS) de Lille et de D.E. IRISH (Université de Waterloo, Canada). Les discussions avec D. CRERAR (Université de Princeton) et les documents qu'il m'a transmis m'ont guidé pour la rédaction de ce manuscrit. M. BUBACK, BROOKER M.H., FRANCK E.U., IRISH D.E. et WATERS D.N. m'ont aidé à réaliser cette synthèse grâce aux publications judicieusement choisies qu'ils m'ont fournies. M. CATHELINEAU (CREGU Nancy) a contribué à clarifier plusieurs formulations.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ADAMS W.A., PRESTON C.M., CHEW H.A.M. (1979) A high pressure conductivity and laser Raman spectroscopic study of aqueous ortho-phosphate solutions at 25°C.
J. Chem. Phys. 70, 2074-2080.

ANGELL C.A., GRUEN D.M. (1966) Octahedral - tetrahedral coordination equilibria of nickel (II) and copper (II) in concentrated solutions.
J. Am. Chem. Soc. 88, 5192-5198.

BAES C., MESMER R.E. (1976) The hydrolysis of cations.
Wiley, New York.

BALHAUSEN C.J. (1962) Introduction to ligand-field theory.
Mc Graw Hill, New York.

BAUMANN M., BECKER P., BILAL B.A. (1985) Luminescence kinetic and association equilibria of lanthanide ions in aqueous solutions. II. Determination of the formation constant of terbium acetato complex by means of luminescence lifetime measurement.
J. Solution Chem. 14, 67-72.

BECKER P., BILAL B.A. (1984) Luminescence kinetics and association equilibria of lanthanide ions in aqueous solutions.
J. Solution Chem. 13, 481-491.

BERRY R.S., RICE S.A., ROSS J. (1980) Physical chemistry.
John WILEY and Sons.

BRIDOUX M., DELHAYE M. (1976) Time resolved and space resolved Raman spectroscopy. In : Advances in infrared and Raman spectroscopy.
Eds : R.J.H. CLARK and R.E. HESTER, 2, 140-152.

BROOKER M.H. (sous presse) - Raman spectroscopic measurements of ion hydration. A paraître dans Chemical Physics of Hydration (J. Ulstrup et al., edts). Elsevier.

BUBACK M. (1981) Spectroscopic investigations of fluids. In chemistry and geochemistry of solutions at high temperatures and pressures.
(D.T. RICKARD and F.E. WICKMAN, eds). Physics and chemistry of the Earth, vol. 13-14, proceedings of a Nobel symposium, 345-360, Pergamon press.

BUBACK M. (1982) The vibrational spectrum of pure water and aqueous solutions to high pressures and temperatures. In : Proceedings of the international symposium on hydrothermal reactions.
Yokohama 1982, S. Somiya (ed.).

BUBACK M., CRERAR D.H., VOGEL L. (1985) Vibrational and electronic spectroscopy of hydrothermal systems. In : Hydrothermal experimental techniques.
Eds : H.L. BARNES and G.C. ULMER, Wiley (sous presse).

BULMER J.T., SHURVELL H.F. (1973) - Factor analysis as a complement to band resolution techniques. I. The method and its application to self association of acetic acid.
J. Phys. Chem. 77, 256-262.

BUSING W.R., HORNIG D.F. (1961) The effect of dissolved KBr, KOH, or HCl on the Raman spectrum of water.
J. Phys. Chem. 65, 284-292.

CHANG T.G., IRISH D.E. (1973) Raman and infrared spectral study of magnesium nitrate water systems.
J. Phys. Chem. 77, 52-57.

CHATTERJEE R.H., ADAMS W.A., DAVIS A.R. (1974) A high pressure laser Raman spectroscopic investigation of aqueous magnesium sulfate solutions. J. Phys. Chem. 78, 246-250.

COTTON A., WILKINSON G. (1980) Advanced inorganic chemistry. A comprehensive text.
Fourth edition, John Wiley and Sons.

CRUNELLE-CRAS M., MERLIN J.C. (1977) Application of laser Raman multichannel spectroscopy to a kinetic study in the liquid phase.
J. Raman Spectrosc. 6, 261-263.

DAVIS A.R., OLIVER B.G. (1972) Raman spectroscopic evidence for contact ion pairing in aqueous magnesium sulfate solutions.
J. Phys. Chem. 77, 1315-1316.

DAVIS A.R., ADAMS W.A., MC GUIRE M.J. (1974) High pressure laser Raman study of the dissociation of aqueous bisulfate ion.
J. Chem. Phys. 60, 1751-1753.

DEAN K.J., WILKINSON G.A. (1983) Precision Raman investigation of the ν_1 mode of vibration of SO_4^{2-}, WO_4^{2-} and MoO_4^{2-} in aqueous solutions of different concentrations.
J. Raman spectrosc. 14, 130-134.

DRAEGERT D.A., WILLIAMS D.A. (1968) Far infrared absorption spectra of aqueous solutions of strong electrolytes.
J. Chem. Phys. 48, 401-407.

DUNN T.M., MC CLURE D.S., PEARSON R.G. (1965) Some aspects of crystal field theory.
Harper and Row, New York.

FIGGIS B.N. (1966) Introduction to ligand fields.
Wiley Intersciences.

FRANCK E.U., ROTH K. (1967) Infrared absorption of HDO in water at high pressures and temperatures.
Disc. Faraday Soc. 43, 108-114.

FRANK H.S. (1972) Structural models. In water, a comprehensive treatise, vol. 1 : The physics and physical chemistry of water.
(F. FRANKS ed.) Plenum Press, chap. 14, 515-543.

HAUFE P. (1985) Spectrophotometric investigations of the isopolytungstate equilibria at elevated pressure and temperature.
J. Solution Chem (in press).

HELGESON H.C. (1968) Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions. I. Thermodynamic relations.
Geochim. Cosmochim. Acta 32, 853-877.

IRISH D.E. (1978) Raman spectral studied of ion-ion and ion-solvent interactions. In 6th I.C.O.R.S., Bangalore, 245-254.

IRISH D.E., WALRAFEN G.E. (1967) Raman and infrared spectral studies of aqueous calcium nitrate solutions.
J. Chem. Phys. 46, 378-384.

IRISH D.E., CHEN H. (1971) The application of Raman spectroscopy to chemical analysis.
Appl. Spectrosc. 25, 1-6.

IRISH D.E., BROOKER M.H. (1976) Raman and infrared spectral studies of electrolytes. In : Advances in infrared and Raman spectroscopy.
(R.J.H. CLARK and R.E.H. ESTER, eds), vol. 2, 212-311.

IRISH D.E., JARV T. (1978) Temperature dependence of Raman band parameters of aquated cations.
Farad. Disc. Trans. 64, 95-101.

IRISH D.E., JARV T., RATCLIFFE C.I. (1982) - Vibrational spectral of solutions at elevated temperatures and pressures. III. A furnace assembly for Raman spectral studies to 300°C and 15 MPa. Appl. Spectrosc. 36, 137-140.

IRISH D.E., JARV T. (1983) - Vibrational spectral studies of solutions at elevated temperatures and pressures. IV. Raman Spectra of aqueous zinc-nitrate solutions. Appl. Spectrosc., 37, 50-55.

I.U.P.A.C. (1961) - Tables of wave numbers for the calibration of infra-red spectrometers. Commission on molecular structure and spectroscopy. Butterworths.

JARV J., BULMER J.T., IRISH D.E. (1977) An investigation of the digitized Raman band profiles of aqueous indium (III) chloride solution.
J. Phys. Chem. 81, 649-656.

LUCK W.A.P. (1963) Beitrag auv Assoziation des flüssigen Wassers I.
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 67, 186-189

LUCK W.A.P. (1966) Spektroskopische Untersuchungen im superkritischen Beseich.
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 70, 1113.

LUCK W.A.P. (1980) A model of hydrogen bonded liquids.
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 28-41.

LUDEMANN H.D., FRANCK E.U. (1967) Absorptionspektren bei hohen Drucken und Temperaturen : I. Wassrige Co(II) und Ni(II) - halogenid - Losungen beis zu 500°C und 6 Kbar.
Ber. Bunsenges Phys. Chem. 71, 455-460.

LUDEMANN H.D., FRANCK E.U. (1968) Absorptionspektren bein hohen Drucken und Temperaturen. II. Kobalt(II) und Nickel(II)-halogenid in konzentrieten Alkali halogenid - losungen.
Ber. Bunsenges Phys. Chem. 72, 514-523.

MC CLURE D.S. (1959) Electronic spectra of molecules and ions in crystals.
Academic Press.

MILLER A.G., MACKLIN J.A. (1980) Matrix effects on the Raman analytical of oxyanions.
Anal. Chem. 52, 807-812.

MOTOJIMA T., IKAWA S.I., KIMURA H. (1981) Infrared intensities of ion-water interactions in aqueous electrolyte solutions.
J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 26, 177-185.

OHMOTO H., LASAGA A.C. (1982) Kinetics of reactions between aqueous sulfates and sulfides in hydrothermal system.
Geochim. Cosmochim. Acta 46, 1727-1745.

OLIVER B.G., DAVIS A.R. (1973) Vibrational spectroscopic studies of aqueous alkali metal bicarbonate and carbonate solutions.
Can. J. Chem. 51, 698-702.

RATCLIFFE C.I., IRISH D.E. (1982) Vibrational spectral studies of solutions at elevated temperatures and pressures. 5. Raman studies of liquid water up to 300°C. J. Phys. Chem. 86, 4897-4905.

RODRIGUEZ S., OFFEN H. (1971) Pressure effects on the absorbance of cobaltous chloride solutions. Inorg. Chem. 10, 2086-2087.

ROWLINSON J.S. (1981) The thermodynamic properties of fluid mixtures. (D.T. RICKARD and F.E. WICKMAN, eds). Physics and chemistry of the Earth, vol. 13-14, proceedings of a Nobel symposium, 41-64, Pergamon Press.

SAFFORD G.J., LEUNG P.S., NAUMANN A.W., SCHAFFER P.C. (1969) Investigation of low frequency motions of H_2O molecules in ionic solutions by neutron inelastic scattering... J. Chem. Phys. 50, 4444-4467.

SCAIFE D.E., WOOD K.P. (1966) Influence of temperature on some octahedral - tetrahedral equilibria in solution. Inorg. Chem. 6, 358-365.

SCHERER J.R., GO M.K., KINT S. (1974) Raman spectra and structure of water from -10 to 90°C. J. Phys. Chem. 78, 1304-1313.

SCHERER J.R. (1980) The vibrational spectroscopy of water. In Advances in infrared and Raman spectroscopy. Vol. 5 (R.J.H. CLARK et R.E. HESTER, eds), HEYDEN, chap. 3, 149-216.

SCHULTZ J.W., HORNIG D.F. (1961) The effect of dissolved alkali halides on the Raman spectrum of water. J. Phys. Chem. 65, 2131-2138.

SCHULZ K.R. (1974) Raman spektroskopische Untersuchungen an Wässrigen Zinkehloridlösungen bis 500°C und 4000 bar. Thesis, Karlsruhe.

SEWARD T.M. (1981) Metal complex formation in aqueous solutions at elevated temperatures and pressures. In chemistry and geochemistry of solutions at high temperatures and pressures. (D.T. RICKARD et F.E. WICKMAN eds) Physics and chemistry of the earth, vol. 13-14, proceedings of a nobel symposium, Pergamon press, 113-132.

SEWARD T.M. (1984) The formation of lead (Ii) chloride complexes to 300°C. A spectrophotometric study.
Geochim. Cosmochim. Acta 48, 121-134.

SHEPPARD S.M.F. (1981) Stable isotope geochemistry of fluids. In chemistry and geochemistry of solutions at high temperatures and pressures.
(D.T. RICKARD et F.E. WICKMAN eds) Physics and chemistry of the earth, vol. 13-14, proceeding of a nobel symposium, Pergamon press, 419-445.

SHURVELL H.F., DUNHAM A. (1978) The application of factor analysis and Raman band contour resolution techniques to the study of aqueous Zn(II) chloride solutions.
Can. J. Spectr. 23, 160-165.

SUSAK N.J., CRERAR D.A. (1985) Spectra and coordination changes of transition metals in hydrothermal solutions. Implications for one genesis.
Geochim. Cosmochim. Acta, 49, 555-564.

SVORONOS D.R., PIRIOU B. (1985) Spectre d'émission optique de l'ion Eu^{3+}, en solution nitrique aqueuse et dans le nitrate hexahydraté. C. R. Acad. Sc. Paris (sous presse).

TANABE V., SUGANO S. (1954) On the absorption spectra of complex ions.
J. Phys. Soc. Japan 9, 753-766.

THOMPSON J.B. Jr. (1959) Local equilibrium in metasomatic processes.
In researches in geochemistry (P.H. ABELSON ed.), 427-457, John Wiley.

VALYASHKO V.M., BUBACK M., FRANCK E.U. (1980) Infrared absorption of concentrated aqueous LiCl solutions to high pressures and temperatures.
Z. Naturforsch. 35a, 549-555.

VERRALL R.E. (1973) Infrared spectroscopy of aqueous electrolyte solutions. In water, a comprehensive treatise.
Volume 3, aqueous solutions of simple electrolytes (F. FRANKS ed.), Plenum Press, chap. 5, 211-264.

VERRALL R.E., SENIOR W.A. (1969) Vacuum ultraviolet study of liquid H_2O and D_2O.
J. Chem. Phys. 50, 2746-2750.

WALLART F., MERLIN J.L. (1970) Application de la spectrométrie Raman rapide à la détermination d'énergies d'activation. Exemple de la bromuration de l'acide acétique. C.R. Acad. Sc. Paris, t. 271, 894-896.

WALRAFEN G.E. (1964) Raman spectral studies of water structure. J. Chem. Phys. 40, 3249-3256.

WALRAFEN G.E. (1966) Raman spectral studies of the effets of temperature on water and electrolyte solutions. J. Chem. Phys. 44, 1546-1558.

WALRAFEN G.E. (1967) Raman spectral studies of the effects of temperature on water structure. J. Chem. Phys. 47, 114-126.

WALRAFEN G.E. (1970) Raman spectral studies of the effects of perchlorate ion on water structure. J. Chem. Phys. 52, 4176-4198.

WALRAFEN G.E. (1972) Raman and infrared spectral investigations of water structure. In water a comprehensive treatise, vol. 1, The physics and physical chemistry of water (F. FRANKS ed.), Plenum Press, chap. 5, 151-214.

WATERS D.N. (1979) Vibrational spectra of electrolyte solutions. In molecular spectroscopy, specialist periodical report of the chemical society, vol. 6, 46-71.

WATERS D.N., HENTY M.S. (1977) Raman spectra of aqueous solutions of hydrolysed aluminium (III) salts. J. Chem. Soc. Dalton Trans., 243-244.

WICKMANN F.E., RICKARD D. (1981) Chemistry and geochemistry of solutions at high temperatures and pressures : an introduction to the symposium. In chemistry and geochemistry of solutions at high temperatures and pressures. (D.T. RICKARD et F.E. WICKMANN, eds), Physics and chemistry of the earth, vol. 13-14, proceedings of a nobel symposium, Pergamon Press, 1-8.

CHAPITRE XV

CRISTALLOGÉNÈSE À BASSE TEMPÉRATURE

Alain DECARREAU

CRISTALLOGENESE A BASSE TEMPERATURE

A. DECARREAU

INTRODUCTION.

En faisant réagir des solutions peu concentrées de silicate de soude (SiO_2 Na_2O) avec des sels de métaux (chlorures ou sulfates de magnésium, nickel, aluminium, fer, ..), on précipite des gels (solides fortement hydratés) silicométalliques. On peut faire varier à volonté le rapport moléculaire silice sur métal, en faisant intervenir dans la réaction de coprécipitation de la soude ou un acide conjugué.

- La structure interne des gels évolue dans le temps et, très tôt, des chercheurs ont tenté la synthèse d'argiles à température inférieure à 100°C par vieillissement de tels gels (Mattson, 1931 ; Strese et Hofmann, 1941 ; Gastuche et De Kimpe, 1959 ; De Kimpe et al., 1961 ; Herbillon et Tran Vin Han, 1969). Outre l'intérêt de réaliser la synthèse d'argiles, ces expériences permettent d'aborder les processus de cristallogenèse de ces minéraux, ce type d'étude étant peu ou pas réalisable à partir d'observations faites en milieu naturel.

- Reprenant ce protocole expérimental, j'ai pu ainsi suivre les processus de nucléation et de croissance cristalline d'argile du groupe des smectites (Decarreau, 1980, 81, 83). Le but de cet exposé sera de montrer comment les méthodes spectroscopiques peuvent compléter les réponses fournies par les méthodes diffractométriques dans l'étude structurale de gels, à stoechiométrie d'argiles ou non.

I. BREF RAPPEL SUR LA STRUCTURE DES SMECTITES :

Les argiles sont des phyllosilicates. On décrit classiquement le feuillet élémentaire par l'association de couches de tétraèdres (SiO_4)

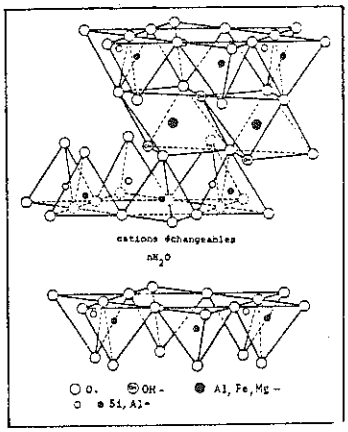


Fig.1 - Structure tridimensionnelle des smectites.

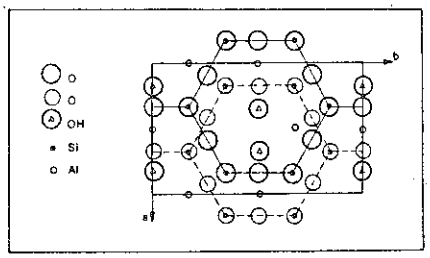


Fig.2 - Projection sur le plan (a,b) de la maille élémentaire d'une smectite.

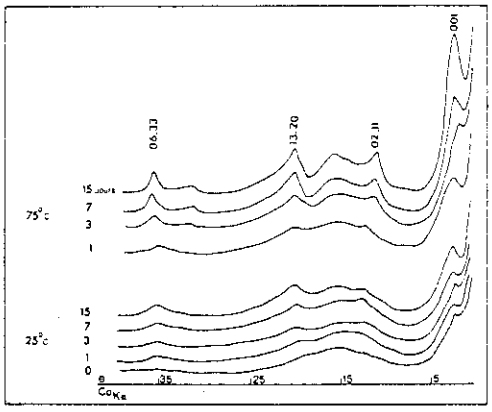


Fig.3a - Diffraction des rayons X des coprécipités du type : $Si_4\ M_3^{2+}\ O_{11}$, nH_2O. T = temps d'évolution du coprécipité en suspension dans l'eau à 25 ou 75°C.

et d'octaèdres ($MO_4(OH)_2$) ; M étant un cation di ou trivalent. On distingue ainsi les feuillets 1:1 associant une couche tétraédrique à une couche octaédrique, et les feuillets 2:1, deux couches d'octaèdres encadrant une couche de tétraèdres (fig.1). Lorsque le cation M de la couche octaédrique est divalent, toutes les cavités octaédriques sont occupées, le feuillet est dit **trioctaédrique.** Lorsque M est trivalent, une cavité octaédrique sur trois est lacunaire et le feuillet est dit **dioctaédrique.**

- Les smectites sont des argiles 2:1. Par le jeu des substitutions ioniques (Si-Al, $Si-Fe^{3+}$ dans les tétraèdres, $M^{2+}-M^{3+}$ dans les octaèdres) ou l'existence de lacunes octaédriques, le feuillet élémentaire possède une charge électrique compensée par des cations interfoliaires (Na^+, K^+, Li^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}). Dans un milieu où règne une pression partielle de vapeur d'eau, ces cations interfoliaires sont solvatés. L'espace interfoliaire est alors rempli par une ou deux couches de molécules d'eau. Les deux feuillets voisins ne peuvent plus être en contact. Il en résulte très fréquemment un désordre d'empilement des feuillets. L'ordre cristallin est donc bidimentionnel dans le plan cristallographique (a,b) du feuillet (fig.2).

Les particules libres d'argiles, notamment celles des smectites sont de très petites tailles : le nombre de feuillets associés varie de quelques unités à quelques dizaines, tandis que dans le plan du feuillet, les particules mesurent de quelques centaines d'Ångströms à quelques microns. En microscopie électronique, les feuillets élémentaires de smectites apparaissent comme une mosaïque de domaines monocristallins (Oberlin et Mering, 1962, 66). Les formules structurales des smectites sont classiquement données pour un motif chimique contenant 12 oxygènes :

Smectite trioctaédrique : $(Si_{4-x}\,Al_x)\,M_{3-y}^{2+}\,O_{10}(OH)_2,\,C^+(x+2y)$

Smectite dioctaérique : $(Si_{4-x}\,Al_x)\,M_{2-y}^{3+}\,O_{10}(OH)_2,\,C^+(x+3y)$

II. STRUCTURE ET EVOLUTION DE GELS DE SILICE ET DE CATIONS BIVALENTS :

Je subdiviserai ces solides en deux groupes : 1) ceux dont le rapport atomique $Si/M^{2+} = 4/3$, c'est à dire ayant la stoechiométrie des smectites trioctaédriques ; 2) ceux dont le rapport Si/M^{2+} est différent de 4/3.

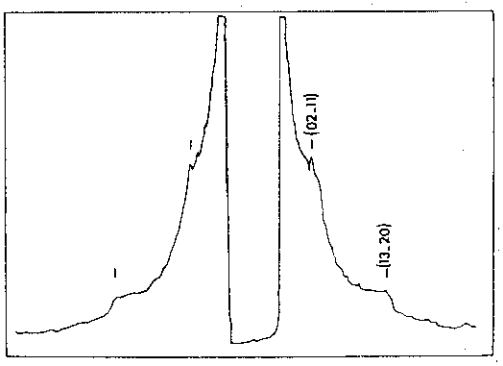
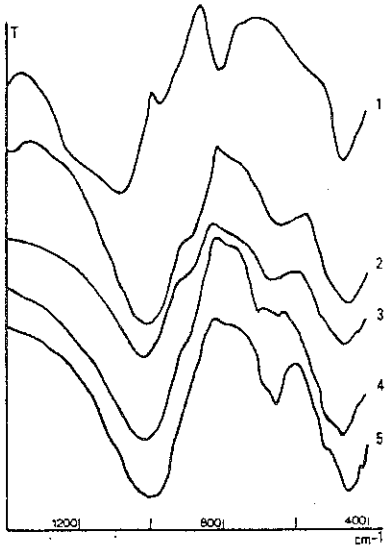


Fig.3b - Trace densitométrique d'un diagramme de microdiffraction du coprécipité initial $Si_4 Mg_3 O_{11}, nH_2O$



1 - Gel de silice "Merck"
2 - Précipité initial $Si_4Mg_3O_{11}$, nH_2O
3 - Stévensite de synthèse $(Si_4Mg_{2,7}\ O_{10}OH_2)\ Ca_{0,13}$
4 - Stévensite de synthèse $(Si_4Mg_{3-x}O_{10}OH_2)\ Na_{2x}$
5 - Stévensite de Magan (Espagne).

Fig.4 - Spectres infrarouges des produits magnésiens de synthèse et de références.

A. GELS A STOECHIOMETRIE DE SMECTITE :

La réaction de coprécipitation initiale est la suivante :

$$4\ SiO_2\ Na_2O + 3\ M^{2+}\ Cl^2 + 2\ HCl \quad = \quad Si_4\ M_3^{2+}\ O_{11}(nH_2O) + 8\ NaCl + H_2O \quad (A)$$
$$nH_2O$$

- M^{2+} pouvant être : Mg^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}. Quelque soit le métal M^{2+}, la structure du coprécipité silicométallique et son évolution en suspension aqueuse dans le temps sont identiques, la cinétique de la transformation du solide étant assez sensible à la température des expériences. Les méthodes diffractométriques montrent qu'au bout de 15 jours d'évolution à 75°C le solide est composé de smectites trioctaédriques de type "stévensite" de formule structurale :

$$Si_4\ M_{3-x}^{2+}\ O_{10}\ OH_2\ ,\ Na_2x$$

Les diagrammes de diffraction des rayons X des coprécipités initiaux, ne présentent qu'une raie (001) large et des modulations faibles situées à l'emplacement des bandes (hk) du réseau des smectites. Hors de son contexte, un tel diagramme serait interprété comme celui d'un constituant amorphe lamellaire. Avec des temps croissants d'évolution, les réflexions (hk) s'affinent pour devenir celles classiques d'un diagramme de smectite (fig.3a). Les diagrammes de microdiffraction électronique des solides initiaux sont difficiles à obtenir, le matériel étant instable sous le faisceau d'électrons. En réalisant des diffractions en aveugle (sur des particules non éclairées préalablement), on obtient des diagrammes fugaces ayant les mêmes caractères que ceux obtenus par diffraction des rayons X (fig.3b).

Les méthodes diffractométriques nous incitent à penser que les solides initiaux sont composés de germes de smectites d'environ 20 à 30 Å de diamètre dans le plan (a,b) dont la taille va augmenter pendant la synthèse pour atteindre 50 à 100 Å (cohérence cristalline normale pour ces minéraux).

Sur le plan chimique, le fait marquant que nous retiendrons est l'apparition d'un pH élevé (de 8 à 10) au moment de la coprécipitation, suivi d'une chute de pH de deux unités pendant la synthèse.

1. Apports des méthodes spectroscopiques :

Les résultats expérimentaux étant semblables lorsque la nature du métal M^{2+} associé à la silice varie, le type de solide étudié peut ne pas être le même pour chaque spectroscopie. Pour la spectroscopie EXAFS, seuls les solides contenant des métaux de transition peuvent être étudiés, actuellement, avec facilité.

1.1. Spectroscopie infrarouge :

La figure 4 regroupe les spectres I.R. d'un coprécipité initial magnésien (2) de deux stévensites de synthèse (3 et 4) différant par leur cristallinité dans le plan (a,b)(respectivement 30 et 80 Å). Ces spectres seront comparés à celui d'un gel de silice Merck (1) et à une stévensite naturelle (5). Les principales fréquences de vibration et leurs attributions sont données dans le tableau (1).

Tableau 1 : Fréquences des principales bandes d'absorption observées en spectroscopie I.R.

Attribution des fréquences	Gel de Silice "MERCK"	Gel $Mg_3Si_4O_{11}$, (nH_2O)	Stévensite $Mg_{3-x}Si_4O_{10}(OH_2)$, Na_{2x}	Stévensite $Mg_{2,7}Si_4O_{10}(OH)_2Ca_{0,3}$	Stévensite de MAGAN
	1	2	3	4	5
Si-O	1 090	-	-	-	-
	-	1 010	1 010	1 010	1 010
SiOH	960	900	900	900	-
Si-O-Si	800	-	-	-	-
	-	-	780	-	-
	-	740	-	-	-
	-	-	705	-	695
SiO-Mg	-	645	655	660	655
	-	-	-	525	525
Si-O-Si	470	465	470	-	-
O-Si-O	-	-	-	455	455
SiO	-	-	-	420	420

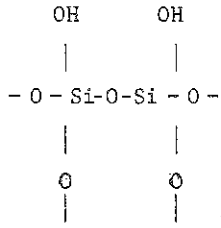
- Dans les spectres des produits de synthèse, on remarque , dès le stade initial, la disparition de la bande à 800 cm^{-1} attribuée au mouvement symétrique (- Si - O - Si -) entre tétraèdres voisins. Ceci s'accompagne de l'apparition d'une bande plus ou moins modulée vers 650cm^{-1} que l'on retrouve dans le spectre de la stévensite de référence. Ces fréquences sont attribuées par Stubican et Roy (1961) à des liaisons (SiO_4-Mg) dans les talcs. Parallèlement, on observe un déplacement de tout un ensemble de fréquences :

. la bande due à la vibration intratétraédrique (-Si-O) (Lippencot et al., 1958) passe de 1090 cm^{-1} dans le gel de silice à 1010 cm^{-1} pour les produits magnésiens ;

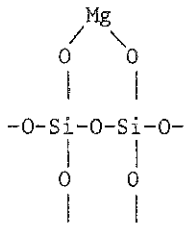
. la bande combinant les vibrations de pincements O-Si-O intratétraédrique et Si-O-Si entre tétraèdres passe de 470 cm^{-1} dans le gel de silice à 455 cm^{-1} ;

. enfin, la bande des groupements silanols (Si-OH)(Hino et al., 1971) se déplace de 960cm^{-1} à 900 cm^{-1}. On remarquera là que cette bande est absente du spectre de la stévensite de référence et que son amplitude augmente quand la cristallinité des solides silico-magnésiens diminue.

- La spectroscopie infrarouge nous permet d'opposer, et ce dès le stade initial de la coprécipitation, gel de silice et gels silico-magnésien. Les différences observées s'expliquent par l'apparition de liaisons fortes entre les tétraèdres de silice et le magnésium que l'on schématise ainsi :



Gel de silice



Composé silicomagnésiens

Par ailleurs, on observe dès le stade initial de la précipitation, une organisation interne du solide silicomagnésien voisine de celle d'une stévensite de référence. L'existence à ce stade de groupements silanols (SiOH), nombreux dans la structure, s'explique par la surface externe très importante des germes de stévensites. L'ensemble des résultats diffractométriques et spectroscopiques nous permettent d'écrire maintenant la formule structurale du coprécipité initial, surhydroxylé $[Si_4\ Mg_3\ O_{10-\varepsilon}\ OH_{2+\varepsilon}]^{\varepsilon+}$. L'existence de groupements OH en bout de chaines tétraédriques, saturant les liaisons (Si-O) vacantes donnent une charge globale positive au solide. Cette description chimique du solide initial permet de rendre compte des variations de pH observées. En effet, la réaction initiale de précipitation devient (en négligeant la charge du feuillet) :

$$3MgCl_2 + 4SiO_2Na_2O + 2HCl + \varepsilon H_2O$$

$$\rightarrow \quad |Si_4Mg_3O_{10-\varepsilon}(OH)_{2+\varepsilon}|^{\varepsilon+} + 8NaCl + \varepsilon(OH)^-$$

La formation du coprécipité initial consomme des protons induisant un pH basique. Pendant la croissance cristalline, la coalescence des germes initiaux augmente la cohérence cristalline et diminue le nombre de liaisons (Si-O) non pontées. La réaction chimique associée s'écrit :

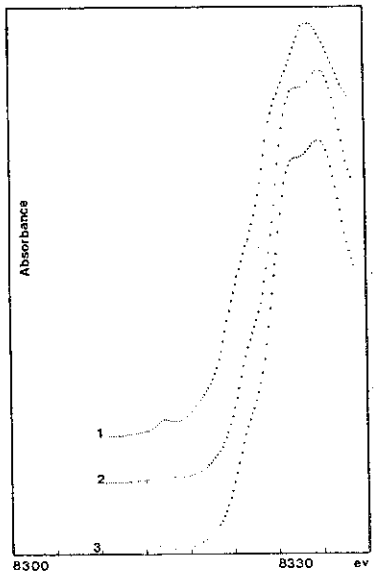


Fig.5 - Seuil d'absorption K du nickel de : NiO (1), une stévensite Ni (2), un coprécipité initial nickélifère (3).

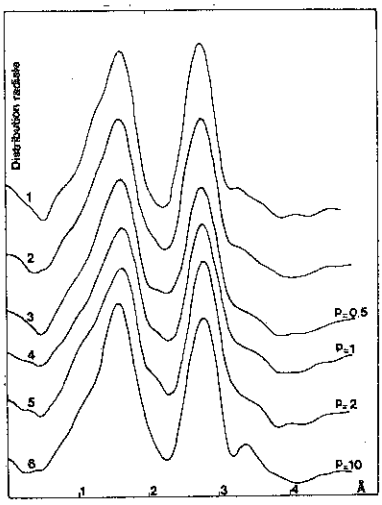


Fig.6 - Distributions radiales au seuil du nickel : (1) stévensite Ni, (2) coprécipité initial $Si_4Ni_3O_{11}$, nH_2O ; (3 à 7) gels à rapport P = Si/Ni variable.

$$|Si_4Mg_3O_{10-\varepsilon}(OH)_{2+\varepsilon}|^{\varepsilon+} \rightarrow Si_4Mg_3O_{10}(OH)_2 + \varepsilon H^+$$

Cette libération de protons rend compte de la diminution du pH observée pendant la croissance cristalline.

La spectroscopie I.R. a donc permis de définir les coprécipités initiaux silicomagnésiens comme une phase unique (absence de fractionnement en silice amorphe et hydroxyde de magnésium, par exemple). Leur structure interne est voisine de celle des silicates lamellaires cristallisés, la similitude étant d'autant plus grande que le temps de vieillissement (synthèse) est plus grand. La diminution observée du nombre de groupements silanols (Si-OH) pendant la croissance cristalline permet d'expliquer la variation concomitante d'un paramètre chimique macroscopique du système solide silico-magnésien / eau : le pH.

1-2. Spectroscopie d'absorption X (XANES, EXAFS) :

Des spectres d'absorption des rayons X ont été réalisés, suivant les solides, au seuil du nickel, du cobalt et du zinc. Ont été ainsi analysés des solides de fin de synthèses correspondant à des stévensites Ni, Co et Zn et les coprécipités initiaux silico-métalliques correspondants. Ici encore, les résultats expérimentaux restent très semblables quelque que soit la nature du métal de la couche octaédrique.

- Les structures au seuil (XANES) et l'énergie du seuil permettent de recueillir des informations sur l'état d'oxydation, la coordinence et la distorsion du site du métal absorbant (Calas et Petiau, 1984). L'interprétation des spectres est obtenue par comparaison avec ceux de références. Ainsi, sur la figure 5, la comparaison des seuils K du nickel dans les produits de synthèse et dans l'oxyde de NiO montre que Ni est divalent et en coordinence 6 dans les trois solides. Le dédoublement des maxima du seuil dans les produits silicatés est l'indication d'un site octaédrique avec distorsion (Manceau et Calas, 1985).

- Les spectres EXAFS vont confirmer ces résultats et permettre d'aborder l'étude de l'ordre à courte distance dans les coprécipités initiaux. La transformée de Fournier des oscillations EXAFS fournit une fonction de distribution radiale centrée sur l'atome d'absorbant chaque pic correspondant à une sphère de coordination. Tous les spectres analysés présentent deux pics (fig.6). Nous présenterons en détail les résultats du dépouillement des spectres au seuil du nickel.

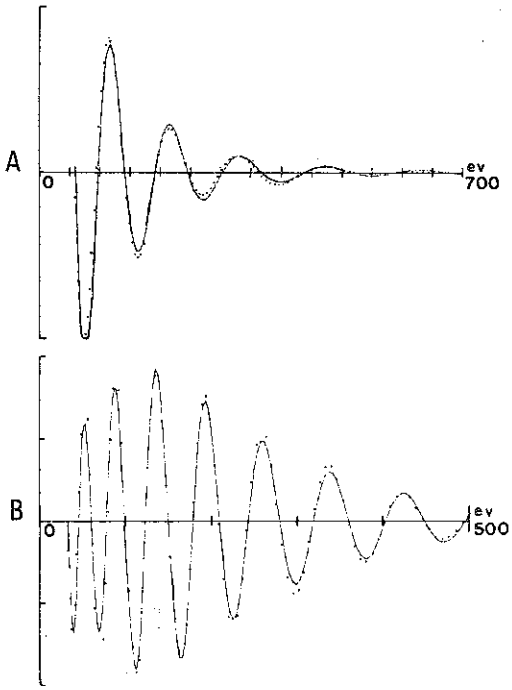


Fig.7 - Filtrage de Fourrier du spectre EXAFS de la stévensite Ni (fig.6). Trait continu = modélisation ; courbe pointillée = résultat expérimental :

a) 1ère couche, Ni entouré par 6 oxygènes à 2,07 Å

b) 2ème couche, Ni entouré par 6 nickels à 3,07 Å.

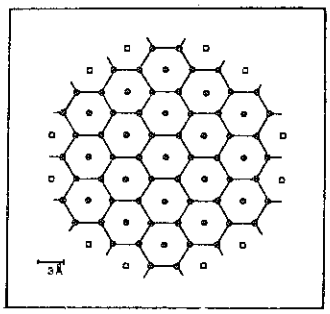


Fig.8 - Modélisation d'un domaine de 30 Å au sein duquel chaque atome de Ni "voit", en moyenne 5,2 voisins.

● atome voyant 6 voisins ■ atome voyant 5 voisins

○ atome voyant 4 voisins □ atome voyant 3 voisins.

OLe premier pic de la transformée de Fournier est attribuée aux oxygènes premiers voisins. Les distances M-O ainsi mesurées sont très voisines de celles connues pour des structures octaédriques (tabl.2). On modélise bien cette première couche de coordinence en plaçant 6 atomes d'oxygènes à la distance mesurée précédemment (fig.7a).

Tableau 2 : Distances M-O et M-M mesurées par EXAFS dans les solides silicométalliques.

Cation M	Distances M - O		Distances M - M	
	EXAFS	RX (1)	EXAFS	RX (2)
Ni (A)	2,08	2,08	3,08	3,04
Ni (B)	2,08		3,08	
Ni (C)	2,07		3,08	
Ni (D)	2,06		3,08	
Co	2,13	2,13	3,11	3,09
Zn	2,19	2,15	3,06	3,07

(1) d'après Schannon et Prewitt, 1969

(2) mesuré à partir du maxima de la bande (06-33) - (M-M) = 2 x d(06-33)

A = stévensite cristallisée - B = coprécipité initial $Si_4 Ni_3 O_{11} nH_2O$

C = gel $2Si\ O_2$, NiO, nH_2O - D = gel SiO_2- 10 NiO

OLe deuxième pic correspond aux atomes seconds voisins d'un cation M : ce sont pour un feuillet de stévensite cristallisée six autres atomes M des cavités octaédriques voisines et situés aux sommets d'un hexagone (fig.2). Les distances M-M sont, pour une maille idéale, égales à b/3. Les distances M-M mesurées par EXAFS dans les smectites cristallisées sont, en effet, proches de celles mesurées par diffraction des rayons X à partir de la valeur des distances réticulaires d(06-33). La modélisation de cette couche est correcte en plaçant $6 \pm 0,5$ atomes M à une distance voisine de b/3 (fig.7b)(*).

(*) Dans cette modélisation de la 2ème couche, la contribution des 4 atomes de silicium entourant chaque atome nickel n'a pas été prise en compte (Manceau, 1984). Elle aurait pour effet de diminuer légèrement le nombre apparent d'atomes de nickel seconds voisins.

- Le spectre EXAFS des coprécipités initiaux sont presque identiques à ceux des stévensites équivalentes (fig.6). Au niveau de la première couche, cela n'a rien d'étonnant : les cavités octaédriques occupées par ces cations sont très voisines dans les deux solides. Le deuxième pic est légèrement moins intense dans le cas du coprécipité initial. La distance Ni-Ni est identique à celle déterminée pour la stévensite Ni, et cette seconde couche est modélisée par $5 \pm 0,5$ atomes de Ni seconds voisins. Chaque atome de nickel, par exemple, "voit" environ 5 autres atomes de nickel situés dans une couche octaédrique analogue à celle d'une smectite bien cristallisée. Les coprécipités initiaux contiennent donc des domaines ordonnés d'environ 30 Å de diamètre (fig.8). Nous retrouvons ici des tailles de cohérence cristalline très voisines de celles de mesurées par diffraction des rayons X.

2. Conclusions :

Les méthodes spectroscopiques ont permis de vérifier les hypothèses établies à partir des expériences de diffraction des rayons X et des électrons, et d'affiner la description structurale des coprécipités initiaux. On a pu ainsi établir que dès la réaction de coprécipitation initiale de la silice et des métaux M^{2+} :

. les cations M^{2+} étaient situés dans des sites octaédriques présentant une distorsion, comme ceux des stévensites (XANES, EXAFS) ;

. les coprécipités étaient des solides homogènes ne présentant pas de démixtion (I.R.).

. un ordre microstructural, identique à celui des stévensites, existe dans le solide initial (EXAFS). La réaction de la silice avec des métaux M^{2+} aboutit donc ici à la précipitation de germes de stévensites de 20 à 30 Å de cohérence.

. ces germes cristallins sont surhydroxylés (I.R.). Cette surhydroxylation est responsable des pH élevés mesurés au moment de la coprécipitation. On corrèle aisément la diminution du pH pendant la synthèse et la perte par le solide des (OH) excédentaires.

B. GELS A RAPPORTS Si/M^{2+} VARIABLES :

Dans les milieux géologiques naturels des composés n'ayant pas la stoechiométrie de solides minéraux peuvent précipiter. Ainsi, au cours d'une étude géochimique de la sédimentation dans le bassin du Lac Tchad, Gac et al. (1978) observent la précipitation des silicates magnésiens à stoechiométrie variable. Presque exclusivement siliceux en début de précipitation, ils s'enrichissent progressivement en



Fig.9 - Spectres infrarouge de gels de composition SiO_2 MO, nH_2O

1) gel de silice ; 2) M = Mg ; 3) M = Ni (d'après Couty et Perruchot, 1980 ; Perruchot et Couty, 1980).

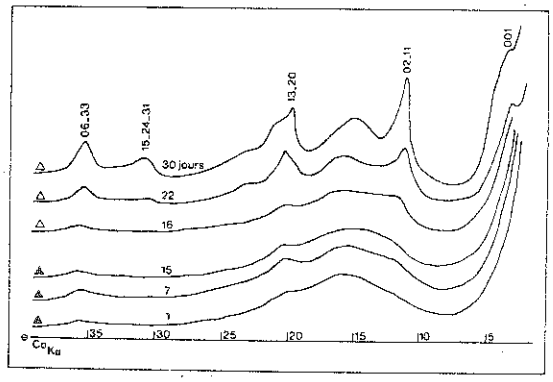


Fig.10 - Diffraction des rayons X des coprécipités $Si_4\ Fe_3^{2+}\ O_{11}$, nH_2O

△ = milieu oxydant ; ▲ = milieu réducteur.

magnésium, le rapport Si/Mg moyen étant de 2,6. Etudiés en microscope électronique, ces composés ont alors été décrits comme amorphes.

- En modifiant les rapports des constituants dans la réaction de précipitation A (et en substituant HCl par NaOH quand le rapport MCl_2/SiO_2 Na_2O devient supérieur à 1), on obtient expérimentalement des coprécipités à rapport P = Si/M^{2+} variables. Perruchot (1976) réalise la synthèse de tels solides et l'étude à l'aide de spectroscopie I.R. de gels silicomagnésiens et nické lifères (Couty et Perruchot, 1980) ou magnésiens et zincifères (Perruchot et Couty, 1980). Les spectres infrarouge sont semblables à ceux décrits ci-dessus pour les solides à stoechiométrie de smectite (fig.9). On notera, ici aussi, pour les spectres des gels de formule SiO_2, MO, nH_2O, la disparition de la bande à 800 cm^{-1} et l'apparition d'une bande large située entre 600 et 700 cm^{-1}. L'analyse détaillée des spectres est voisine de celle développée précédemment. Les auteurs concluent à l'existence de liaisons fortes entre les groupements siliciques et les cations M impliquant une organisation interne du gel. Le modèle simple proposé est la combinaison de feuillets de tétraèdres SiO_4 et de feuillets d'octaèdres contenant les cations M.

- Nous avons repris, par spectroscopie EXAFS, l'étude d'une série de gels nicke lifères dont le rapport p = Si/Ni varie de 0,5 à 10 (Decarreau et al., 1985). La figure 6 fournit les fonctions de distribution radiale au seuil du nickel de ces composés. Qualitativement, on observe immédiatement la grande similitude de ces courbes de distribution radiale avec celle de la stévensite Ni. Le dépouillement complet et la modélisation de chaque couche ont pu être menés comme précédemment. La première couche correspond à 6 atomes d'oxygènes situés à 2,07 Å. La deuxième couche est modélisée par $5 \pm 0,5$ atomes de Ni situés à 3,08 Å (tabl.2).

Ainsi, quelque soit le rapport Si/Ni des solides, les atomes de nickel sont associés en domaines de 20 à 30 Å réalisant une structure de couche octaédrique de minéral argileux. Les groupements tétraédriques (SiO_4) ne sont pas isolés (spectroscopie I.R.) et partagent donc des oxygènes avec cette couche octaédrique embryonnaire. Les résultats des deux spectroscopies permettent de mettre en évidence dans ces composés à chimie variable l'apparition de protostructures argileuses. On comprend ainsi pourquoi de tels composés évoluent spontanément en suspension aqueuse vers des solides minéraux à composition définie (smectite)(Decarreau, 1980-1983). La cinétique de transformation et croissance cristalline est alors plus faible que dans le cas d'évolution de solide à stoechiométrie de smectite.

III. STRUCTURE ET EVOLUTION DE GELS DE SILICE ET DE FER :

Il s'agit de gels à stoechiométrie de smectites, associant soit du Fe^{2+}, soit du Fe^{3+} à la silice. Les expériences d'évolution de ces gels ont eu pour but de déterminer les conditions de formation des smectites dioactaédriques ferrifères de formule structurale $Si_4Fe_{2-x}^{3+}O_{10}OH_2Nq_{3x}$ (Decarreau, 1983 ; Decarreau et al., 1985).

A. GELS DE SILICE ET DE FER DIVALENT :

Les coprécipités de formule $Si_4\ Fe_3^{2+}\ O_{11}$, nH_2O sont instables et s'oxydent rapidement au contact de l'air ambiant. Maintenus en milieu réducteur, ils fournissent des diagrammes de diffraction X analogues à ceux des composés de type $Si_4\ Ni_3\ O_{11}$, nH_2O (fig.10). Placés en suspension aqueuse en milieu réducteur, ils n'évoluent pas vers une structure bien cristallisée. Il y a donc ici germination cristalline comme dans les exemples précédents, mais pas croissance cristalline. Par contre, dès que le milieu de synthèse s'oxyde spontanément, les diagrammes de diffraction X deviennent rapidement ceux d'une smectite ferrifère dioctaédrique bien cristallisée et pure (fig.6).

- Nous avons suivi, par spectroscopie Mössbauer, l'évolution du solide pendant la phase oxydante. Les spectres réalisés à température ambiante (fig.11) sont tous constitués d'un doublet unique large et symétrique et de déplacement isomérique fixe, I.S. = 0,35 mm/s (par rapport au fer). L'absence d'autres signaux permet de recueillir deux types de renseignements :

. Dès les premiers stades de l'oxydation, le solide ne contient plus de Fe^{2+} en site octaédrique (absence de signaux ayant un I.S. situé vers 1,15 mm/s (Coey, 1980)).

. La valeur du déplacement isomérique du doublet indique que la totalité des atomes de Fe^{3+} se trouvent en site octaédrique (Coey, 1980 ; Bonnin et al., 1984).

- Ces spectres expérimentaux ne peuvent pas être décomposés en un petit nombre de composantes lorentziennes. Ceci nous indique que les sites octaédriques occupés par les atomes de Fe^{3+} n'ont pas tous le même environnement local (distribution de sites).

- L'échantillon de fin de synthèse a fait l'objet d'une étude plus complète. Le tableau 3 montre, pour le spectre réalisé à température ambiante, différents ajustements théoriques. La décomposition stable

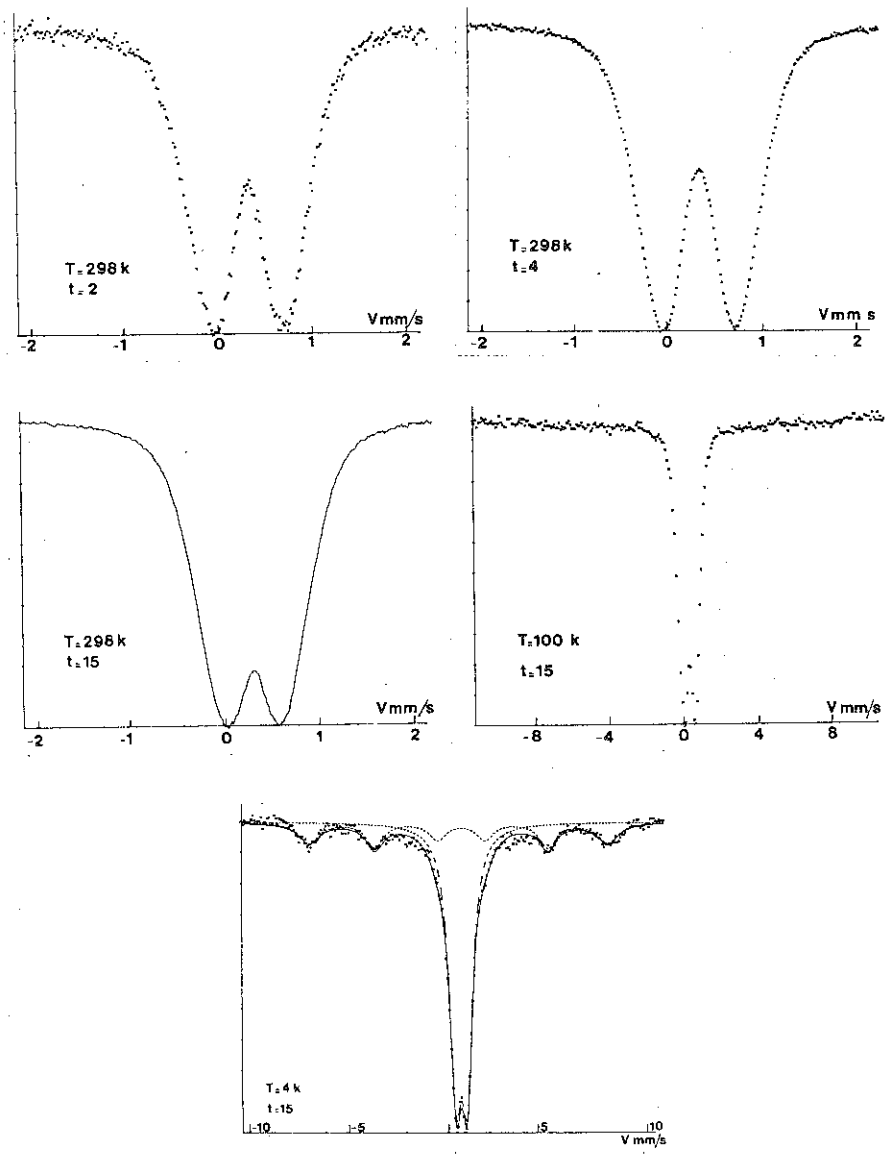


Fig.11 - Spectres Mössbauer de la phase solide provenant de l'oxydation d'un gel silicoferreux.

t = temps d'évolution du solide (en jours) en milieu oxydant

T = température d'enregistrement des spectres Mössbauer (en degrés K).

à 3 doublets est également celle à laquelle on aboutit lorsque le spectre est traité en distribution de sites, mais la valeur du x^2 reste élevé. Apparaît alors une composante interne à faible écart quadrupolaire (Δ = 0,28 mm/s) comme on en observe dans les smectites ferrifères naturelles (Goodman, 1978 ; Bonnin, 1984 ; Goodman et al., 1984). A 100°K, le spectre Mössbauer présente des signaux modulés vers les grandes valeurs de vitesse. A 4°K, ces signaux s'individualisent en un sextuplet. On met donc en évidence l'existence d'une phase superparamagnétique, contenant environ un tiers des atomes de fer du solide. Cette phase est indépendante du réseau de la smectite ferrifère, il faut, en effet, atteindre la température de 2,6°K pour observer des effets magnétiques dans les spectres Mössbauer des argiles ferriques (Bonnin et al., 1985). D'un point de vue géochimique, les phases magnétiques susceptibles d'apparaître dans notre système sont l'hématite (α-Fe_2O_3) ou la goethite (α-FeOOH). La spectroscopie Mössbauer de ces corps a été étudiée par Janot et al. (1970, 73), Morup et al. (1976). Massiques, ces composés donnent à température ambiante un spectre Mössbauer à 6 raies. Quand la taille des réseaux cristallins diminue , on observe à température ambiante un doublet de déplacement isomérique de 0,4 mm/s et d'écart quadrupolaire de 0,5 ou 0,6 mm/s. Il faut alors abaisser la température pour voir apparaître un sextuplet. Ainsi, à 77°K, seules les particules d'hématite de diamètre supérieur à 30 Å et celle de goethite de diamètre supérieure à 80 Å ont de comportements magnétiques. A 4°K, ces propriétés s'observent pour des particules de 12 Å pour Fe_2O_3 et 30 Å pour FeOOH. Pour notre échantillon, les raies du sextuplet à 4°K sont encore larges et le champ magnétique interne faible. Ces élargissements de raies sont attribuables à des distributions de tailles de particules. Il n'est alors pas possible de déterminer par spectroscopie Mössbauer le type d'oxyde en présence dans notre échantillon. Les champs magnétiques internes à 4°K pour les oxydes et hydroxydes de fer connus sont supérieurs ou égaux à 500 Koe. Celui mesuré ici est faible (450 Koe à 4°K). D'autre part, les largeurs différentes des raies du sextuplet (tabl.3) indiquent une distribution de champs magnétiques. Ces résultats montrent que la phase magnétique de notre échantillon est très désordonnée.

- La mise en évidence de cette phase magnétique à basse température explique partiellement la difficulté recontrée dans les essais de décomposition en composantes lorentziennes du spectre réalisé à température ambiante.

- La spectroscopie Mössbauer a permis ici : - de préciser que la smectite de fin de synthèse ne contenait que du fer trivalent en site octaédrique ; - de montrer l'existence d'une phase oxyde fer libre associé à la smectite oxydée.

- Par analogie avec les structures mises en évidence pour les coprécipités siliconickellifères, le solide silicoferreux est composé

de germes de stévensites ferreuses de formule structurale $Si_4\ Fe_3^{2+}\ O_{10}(OH)_2$ (en négligeant les hydroxyles en excès). Il est donc possible d'écrire la réaction d'oxydation :

$$Si_4\ Fe_3^{2+}\ O_{10}(OH)_2 + 3/2\ H_2O \longrightarrow Si_4\ Fe_2^{3+}\ O_{10}(OH)_2 + 1/2\ Fe_2O_3 + 3\ H^+ + 3e$$

ou

$$Si_4\ Fe_3^{2+}\ O_{10}(OH)_2 + 2\ H_2O \longrightarrow Si_4\ Fe_2^{3+}\ O_{10}(OH)_2 + FeOOH + 3\ H^+ + 3\ e$$

Tableau 3 : Paramètres Mössbauer de l'échantillon de fin d'évolution oxydante du gel silicoferreux.

	H	δ	Δ	Γ	S	$\chi^2_{(1)}$	T
1 doublet		0,35	0,55	0,63	1,00	1500	
2 doublets		0,35 0,35	0,90 0,48	0,48 0,52	0,32 0,68	950	298°K
3 doublets		0,35 0,36 0,35	0,63 1,08 0,28	0,46 0,45 0,36	0,56 0,24 0,20	416	
doublet		0,46	0,57	0,70	0,70	131	4°K
sextuplet	453	0,44	-0,07	1,00 ▽ 1,20 ▼	0,30		

(1) le nombre de degrés de liberté varie de 243 à 249

Δ = écart quadrupolaire, δ = déplacement isométrique par rapport au fer métallique, H = champ magnétique interne, (Koe), Γ = largeur des raies à mi-hauteur, S = surface des raies, ▽ raies internes, ▼ raies externes.

- Dans les deux écritures chimiques, nous retrouvons après oxydation un atome de fer sur trois dans la phase magnétique. Ces réactions impliquent une protonation importante (et équivalente) au moment de l'oxydation. Expérimentalement, on observe en effet une diminution brutale du pH qui passe en quelques heures de 8-8,5 à 4,9.

- Au moment de la réaction d'oxydation du réseau phylliteux apparaît donc un oxyde de fer, en très petites particules, intimement associé au réseau de la smectite (probablement entre les feuillets). Une telle association d'oxydes microparticulaires avec des argiles avait déjà été décrite, notamment dans le cas de kaolinites (Halden et Meads, 1967 ; Hogg et al., 1975 ; Janot et al., 1973 ; Bonnin et al., 1982).

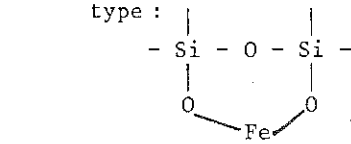
La particularité du système étudié ici réside, d'une part, dans l'importance de la phase magnétique non décelable par diffraction des rayons X, et d'autre part, dans l'établissement des causes génétiques d'une telle association. Récemment, des smectites ferrifères ayant les mêmes caractéristiques et donc le même mode de genèse ont été découvertes dans les sédiments hydrothermaux de la Mer Rouge (Badault et al., 1985).

B. GELS DE SILICE ET DE FER TRIVALENT :

Les coprécipités de formule $Si_4\ Fe_2^{3+}\ O_{11}$, nH_2O évoluent eux aussi vers une smectite ferrifère de formule structurale $Si_4\ Fe_{3-x}\ O_{10}(OH)_2$, Na_3x. Mais la cinétique de transformation est plus faible et seules les expériences réalisées à 100 ou 150°C permettent d'obtenir des corps bien cristallisés. Chimiquement, le système se complique. Une partie importante du gel initial dépolymérise pour former un complexe moléculaire en solution. Notre attention se portera ici uniquement sur la structure de coprécipité initial.

- Le diagramme de diffraction des rayons X ne comporte qu'une large bande culminant à 3,2 Å. En microscopie électronique, il se présente sous la forme de petits disques de 200 Å de diamètre et fins (20 à 30 Å ?). Aucun diagramme de microdiffraction n'a pu être obtenu sur ce matériel.

- Le spectre infrarouge (fig.12) ne comporte que deux bandes larges, l'une culminant à 1010 cm^{-1} et l'autre à 455 cm^{-1}. Comme précédemment, on note la disparition du spectre du produit ferrifère de la bande à 800 cm^{-1} présente dans le spectre du gel de silice. Le coprécipité silicoferrique a donc une structure tridimentionnelle de type :



- l'entrée du fer dans la structure perturbe les bandes de vibration (Si-O-Si) et déplace leurs maxima (1090-1010 cm^{-1}, 470-455 cm^{-1}). Par contre, on ne retrouve pas dans ce spectre les modes de vibration caractéristiques des smectites ferrifères (Serratosa, 1962 ; Heller et al., 1962 ; Farmer, 1974 ; Goodman, 1976).

- Le spectre Mössbauer comporte un doublet unique de déplacement isomérique I.S. = 0,37 mm/s (par rapport au fer) et d'écart quadrupolaire voisin de 0,9 mm/s.

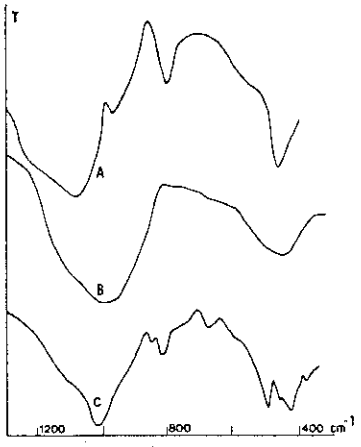


Fig.12 - Spectres infrarouge (A) du gel de silice Merck, (B) du coprécipité $Si_4\ Fe_2^{3+}\ O_{11}$, nH_2O, (C) d'une smectite ferrifère naturelle (nontronite de Garfield).

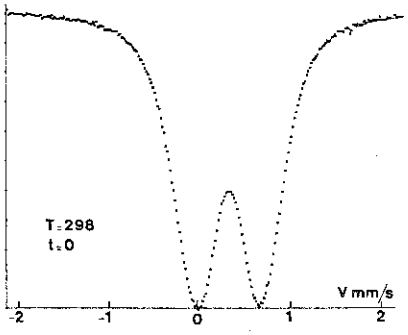


Fig.13 - Spectres Mössbauer du coprécipité $Si_4\ Fe_2^{3+}\ O_{11}$, nH_2O

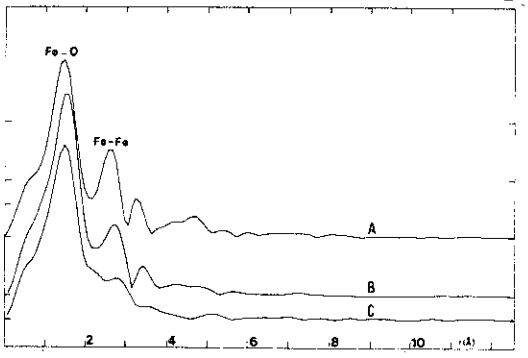


Fig.14 - Distribution radiale, au seuil du fer, (A) de la nontronite de Garfield, (B) du coprécipité $Si_4Fe_2^{3+}\ O_{11}$, nH_2O (les distances reportées en abscisse ne sont pas corrigées du terme de déphasage).

La valeur du déplacement isomérique indique clairement que la totalité du fer se trouve en site octaédrique (Coey, 1980). Le doublet n'a pu être décomposé en un nombre limité de composantes lorentziennes. Les atomes de Fe^{3+} sont donc distribués dans un ensemble de sites octaédriques de caractéristiques voisines, mais dont les environnements ne sont pas tous équivalents.

La figure 14 permet de comparer les spectres EXAFS (distributions radiales) réalisés au seuil du Fer, du coprécipité silicoferrique et de la nontronite de Garfield. Celui de la nontronite a été dépouillé par Bonnin et al. (1984).

Le premier pic correspond à la distance Fe-O octaédrique, le second à la distance Fe-Fe. L'amplitude de ce second pic est plus faible que celui équivalent des spectres EXAFS de smectites nickellifères (fig.6) car ici la smectite est dioctaédrique : chaque atome de fer "voit" trois autres atomes de fer seconds voisins(*). Dans le spectre du coprécipité initial, nous retrouvons un premier pic (Fe-O) équivalent, confirmant la position octaédrique des atomes de fer. Le second pic est visible mais avec une amplitude faible et il est en partie masqué par la base du premier pic. Le coprécipité silicoferrique possède donc un ordre interne équivalent à celui des smectites, mais au sein de domaines très peu étendus (dès 7 Å de cohérence, chaque atome de fer "voit" en moyenne 1,5 voisin).

- Les méthodes d'études mises en oeuvre permettent de décrire le coprécipité silicoferrique comme un composé monophasé (diffraction X, I.R.), au sein duquel les atomes de fer occupent des sites octaédriques (Mössbauer, EXAFS). La diffraction des rayons X, des électrons, les spectroscopies I.R. et Mössbauer fournissent des résultats qui incitent à décrire le corps comme amorphe.

Seule l'EXAFS montre l'existence au sein du solide d'un ordre à courte distance préfigurant celui d'une structure cristalline. Ceci aide certainement l'évolution du coprécipité initial vers une smectite ferrifère bien cristallisée. Comparativement aux coprécipités initiaux de type $Si_4\ M^{2+}\ O_{11},\ nH_2O$; le coprécipité ferrique apparaît nettement, moins ordonné. On ne peut s'empêcher de penser que les différences de structure observées dans les coprécipités initiaux ont une influence sur les cinétiques de croissance cristalline des smectites correspondantes.

(*) Le 3ème pic a été, dans un premier temps, attribué à la distance (Fe-Na interfoliaire). Mais cette attribution est actuellement remise en question.

IV. CONCLUSION :

- Les exemples présentes ici ont permis de montrer des applications classiques des spectroscopies I.R., Mössbauer et EXAFS. Ces méthodes apparaissent particulièrement bien adaptées à l'étude structurale de ces solides très peu ordonnés que sont les gels hydratés silicométalliques et les argiles en voie de cristallisation. Les méthodes spectroscopiques permettent dans ces systèmes de vérifier l'existence de prémices d'ordre cristallographique (phase de germination) décelée avec difficulté par les méthodes de diffraction (rayons X et électrons), voire de mettre à jour un ordre embryonnaire non observable par ailleurs. Dans l'étude de l'ordre à courte distance, la spectroscopie d'absorption des rayons X (EXAFS) apparaît comme particulièrement performante appliquée à ces systèmes.

- Pour l'ensemble des gels silicométalliques étudiés, les résultats de toutes les méthodes d'étude mises en oeuvre sont convergentes et mettent en évidence l'apparition très précoce au sein des solides de structures équivalentes à celles des argiles.

- Le système gel-solution aqueuse a pu être étudié de manière dynamique dans le temps. Les résultats de deux spectroscopies (I.R. et Mössbauer) fournissent alors des explications microstructurales à la variation d'un paramètre chimique macroscopique, le pH, dans deux systèmes différents. Cependant, la variation de pH a deux origines totalement différentes : déshydroxylation du solide pour les gels magnésiens, apparition d'un oxyde de fer pour les gels silico-ferriques.

BIBLIOGRAPHIE.

BADAULT D., BESSON A., DECARREAU A., RAUTUREAU R. (1985) - Occurence of a ferrous, trioctahedral smectite in recent sediments of Atlantis II deep, Red Sea. Clay Minerals (sous presse).

BONNIN D., MULLER S., CALAS G. (1982) - Le fer dans les kaolins. Etude par spectroscopies RPE, EXAFS et Mössbauer. Bull. Mineral., 105, 467-475.

BONNIN D., CALAS G., SUQUET H., PEZERAT H. (1985) - Site occupency of Fe^{3+} in Garfield nontronite : a spectroscopic study. Phys. Chem. Minerals (sous presse).

CALAS G. et PETIAU J. (1984) - X-ray absorption spectra at the K-edges of 3d transition elements in mineral and reference compounds. Bull. Minéral (à paraître).

COEY J.M.D., CHUKHROV F.V., ZVYAGIN B.B. (1984) - Cation distribution, Mössbauer spectra and magnetic properties of ferripyrophyllite. Clays and Clay Minerals, 32, 198-204.

COEY J.M.D. (1980) - Clay minerals and their transformations studied with nuclear techniques : the contribution of Mössbauer spectroscopy. Atomic Energy Review, 18, 73-124.

COUTY R. et PERRUCHOT A. (1980) - Etude par spectroscopie infrarouge de quelques gels silicomagnésiens. C.R. Acad. Sc. Paris, 290, 551-554.

DECARREAU A. et PERRUCHOT A. (1980) - Néoformation argileuse au cours d'altération expérimentale en système ouvert. Bull. Minér., 103, 344-347.

DECARREAU A. (1981) - Cristallogenèse à basse température de smectites trioctaédriques par vieillissement de coprécipités silico-métalliques. C.R. Acad. Sc. Paris, 292, 61-64.

DECARREAU A. (1983) - Etude expérimentale de la cristallogenèse des smectites. Mesures des coefficients de partage smectite trioctaédrique-solution aqueuse pour les métaux M^{2+} de la 1ère série de transition. Sciences Géologiques, mém. n° 74, 185 p.

DECARREAU A., PERRUCHOT A., COUTY R. (1985) - EXAFS and infra red spectroscopie studies of silicometallic gels. Geochimical implications. To be published in Clay Minerals.

DECARREAU A., BONNIN D., BADAULT D. (1985) - Experimental crystallogenesis of ferric smectites at low temperature. A paraître dans Clay Minerals.

DE KIMPE C., GASTUCHE M.C. et BRINDLEY G.W. (1961) - Ionic coordination in alumino-silicic gels in relation to clay mineral formation. Amer. Min., 46, 1370-1381.

FARMER W.C. (1974) - The I.R. spectra of minerals. Mineralogical Society, London, 539 p.

GAC J.Y., BADAULT D., AL-DROUBI A. et TARDY Y. (1978) - Comportement du calcium, du magnésium et de la silice en solution. Précipitation de calcite magnésienne, de silice amorphe et de silicates magnésiens au cours de l'évaporation des eaux du Chari (Tchad). Sci. Géol. Bull., 31, 185-193.

GASTUCHE M.C. (1964) - The octahedral layer. In Proceeding of the Twelfth National Conference, on Clays and Clay Min., Pergamon Press ed., 472-493.

GOODMAN B.A., RUSSEL J.D. et FRASER A.R. (1976) - A Mössbauer and I.R. spectroscopy study of the structure of nontronite. Clays and Clay Min., 24, 53-59.

GOODMAN B.A. (1978) - The Mössbauer spectra of nontronites : consideration of an alternative assignament. Clays and Clay Min., 26, 176-177.

HELLER L., FARNER V.C., MACKENZIE R.C., MITCHELL B. et TAYLOR H.F.W. (1962) - The dehydroxylation and rehydroxylation of trimorphic dioctahedral clay minerals. Clay Min. Bull., 5, 56-72.

HERBILLON A.J. et TRAN VINH AN J. (1969) - Heterogeneity in silicon-iron mixed hydroxides. Soil Sciences, 20, 223-235.

HINO M. et SATO T. (1971) - Infrared absorption spectra of silicagel - H_2O - D_2O and $H_2{}^{18}O$ systems. Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 33-37.

HOGG C.S., MALDEN P.J. and MEADS R.E. (1975) - Identification of iron-containing impurities in natural kaolinites using the Mössbauer effect. Minéral. Mag., 40, 89-96.

JANOT C. et GILBERT H. (1970) - Les constituants du fer dans certaines bauxites naturelles étudiées par effet Mössbauer. Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr., 93, 213-223.

JANOT C., GILBERT H. et TOBIAS C. (1973) - Caractérisation de kaolinites ferrifères par spectrométrie Mössbauer. Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr., 96, 281-291.

MALDEN P.J. and MEADS R.E. (1967) - Substitution by iron in kaolinite. Nature, 215, 844-846.

MANCEAU A. (1984) - Localisation du nickel dans les phyllosilicates. Application aux minerais de Nouvelle-Calédonie. Thèse, Paris, 110p.

MANCEAU A., CALAS G. (1985) - Heterogeneous distribution of nickel in hydrous silicates from New Caledonia ore deposits. Amer. Min., sous presse.

MATTSON S. (1931) - The laws of soil colloïdal behaviour. Soil Sciences, 37, p. 57.

MORUP S., TOPSOE H and LIPKA J. (1976) - Modified theory for Mössbauer spectra of superparamagnetic particles : application to Fe_3O_4. J. Physique, C6, 287-290.

OBERLIN A. et MERING J. (1962) - Observations en microscopie et microdiffraction électronique sur la montmorillonite Na. J. Microscopie, 1, 107-120.

OBERLIN A. et MERING J. (1966) - Observations sur l'hectorite (étude en microscopie et diffraction électronique). Bull. Soc. Fr. Minér. Crist., 89, 29-40.

PERRUCHOT A. (1976) - Contribution à l'étude de la formation des gites silicatés de nickel. Bull. Soc. Fr. Minér. Crist., 99, 225-233.

PERRUCHOT A. et COUTY R. (1980) - Etude par spectroscopie I.R. de quelques gels silicomagnésiens enrichis en zinc. C.R. Acad. Sc. Paris, 290, 409-411.

STRESE H. et HOFMANN V. (1941) - Synthese von Magnesiumsilikatgelen mit zweidimensional regelmässiger Struktur. Z. Anorg. Allg. Chem., 247, 65-95.

STUBICAN V. et ROY R. (1961) - Zeits chrift für Kristallographie, 115, 200-214.

CHAPITRE XVI

ASPECTS SPECTROMÉTRIQUES DE LA TÉLÉDÉTECTION ÉLECTROMAGNÉTIQUE (VISIBLE+IR PROCHE,IR THERMIQUE ET HYPERFRÉQUENCES-RADAR) POUR LA GÉOLOGIE

Bernard CERVELLE

ASPECTS SPECTROMETRIQUES DE LA TELEDETECTION ELECTROMAGNETIQUE (VISIBLE + IR PROCHE, IR THERMIQUE et HYPERFREQUENCES-RADAR) POUR LA GEOLOGIE

Bernard CERVELLE

Bien que le terme "télédétection" concerne en principe toute mesure physique à distance et sans contact, par exemple par des méthodes magnétiques, gravimétriques ou acoustiques, à l'usage le terme recouvre surtout la mesure d'énergies électromagnétiques réfléchies ou émises par des objets éloignés, dans un domaine spectral allant du visible (λ = 0,4 μm) jusqu'aux micro-ondes (λ = 50cm).

La télédétection est donc assimilable à une spectrométrie optique à très grande distance. Trois domaines spectraux sont utilisés en Sciences de la Terre :

Domaine visible et IR proche : 400 ⟶ 2500 nanomètres(nm);
Domaine IR thermique : 3 ⟶ 14 micromètres (μm);
Domaine des Micro-ondes ou "Radar" : 3cm et 25cm.

Les informations obtenues dans chacun de ces domaines spectraux sont de nature différente. Le domaine le plus utilisé en Géosciences est celui du visible-proche IR, grâce à l'existence des satellites LANDSAT (1,2,3,4,5) et bientôt (à partir de 1985) des satellites SPOT 1,2,3.

Les capteurs de ces satellites enregistrent la quantité de lumière rétrodiffusée par la surface de la terre, elle-même éclairée par le Soleil. Ceci implique de bien connaître la notion de réflectance diffuse .

Première partie: REFLECTANCE DIFFUSE D'UN MATERIAU

On appelle réflexion diffuse Rd le renvoi des rayons lumineux par des surfaces mates, par exemple des surfaces dépolies ou des surfaces de poudre.

Elle s'oppose à la réflexion spéculaire Rs sur des surfaces polies, comme des miroirs , des faces naturelles ou des clivages de cristaux. Nous verrons plus tard que Rs et Rd varient, pour un même matériau, à l'inverse l'un de l'autre.

Dans la réalité, la lumière réfléchie par une surface quelconque résulte de la combinaison des deux composantes :

- une partie de réflexion spéculaire , si des particules polies, si petites soient-elles, constituent de manière non négligeable la surface. La lumière est alors réfléchie sans pénétration dans le minéral ;
- une partie de réflexion diffuse , qui suppose la pénétration du rayon lumineux incident à l'intérieur du minéral, et son renvoi vers l'extérieur après de multiples réflexions internes sur des faces ou des joints de grains.

I) Composante spéculaire

La composante Rs obéit à la Loi de Fresnel, bien connue pour l'étude des minéraux opaques en sections polies, sous incidence normale:

$$Rs = ((n-N)^2 + k^2) / ((n+N)^2 + k^2) ,$$

relation dans laquelle n et k sont l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption du matériau (k défini en transmission par la Loi de Beer-Lambert $I = Io \exp(-4\pi kd/\lambda_o)$, ($\lambda_o$ longueur d'onde dans le vide, d épaisseur traversée). N est l'indice de réfraction du milieu dans lequel le matériau se trouve, en général de l'air (N = 1).

La relation de Fresnel indique tout de suite que Rs augmente quand n et k augmentent. La réflectance spéculaire est prépondérante pour les minéraux fortement absorbants en section polie: sulfures, oxydes, métaux, etc...

II) Composante diffuse

La composante diffuse Rd est plus difficile à déterminer: elle repose sur un traitement statistique, connu sous le nom de Théorie de Kubelka et Munk.

II.1) Théorie de Kubelka et Munk

L'hypothèse fondamentale est la loi de Lambert, qui suppose que l'intensité I du rayonnement diffusé par une surface dépolie d'un matériau non absorbant est :

$I = Io/\pi \cos\alpha \cos\theta$, où Io est l'intensité de la radiation incidente, α l'angle d'incidence et θ l'angle d'observation. Cette relation ne découle pas d'un calcul, elle a un caractère empirique : elle a été vérifiée expérimentalement dans ses conséquences, tout au moins pour des angles α et θ inférieurs à 30° et pour des matériaux peu absorbants (Wright, 1900).

Elle signifie que le rayonnement rétrodiffusé est distribué symétriquement par rapport à un axe perpendiculaire à la surface, quelque soit l'angle d'incidence. L'indicatrice de réflexion diffuse est donc une sphère, et la radiation diffusée est non polarisée, quelque soit l'état de polarisation du rayon incident.

Lorsqu'une surface diffusante n'obéit pas à la Loi de Lambert, on parle de surface non lambertienne. C'est le cas en télédétection pour des surfaces orientées -un champ de blé, par exemple, orienté selon l'allongement des sillons- ou pour des surfaces de matériaux absorbants, pour lesquelles certaines directions d'observation favorisent la réflexion spéculaire, non négligeable pour ces matériaux.

La liaison entre réflexion diffuse et propriétés optiques d'un matériau a été établie par Kubelka et Munk (1931). Le traitement de cette théorie est fournie dans le traité de Wendlandt et Hetch (1966) et ne sera pas repris ici. Il aboutit à la relation, dite de Kubelka - Munk :

$$\boxed{(1-Rd)^2 \ /2Rd \ = k'/s} \ ,$$

où Rd est la réflectance diffuse, pour une longueur d'onde donnée, d'une couche épaisse de particules d'un matériau, k' un coefficient dépendant de l'absorbance de ce matériau et s un coefficient de diffusion.

On entend par couche épaisse celle qui ne laisse pas passer de lumière au travers d'elle. Cette condition est pratiquement remplie pour des épaisseurs de 1 à 2mm de poudre de granulométrie comprise entre 10 et 40 μm, par exemple.

La grandeur $(1-Rd)^2 \ /2Rd$ est souvent notée $f(R\infty)$ ou f(Rd), ou f(KM) et est appelée fonction de rémission ou de Kubelka-Munk.

En prenant le logarithme de cette fonction, on obtient

$$\log f(Rd) = \log k' - \log s.$$

L'expérience a montré que, pour des particules de diamètre d supérieur à deux fois la longueur d'onde d'étude ($d > 2\ \mu m$ pour le domaine visible), s était un paramètre indépendant de λ, mais dépendant de la granulométrie.

Dans ces conditions, étant donné que k' dépend

directement de l'absorbance du matériau, le graphe du logarithme de la fonction de Kubelka-Munk en fonction de λ correspondrait au spectre d'absorbance du matériau déterminé par transmission, à un déplacement d'ordonnée près (- log s) .

Pour des matériaux constitués de particules très fines, ($d < 2\lambda$, telles que poussières, aérosols...), le coefficient de diffusion s subit les lois de la diffusion Rayleigh, avec dépendance en λ^{-4} . La théorie de Kubelka-Munk se vérifie très bien pour des matériaux faiblement absorbants ..

Techniquement, les mesures de réflectance diffuse sont faites par rapport à un étalon presque parfaitement diffusant, c'est-à-dire sans aucune absorption, $BaSO_4$ par exemple, entre 300 et 1300 nm (UV, visible, IR proche).

La théorie de Kubelka-Munk est de loin la théorie la plus largement utilisée, aussi bien par les chimistes que par les géologues. Elle présente cependant l'inconvénient de ne pas relier clairement la réflectance diffuse aux constantes optiques du matériau : que sont k' et s par exemple par rapport au coefficient d'absorption k et à l'indice de réfraction n ? Pour répondre à ces questions, Simmons (1971-1972) a proposé un autre traitement qui ne contredit pas celui de Kubelka-Munk mais le précise.

II.2) Relation entre fonction de Kubelka-Munk et les constantes optiques

Simmons (1971) a déterminé des équations à partir d'un modèle de matériau composé de grains de poudre de granulométrie uniforme et de morphologie sphérique. Il obtient :

$$Rd = \exp\left(-2n(kd/3)^{1/2}\right) ,$$

où n et k sont les deux constantes optiques (indice de réfraction et coefficient d'absorption défini selon la Loi de Beer-Lambert), et d le diamètre des particules.

Combiné à la fonction de Kubelka-Munk, le formalisme de Simmons (1972) conduit à:

$$F(Rd) = (1-Rd)^2/2Rd = k'/s = 2n^2kd/3$$

On en tire : $\boxed{s = d^{-1}}$ et $\boxed{k' = 2n^2k/3}$

Cette dernière relation fournit un rapport $k'/k = 1,5$ pour $n = 1,5$ par exemple.Les mesures de k par plusieurs méthodes concurrentes ont confirmé la validité de ces relations (Simmons, 1972).

II.3) Précautions pour l'utilisation de l'équation de Kubelka-Munk

Dans de nombreux travaux,on présente des interprétations différentes des spectres d'absorption obtenus en réflectance diffuse, en particulier lorsqu'il s'agit d'études cristallochimiques utilisant la théorie du champ cristallin. En effet,les décompositions des spectres en gaussiennes élémentaires sont faites parfois directement sur le spectre de réflectance, parfois sur f(Rd), parfois sur log f(Rd) ou encore sur log (1/Rd).

Tous ces traitements différents aboutissent à des interprétations contradictoires, non pas tellement sur la position des bandes d'absorption, mais sur leur forme et, en conséquence, sur le nombre de gaussiennes à composer pour reconstituer le spectre expérimental. Les études récentes (Mendell et al., 1982) (Morris et al., 1982) (Manceau et al., 1985) tendent à montrer que les décompositions en gaussiennes élémentaires doivent être faites sur le spectre de f(Rd).

Ces précautions prises, la Théorie de Kubelka et Munk, complétée par l'approche totalement différente de Simmons qui confirme la théorie en précisant la nature des paramètres k' et s, se vérifie bien pour les matériaux faiblement absorbants, c'est-à-dire , pour fixer les idées, les matériaux transparents à l'épaisseur d'une lame mince pétrographique (30 microns).

II.4) Etalons pour la mesure de la réflectance diffuse

La spectrométrie par réflexion diffuse étant une méthode comparative, le choix de l'étalon est important. MgO a souvent été utilisé car il est bon marché et facile à fabriquer. Malheureusement il s'altère rapidement. On préfère actuellement $BaSO_4$ dont la stabilité chimique est excellente et la réfectance diffuse proche de 100% entre 300 et 1300 nm (Grum et al., 1968). Au-delà de 1300 nm et jusqu'à 2500nm, sa réflectance diffuse varie de 98 à 92%, et de 98 à 70% en deça de 300 nm, ce qui nécessite d'en tenir compte dans l'établissement d'une ligne de base.

A noter un matériau récent, le Halon, un fluoro-carbone, qui est proposé par Venable et al., (1976).

II.5) Influence des différents paramètres sur la réflectance diffuse

II.5.1) Dépendance du coefficient de diffusion

La formulation de la fonction de Kubelka-Munk néglige l'influence de la longueur d'onde sur le coefficient de diffusion. On peut cependant l'introduire ainsi (R.V. Morris et al., 1982) :

$$s = c. \lambda^{-n}$$

où le paramètre c est une constante, pour une granulométrie

donnée, et l'exposant n est tel que : $0 < n < 4$.
La valeur $n = 4$ correspond à la diffusion Rayleigh qui s'applique au cas où la taille des particules diffusantes est petite par rapport à la longueur d'onde et la valeur $n = 0$ au cas inverse. En utilisant l'équation précédente, la fonction de rémission F(R) devient :

$$F(R) = (k/c) \cdot \lambda^n$$

a) Hypothèse où la diffusion est indépendante de λ ($n = 0$).

La relation précédente se réduit à :

$$F(R) = k/c .$$

Pour des granulométries différentes (c varie à l'inverse de la taille des particules) de la même poudre (k constant), on doit observer que :

- la réflectance croît, c'est-à-dire que F(R) diminue, lorsque la taille des particules décroît, corrélativement à la distance parcourue par la lumière dans les particules ;
- il n'y a pas de relation linéaire entre la réflectance R et k/c ;
- la position des bandes éventuelles est identique pour toutes les granulométries.

b) Hypothèse où la diffusion est dépendante de .

Considérons un milieu tel que $k(\lambda) = cte$:

$$dF(R)/dR = (R^2 - 1) / 2R^2$$

$$dF(R)/d = (k/c) \cdot n \cdot \lambda^{n-1}$$

$$dR/d = 2R^2 / (R^2 - 1) \cdot (k/c) \cdot n \cdot \lambda^{n-1}$$

.

Dans les limites physiques permises, $dR/d\lambda$ est < 0. Ainsi, pour un matériau présentant un coefficient d'absorption k tel que $k(\lambda) = cte$, le spectre de réflectance obtenu en tenant compte de la diffusion présenterait une pente négative.

La comparaison des spectres de réflectance d'un milieu caractérisé par $k = f(\lambda)$, que l'on obtiendraient en adoptant successivement les hypothèses a) et b) décrites ci-dessus ferait donc apparaître :

- une pente négative des spectres de l'hypothèse b) par rapport aux spectres de l'hypothèse a) ; et en conséquence :
- un déplacement des maximum des bandes vers les grandes longueurs d'onde pour les spectres b) par rapport aux spectres

a). (10 à 40 nm pour des bandes à 0.9 et 1.8 μm, avec n pris égal à 2).

c) Application pratique.

En pratique, on admet que le coefficient de diffusion est indépendant de la longueur d'onde si le diamètre des particules est supérieur à deux fois la longueur d'onde incidente . Appliquée au domaine spectral 0.4-2.5 μm , l'approximation implique un diamètre des particules supérieur à 5 μm. Lorsque cette condition est remplie, les effets dus aux variations de granulométrie sont limités aux obsevations faites en a).

II.5.2) Dépendance de la granulométrie

La variation du coefficient de diffusion avec la granulométrie a été étudiée expérimentalement (Kortum et al., 1963).

Il est bien connu que lorsque l'on broie un minéral, la poudre obtenue s'éclaircit quand la granulométrie d diminue . Simultanément, la couleur, si le minéral est coloré, s'estompe. En effet s varie à l'inverse de d, comme l'a montré Simmons (1972). Les spectres de réflectance diffuse de deux poudres du même minéral peu absorbant mais de granulométries différentes seront décalés l'un par rapport à l'autre selon l'ordonnée, décalage correspondant à une différence de valeur de s, et les spectres auront tendance à s'aplatir lorsque d diminue.

II.5.3) Influence de l'absorption du milieu diffusant

La théorie de Kubelka-Munk n'est rigoureusement valable que lorsque l'absorbance du milieu diffusant est faible, parce qu'elle ne prend pas en compte la composante spéculaire Rs de la réflexion diffuse.

En effet, dans les domaines de longueur d'onde où l'absorption k est forte, au maximum d'une bande d'absorption par exemple, la composante de réflectance spéculaire :

$$Rs = ((n-1)^2 + k^2) / ((n+1)^2 + k^2)$$

(relation de Fresnel) n'est plus négligeable, et la composante de réflectance diffuse au sens strict:

$$Rd = \exp(-2n(kd/3)^{1/2})$$ (Simmons ,1972)

diminue.

La réflexion diffuse au sens large, résultant de la combinaison des deux composantes, suit donc d'autant moins la

a). (10 à 40 nm pour des bandes à 0.9 et 1.8 μm, avec n pris égal à 2).

c) Application pratique.

En pratique, on admet que le coefficient de diffusion est indépendant de la longueur d'onde si le diamètre des particules est supérieur à deux fois la longueur d'onde incidente . Appliquée au domaine spectral 0.4-2.5 μm , l'approximation implique un diamètre des particules supérieur à 5 μm. Lorsque cette condition est remplie, les effets dus aux variations de granulométrie sont limités aux obsevations faites en a).

II.5.2) Dépendance de la granulométrie

La variation du coefficient de diffusion avec la granulométrie a été étudiée expérimentalement (Kortum et al., 1963).

Il est bien connu que lorsque l'on broie un minéral, la poudre obtenue s'éclaircit quand la granulométrie d diminue . Simultanément, la couleur, si le minéral est coloré, s'estompe. En effet s varie à l'inverse de d, comme l'a montré Simmons (1972). Les spectres de réflectance diffuse de deux poudres du même minéral peu absorbant mais de granulométries différentes seront décalés l'un par rapport à l'autre selon l'ordonnée, décalage correspondant à une différence de valeur de s, et les spectres auront tendance à s'aplatir lorsque d diminue.

II.5.3) Influence de l'absorption du milieu diffusant

La théorie de Kubelka-Munk n'est rigoureusement valable que lorsque l'absorbance du milieu diffusant est faible, parce qu'elle ne prend pas en compte la composante spéculaire Rs de la réflexion diffuse.

En effet, dans les domaines de longueur d'onde où l'absorption k est forte, au maximum d'une bande d'absorption par exemple, la composante de réflectance spéculaire :

$$Rs = ((n-1)^2 + k^2) / ((n+1)^2 + k^2)$$

(relation de Fresnel) n'est plus négligeable, et la composante de réflectance diffuse au sens strict:

$$Rd = \exp(-2n(kd/3)^{1/2}) \quad \text{(Simmons ,1972)}$$

diminue.

La réflexion diffuse au sens large, résultant de la combinaison des deux composantes, suit donc d'autant moins la

loi de Kubelka-Munk que k est élevé. La part de Rs qui s'ajoute à Rd dans les zones d'absorption plus forte compense partiellement la diminution de Rd.

Cela se traduit sur les spectres par une moins bonne résolution, les courbes ayant tendance à s'aplatir.

Elimination de la composante spéculaire

Il est donc utile, pour des matériaux présentant une absorption forte, de réduire la partie spéculaire de la réflectance diffuse. D'après la loi de Beer-Lambert,

$I = Io \exp(-4\pi kd/\lambda_0)$, d étant l'épaisseur de matériau traversé. Il en résulte que la profondeur moyenne de pénétration du rayon lumineux est $\bar{d} = 1/k$, correspondant à une atténuation I/Io de 10^{-6}. On peut ainsi différencier (Kortum et Vogel, 1958) les matériaux faiblement ($\bar{d}=1/k>\lambda$)ou fortement absorbants ($\bar{d}=1/k<\lambda$), pour une longueur d'onde donnée.

Plusieurs manières, graduées selon l'importance de l'absorption, peuvent être utilisées pour réduire la part de réflectance spéculaire:

1) en utilisant des polariseurs croisés, ce qui présente l'inconvénient d'atténuer beaucoup le signal;

2) en favorisant la diffusion de la lumière dans le matériau, ce qui revient à diminuer la granulométrie, tout en la maintenant supérieure à 2λ (indépendance de s vis à vis de λ)

3) en diluant la poudre, si cela est possible, dans un composé parfaitement transparent dans le domaine spectral étudié : $BaSO_4$ pour le visible et l'IR proche, KBr pour l'IR, par exemple. Les dilutions sont de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-4}.

On remplace alors, dans la relation de Kubelka-Munk, le coefficient d'absorption k par $2{,}30\,\varepsilon c$, où ε est le coefficient d'extinction molaire et c la concentration. Le résultat de la dilution est que la réflexion spéculaire de l'échantillon dilué est comparable à celle de l'étalon et s'annule dans les mesures relatives à cet étalon.

REFERENCES

-GRUM F. et LUCKEY G.W.(1968).Applied Optics, 7 ,2289-2294.
-KORTUM G.,BRAUN W et HERZOG.(1963).Angew.Chem.,Intern.Ed., 2 ,333.
-KORTUM G. et HAUG P.(1953).Z.Naturforsch, 8a , 372.
-KORTUM G. et VOGEL J.(1958).Z.Physik.Chem.(Frankfurt), 18 ,230.
-KUBELKA P. et MUNK F. (1931). Z. Techn. Physik, 12 ,593.
-MANCEAU A et CALAS G. 51985). Clay Min.,sous presse.
-MENDELL W.W.et MORRIS R.V.(1982).Lunar and Planet.Sci.,

XIII,513-514.
-MORRIS R.V., NEELY S.C. et MENDELL W.W.(1982). Geophys. Res. Letters, 9 ,113-116.
-SIMMONS E.L. (1971). Optica acta, 18 , 59.
-SIMMONS E.L.(1972). Optica acta, 19 , 845-851.
-VENABLE W.H. ,REIDNER V.R. et HSIA J.J. (1976). Information Scheet on Opt. Prop. of Halon coatings,Report NBS,Wasnington DC.
-WENDLANDT W.W.M. et HECHT H.G.(1966). Reflectance Spectroscopy, J.Wiley,46-90.
-WRIGHT H.(1900). Ann.Physik.,4, 1 ,17.

Deuxième partie
UNE SPECTROMETRIE A GRANDE DISTANCE : LA TELEDETECTION

La base de la télédétection électromagnétique est l'acquisition, par des capteurs embarqués sur avion ou sur satellite, de grandeurs analogiques ou digitales qui représentent l'intensité des rayonnements réfléchis ou émis, dans une bande spectrale donnée, par une portion élémentaire du sol éclairé par le soleil (télédétection passive) ou par un faisceau dirigé (télédétection active).

I) DEFINITIONS

I.1) Orbites

La majorité des satellites visant la Terre ont une orbite circulaire ou légèrement elliptique. Ils peuvent être placés soit sur orbite géostationnaire , située à environ 36.000 km, et tournent alors avec la Terre à la même vitesse angulaire, de sorte qu'ils conservent une position fixe, souvent proche de l'équateur, au-dessus d'un étroit fuseau de longitude. Les satellites géostationnaires sont donc des satellites de surveillance, météorologique ou autre, et de télécommunications.

Les satellites héliosynchrones , situés sur des orbites nettement plus basses, de l'ordre de 800km, tournent autour de la Terre sous le soleil , avec la même vitesse apparente que lui, de sorte qu'ils balayent le sol terrestre toujours éclairé de la même manière par le soleil. Une région quelconque de la Terre est survolée toujours à la même heure solaire locale qui ne dépend que de sa latitude. Les satellites héliosynchrones sont placées sur une orbite subpolaire de manière à couvrir un maximum de surface. Ce sont donc eux qui sont les plus utiles en Sciences de la terre, car à une même époque de l'année et sous une même latitude, l'éclairement solaire est équivalent tout

autour de la Terre, ce qui permet d'extrapoler les résultats obtenus sur une région du globe à une autre.

I.2) Pixels et bandes spectrales

La résolution au sol des engins de télédétection s'exprime par les dimensions d'un pixel, tache élémentaire de la surface mesurée. Elle dépend de l'optique géométrique du capteur (champ de visée), et de la distance capteur-sol. La résolution spatiale des satellites Landsat 1, 2 et 3 est, par exemple de 76x76m, celle de Spot sera de 20m x 20m.

La résolution spectrale est limitée par la largeur des bandes spectrales. Compte-tenu de l'éloignement des capteurs par rapport à leurs cibles, pour que des énergies suffisantes parviennent au détecteur, il faut des pixels relativement grands et des bandes spectrales assez larges. La sensibilité des détecteurs actuels dans le visible et l'IR proche permet, pour l'instant, au mieux des bandes passantes de quelques dizaines de nanomètres pour des pixels de quelques dizaines de mètres de côté .

II) SIGNATURES SPECTRALES EN TELEDETECTION

On entend par signature spectrale tout paramètre, ou combinaison de paramètres, tiré d'un spectre pour caractériser une roche, un minéral ou un élément chimique. Par exemple, une bonne signature spectrale de la concentration du nickel dans une serpentine peut être le rapport de la réflectance diffuse de cette roche à 710nm sur celle à 500 nm (Maquet et al., 1981) (Fig.1).

Cette signature traduit l'intensité de la bande d'absorption liée à la transition $^3A_{2G} \rightarrow {}^3T_{1G}(F)$ de Ni^{2+} en site octaédrique (Fig.2). En général, les signatures spectrales utiles en télédétection ont été déterminées préalablement en laboratoire, par spectrométrie sur des échantillons centimétriques analysés chimiquement, minéralogiquement et pétrographiquement. Ainsi, Hunt et Salisbury (1970 à 1976) et Hunt et al. (1977 à 1981), ont fourni, dans une impressionnante série d'articles, le spectre et les signatures spectrales de nombreux minéraux et roches. Souvent, les signatures spectrales d'objets géologiques ne sont pas primaires, c'est-à-dire qu'elles ne caractérisent pas directement l'objet. Des signatures secondaires correspondent par exemple à une altération en surface de l'objet, ou encore à des conséquences sur l'environnement, par exemple des anomalies de végétation dont l'objet est la cause.

En général,la plupart des satellites actuels de télédétection ont des résolutions spectrales trop larges ($\simeq$ 100 nm) (Fig.3), pour que l'on retrouve dans les données qu'ils transmettent les signatures primitives des roches qu'ils voient,

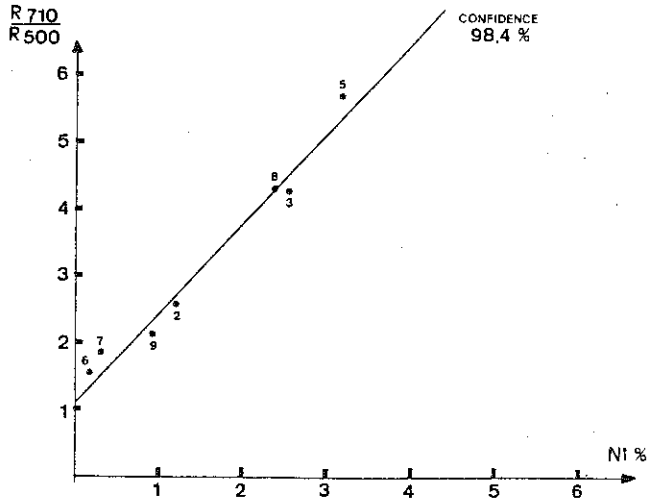


Fig. 1 : Signature spectrale de la teneur en nickel dans les minerais latéritiques de Nouvelle-Calédonie. R_{710} et R_{500} sont les réflectances diffuses de ces minerais à 710 et à 500nm. Ni% : en poids.
(d'après Maquet et al., 1981).

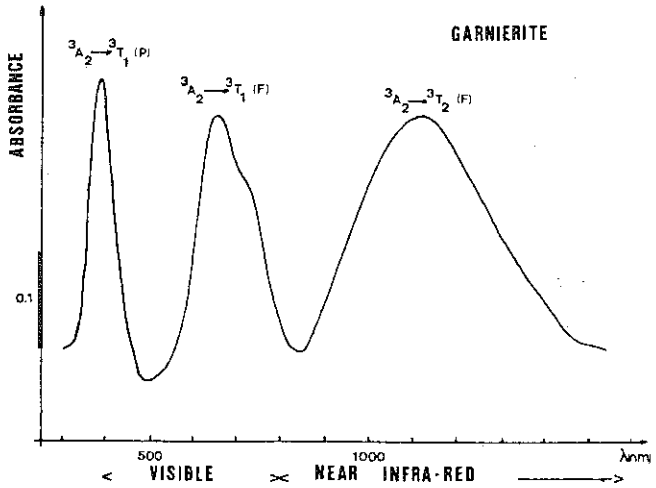


Fig. 2 : Spectre d'absorption d'une garniérite à 14% en poids de Ni. Le spectre montre trois bandes centrées à 390, 660 et 1100nm produites par les trois transitions électroniques de Ni^{2+} en site octaédrique.
(d'après Maquet et al., 1981).

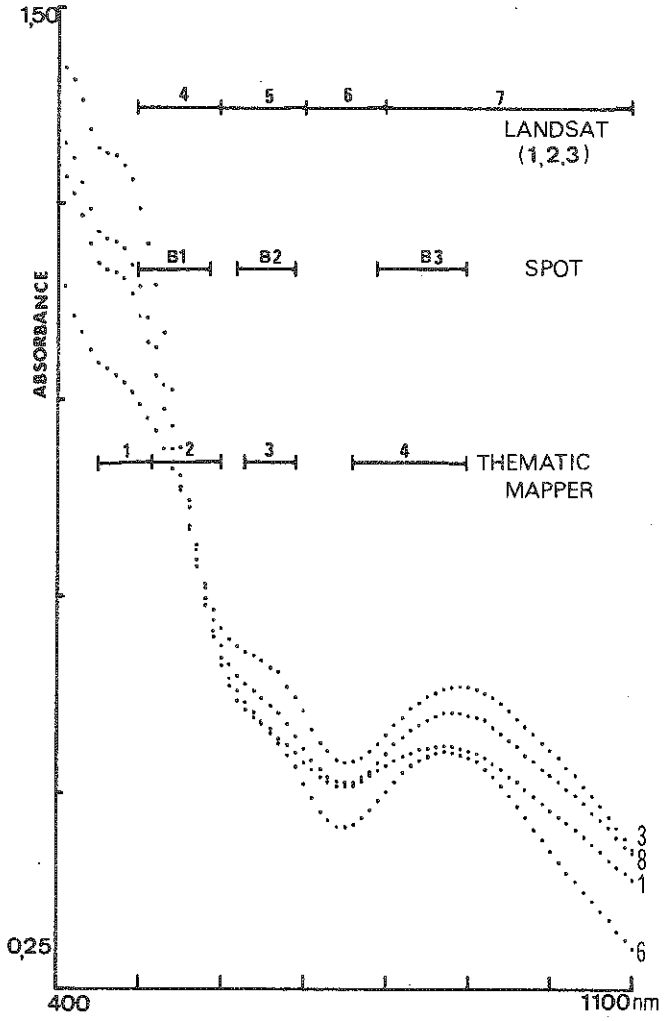


Fig. 3 : Spectres d'absorption d'une "limonite" extraite d'un chapeau de fer. Ces spectres indiquent qu'ils sont dus à un mélange de goethite et d'hématite. Les bandes passantes de différents satellites de télédétection sont montrées pour comparaison.
(d'après Bothorel et al., 1984).

d'autant plus que les dimensions des pixels entraînent que le scénario qu'ils perçoivent est souvent pétrologiquement hétérogène. Tout l'art de la télédétection consiste donc à étudier ce que l'on peut faire avec une spectrométrie aussi grossière sur des échantillons aussi grands et aussi mal contrôlés.

Pour l'instant, le traitement des données satellitaires permet de "contourer" des zones spectralement homogènes, de montrer des discontinuités (accidents structuraux, failles, linéaments, formations circulaires). Il est beaucoup plus difficile de rapprocher la réponse spectrale d'une zone homogène avec une des signatures connues, pour identifier sa lithologie. Avec les capteurs actuels, la télédétection spatiale permet une cartographie à distance de quelques cas favorables, qui seront répertoriés ici selon le domaine spectral utilisé.

II.1)- DOMAINE VISIBLE et IR PROCHE 0,4-2,5 µm

Le tableau suivant dresse la liste des satellites utilisant ce domaine spectral:

Satellites actuels ou très prochains.

Satellites (Capteurs)	Bandes spectrales en µm	Résolution linéaire en m	Largeur balayage
Landsat 1,2,3 (Multispectral Scanner:MSS)	4 : 0,5-0,6 5 : 0,6-0,7 6 : 0,7-0,8 7 : 0,8-1,05 8 :10,4-12,06 (Landsat 3)	76 x 76 bandes 4-7 234 x 234 bande 8	185Km
Landsat 4,5 (Thematic (Mapper:TM) (1982-1984)	1 : 0,45-0,52 2 : 0,52-0,60 3 : 0,63-0,69 4 : 0,76-0,90 5 : 1,55-1,75 6 : 10.4-12.5 7 : 2.08-2.35	30 x 30 bandes 1-5 et 7 120x120 bande 6	185Km
SPOT (1985)	B1: 0,5-0,59 B2: 0,61-0,68 B3: 0,79-0,89 P : 0,51-0,73	20 x 20 pour B1,2,3 10 x 10 pour P	2 x 160 km orientable dans ± 400 km

Dans le visible et l'IR proche, les gaz de l'atmosphère absorbent le rayonnement solaire entre 1,3 et 1,5 µm et entre

1,8 et 2,0 µm. Il faut donc distinguer deux sous-domaines de part et d'autre de ces zones aveugles.

II.1.1) 0,4-1-1 µm

La réflectance des minéraux et donc des roches entre 0,4 et 1,1 µm est essentiellement liée à la présence des cations de transition. Les transferts de charge sont à l'origine des absorptions intenses dans l'ultraviolet. Le flanc basse énergie des bandes de transfert de charge déborde largement sur le spectre visible, de sorte que la réflectance diffuse des roches, inversement proportionnelle à l'absorbance, augmente quand on passe de la partie bleue du spectre vers la partie rouge infrarouge. Les bandes d'absorption dues à des changements de niveaux d'électrons 3d (les 4f donnent des bandes trop fines pour influencer les signatures spectrales pour la télédétection) se superposent au flanc des grandes bandes de transfert de charge.

En réalité, le fer, sous ses différentes valences, cation de transition le plus répandu dans les roches de la surface du globe, est le principal contrôle de la réflectance des sols dans le visible et l'IR proche. Par télédétection, on distingue donc bien les roches ferromagnésiennes basiques des roches plus silicatées acides. Encore faut-il nuancer cette distinction déjà très grossière : les satellites, dans le visible et l'IR proche, ne voient que la surface des roches, donc la patine qui résulte de l'altération superficielle.

Quelques exemples récents illustrent les résultats acquis dans ce domaine.

a) Télédétection en zone aride

Les zones d'altération latéritique, identifiables par la signature spectrale du Fe III entre 0,80 et 0,92 µm (Fig.4), ont pu être cartographiées (Rowan et al., 1977) sur des images Landsat MSS du Nevada.

Une zone située à l'Est du Groenland, qui contient un important gisement de molybdène associé à une zone d'altération limonitique a été délimitée en utilisant les rapports bande4/bande5, bande5/bande7 et bande6/bande7 de Landsat MSS (Conradsen et al., 1984).

Au Maroc, trois types de gisements situés en zone aride ont été étudiés:

- un gisement sulfuré complexe, oxydé superficiellement en chapeau de fer (Kettara) ;
- un gisement de cobalt-nickel (Bou-Azzer) lié à des ophiolites serpentinisées en surface ;
- une minéralisation en cuivre disséminée dans des grès rouges triasiques (vallée d'Argana).

Ces études au Maroc ont été menées à trois échelles de mesure : en laboratoire par spectrométrie sur des échantillons collectés sur les zones test, sur le terrain par

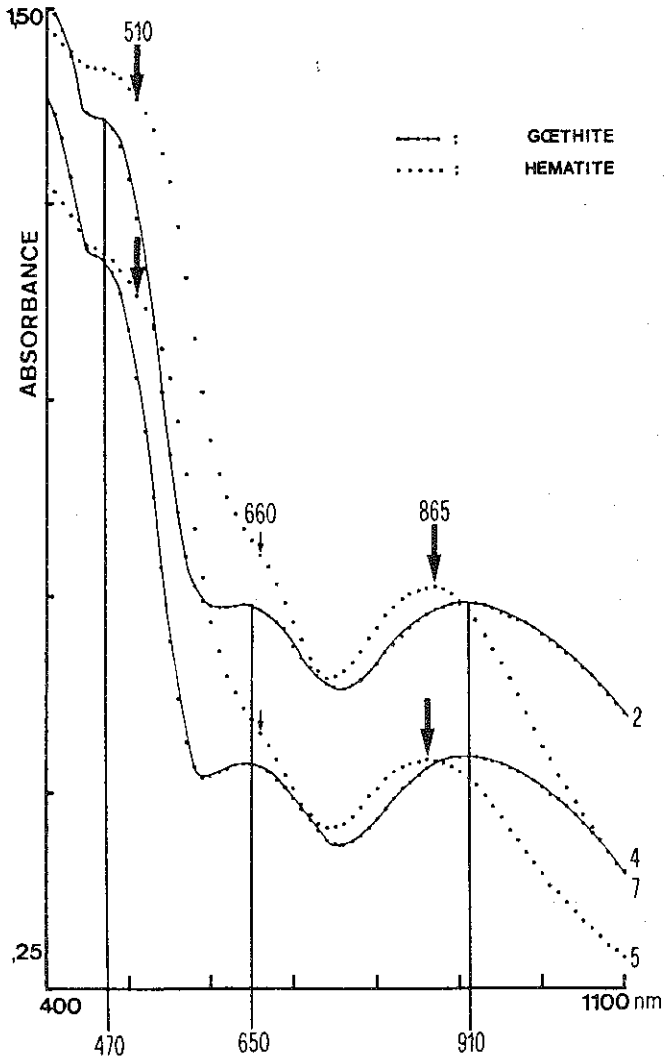


Fig. 4 : Spectres d'absorption de goethite et d'hématite, montrant les 3 bandes dues à Fe^{3+} hexacoordonné. Par ordre de longueurs d'onde croissantes, les transitions électroniques sont $^6A_1 \rightarrow {}^4E + {}^4A_1$, $^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$ et $^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$.
(d'après Bothorel et al., 1984).

fournir des signatures indirectes d'éléments chimiques en proportion anormale dans le sous-sol immédiat.
- Milton et al. (1983) ont montré sur une zone située en Caroline du Sud qu'il y avait corrélation entre les caractéristiques spectrales de la chlorophylle de certains conifères et des anomalies de teneurs en métaux, notamment Cu, Mo et Sn. Le rapport des radiances de la bande 7 à celles de la bande 5 de Landsat MSS a permis de délimiter, malgré la végétation, des zones anormalement minéralisées en ces métaux.
- Dans la région d'Echassières, en France, le traitement des données Landsat a révélé (Lefèvre, 1980) deux anomalies spectrales correspondant à des variations de réflectance des végétaux. La première anomalie est située en zone cultivée (blé, orge, colza), à l'intérieur d'un contour circulaire, la deuxième est une région boisée (chênes, hêtres, résineux) et a une forme étoilée. Ces anomalies spectrales correspondent à des anomalies géochimiques (Li, As, Sn, W), ou encore soulignent les contours circulaires d'un massif granitique et certaines directions privilégiées de minéralisaions (Scanvic, 1983).
Un dernier exemple de télédétection géobotanique possède une valeur plus générale : Rowan (1980) a souligné le déplacement des pics de réflectance de la végétation de 0,70 à 0,75 μm, dû à la chlorophylle A, lorsque cette végétation est associée à des anomalies en cuivre.

II.1.2) 1,1-2,5 μm

Le domaine du proche infrarouge comprend les bandes d'absorption de l'eau, à 1,4 et à 1,9 μm, de sorte que ces régions constituent des zones aveugles en télédétection géologique du fait de l'atmosphère qui forme écran.

Par contre, l'absorption due aux vibrations des OH structuraux vers 2,0 à 2,4 μm a une influence sur le comportement spectral des minéraux hydroxylés. Les phyllosilicates diminuent la réflectance globale, dans ces domaines spectraux, des surfaces qui en contiennent. Ainsi, les régions géologiques riches en minéraux argileux, associés à des zones d'altération, peuvent être cartographiées en utilisant des images prises vers 1,6 μm et vers 2,1-2,4 μm.

Le rapport des réflectances à 1,6 et à 2,2 μm permet de cartographier des zones de roches altérées, les roches saines présentant peu d'absorption entre 2,1 et 2,2 μm (Podwysocki et al., 1983).

La septième bande de Landsat TM (2,08-2,35 μm) a d'ailleurs été choisie en fonction de ces objectifs (Abrams et al., 1977).

Simulations par spectroradiomètre de terrain ou aéroportée

Dans le domaine spectral 1,1 à 2,5 μm, non couvert par

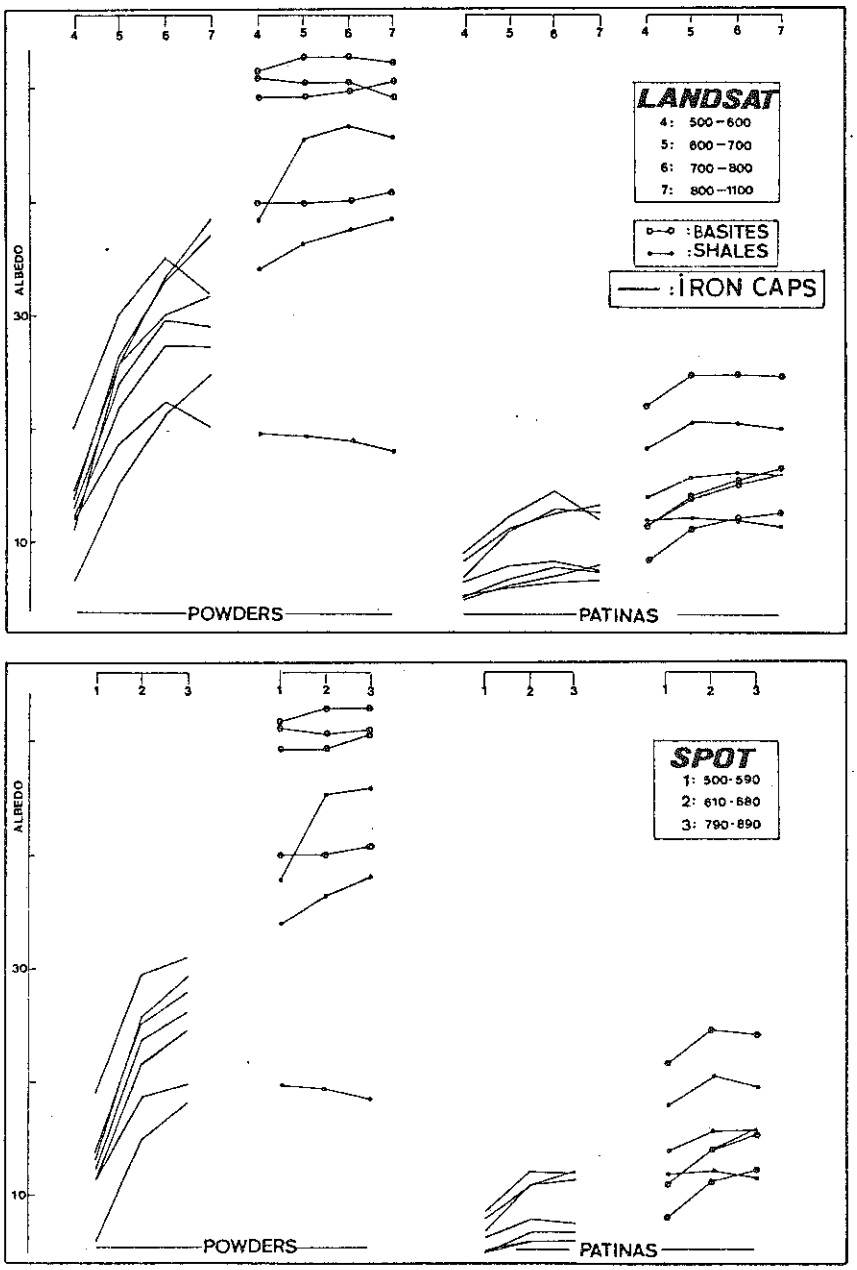


Fig. 5 : Diagrammes d'albedos simulant les réponses spectrales de roches basiques, de schistes et de chapeaux de fer perçues par les satellites Landsat MSS et SPOT. (d'après Bothorel et al., 1984).

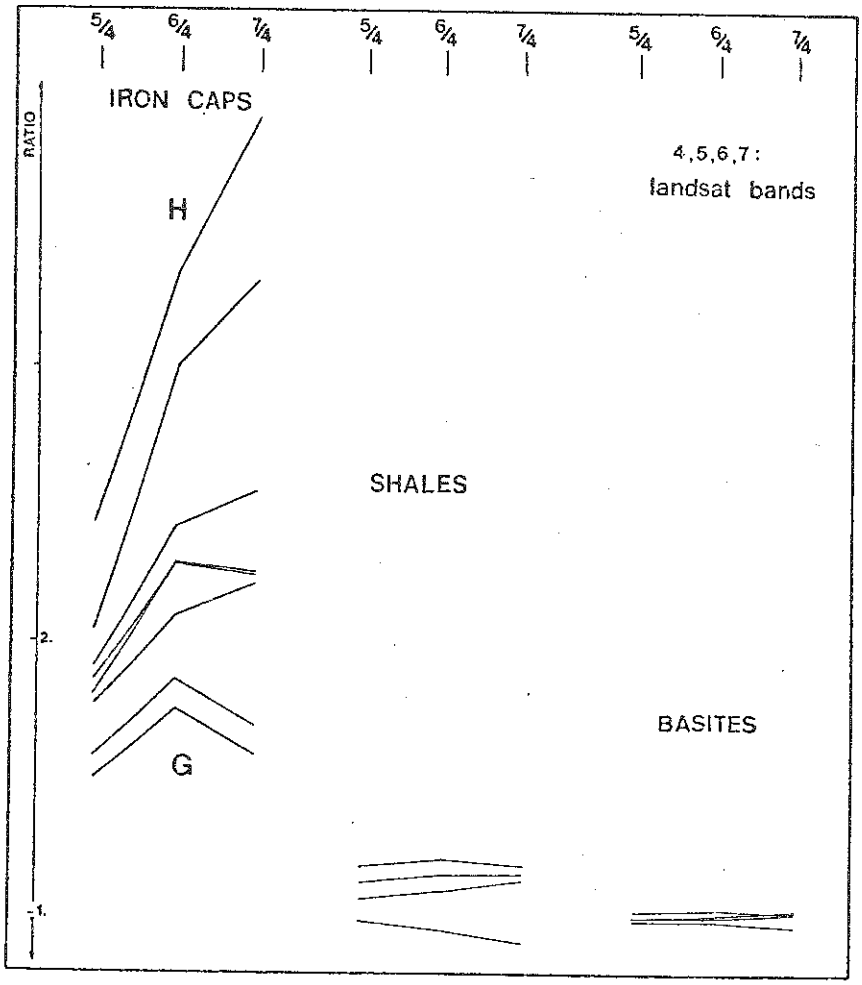


Fig. 6 : Diagrammes de ratios tirés des réponses spectrales simulées de roches basiques, de schistes et de chapeaux de fer dans les bandes Landsat MSS.
G = Goethite, H = Hématite.
(d'après Bothorel et al., 1984).

spectroradiométrie sur des pixels de $1m^2$, enfin depuis l'espace avec les données Landsat. Cette approche originale a fourni des résultats (Bothorel et al., 1984), (Bouchet et al;, 1984) qui montrent que :

- l'identification des chapeaux de fer par satellite est facile (Fig.5 et 6) ;
- les roches ultrabasiques serpentinisées et leur encaissant schisteux sont différenciées grâce à la signature de Fe^{2+} dans les serpentines, ce qui permet une bonne cartographie automatique par satellite. Par contre, le nickel et le cobalt, lessivés et absents de la surface du gisement, n'apparaissent pas directement dans les données satellites. A Bou Azzer, on ne détecte que le contexte lithologique favorable à leur existence ;
- les minéralsations en cuivre disséminées dans les grès rouges se trouvent concentrées dans des zones de dimensions inférieures à la résolution spatiale de Landsat MSS. Elles modifient globalement la réponse des grès rouges, d'une manière qui ne permet pas la caractérisation du cuivre.

Ces trois cas résument assez bien les différents degrés de détection à distance de matériaux géologiques : identification , différenciation ou modification non caractéristique .

Les simulations faites sur ces zones test de ce qu'apporteront les satellites SPOT montrent que leur meilleure résolution spatiale (20mx20m au lieu de 76x76m), permettra une cartographie plus précise (meilleur contourage, classification automatique de pixels plus discriminante). De plus, la possibilité d'acquérir des images SPOT stéréoscopiques permettra de mieux prendre en compte des variations d'albedo liées aux différences de relief. Par contre, les résolutions spectrales seront de même ordre ($\simeq$ 100 nm).

Landsat Thematic Mapper, TM, qui offre une résolution spectrale de 50nm en moyenne et surtout 7 bandes spectrales, est peut-être mieux approprié aux études métallogéniques. L'étude de porphyres cuprifères situés en Arizona (Abrams et al., 1983) grâce à un spectroradiomètre embarqué sur avion et simulant les 7 bandes de Landsat TM a montré que ce satellite permet la prospection de ce type de gisement.

En règle générale, il faut noter que les critères structuraux (fractures, linéaments, formations circulaires) et les critères radiométriques (signatures spectrales) doivent être combinés pour fournir des guides de prospection minière plus optimistes.

Tous ces exemples ont été choisis en zone aride.

b) Télédétection en zone à végétation non négligeable

Généralement, la végétation masque la géologie dans le domaine spectral visible-IR proche. Parfois, elle peut cependant

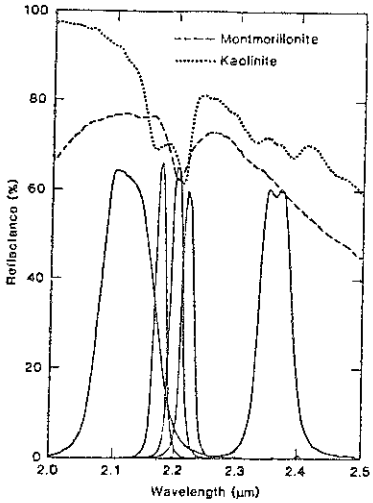


Fig. 7 : Comparaison des bandes passantes entre 2,0 et 2,5 µm du capteur satellisé SMIRR et de deux spectres d'argiles classiques.

(d'après Goetz et al., 1982).

SMIRR fut embarqué sur la navette Columbia lors de son vol de Novembre 1981.

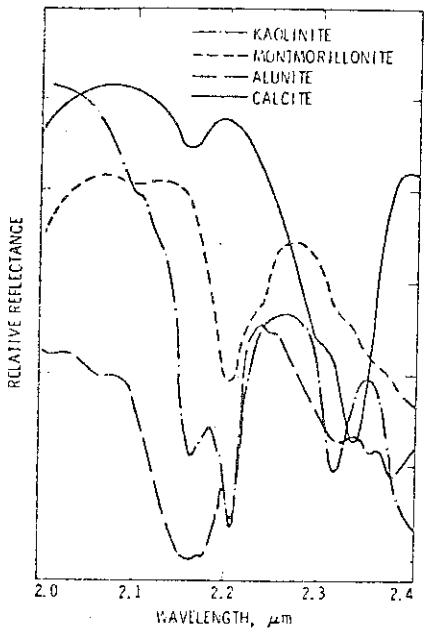


Fig. 8 : Spectres de réflectance de minéraux communs fréquemment associés dans des zones d'altération hydrothermale.

(d'après Goetz et al., 1983).

les Landsat MSS ni par Spot 1 et 2 (une bande entre 2 et 2,4 µm est prévue pour Spot 3), beaucoup de recherches préliminaires sont effectuées par spectroradiométrie de terrain ou aéroportée, ce qui permet de simuler les futurs images satellitaires.

-sur le terrain, le pixel est de l'ordre du m^2.

-lors des campagnes aéroportées, effectuées à une altitude de 2000 à 11000m, le pixel est comparable à celui des satellites. Ce mode de télédétection rappprochée permet dès maintenant de sélectionner des bandes spectrales plus étroites, de l'ordre de 10nm : le nombre d'applications s'en trouvent considérablement augmenté.

Par spectroradiométrie de terrain, Whitney et al. (1983) ont montré que la kaolinite, la montmorillonite, l'alunite, l'illite, la calcite, le gypse, la serpentine et la chlorite pouvaient être identifiés à l'aide de trois ratios, à condition toutefois que les échantillons ne possèdent pas trop d'impuretés ou ne résultent pas de mélanges de minéraux hydroxylés et carbonatés. C'est à partir de ce genre de simulations que sont programmées des expériences de télédétection à partir de la navette spatiale américaine sur des régions du globe déterminées à l'avance.

Télédétection depuis la navette Columbia dans des bandes étroites

Les premières acquisitions satellitaires de données spectrales dans des bandes étroites du visible et du proche infrarouge furent faites lors du vol de la navette Columbia de Novembre 1981.

La navette comportait un radiomètre infrarouge multispectral (SMIRR)(Fig.7) destiné à permettre l'évaluation de l'utilité de bandes spectrales étroites comprises entre 2,0 et 2,5 µm pour l'identification directe des carbonates et des argiles (Fig. 8) . Goetz et al. (1982) ont montré pour la première fois que des faciès minéraux autres que la limonite ont été identifiés directement par télédétection spatiale, et non plus simplement différenciés entre eux: carbonates, kaolinites et montmorillonites ont été cartographiés et signés, entre la dépression de Kharga et Assouan, sur le Nil, en Egypte.

II.2)- INFRAROUGE MOYEN 3,5-14 µm

Dans l'infrarouge moyen, le domaine spectral doit être décomposé en trois parties :

a) Entre 3 et 5 micromètres la lumière reçue par les capteurs satellisés a deux composantes : une partie réfléchie (réflexion du spectre solaire) et une partie rayonnée due à l'agitation thermique (émittance).

La présence simultanée de ces deux composantes sur des

images prises de jour rend difficiles l'interprétation des données satellitaires pour la géologie. Par contre, sur des images prises de nuit , on peut détecter et surveiller des phénomènes de forte intensité, tels que les feux de forêts , les flammes liées aux champs pétrolifères (Muirhead et al., 1984).

Ceci a pu être fait avec le capteur AVHRR (Advanced Very High Resolution Radiometer) qui équipe les satellites météorologiques de la série des NOAA, et qui possède une bande étroite (3,55-3,93 μm), avec une résolution spatiale de l'ordre du kilomètre, insuffisante pour des études géologiques.

b) Entre 5 et 8 μm , l'atmosphère absorbe totalement : aucune télédétection visant la surface terrestre n'est possible, aucun satellite ne couvre ce domaine.

c) Entre 8 et 14 μm , domaine appelé infrarouge thermique en télédétection, l'énergie transmise au capteur est essentiellement due à l'émisssion.
Le tableau suivant fait la liste des satellites couvrant le domaine infrarouge thermique.

SATELLITES ACTUELS AVEC IR THERMIQUE

Satellite	Orbite	Capteur	Résolution spectrale en m	Résolution spatiale en km	Acquisition depuis
METEOSAT	G	VISSR	10,5-12,5	5,0	1977
GOES 1-5	G	VISSR	10,5-12,6	8,0	1976
GMS	G	VISSR	10,5-12,5	5,0	1978
NOAA-6	H	AVHRR	3,55-3,93 10,5-11,5	1,1 à 4,0	1979
NIMBUS-7	H	CZCS	10,5-12,5	0,83	1978
NOAA-7	H	AVHRR-2	3,55-3,93 10,5-11,5 11,5-12,5	1,1 à 4,0	1981
LANDSAT-4	H	TM	10,4-12,5	0,120	1982

G:Géostationaire ; H:Héliosynchrone ; VISSR:Visible Infrared Spin Scan Radiometer ; AVHRR:Advanced Very High Resolution Radiometer; CZCS:Costal Zone Color Scanner ;TM:Thematic Mapper

Les satellites géostationnaires ont des buts de surveillance et d'études météorologiques (GOES 1-5, Meteosat et GMS).

Ceux qui sont sur orbite héliosynchrone acquièrent des données toutes les 12 heures, de manière à fournir des informations thermiques au moment du minimum (période nocturne) et du maximum (période diurne) de température d'une même région du globe. L'interprétation des résultats permet de comprendre les raisons de ces spécificités.

Résultats de télédétection dans l'IR thermique

Le satellite HCMM (Heat Capacity Mapping Mission) fut le premier satellite civil dont la mission était la cartographie thermique du globe, avec une résolution au sol de 600m, ce qui est beaucoup pour des applications géologiques. Malgré tout, les enseignements tirés des données HCMM sont intéressants.

Alors que les données de réflectances acquises par les capteurs visible-IR proche (Landsat, Spot) constituent des informations spectrales de surface, fortement tributaires des propriétés chimiques, les données d'émittance traduisent des propriétés en volume (Sabins, 1978 - Kahle, 1980). Des matériaux de même réflectance peuvent être différenciés par des émittances différentes, essentiellement parce que leurs propriétés thermiques (capacité, conductivité, inertie thermiques) sont liées à leur structure physique en volume (densité, porosité...) et à leur état hygrométrique.

Les données thermiques sont donc complémentaires des données visible-infrarouge proche (Lynn, 1984). Par exemple, les différentes zones cartographiées de température sont étroitement corrélées à certaines formations géologiques telles que calcaires, dolomies, granites, roches volcaniques (Scanvic, 1983). Des études de Rowan et Kahle (1982) et Kahle et Rowan (1980) ont mis en évidence la distinction par télédétection thermique entre roches silicatées et non silicatées . En effet, les groupements SiO_4 possèdent des vibrations fondamentales qui sont à l'origine d'une réflexion quasi-métallique des minéraux qui les contiennent. Plus précisement, la position des bandes d'absorption dépend de la distance entre les différents tétraèdres SiO_4 des matériaux silicatés (Lyon, 1965): par exemple, le quartz à une émittance minimum à 8,5 μm, l'olivine à 10 μm.

L'analyse des données HCMM a encore montré (Short et al., 1982) que, souvent, les sols associés à une roche donnée ne masquent pas la réponse thermique de cette roche sous-jacente, ni même la végétation. Le domaine thermique est donc riche d'informations pour les zones géographiques de climat tempéré (Watson et al., 1982).

II.3)- DOMAINE DES MICRO-ONDES (télédétection radar)

Le domaine électromagnétique des hyperfréquences radar est, en télédétection, un mode actif , dans lequel le signal est émis et contrôlé depuis le satellite avant d'être en partie rétrodiffusée vers son détecteur (une antenne) par le sol terrestre. En principe, le domaine des micro-ondes radar couvre des longueurs d'onde entre 6mm et 1m.

Le système radar le plus utilisé sur les satellites civils de télédétection émet une impulsion de 24cm de longueur d'onde (bande L). Le capteur appelé SAR (Synthetic Aperture Radar) équipait le satellite SEASAT destiné à étudier l'état de la mer, ainsi que plus récemment le système embarqué sur la navette Columbia (vol de Novembre 1981), dénommée SIR-A (Shuttle Imaging Radar A) (Elachi et al., 1982). Le SAR est un radar latéral : sur Seasat, l'angle d'incidence par rapport à la verticale était de 20°, sur SIR-A l'inclinaison était plus forte (50°). Dans ce dernier cas, la résolution au sol était de 30 mètres, bien adaptée aux besoins géologiques.

Les images radar enregistrées par les satellites montrent des variations d'intensité dues aux modifications du faisceau radar rétrodiffusé en fonction des propriétés physiques et morphologiques du terrain : relief, rugosité (microrelief d'échelle supérieure à $\lambda/10$) et constante diélectrique (essentiellement dépendante de la densité et de l'état hygrométrique du sol)

II.3.1) Influence du relief et de la rugosité du sol sur les images radars

Par analogie avec les notions de réflectance spéculaire et de réflectance diffuse, une surface (interface air/solide ou interface entre deux couches géologiques physiquement très différente) est lisse vis à vis du radar si elle reflète l'onde incidente spéculairement dans une seule direction. Au contraire, une surface rugueuse pour le radar est celle qui diffuse l'onde plane incidente dans toutes les directions (MacCauley, 1982).

Le point de transition entre surface lisse et surface rugueuse, vis à vis du radar, est brutal et dépend de la longueur d'onde et de l'angle d'incidence. Par exemple pour λ= 24cm, celle des SAR, et pour un angle d'incidence de 38°, des mesures empiriques de variations d'intensité du signal rétrodiffusé en fonction de la granulométrie de particules situées à la surface du sol, ont montré que le point de transition entre surface lisse et surface rugueuse se situait pour une granulométrie de 4cm (Schaber et al., 1976). Ceci est en accord avec le critère de Rayleigh (Bechmann et al., 1963) :

$$h = \lambda / 8 \cos \Theta \quad ,$$

avec h = hauteur moyenne des irrégularités de relief pour la transition lisse/rugueuse, λ = longueur d'onde et θ = angle d'incidence.

Mc Cauley et al. (1982) ont montré avec le système SIR-A, que lorsque les éléments diffusants situés à la surface du sol ont une hauteur moyenne inférieure à 4cm, le faisceau radar est réfléchi comme par un miroir : en général, il ne retourne donc pas à l'antenne détectrice située sur le satellite et la surface apparaît noire. Cependant, si des surfaces lisses sont convenablement orientées , elles peuvent réfléchir spéculairement et retourner le signal sur l'antenne avec une grande intensité : dans ce cas, elles apparaissent très brillantes. C'est ce qui se passe lors de l'imagerie radar de dunes de sable (Blom et al., 1981), dont certaines parties sont nécessairement bien orientées.

II.3.2) Influence de l'angle d'incidence

Pour des angles d'incidence du faisceau radar plus petits que 20° ou plus grand que 60° par rapport à la verticale, l'analyse du signal se heurte à des difficultés, du fait de la superposition des faisceaux rétrodiffusés (angle < 20°) ou de phénomènes d'ombres portées (angle > 60°). L'angle d'incidence du radar Seasat était de 20° , celui de SIR est de 50°. La comparaison des images d'une même région du globe obtenues à partir des deux systèmes a montré que (Elachi et al., 1982) :

- les incidences faibles (20-30°) favorisent les effets du relief général ,
- les incidences fortes (40-60°) favorisent les effets de rugosité du sol .

La combinaison d'images obtenues dans les deux modes permet d'élaborer une carte en couleur où les incidences fortes seraient utilisées pour des variations de teintes et les incidences faibles pour des variations d'intensité, une teinte caractérisant une lithologie et l'intensité d'une teinte traduisant le relief.

II.3.3) Profondeur de pénétration du faisceau radar

La profondeur de pénétration d'un faisceau micro-onde dépend de l'angle d'incidence, de la longueur d'onde et des propriétés électriques globales du matériau qui constitue le sol. C'est dire que le taux d'humidité est un facteur important puisque c'est l'eau qui est le principal responsable des variations de la constante diélectrique du milieu rocheux.

Par exemple, l'énergie électromagnétique tombant sur une surface lisse (vis à vis du radar) constituée de sable très sec et très meuble sera en partie réfléchie et en partie réfractée à l'interface air/sable.

La partie réfractée traverse l'épaisseur de sable si celle-ci n'est pas trop grande (quelques mètres), et peut être réfléchie secondairement par une autre lithologie plus compacte et/ou d'hygrométrie plus forte.

Le calcul de la profondeur de pénétration d, inverse d'un coefficient d'atténuation α, se fait par la relation (Moore, 1975) :

$$\frac{1}{d} = \alpha = \frac{2\pi}{\lambda}\left(\frac{\mu\varepsilon_r}{2}\left\{\left[1+\left(\frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_r}\right)^2\right]^{1/2} - 1\right\}\right)^{1/2}$$

où:

- μ est la perméabilité magnétique du milieu (1 dans les sols normaux contenant peu d'élément ferromagnétique),
- ε_r et ε_i sont les parties réelles et imaginaires de la constante diélectrique moyenne du milieu .

Des profondeurs moyennes de pénétration ont été calculées par Myers (1975) pour λ = 24cm, dans le cas de sables et d'argiles plus ou moins imprégnés d'humidité.
Pour des sables très secs, le faisceau radar des SAR peut pénétrer jusqu'à 6-7 mètres de profondeur.

C'est ainsi que les images Radar SIR-A, captées sur le grand désert égyptien d'Arbain, ont révélé des réseaux hydrographiques fossiles enfouis sous quelques mètres de sable éolien. Ces réseaux constituent la preuve que des conditions climatiques humides régnaient à la fin de l'ère tertiaire et au début du quaternaire dans cette région du globe (McCauley et al., 1982).

L'une des missions du SIR-B , successeur de SIR-A, est de cartographier ces anciens réseaux de drainage souterrain et de déceler d'éventuelles sources d'eau à faible profondeur. SIR-B est en outre capable de recueillir des images d'une même région sous plusieurs angles d'incidence, aptitude dont on a montré l'intérêt pour distinguer le relief et simultanément les caractéristiques physiques de surface de la lithologie.

Notons que les micro-ondes , surtout pour des angles d'incidence faibles, peuvent traverser la végétation et les nuages , contrairement à tous les autres moyens de télédétection électromagnétique. Ces propriétés ont été utilisées pour la radargraphie de la région amazonienne, où les réseaux hydrographiques complexes et mal connus ont été cartographiés malgré une couverture végétale et nuageuse importante.

CONCLUSION

Cette revue sommaire des moyens et des résultats de la télédétection satellitaire appliquée à la géologie montre l'empirisme de la méthode. Mais les géologues ne sont pas les

premiers utilisateurs des données satellitaires : les satellites de télédétection ont été , pour la plupart, calibrés pour des besoins en agronomie, en géographie, en océanographie ou en sciences de l'environnement, et ce n'est qu'après coup que les promoteurs de ces programmes spatiaux ont demandé aux géologues ce qu'ils pouvaient faire de leurs données. Finalement, les résultats sont plutôt intéressants, et incitent désormais les responsables à fixer des objectifs géologiques aux missions de télédétection spatiale.

Visible-Ir proche

La dernière décade a été marquée par l'utilisation massive en géologie des données Landsat, qui ont permis de mettre au point des systèmes de cartographie automatique. L'inventaire des linéaments et autres phénomènes structuraux a grandement contribué à améliorer la connaissance des grands traits géodynamiques et tectoniques du globe. La combinaison de guides radiométriques et structuraux devraient optimiser la prospection minière .

SPOT permettra en 1985, grâce à une meilleure résolution spatiale et à son aptitude stéréoscopique , d'améliorer les rendements de la télédétection. Dans ces domaines spectraux de courtes longueurs d'onde, les informations recueillies sont multispectrales et concernent surtout la surface terrestre : les réponses spectrales sont conditionnées par les propriétés de réflectance . Les nuages empêchent toute télédétection utile à la géologie et la végétation masque, en général, les substrats rocheux. Ce domaine spectral est donc plus spécialement utile, en géologie, pour les régions arides.L'amélioration à attendre réside dans un plus grand nombre de bandes spectrales plus étroites

Infrarouge thermique

Dans le domaine thermique, ce sont les données HCMM qui ont été les plus utilisées en géologie. Les capteurs thermiques sont surtout sensibles aux propriétés physiques en volume des roches, telles que température, porosité, humidité, propriétés qui conditionnent la valeur de l'émittance . Les images thermiques, comme la température et l'humidité , varient chaque jour et chaque saison, de sorte que les analyses d'images thermiques sont multitemporelles et fournissent des informations complémentaires des images multispectrales visible-IR proche .

Radar

Les radars satellisés les plus utiles ont été Seasat et SIR-A . Ils ont montré que l'image radar est sensible à la

morphologie des roches de surface, relief, rugosité, mais aussi à celle des roches situées en-dessous de la surface, dans la mesure où le faisceau radar peut pénétrer de quelques mètres. Les nuages et la végétation n'empechent ps le télédétection comme pour les autres domaines spectraux.

Des expériences de télédétection radar, effectuées en faisant varier longueur d'onde et angle d'incidence, feront sans aucun doute faire de gros progrès à la télédétection géologique dans les années à venir. Un satellite européen, ERS-1, est programmé pour la fin de la décade en cours.

REFERENCES

-ABRAMS M.J.,ASHLEY R.P.,ROWAN L.C. ,GOETZ A.F.H. et KHALE A.B. (1977).Geology, 5 , 713-718.

-ABRAMS M.J.,BROWN D., LEPLEY L. et SADOWSKI R.(1983). Econ.Geology, 78 ,591-604.

-BECKMANN P. et SPIZZICHINO A. (1963).The scattering of Electromagnetic Waves from Rough Surfaces,Macmillan,NY.

-BLOM R. et ELACHI C. (1981).Science, 218 ,996.

-BOTHOREL A.,CERVELLE B.,CHOROWICZ J.,TAMAIN G. et ALEM E.M. (1984).Modern Geology, 8 ,277-294.

-BOUCHET Ph., CERVELLE B., CHOROWICZ J. (1984).Remote Sensing for Geological Mapping,IUGS Pub., 18 ,Doc.BRGM 82 ,251-266.

-CONRADSEN K. et KARPOTH O. (1984). Econ.Geology, 79 ,1229-1244.

-ELACHI C. et al.(1982).Science, 218 ,996.

-GOETZ A.F.H. ,ROWAN L.C. et KINGSTON M.J. (1982).Science, 218 ,1020-1023.

-HUNT G.R. (1977).Geophysics, 42 ,501-513.

-HUNT G.R. (1979).Geophysics, 44 ,1974-1986.

-HUNT G.R., ASHLEY R.P. (1979).Econ.geology, 74 ,1613-1629.

-HUNT G.R.,et EVARTS R.C. (1981).Geophysics, 46 ,316-321.

-HUNT G.R., SALISBURY J.W., LENHOFF C.J. (1970-1976).

I. Modern Geology, 1970, vol. 1 , p.283-300.
II. Modern Geology, 1971, vol. 2 , p. 23-30.
III. Modern Geology, 1971, vol. 2 , p. 195-205.
IV. Modern Geology, 1971,vol. 3 , p. 1-14.
V. Modern Geology, 1972, vol. 3 , p. 121-132.
VIII. Modern Geology, 1973, vol. 4 , p.237-244.
IX. Modern Geology, 1975, vol. 5 , p. 15-22.
XI. Modern Geology, 1976, vol. 5 , p. 211-217.
XII. Modern Geology, 1976, vol. 5 , p. 219-228.

-HUNT G.R. et SALISBURY J.W. (1978).Geophysics, 43 ,738-747.

-HUNT G.R. et WYNN J.C. (1979).Geophysics, 44 ,820-825.

-KHALE A.B. (1980).Surface Thermal Properties in Remote Sensing in Geology,John Wiley,257-274.

-KHALE A.B. et ROWAN L.C.(1980). Geology, 8 ,234-239.

-LEFEVRE M.J. (1980). Chronique de la Recherche Minière,BRGM, 453 ,41-63.

-LYNN D.W. (1984). in Satellite Remote Sensing: Review and

Preview,Remote Sensing Society,G.B.,41.
-LYON R.J.P. (1965).Econ.Geology, 60 ,715-736.
-MAQUET M. CERVELLE B. et GOUET G. (1981) Mineral.Deposita, 16 , 357-373.
-McCAULEY J.F.et al. (1982). Science, 218 ,1004-1020.
-MILTON N.M., COLLINS W., CHANG S.H. et SCHINDT R.G. (1983). Econ.Geology, 78 ,605-617.
-MOORE R.K. (1975).in Manual of Remote Sensing, Amer.Soc.Photogrammetry, vol.2, 1715-1813.
-MUIRHEAD K. et CRACKNELL A.P. (1984). Satellite Remote Sensing: Review and Preview,Remote Sensing Society, G.B.,411-419.
-MYERS V.I. (1984) in Satellite Remote Sensing:Review and Preview,Remote Sensing Society,G.B.,41.
-PODWYSOCKI N.H. ,SEGAL D.B. et ABRAMS M.J. (1983). Econ.Geology, 78 ,675-687.
-ROWAN L.C. (1980). Sixth Annual Pecora Symp., Abstracts,106-107.
-ROWAN L.C., GOETZ A.G.H. et ASHLEY R.P. (1977). Geophysics, 42 ,522-535.
-ROWAN L.C. et KHALE A.B. (1982).Econ.Geology, 77 ,441-452.
-SABINS F.F. Jr(1978). Remote Sensing: Principles and Interpretation, W.H.Freeman, San Francisco.
-SCANVIC J.Y. (1983). Utilisation de la Télédétection en Sciences de la Terre, Manuels et Methodes, BRGM, 7 .
-SCHABER G.G., BERLIN G.L. et BROWN W.E. (1976).Geol.Soc.Am.Bull. 87 ,29.
-SHORT N.M. et STUART L.M. Jr. (1982). The HCMM Anthology, NASA Scient. and Techn. Inf.Branch Edit.
-WATSON K. HUMMER-MULLER S. et OFFIELD T.W. (1982) .Geologic Thermal Inertia Mapping using HCMM Satellite Data, IEEE Digest, 1 , 21.
-WHITNEY C.G., ABRAMS M.J. et GOETZ A.F.H. (1983). Econ.Geology, 78 , 688-698.

CHAPITRE XVII

SPECTROSCOPIE À NANOÉCHELLE
LES PERTES D'ÉNERGIE DES ÉLECTRONS SUR LE STEM

Tahar MANOUBI

SPECTROSCOPIE A NANOECHELLE - LES PERTES D'ENERGIE DES ELECTRONS SUR LE STEM

Tahar Manoubi

INTRODUCTION

Au cours de l'étude, sur des échantillons en lames minces, de certains problèmes rencontrés en biologie, minéralogie ou en science des matériaux, la microscopie électronique fournit des informations utiles sur la morphologie et la structure cristalline avec une excellente résolution spatiale (inférieure au nanomètre). Cependant, cette information reste insuffisante si elle n'est pas complétée par une caractérisation de la composition chimique et de certaines propriétés physiques, si possible, avec la même résolution.

C'est pour répondre à ce besoin que s'est développée, parmi d'autres méthodes d'analyse ponctuelle, la spectroscopie de pertes d'énergie des électrons transmis. Parmi les différents signaux résultant de l'interaction entre le faisceau d'électrons incident d'énergie E_o et l'échantillon dans une colonne de microscope électronique, le spectre de la distribution énergétique des électrons transmis contient en effet des informations intéressantes qui ne sont pas sans analogie avec les résultats d'autres méthodes spectroscopiques sur des niveaux atomiques et utilisant un rayonnement excitateur de nature différente (photon X).

L'intérêt d'associer une telle technique spectroscopique à la microscopie électronique est de pouvoir associer ces informations à une zone sur l'échantillon très réduite et bien définie par rapport à la connaissance que nous en fournit la diffraction ou les images en fond clair et en fond noir.

Bien que la mise en évidence des pertes d'énergie d'électrons transmis à travers une lame mince date du début des années 1940 (1), ce n'est que depuis les années 1960-70 que leur utilisation à des

fins de microanalyse a été effective grâce au développement de l'instrumentation. Leur importance comme outil de caractérisation chimique a été mise en évidence surtout à la suite des travaux de Wittry, Cosslett et Ferrier (2) et de Colliex et Jouffrey (3) concernant les excitations des niveaux atomiques profonds. Nous assistons actuellement à une large extension des recherches dans ce domaine, et la notion de microscopie électronique analytique est devenue universellement acceptée, surtout avec l'avènement de nouveaux microscopes (STEM).

Le cours que nous présentons ici ne peut pas couvrir les multiples aspects de la spectroscopie de pertes d'énergie. Après avoir resitué dans son contexte l'analyse par pertes d'énergies, nous donnons, dans un premier chapitre, sans les démontrer, les équations fondamentales permettant de comprendre l'interaction entre le faisceau primaire et la lame mince (échantillon). Dans le deuxième chapitre, nous décrivons l'instrument et les paramètres expérimentaux importants qu'il faut maîtriser. Le troisième chapitre est consacré à la présentation des deux régions intéressantes d'un spectre de pertes d'énergie, à savoir :

. la région des pertes proches (5 à 50 eV),
. la région des pertes lointaines (50 à 2000 eV),

et les informations aussi bien qualitatives que quantitatives que l'on peut en déduire. Nous décrivons aussi les précautions à prendre pour l'interprétation de ces spectres.

I - FONDEMENTS THEORIQUES ET EQUATIONS DU PROCESSUS PHYSIQUE

Dans un choc, l'électron primaire possédant l'énergie cinétique E_o et la quantité de mouvement $\hbar\vec{k}_o$ échange avec la cible une certaine quantité d'énergie ΔE et une quantité de mouvement $\hbar\vec{q}$ (Fig. 1).

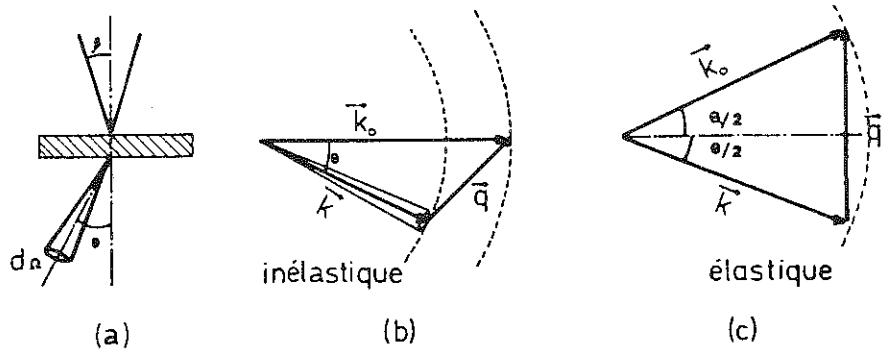


Fig. 1 - Schéma d'interaction électron-matière : a) un faisceau primaire incident sur une lame mince est diffusé dans un angle solide dΩ autour de la direction θ (β étant l'angle d'illumination). b) diffusion inélastique - c) diffusion élastique.

La probabilité pour que dans l'état final il soit diffusé dans un angle solide $d\Omega$ autour d'une direction faisant un angle θ avec le faisceau incident s'exprime en termes de section efficace doublement différentielle en énergie et en angle solide :

$$\frac{d^2\sigma}{d(\Delta E)d\Omega} \quad (\text{en } cm^2) \qquad (1)$$

On distingue généralement trois situations :

. l'absence de diffusion : les électrons transmis ont échangé avec la cible une quantité d'énergie ΔE et une quantité de mouvement non détectables avec l'instrumentation mise en jeu.

. la diffusion élastique : les électrons transmis ont subi une variation de la quantité de mouvement et par conséquent une déviation angulaire θ mais sans variation d'énergie.

. la diffusion inélastique : les électrons ont transféré à la cible une quantité d'énergie ΔE mesurable.

L'électron est décrit, dans l'espace des moments, par ses vecteurs d'onde $\vec{k}_o$ et $\vec{k}$ respectivement avant et après la collision. La quantité de mouvement transférée à la cible est

$$\hbar\vec{q} = \hbar\,(\vec{k}_o - \vec{k}).$$

Dans le cas de la diffusion élastique on a $||\vec{k}|| = ||\vec{k}_o||$

$||\vec{q}|| = 2\,||\vec{k}_o||\sin\theta/2$; ce qui donne dans la limite des petits angles $||\vec{q}|| = ||k_o||\theta$.

Pour la diffusion inélastique : $||\vec{k}|| < ||\vec{k}_o||$, $q^2 = k_o^2 + k^2 - 2k_o k\cos\theta$ qui s'écrit dans la limite des petits angles $q^2 = q_{//}^2 + q_{\perp}^2 = k^2\theta^2 + (\Delta k)^2$

or $\Delta k = k.\frac{\Delta E}{2E_o} = k.\theta_E$ (2) donc $q^2 = k^2(\theta^2+\theta_E^2)$ où θ_E = angle critique de diffusion. En ce qui concerne la diffusion inélastique, deux approches sont possibles : la 1ère consiste à considérer le solide comme une assemblée d'atomes sans interactions, approche valable surtout pour les orbitales atomiques profondes et donc pour les pertes lointaines($\Delta E > 50$ eV).

Dans cette approche, le formalisme de la diffusion inélastique des particules chargées par un atome isolé revu par Inokuti (4) exprime clairement le comportement de la section efficace (différentielle ou intégrée) qui s'écrit :

$$\frac{d^2\sigma}{d(\Delta E)d\Omega} = \frac{2e^4}{mv^2\Delta E} \cdot \frac{1}{\theta^2+\theta_E^2} \cdot \frac{df(\theta,\Delta E)}{d(\Delta E)} \qquad (3)$$

où $\frac{df(\theta,\Delta E)}{d(\Delta E)}$ est la force d'oscillateur généralisée pour une transi-

tion correspondant à une perte d'énergie ΔE, entre l'état initial 0 d'énergie ε_o et un état final n du continuum défini par son énergie ε au-dessus du niveau de Fermi (et par les autres nombres quantiques).

La deuxième approche consiste à représenter le solide comme un gaz d'électrons en interaction, libres de se déplacer au milieu d'un gel de charges positives. Contrairement à l'approche précédente, ce modèle appelé modèle du Jellium, tient compte de l'interaction Coulombienne entre électrons. Dans ce modèle Pines et Nozières (5) ont montré qu'il était possible d'exprimer la section efficace de diffusion en fonction de la constante diélectrique complexe $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ qui est tout à fait adaptée pour décrire la réponse du gaz d'électrons à la perturbation extérieure créée par l'électron incident :

$$\frac{d^2\sigma}{d(\Delta E)d\Omega} = \frac{1}{2\pi^2 E a_o} \cdot \frac{1}{\theta^2+\theta_E^2} \cdot \mathrm{Im}\left(-\frac{1}{\varepsilon(\theta,\omega)}\right) \qquad (4)$$

où a_o = rayon de Bohr. Le terme $\mathrm{Im}(-\frac{1}{\varepsilon})$ est appelé fonction perte d'énergie.

Signalons que les sections efficaces d'excitation des électrons de valence (gaz d'électrons) sont généralement deux à trois ordres de grandeur plus importantes ($\simeq 10^{-18}\,cm^2$) que celles des excitations des électrons des couches profondes qui sont de l'ordre de 10^{-20} à $10^{-22}cm^2$. Le lecteur trouvera à la fin de ce cours quelques références sur le calcul ou la mesure expérimentale des sections efficaces différentielles ou intégrées.

Avant de voir comment se concrétisent, dans la pratique, ces concepts théoriques, il est utile de connaître l'instrument, sa configuration et les paramètres expérimentaux à maîtriser pour bien comprendre et interpréter les résultats que l'on peut obtenir.

II - INSTRUMENTATION

Nous considérons essentiellement le STEM pur ("dedicated") à partir de notre expérience personnelle sur l'appareil Vacuum Generators HB5 équipé d'un canon à effet de champ et couplé à un spectromètre Gatan 607, en fonctionnement à Orsay. Ceci ne constitue qu'une des méthodes d'utilisation de la spectroscopie des pertes d'énergie en microscopie électronique. Nous devons aussi mentionner les systèmes dispersifs du type Castaing-Henry adaptés sur un microscope conventionnel dès 1962 (6) et dont les premières applications analytiques à partir des modes de plasmons métalliques ont été décrites par El Hili (7). Il existe des développements commerciaux récents de ce type d'appareillage (société Zeiss).

Signalons en outre qu'il existe de nombreux microscopes conventionnels (CTEM) pouvant recevoir un accessoire de balayage, on parle alors de microscopes mixtes (CTEM/STEM) et on peut utiliser

un système dispersif énergétique du même type que ceux que nous décrivons. Dans ce chapitre, nous présentons succinctement le STEM et son fonctionnement, principalement en tant qu'instrument d'analyse.

1) Principe fondamental de fonctionnement.

Le principe fondamental de la formation de l'image en STEM est simple. L'image réduite d'une source électronique de haute brillance est formée au niveau de l'échantillon au moyen d'un ensemble de lentilles focalisantes (appelées condenseur et objectif pour la dernière). Cette sonde peut être, au choix, maintenue fixe ou être déplacée suivant un processus déterminé sur la surface de l'échantillon. Celui-ci, une lame mince, est traversé par le faisceau d'électrons et est le siège d'un grand nombre d'interactions qui se manifestent par des signaux divers. Ceux-ci sont recueillis par plusieurs détecteurs placés autour du spécimen et ils modulent en synchronisation l'intensité des différents tubes cathodiques pour former des images. La figure (2) montre une représentation schéma-

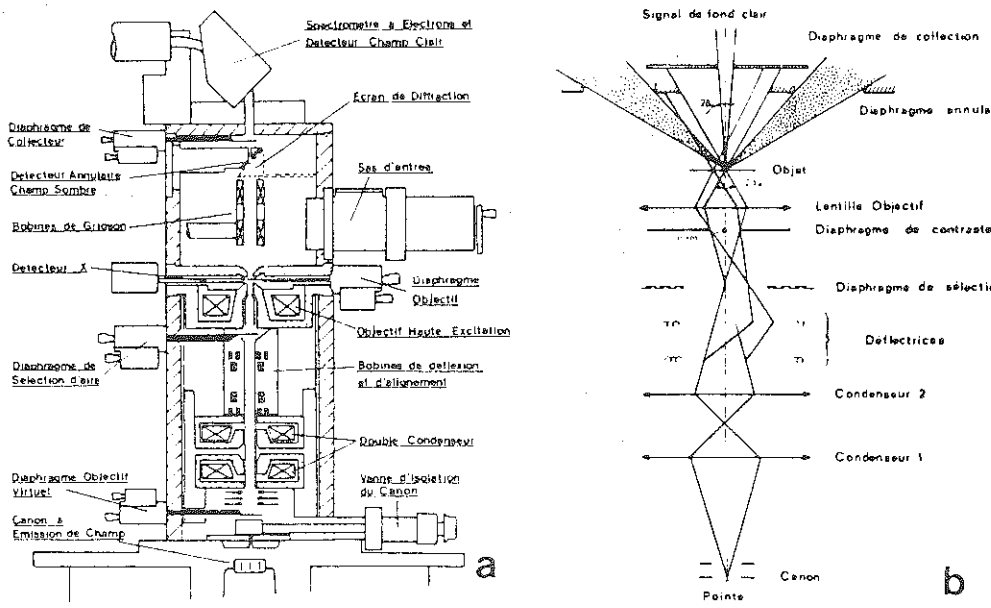


Fig. 2 - a) Coupe schématique de la colonne du microscope VG HB 5 soulignant les différentes positions des différents détecteurs. b) Schéma du parcours des électrons dans la colonne.

tique de la colonne optique du STEM VG HB 5 . Cet appareil est équipé d'un canon à effet de champ, ce qui permet d'avoir assez de courant dans une sonde de taille réduite (Fig. 3). Les détecteurs dont il est muni sont :

. un petit détecteur axial pour la mesure de l'intensité transmise (image champ clair) ;

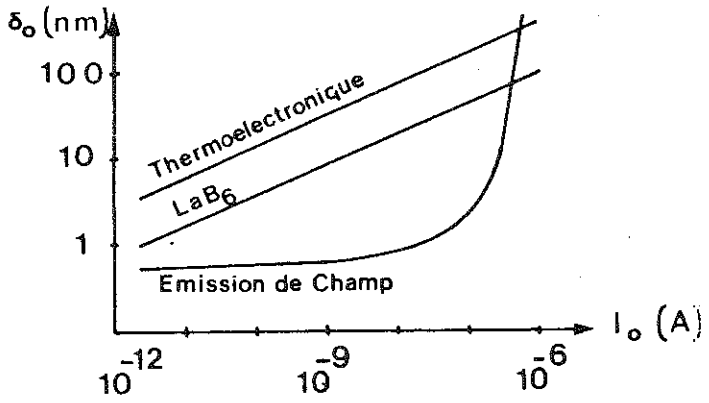


Fig. 3

Relation courant-diamètre de sonde disponible à partir des différents types de sources d'électrons.

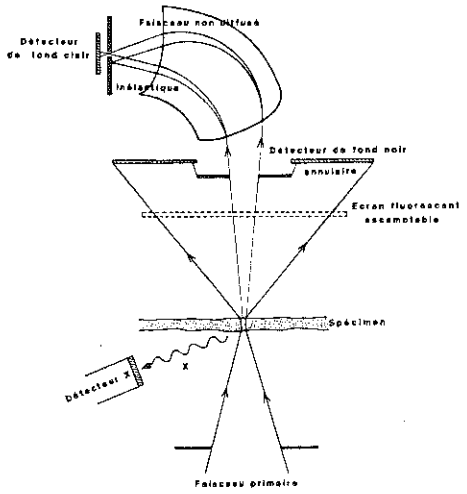


Fig. 4

Schéma de principe des différents détecteurs montés sur la colonne du microscope STEM VG HB 5

. un large détecteur annulaire pour la mesure de l'intensité diffusée en dehors du domaine angulaire défini par le cône des électrons incidents ;

. un détecteur pour l'émission X : c'est un détecteur Si-Li, pouvant avoir une surface de 30 mm^2 correspondant à un angle solide total de 0.15 sr. L'angle de visée est typiquement de 15°. La figure (4) représente les schémas de principe des trois détecteurs.

Le caractère spécifique du STEM est que l'information bidimensionnelle relative à l'échantillon est acquise séquentiellement suivant une trame point par point. Par contre, dans le CTEM une large zone du spécimen est illuminée et l'information spatiale est obtenue par utilisation d'un détecteur bidimensionnel qui la recueille simultanément pour tous les points de l'objet (comme une plaque photographique). En outre, dans le STEM, plusieurs signaux sont mesurés en même temps par les différents détecteurs à partir d'un point de l'échantillon défini pour la position de la sonde d'électrons incidents, ce qui offre une quantité d'informations recueillies accrues par rapport au CTEM et une souplesse de manipulation des images en temps réel et aussi pour leur acquisition sous forme analogique ou digitale afin de les traiter en ligne ou a posteriori.

2) *Le STEM, instrument de microanalyse.*

Par sa conception qui permet d'explorer l'échantillon point par point et de recueillir les signaux consécutifs à l'interaction avec le faisceau d'électrons primaires, le STEM tend à s'imposer comme un instrument privilégié pour la microanalyse des tous petits volumes de matière, typiquement des "nanovolumes" ; nous allons essayer d'illustrer cet aspect très important du développement de microscopie analytique par quelques résultats obtenus dans trois domaines.

a) La microdiffraction.

Avec le STEM équipé d'un canon à effet de champ, on a dit que l'image est obtenue en focalisant le faisceau incident, sur l'échantillon, en une sonde (< 1 nm). Quand elle est maintenue fixe, un diagramme de microdiffraction en faisceau convergent peut être enregistré à partir d'une zone dont la taille est définie par le diamètre de la sonde. Ces figures de microdiffraction permettent d'étudier la cristallographie des petits volumes et leurs défauts dont la contribution serait perdue dans le fond continu d'un cliché de diffraction classique par sélection d'aire.

Dans le cas simple à 2 ondes, la périodicité des franges, représentant la variation de l'intensité diffractée en fonction de l'écart à l'angle de Bragg est inversement proportionnelle à l'épaisseur de la zone diffractante. Cette méthode permet de mesurer l'épaisseur avec une précision pouvant atteindre 2 % (8).

b) Analyse X.

Cette technique est fréquemment utilisée en STEM. Elle est réalisée à l'aide d'un système à dispersion en énergie. Pour de plus amples informations, le lecteur peut se référer au cours de Tixier (9). Ici nous ne rappelons que les principes fondamentaux.

Le spectre d'émission X d'un échantillon comprend deux contributions distinctes :

- des pics caractéristiques qui proviennent de l'émision photonique associée aux électrons qui retombent dans les trous des niveaux atomiques profonds créés antérieurement par ionisation sous impact du faisceau primaire ;

- un fond continu de Bremstrahlung qui est important surtout aux faibles énergies et provient du ralentissement des électrons à la traversée de l'échantillon. Il peut exister en outre une contribution parasite provenant de la fluorescence, sous l'impact d'électrons rétrodiffusés des différents diaphragmes situés autour de l'échantillon. Pour améliorer la sensibilité de la méthode en optimisant le rapport entre l'intensité des pics caractéristiques et celle du fond continu de Bremstrahlung on place le détecteur X vis-à-vis de la face d'entrée de l'échantillon. Par ailleurs, les effets de fluorescence de la colonne sont réduits en utilisant une cartouche porte-échantillon faite en matériau de faible Z (graphite ou béryllium) et en remplaçant le diaphragme objet situé entre les pièces polaires de l'objectif par un diaphragme de contraste équivalent (dit "virtuel") situé près du canon loin de l'échantillon et du détecteur. La figure (5) montre un spectre l'émission X avec ses différentes contributions.

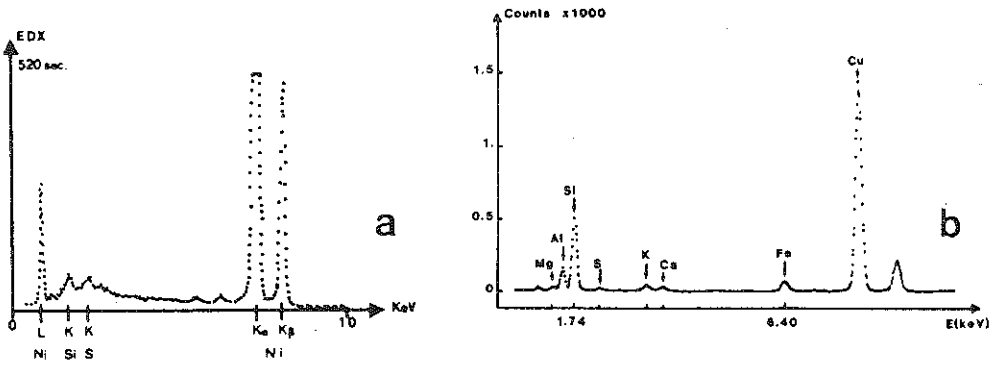


Fig. 5 - a) Spectre d'émission X (S dans Ni) montrant la contribution du fond continu de Bremstrahlung et celle des raies caractéristiques. b) Spectre d'émission X d'une smectite ; la contribution de Bremstrahlung est minime car la lame est très mince, par contre la raie du cuivre est due au fond continu parasite induit par la fluorescence de la grille porte-échantillon.

Signalons que l'effacité de collection des détecteurs X est faible, car les rayons X sont émis de manière isotrope dans l'espace (angle solide 4π) alors que la collection se fait dans une fraction de l'angle solide d'émission. Cependant, à cause de son acquisition simultanée sur tout le spectre X, la méthode dite EDX (Analyse X par dispersion d'énergie) utilisant un détecteur Si-Li, se trouve particulièrement bien adaptée pour des raisons d'efficacité de détection à l'analyse des lames minces ou de très petits volumes de matière. A l'opposé, les méthodes dites WDX (Analyse X par dispersion de longueur d'ondes) souffrent d'une faiblesse de détection qui les rend inutiles quand on désire analyser des volumes de quelques nanomètres.

Si l'on désire mentionner quelques performances limites d'analyse X très localisée, Dexpert et Freund (10) ont obtenu des signaux correspondant à quelques centaines d'atomes sur des micro-particules de catalyseur. Beaunier et al. (11) ont mis en évidence un effet de ségrégation intergranulaire correspondant à une fraction de plan atomique dans le plan de joint de grains.

c) La spectrométrie des pertes d'énergie.

Il y a diverses possibilités d'utilisation de cette spectrométrie, soit par l'intermédiaire de spectres de pertes d'énergie pour une zone déterminée ou dans une direction de diffusion, soit par l'intermédiaire d'images ou de diffractions filtrées en énergie. Pratiquement toutes ces méthodes peuvent être mises en oeuvre en adaptant un spectromètre de pertes d'énergie sur le faisceau transmis. Le système le plus simple est un secteur magnétique uniforme qui permet la discrimination en énergie des électrons transmis par le spécimen. La figure 6 montre le principe de l'adaptation d'un tel spectromètre sur la colonne du STEM.

. Propriétés du spectromètre et couplage avec le STEM.
Pour bien comprendre le fonctionnement du spectromètre, disons simplement qu'il transfère une certaine distribution d'électrons diffusés au niveau de l'échantillon (plan objet) vers un plan image dans lequel est situé le système des fentes de sélection permettant de recueillir une certaine bande énergétique autour de la perte d'énergie ΔE. Le pouvoir de dispersion d'un tel système est de l'ordre de 1 µm par eV au niveau des fentes de sélection, ce qui nécessite une excellente précision d'usinage. On peut effectuer l'enregistrement d'un spectre soit en modifiant l'excitation de l'aimant, soit en agissant sur un système de bobines déflectrices situées après le spectromètre.

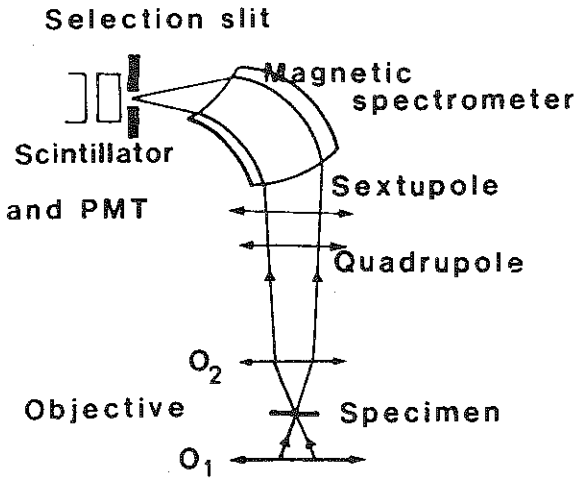


Fig. 6 - Schéma du principe d'adaptation d'un spectromètre magnétique sur la colonne du STEM.

Un autre facteur déterminant pour la résolution énergétique du spectromètre réside dans ses propriétés optiques. Si la focalisation est bonne, la fonction de réponse du spectromètre pour un point objet doit être un point image. En fait, un tel dispositif présente généralement des aberrations d'ouverture du second ordre, qui peuvent introduire des artefacts importants si l'on ne prend pas un soin particulier à les corriger. Le développement récent de spectromètres corrigés de ces aberrations a permis de remédier à cette difficulté et de conserver une bonne résolution énergétique (< 1 eV). Cette résolution est nécessaire pour étudier les structures fines qui apparaissent sur les seuils des différents signaux caractéristiques détectables typiquement entre 0 et 2 kV. Plusieurs méthodes permettent de remédier à ce problème, outre le développement de spectromètres mieux corrigés. C'est par exemple l'utilisation de lentilles après l'échantillon qui permettent de modifier la distribution angulaire entre la face de sortie du spécimen et l'entrée du spectromètre. Dans le cas de notre STEM, c'est le rôle du champ qui réside dans l'objectif après l'échantillon, il agit comme une lentille mince avec un facteur de compression angulaire de l'ordre de 5 (Fig. 7). Pratiquement, on peut ainsi enregistrer des spectres présentant un bon rapport signal/bruit à partir de volumes très petits (taille de la sonde variant entre 0,5 et 2 nm) et avec une bonne résolution énergétique. La figure (8) montre deux exemples où l'on mesure dans ces conditions une largeur énergétique à mi-hauteur de 0,45 eV sur le pic élastique et inférieure à 1 eV sur le pic M_5 du sesquioxide d'Holmium (Ho_2O_3) à 1351 eV.

. Sur les possibilités d'utilisation.

Sur la face de sortie de la lame mince, l'intensité électronique diffusée est fonction de 3 variables indépendantes : $I(\vec{r},\vec{\vartheta},\Delta E)$

$\vec{r}$: coordonnées du point d'impact,
$\vec{\vartheta}$: direction de diffusion
ΔE : valeur de la perte d'énergie

$$I(\vec{r},\vec{\vartheta},\Delta E) = I_o.N.\frac{d^2\sigma}{d(\Delta E)d\Omega} \qquad (5)$$

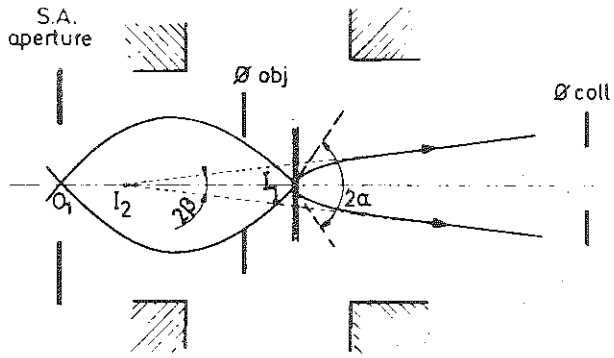


Fig. 7 - Trajectoires électroniques à l'intérieur des pièces polaires d'un objectif haute excitation.

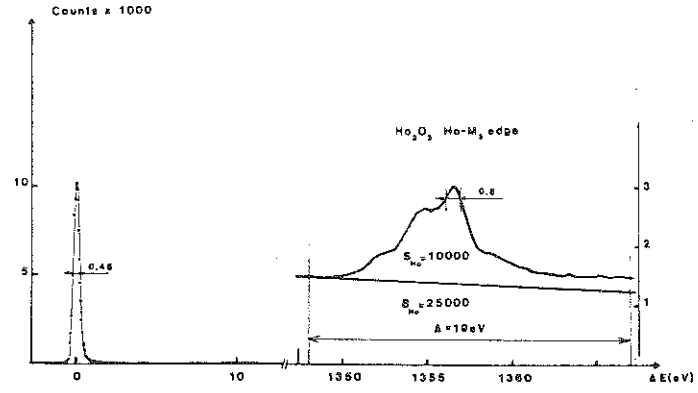


Fig. 8 Spectre (ELS) enregistré sur une lame mince de Ho_2O_3.

où N = nombre d'atomes irradiés par unité de surface et I_0 est le courant incident.

Une mesure expérimentale de I se fait généralement en faisant varier un paramètre et en intégrant partiellement les deux autres. On peut donc définir plusieurs types d'expériences dont les plus utilisées dans le domaine qui nous concerne ici sont :

- le mode analyse en aire sélectionnée : on maintient $\vec{r}$ fixe et on intègre la mesure de I(ΔE) dans un angle solide Ω ;

- le mode de cartographie chimique par images filtrées : pour le même angle solide de collection on définit ΔE pour une certaine ouverture du système des fentes de sélection à la sortie du spectromètre et on enregistre $I(\vec{r})$ en déplaçant le spot sur l'échantillon.

Le spectre se présente sous la forme d'un histogramme révélant successivement :

. un pic de non diffusion,
. un pic de plasmon plus ou moins complexe,
. et plusieurs discontinuités caractéristiques marquées par un seuil d'excitation de niveaux atomiques suivi d'une décroissance monotone. Ce profil de diffusion simple se superpose à un fond continu de transition individuelles intrabandes.

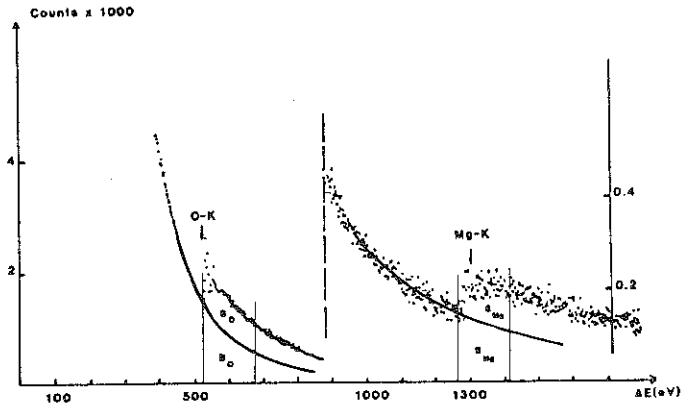


Fig. 9 - Spectre de perte d'énergie enregistré sur des cubes de MgO, avant chaque seuil caractéristique. Le fond continu est extrait selon la loi en puissance : pour O-K : $7.10^{13}(E)^{-4}$; pour Mg-K : $4.10^{10}E^{-3}$.

Sur la figure 9 nous présentons un spectre de pertes d'énergie obtenu sur le STEM en mode de balayage sur une aire sélectionnée sur un échantillon d'oxyde de magnésium (MgO). Avant un seuil caractéristique ; le fond continu résultant des transitions individuelles

et de la décroissance monotone des excitations de plus basse énergie peut être modélisé par une loi en puissance (12) $A(\Delta E)^{-R}$. Les coefficients A et R sont calculés par une méthode de "fitting des moindres carrés" non linéaire avec test de χ^2 (13). Le fond continu est alors extrapolé au-delà du seuil puis soustrait du spectre.

III - ETUDE DU SPECTRE DE PERTES D'ENERGIE OU DES ASPECTS DE LA NANOANALYSE

1) *Analyse qualitative.*

Nous venons de voir que l'interaction entre l'électron incident et l'échantillon se traduit par une perte d'énergie caractéristique représentée sur le spectre par un seuil superposé à un fond continu.

Les premières études concernant les spectres des seuils d'excitations profondes ont montré une similitude entre ces seuils et les diagrammes de la densité d'états inoccupés de la bande de conduction. Leur forme générale est déterminée par des considérations atomiques. Elle dépend de la symétrie des orbitales initiales et finales qui obéissent à la règle de sélection des transitions dipolaires :

$$\Delta \ell = \ell' - \ell = \pm 1.$$

Une observation détaillée fait apparaître une variété de formes, d'amplitudes et de structure de ces seuils. Colliex (14) a regroupé les seuils intéressants pour les éléments purs dans l'intervalle d'énergie de 30 eV à 2 500 eV et les a classés en 5 familles dont les caractéristiques principales sont définies par des considérations de physique atomique comme le montre la figure 10.

a) Profil en dent de scie, tel que celui calculé dans le modèle hydrogénoide ; il caractérise essentiellement les seuils K.

b) Profil type de baleine endormie, seuil retardé caractérisant essentiellement les seuils L_{23} et M_{45}.

c) s'applique généralement au couplage spin-orbite, ce type caractérise essentiellement les seuils L_{23} de la série des métaux de transition (3d) de Ca jusqu'à Ni et des métaux de transition 4d de Sr à Pd, ainsi que les seuils M_{45} de Cs, Ba et des lanthanides.

d) caractérise presque tous les seuils d'excitation se trouvant à des énergies basses (20 à 50 eV), correspond essentiellement au seuil N_{45} des lanthanides, N_{23} de la série allant de Y à Pd.

e) C'est un cas spécial d'un seuil retardé mixte entre une transition vers un état lié au seuil (marqué par le pic) et un continuum retardé apparaissant comme un second maximum plus faible à 100 eV au-delà du premier.

Les excitations les plus importantes correspondent à un état initial avec une bande occupée de ℓ maximum pour une couche électronique n donnée, telles que 1s, 2p, 3d qui sont plus intenses que 2s, 3s, 3p.

Il est très difficile et modérément utile pour la spectroscopie de minéraux d'obtenir expérimentalement des spectres atomiques. Les échantillons qui nous concernent consistent habituellement en une assemblée de un ou de plusieurs types d'atomes constituant le solide, et les seuils observés ont une structure supplémentaire plus ou moins complexe imposée par des effets du solide. Des études systématiques ont été faites pour obtenir une librairie aussi complète que possible de ces spectres (15). Les détails des profils dépendent de la variété allotropique ou de la nature du composé dans lequel se trouve l'élément considéré.

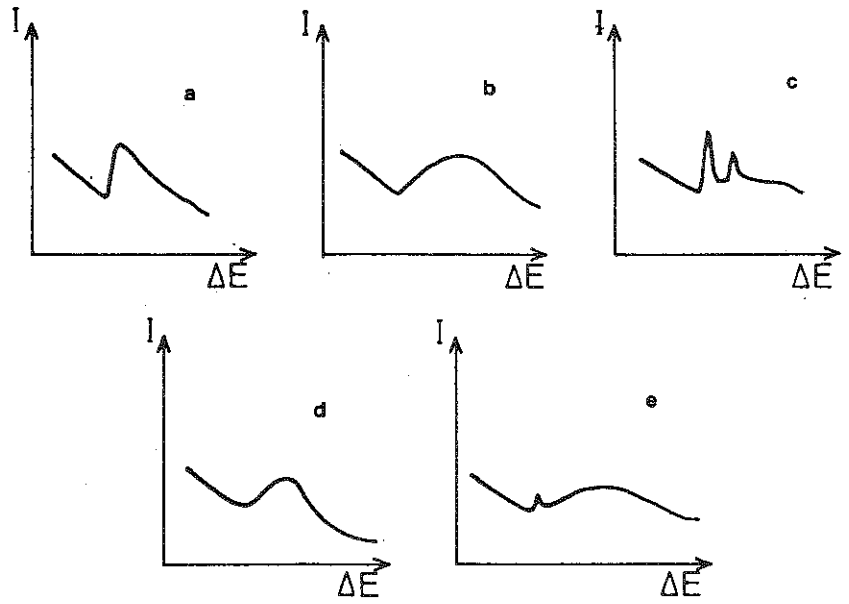


Fig. 10 - Les 5 familles des seuils d'excitation, citées dans le texte, et regroupées par C. Colliex.

a) Le seuil lui-même : sa forme et la variation de sa position ; cette dernière renseigne sur la nature chimique de l'atome excité. Les figures 11 et 12 montrent les seuils L_{23} des métaux légers dans les oxydes MgO, Al_2O_3 et SiO_2 ainsi que les seuils L_{23} des métaux de transitions (3d) dans les oxydes Sc_2O_3, TiO_2 et NiO.

Si pour les premiers les seuils présentent un profil caractérisé par un maximum très prononcé surmonté de structures fines très bien marquées, pour les seconds, le profil est constitué de deux "lignes blanches" clairement résolues par le couplage spin-orbite. Notons aussi que la position de ces seuils par rapport aux métaux purs, est décalée vers les hautes énergies ("chemical shift"). Ceci est dû à la nature de la liaison chimique. A titre d'exemple,

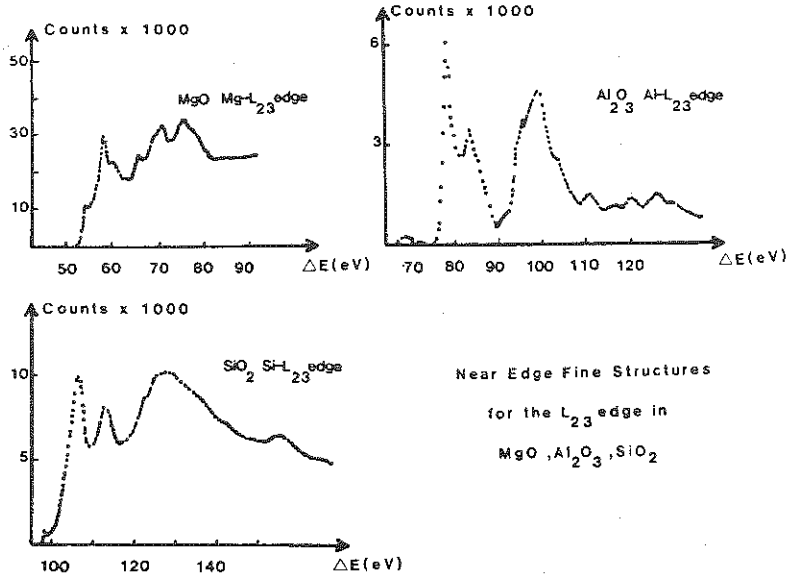


Fig. 11 - Spectres ELS présentant des seuils d'excitation de certains métaux légers et leur structure près du seuil (ELNES).

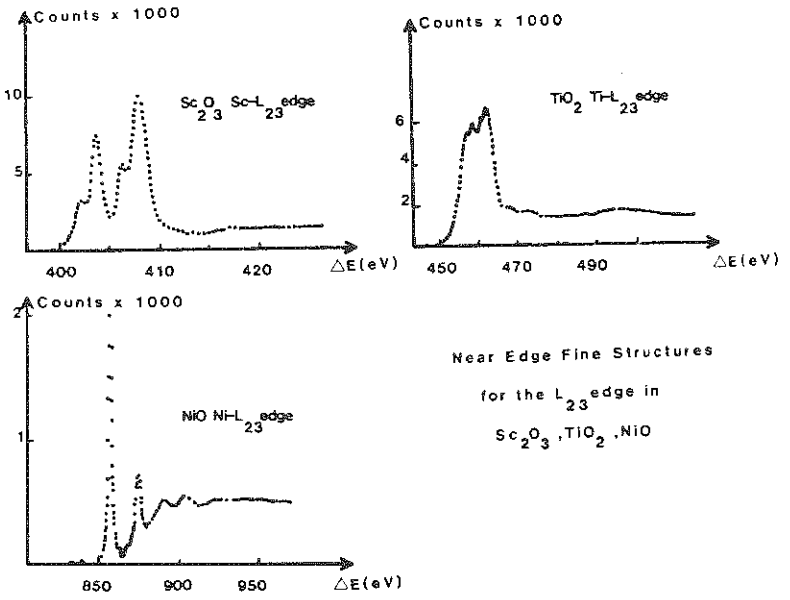


Fig. 12 - Spectres ELS présentant des seuils d'excitation de certains métaux légers et leur structure près du seuil (ELNES).

citons que le seuil Si-L_{23} est à 99,5 eV dans Si, à 102,5 eV dans SiO et 105,5 eV dans SiO_2 (16)et(17). Voir également la référence (18) et (19) pour une discussion plus complète de l'origine et de l'interprétation du "chemical shift".

b) La structure près du seuil (ELNES), acronyme de XANES utilisé par Colliex (18) et Taftø et Zhu (19) pour désigner la structure apparaissant juste après le seuil et s'étendant sur un intervalle de 10 à 50 eV au-dessus, dans les spectres de pertes d'énergie. Ces structures ont été interprétées jusqu'à présent en termes de densité d'états dans la bande de conduction, elles apportent un type de renseignements complémentaires (17). Elles ne sont pas sensibles à la distance des premiers voisins, mais peuvent renseigner à la fois sur l'orbitale excitée (état de valence) et sur la symétrie de l'environnement au niveau des premiers voisins. La figure 13 montre le seuil O-K dans les oxydes des métaux légers (MgO, Al_2O_3 et SiO_2). Nous remarquons que s'il y a une similitude entre les seuils O-K dans SiO_2 et Al_2O_3 qui sont plutôt de type moléculaire, celui dans MgO est plutôt de type solide et montre une structure différente. Ces caractères peuvent être attribués au fait que dans MgO le site de l'oxygène est bien défini octaédrique, alors que dans Al_2O_3 et SiO_2 il est plutôt mal défini.

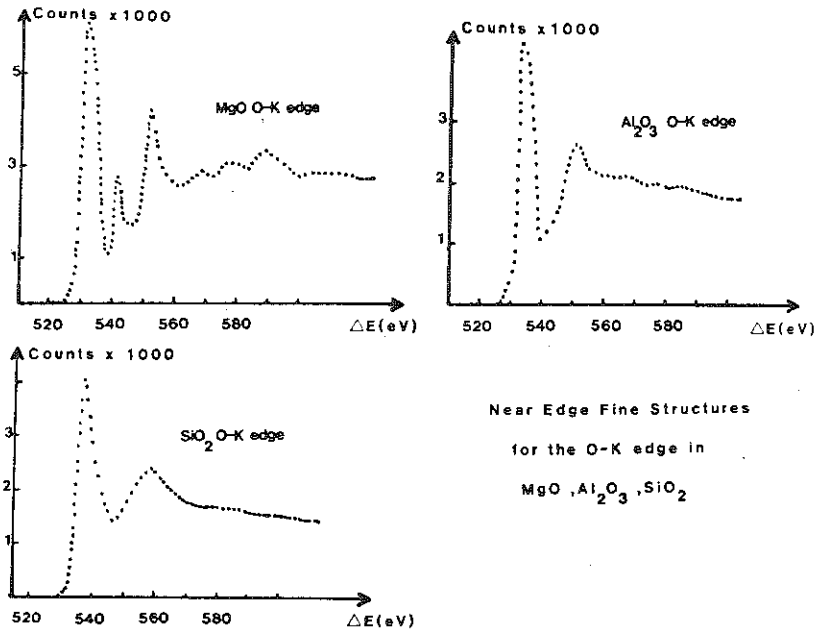


Fig. 13 - Spectres ELS présentant le seuil K de l'oxygène dans des oxydes de métaux légers.

La figure (14) montre les seuils O-K dans Sc_2O_3 (bcc), TiO_2 (rutile) et NiO (cubique type NaCl). Dans Sc_2O_3 et TiO_2, l'atome d'oxygène a un site tétraédrique et le premier pic est dédoublé, alors que dans NiO où le site de l'oxygène est plutôt octa édrique, la structure est plus complexe, exhibant des effets de type excitonique important.

La figure 15 montre les seuils O-K dans les oxydes de terres rares A-La_2O_3 (hexagonal), B-Gd_2O_3 (monoclinic) et C-Yb_2O_3(bcc). Ces seuils ont un profil de bande, généralement séparé en deux pics. Cette séparation est plus marquée pour Yb_2O_3 (qui est du type C) ; ce qui peut être interprété par le fait que si le site de l'oxygène est du type tétraédrique relativement aux premiers voisins, il n'est plus défini, surtout pour les types A et B, au niveau des autres voisins à cause de la distorsion de la structure.

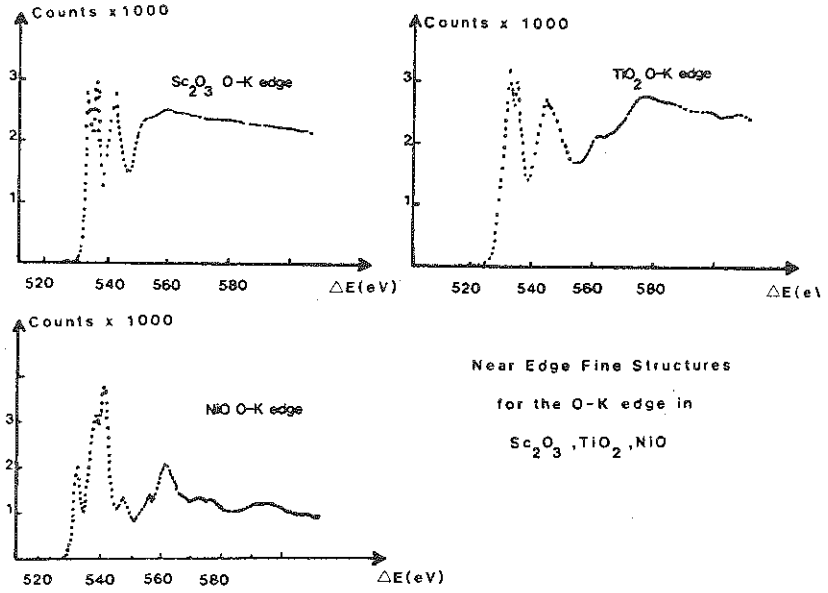


Fig. 14 - Spectres ELS présentant le seuil K de l'oxygène dans des oxydes de métaux de transition (3d).

Signalons enfin que les contraintes expérimentales concernent davantage le pouvoir de résolution en énergie que le rapport signal/bruit qui est dominant quand on s'intéresse aux structures étendues (Fig. 16).

L'interprétation théorique aussi bien par la méthode de diffusion multiple qu'en termes de densité d'états locale projetée n'est pas encore suffisamment élaborée pour traiter correctement la grande quantité d'information qu'il a été possible de recueillir

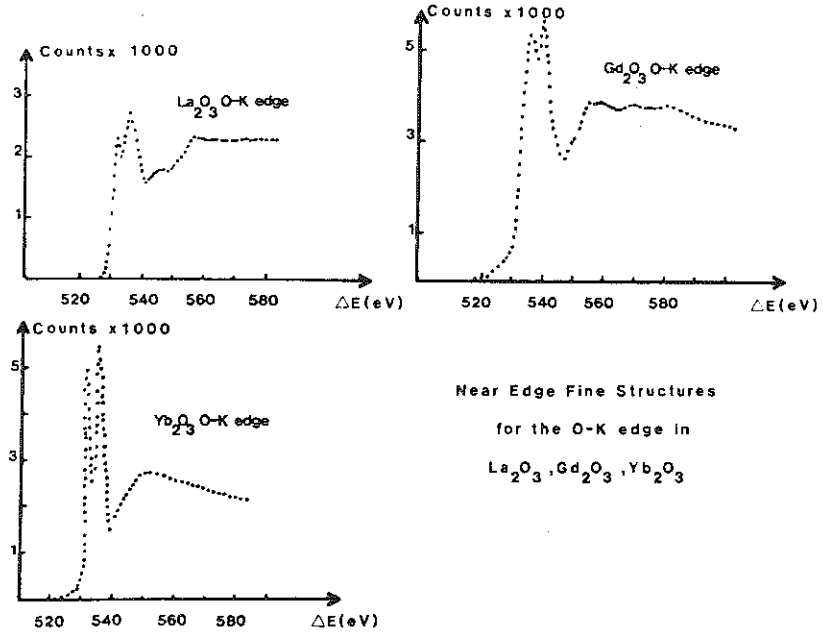


Fig. 15 - Spectres ELS présentant le seuil K de l'oxygène dans des oxydes de terres rares.

expérimentalement. Nous espérons que l'effort parallèle accompli autour des lignes de rayonnement synchrotron nous sera d'une grande aide dans un avenir proche.

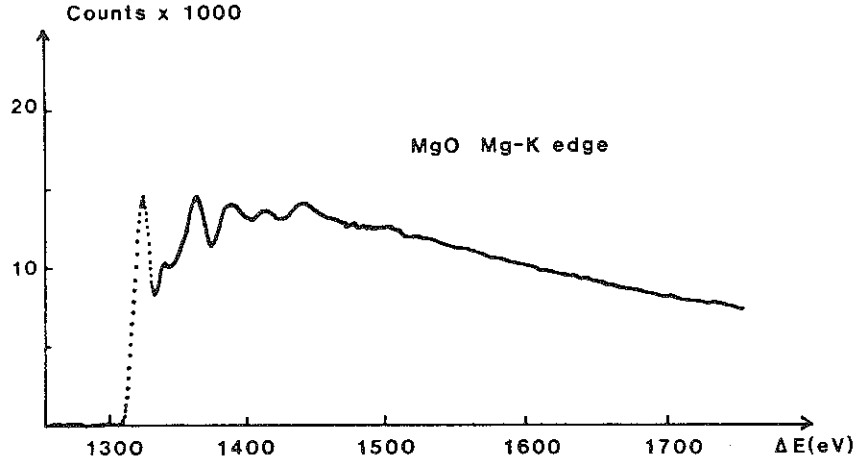


Fig. 16 - Les oscillations EXELFS que l'on peut détecter après un seuil d'excitation permettent de mesurer la distance entre les plus proches voisins.

c) La structure étendue ou EXELFS : ce sont des oscillations de faible amplitude qui viennent moduler la décroissance monotone du signal caractéristique. Après excitation d'un niveau atomique, l'électron éjecté, de faible énergie cinétique (50 à 500 eV) n'a qu'un libre parcours moyen très réduit dans le solide ; les effets d'interférences dus à la rétrodiffusion élastique de sa fonction d'onde sur les atomes voisins sont responsables de ces oscillations très similaires à celles connues sous le nom d'EXAFS en absorption X. Leur analyse de Fourier (20) permet de déterminer l'environnement immédiat (distance entre plus proches voisins) autour d'un site sélectionné par le seuil d'excitation considéré (Fig. 16). Signalons que l'exploitation de ces oscillations est limitée par le fait que les modulations sont très faibles et qu'elles se superposent à un fond continu très intense, ce qui nécessite un taux de comptage très élevé pour obtenir un rapport S/B satisfaisant.

2) *Aspect quantitatif*

En ce qui concerne l'analyse chimique quantitative, on s'intéresse principalement à une information intégrée en énergie sur une fenêtre Δ relativement large par rapport aux fréquences caractéristiques des structures fines mentionnées au paragraphe précédent. Les formules de base et les corrections ont été établies par Egerton (21) qui a clairement mis en évidence comment doivent être considérés les effets de collection des électrons diffusés inélastiquement dans un angle α et la mesure du signal sur une fenêtre Δ en énergie au-dessus du seuil. Le signal caractéristique $S_c(\alpha,\Delta)$ est obtenu après intégration de l'intensité électronique donnée par l'équation (5) sur la fenêtre Δ en énergie allant généralement de 20 à 100 eV, au-dessus du seuil, et dans un angle solide défini par l'angle de collection α et, après soustraction du fond continu selon la loi en puissance $A(\Delta E)^{-R}$. Egerton (21) a proposé de remplacer I_o par $I_o(\alpha,\Delta)$ tel que :

$$I_o(\alpha,\Delta) = I_o[P_u + P_e(\alpha) + P_v(\alpha)]$$

où P_u est la probabilité de non diffusion d'un électron incident,

$P_e(\alpha)$ la probabilité d'une diffusion élastique à l'intérieur de l'angle α,

$P_v(\alpha)$ la probabilité de diffusion inélastique, dans un angle α, d'un électron incident par un électron de valence.

Le signal caractéristique devient donc (Fig. 17) :

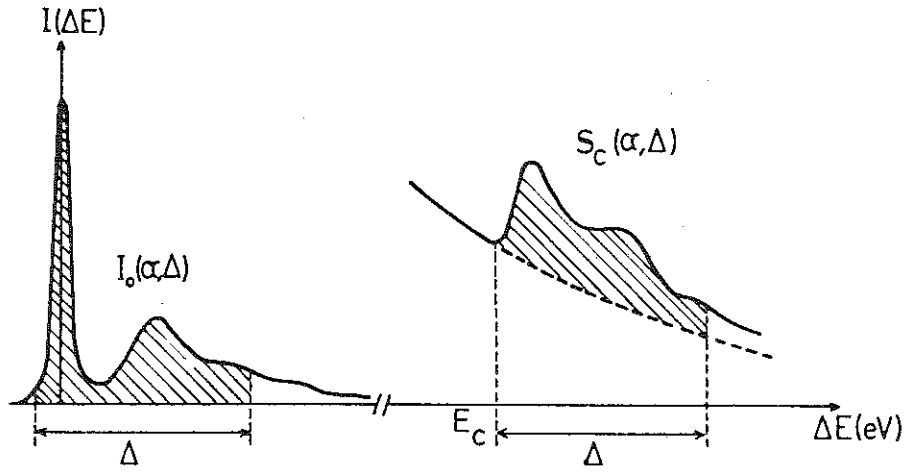


Fig. 17 - Spectre non déconvolué montrant le signal et l'aire du spectre de basse énergie sur une même fenêtre Δ en énergie.

$$S_c(\alpha,\Delta) = I_o(\alpha,\Delta).N.\sigma_c(\alpha,\Delta) \qquad (7)$$

avec $$\sigma_c(\alpha,\Delta) = \int_{E_c}^{E_c+\Delta} d(\Delta E) \int_0^{\alpha} 2\pi \sin\theta d\theta . \frac{d^2\sigma}{d(\Delta E)d\Omega}$$

$$\sigma_c(\alpha,\Delta) = \sigma_c . \eta_c(\alpha,\Delta)$$

où σ_c est la section efficace totale de l'excitation caractéristique et $\eta_c(\alpha,\Delta)$ est un rendement de collection pour les électrons ayant excité un électron c.

On établit ainsi que le nombre d'atomes de l'élément présent par unité de surface et correspondant au seuil considéré est donné par:

$$N = \frac{I}{\sigma_c(\alpha,\Delta)} \cdot \frac{S_c(\alpha,\Delta)}{I_o(\alpha,\Delta)} \qquad (8)$$

Signalons que $S_c(\alpha,\Delta)$ est le signal dans le spectre non déconvolué et I_o mesure l'aire du spectre de basse énergie sur une fenêtre Δ en énergie, incluant le pic élastique. Ceci n'est qu'une approximation, car en tenant compte de la diffusion multiple, on peut écrire (Fig. 18) :

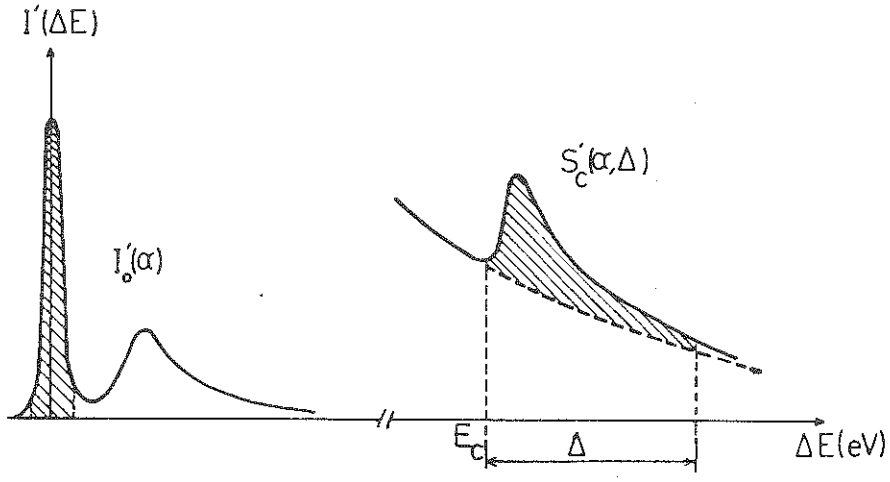


Fig. 18 - Spectre déconvolué, l'aire du spectre de basse énergie se réduit à l'aire du pic élastique.

$$N = \frac{1}{\sigma_c(\alpha,\Delta)} \cdot \frac{S'_c(\alpha,\Delta)}{I'_o(\alpha)} \qquad (9)$$

où $S'_c(\alpha,\Delta)$ est l'aire du spectre déconvolué, sous le seuil caractéristique, et I'_o est l'aire mesurée sous le pic élastique (Fig. 18). Le plus souvent, on n'est pas très intéressé par le nombre d'atomes d'une espèce donnée, mais plutôt par des rapports de concentrations entre deux éléments A et B ; la formule donnant ce rapport est :

$$\frac{C_A}{C_B} = \frac{S_A(\alpha,\Delta)}{S_B(\alpha,\Delta)} \cdot \frac{\sigma_B(\alpha,\Delta)}{\sigma_A(\alpha,\Delta)} \qquad (10)$$

Cette méthode nécessite une bonne mesure du signal et de la section efficace de l'excitation considérée, et cette formule (7) est correcte si S_A et S_B sont mesurés sur le même spectre.

Il est à signaler que l'étude du spectre dans la région des pertes proches, donc de la fonction perte d'énergie, permet elle aussi de faire une analyse quantitative. Trebbia (22) a montré qu'après déconvolution des pertes multiples et calcul du terme de pertes d'énergie en surface, une transformation de Kramers-Kronig de la fonction perte d'énergie permet de calculer assez précisément (10 %) :

- l'épaisseur t de l'échantillon,
- les parties réelle ε_1 et imaginaire ε_2 de la "constante" diélectrique complexe,
- l'indice de réfraction complexe $\tilde{n} = \sqrt{\varepsilon_1 + i\varepsilon_2} = n + i\chi$

. le pouvoir réflecteur sous incidence normale

$$R = \frac{(n-1)^2 + \chi^2}{(n+1)^2 + \chi^2}$$

. le nombre efficace d'électrons ayant participé aux excitations jusqu'à une perte d'énergie ΔE :

$$n_{eff}(\Delta E) = \int_0^{\Delta E} \frac{df(\Delta E)}{d(\Delta E)}\, d(\Delta E)$$

. de détecter la présence de l'hydrogène (23).

Signalons enfin que pour réussir une analyse fiable et objective, il y a certains paramètres à maîtriser et des précautions à prendre :

(i) à propos des instruments :

. La H.T. appliquée au canon doit être d'autant plus stable que l'on désire une bonne résolution énergétique (fluctuations < qqs 10^{-6}). L'émission électronique primaire ne doit pas fluctuer dans le temps, des solutions de contre-réactions peuvent être envisagées.

. La dérive mécanique de l'échantillon doit être constamment surveillée et maintenue à un taux acceptable (quelques Å/mn dans les cas difficiles.

. Un excellent vide doit régner dans la colonne mais ce n'est pas suffisant pour éliminer la contamination qui est due essentiellement à l'échantillon et l'état des propreté de ses surfaces.

. Le mini-ordinateur couplé au microscope doit être si possible pourvu d'un accès direct à la mémoire, et l'unité centrale doit pouvoir gérer simultanément l'acquisition et la visualisation de l'histogramme du comptage.

(ii) à propos des expériences et de leur interprétation :

Chaque expérience étant un cas spécifique, il est difficile de dégager des règles générales de fonctionnement, et seuls de multiples essais permettront de trouver une solution adaptée au problème.

L'échantillon doit être ni trop épais (pour éviter des pertes multiples qui risquent de masquer certaines structures dans le spectre) ni trop mince (le rapport signal/bruit doit rester significatif).

Les conditions d'illumination et de collection angulaires doivent assurer une bonne efficacité de collection sans introduire des produits de convolution trop complexes.

Le choix du mode de balayage devant les fentes de sélection doit tenir compte des effets d'hystérésis dans l'aimant.

Tous ces artefacts imposent l'élaboration d'un software de très grande souplesse. Trebbia (22) l'a préconisé sous forme d'un dialogue permanent avec l'ordinateur, qui doit à la fois contrôler l'expérience et l'expérimentateur.

(iii) à propos du minimum détectable :

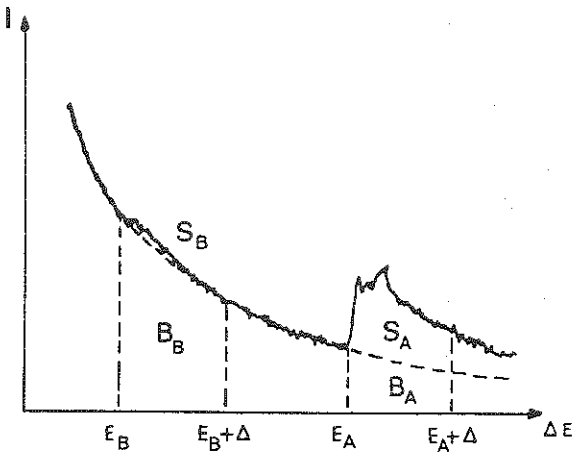


Fig. 19 - Représentation schématique d'un spectre de pertes d'énergie définissant les principales quantités, signal et bruit de fond, pour estimer le minimum détectable.

Considérons le spectre de la figure (19). Soit σ_A et σ_B les sections efficaces d'excitation respectives aux seuils E_A et E_B correspondant aux éléments A et B présents dans l'échantillon. Les signaux correspondants sont :

$$S_A(\alpha,\Delta) = I_o(\alpha,\Delta).\sigma_A(\alpha,\Delta).N_A$$

$$S_B(\alpha,\Delta) = I_o(\alpha,\Delta).\sigma_B(\alpha,\Delta).N_B$$

Un critère bien connu sous le nom de critère de Rose dit que dans une mesure dont le comptage obéit à une statistique de Poisson, une impureté B peut être détectée dans une matrice A si le signal correspondant $S_B > F(B_B)^{1/2}$ où B_B représente le bruit de fond à l'endroit du seuil intéressant (correspondant à l'élément B). Empiriquement on prend F = 3, ce qui correspond à une probabilité de 98 % de présence de l'élément B.

$$S_B > 3\sqrt{B_B} \qquad \text{et} \quad \frac{N_B}{N_A} = \frac{S_B}{S_A} \cdot \frac{\sigma_A}{\sigma_B}$$

et donc :

$$x = \frac{N_B}{N_A} > \frac{3\sqrt{B_B}}{S_A} \cdot \frac{\sigma_A}{\sigma_N}$$

C'est la concentration minimale à laquelle doit se trouver l'élément B pour être détecté. On montre ainsi que la spectroscopie des pertes d'énergie n'est pas spécialement adaptée à la détection de très faibles concentrations d'éléments minoritaires dans une matrice mais plutôt à celle de très petits volumes de matière, typiquement quelques nanomètres cube, soit des volumes de matière contenant entre 100 et 10^5 atomes ; c'est ce qui en fait son grand intérêt dans la spectroscopie de nanovolumes qu'il est en plus possible de localiser dans leur environnement.

3) *Exemple d'analyse quantitative et de limite de détection*

Pour évaluer l'homogénéité cristallochimique des argiles, il est important de déterminer localement leurs compositions chimiques. Ainsi Colliex (24) et Steinberg et al. (25) ont réalisé des mesures par spectroscopie de pertes d'énergie sur des phyllosilicates. Nous citerons à titre d'exemple les résultats obtenus sur la biotite.

Le spectre enregistré (Fig. 20) correspond à une zone dont l'aire, de quelques nm^2, est définie par la taille de la sonde et dont l'épaisseur est de 40 à 50 nm. L'étude de ce spectre révèle la présence l'aluminium, silicium, magnésium, oxygène, potassium et fer. Ces éléments sont reconnaissables par les discontinuités du spectre apparaissant aux positions correspondant aux seuils L_{23} et K de ces éléments. L'application des formules établies ci-dessus pour l'analyse quantitative conduit à suggérer la formule suivante pour cette biotite, normalisée relativement à l'oxygène:

$$[Si_{0,36}\ Al_{0,16}](Fe_{0,2}\ Mg_{0,12})K_{0,11}\ O_1$$

Pour obtenir la formule classique, il suffit de multiplier par 10 ; nous remarquons par ailleurs que l'écart observé pour (Si/Al) par rapport à une biotite idéale pourrait provenir des section efficaces prises en compte, et aux autres impuretés non prises en compte.

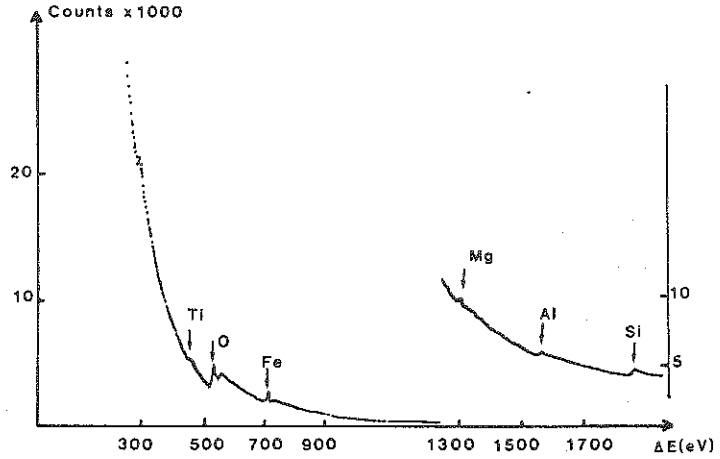


Fig. 20 - Spectre ELS enregistré sur une biotite.

Ce spectre contient aussi une structure faible à 455 eV, qui est probablement due à la présence du titane, juste avant le seuil K de l'oxygène (532 eV). Pour mesurer la concentration du titane relativement à l'oxygène dans le volume ci-dessus considéré, ils ont effectué l'étude d'une zone du spectre correspondant à une fenêtre en énergie de 60 eV soit pour Ti de 455 eV jusqu'à 515 eV, et pour l'oxygène de 532 eV à 592 eV. Le fond continu a été modélisé selon la loi $A(\Delta E)^{-R}$ et les sections efficaces sont calculées par un programme Sigmak et Sigmal pour un angle d'illumination de 25 mrd. Les résultats de cette mesure sont rassemblés dans le tableau suivant.

Valeur initiale	Valeur finale	Δ	Expérimentale	Fond continu	Signal
Ti 455	515	60	285 700	280 247	5 453
O 532	592	60	259 642	167 306	92 336

$$\frac{N_{Ti}}{N_{\hat{O}}} = \frac{5453}{92336} \times \frac{1,59.10^{-21}}{7,09.10^{-21}} = (1.3)\ 10^{-2}$$

Ce rapport correspond à une concentration de 0,6 % de titane dans tout le volume étudié.

Remarquons que, d'après ces mesures, le minimum détectable de titane :

$$\left(\frac{N_{Ti}}{N_o}\right)_{min} = \frac{3\sqrt{B_{Ti}}}{S_o} \times \frac{\sigma_o}{\sigma_{Ti}} = \frac{3\sqrt{280247}}{92336} \cdot \frac{1,59.10^{-21}}{7,09.10^{-21}} \# 0,4\ \%$$

CONCLUSION

Avec cette nouvelle génération de microscopes électroniques à balayage en transmission (STEM), la spectroscopie de pertes d'énergie s'est imposée comme une technique importante d'analyse chimique très locale et le créneau dans lequel elle est appelée à un développement prometteur, a pu être mieux défini.

L'analyse de la structure fine des seuils d'excitation, soutenue par une interprétation théorique adéquate, peut constituer une technique puissante d'investigation des propriétés électroniques et structurales du solide. Les performances de cette technique peuvent atteindre et même dépaser, dans une gamme d'énergie (300-1000 eV) celles du rayonnement synchrotron. La combinaison des possibilités de détection simultanées offertes par l'architecture du STEM (microdiffraction, EELS, fluorescence X, fond clair, fond noir...) a rendu possible une analyse chimique de volumes de matière de l'ordre du nm^3. C'est actuellement une des méthodes d'analyse les plus sensibles.

Remerciements

L'auteur tient à remercier Monsieur C. Colliex, responsable du groupe STEM au Laboratoire de Physique des Solides de l'Université Paris-Sud (Orsay), à qui il doit tout ce qu'il sait sur le STEM et sans lequel ce cours n'aurait pu être réalisé, ainsi que l'ensemble de ses collègues. Il remercie de même Madame C. Fradin pour avoir réalisé la dactylographie de ce texte en un temps record.

Pour une information plus complète et plus approfondie, le lecteur peut se rapporter aux références suivantes :

1. "Physical Aspects of Electron Microscopy and Microbeam Analysis" (1975) ed. B. Siegel and D.R. Beaman, J. Wyley and Sons.

2. "Introduction to Analytical Electron Microscopy" (1979). ed. J.J. Hren, J.I. Goldstein and D.C. Joy. Plenum Press.

3. "Inelastic Electron Scattering Spectroscopy", S.E. Schnatterly in solid state Physics, vol. 34, p. 275.

4. "Interactions inélastiques, Rayonnement (électron, photons X...) matière". Cours de 2ème année de 3ème cycle, C. Colliex, Laboratoire de Physique des Solides, Université Paris-Sud, Orsay.

5. "Electron Energy Loss Spectroscopy in the Electron Microscope". C. Colliex in "Advances in optical and Electron Microscopy" (1984) vol. 9, p. 65, ed. R. Barer and V.E. Cosslett.

6. R.F. Egerton and M. Egerton "Scanning Electron Microscopy" (1983) Vol. I, p. 119. Cette référence contient une liste de 700 titres bibliographiques sur la spectroscopie de pertes d'énergie.

7. Microscopie électronique en Sciences des Matériaux, école d'été à Bombannes (1981), ed. B. Jouffrey, A. Bourret et C. Colliex. Les Editions du CNRS (1983).

8. Microanalyse et microscopie électronique à balayage, école d'été de Saint-Martin-d'Hères, 11-16 septembre 1978. ed. F. Maurice, L. Meny et R. Tixier, les Editions du CNRS (1981).

B I B L I O G R A P H I E

(1) G. Ruthemann, Naturwiss, 29, 648 (1941) et 30, 145 (1942).
J. Hillier, Phys. Rev. 64, 318 (1943)
J. Hillier, R.F. Barer, J. Appl. Phys. 15, 663 (1944).

(2) D.B. Wittry, R.P. Ferrier, V.E. Cosslett, Brit. J. Appl. Phys. 2, 1965 (1969).

(3) C. Colliex, B. Jouffrey, C.R. Acad. Sc. Paris, 270, 144 et 673 (1970).

(4) M. Inokuti, Rev. Mod. Phys. 43, 297 (1971).

(5) P. Nozières, the theory of quantum liquids, Benjamin (1966).
D. Pines, Elementary excitations in Solids, Benjamin (1964).

(6) R. Castaing et L. Henry, C.R. Acad. Sc. Paris B255, 76 (1964).

(7) A. El Hili, Journal de microscopie, 5, 669 (1966) et 6, 693 et 725 (1967).

(8) B.J. Thomas : Microscopie électronique en sciences des matériaux ; école d'été de Bombannes (1981), p. 283, ed. du CNRS (1983).

(9) R. Tixier, idem que (8) p. 531.

(10) E. Freund, H. Dexpert et J. Lynch : idem que (8) p. 425.

(11) L. Beaunier, C. Vignaud, D. Bouchet, C. Colliex, P. Trebbia à paraître dans "Proc. of the Irsee Conf. on grain boundaries" J. de Phys. Sup^{t} Colloques (1985).

(12) R.F. Egerton, Phil. Mag. 31, 199 (1975).

(13) C. Colliex, C. Jeanguillaume, P. Trebbia in "Microprobe analysis of biological systems, p. 251, ed. Hutchinson A. Somlyo, Acad. Press (1981).

(14) C. Colliex in "Adv. in optical and electron microscopy 9, p.65, ed. R. Barer and V.E. Cosslett, Acad. Press, London, New-York.

(15) C.C. Ahn, O.L. Krivanek : EELS Atlas, ASU, Tempe, Az 85287 USA.

(16) C. Colliex et B. Jouffrey, Phil. Mag. 25, 491 (1972).

(17) C. Colliex, T. Manoubi, M. Gasgnier et L.M. Brown à paraître dans "Proceedings of SEM 84", Ed. J. Ohari.

(18) C. Colliex, in "Electron Microscopy 1984", vol. 1, p. 159.

(19) J. Taftø et J. Zhu, Ultramicroscopy 9, 349 (1982).

(20) B.M. Kincaid, A.E. Meixner, P.M. Platzman, Phys. Rev. Letters, 40, 1296 (1978).
P.E. Batson, A.J. Craven, Phys. Rev. Letters, 42, 893 (1979).

(21) R.F. Egerton, Ultramicroscopy, 3, 243 (1978).

(22) P. Trebbia, Thèse de Doctorat d'Etat (Orsay, 1979).
P. Trebbia, Soft Hamletpour l'analyse quantitative (EELS ou EDX) CNRS Licence 5134 (1984).

(23) N.J. Zaluzec, T. Schober et D.G. Westhake, 39th Ann. Proc. Elec. Microscopy Soc. Amer.", Atlanta, Georgia, 1981, p. 194, ed. G.W. Bailey.

(24) C. Colliex, J. Microsc. Spectrosc. Electron. Vol. 7, p. 525 (1982).

(25) M. Steinberg, C. Colliex, C. Mory, M. Rautureau et P. Trebbia Conf. SFME, Reims (1982).

Page

CHAPITRE 10 - CHEMICAL BONDING (Liaisons chimiques dans les minéraux) par D.J. VAUGHAN..... 429 à 504

I. - Introduction..... 429
II. - Theories of chemical bonding..... 430
1 - Atomic structure..... 430
2 - Crystal field theory..... 435
3 - Molecular orbital theory..... 439
4 - Band theory..... 441
III. - Approaches ot the study of bonding in minerals..... 443
1 - Computational quantum mineralogy..... 444
2 - Relationships between approaches - the example of Sphalerite (ZnS)..... 447
IV. - Applications to some major mineral groups..... 452
1 - Silica and the Silicates..... 452
2 - Iron and Titanium oxides..... 459
3 - Disulfides, Diarsenides and Sulfarsenides and qualitative perturbational MO theory..... 467
V. - Concluding remarks..... 470

CHAPITRE 11 - OPTICAL PROPERTIES OF MINERALS (Optique des minéraux) par D.J. VAUGHAN..... 475 à 504

I. - Introduction..... 475
1 - The nature of light..... 477
2 - The interaction of light with minerals..... 479
II. - Electronic structure and the optical properties of translucent minerals..... 486
III. - Electronic structure and the optical properties of opaque minerals..... 494

CHAPITRE 12 - INTRACRYSTALLINE DISTRIBUTIONS IN MINERALS AND THE PROBLEM OF SOLID SOLUTIONS par F. SEIFERT..... 507 à 526

I. - Introduction..... 507
II. - Convergent vs. nonconvergent ordering..... 508
III. - Thermodynamics of convergent ordering..... 509
IV. - Thermodynamics of nonconvergent ordering..... 512
V. - Interrelation of intracrystalline and intercrystalline exhange equilibria..... 514
VI. - Kinetics of exchange processes..... 515
VII. - Convergent Si - Al ordering in sillimanite..... 516
VIII. - Nonconvergent Fe-Mg ordering in orthopyroxenes..... 517
IX. - Nonconvergent Mg-Fe ordering in orthoamphiboles..... 521
X. - Outlook..... 523

CHAPITRE 13 - ETUDES SPECTROSCOPIQUES DE LA STRUCTURE DES VERRES ET DE LA NUCLEATION CRISTALLINE par G. CALAS et J. PETIAU..... 529 à 547

I. - Les éléments formateurs..... 531
1 - La première couche atomique: la détermination de la coordinance..... 532
2 - L'ordre à moyenne distance: l'organisation de la seconde couche..... 535
3 - L'influence du désordre: l'apport de l'EXAFS..... 537

Page

II. - Les éléments modificateurs..... 538
1 - Le sodium..... 538
2 - Le calcium..... 538
III. - Les éléments intermédiaires..... 538
1 - Etude d'un élément de transition: le fer..... 539
2 - Une technique adaptée à l'étude de milieux désordonnés: la FLN (Fluorescence Line Narrowing)..... 543
IV. - Etude spectroscopique de la nucléation d'un verre..... 543

CHAPITRE 14 - APPORTS DES SPECTROSCOPIES ELECTRONIQUES ET VIBRATIONNELLES A LA CONNAISSANCE DES SOLUTIONS HYDROTHERMALES par J. DUBESSY..... 551 à 587

SPECTROSCOPIES ET STRUCTURE DES SOLUTIONS AQUEUSES..... 552

I. - Structure du solvant..... 552
1 - L'eau liquide et vapeur à pression et température ambiantes..... 557
2 - Spectroscopie vibrationnelle de l'eau en fonction de la température..... 557
3 - Spectroscopie vibrationnelle de l'eau dans des solutions électrolytiques..... 561
4 - Spectroscopie infrarouge de l'eau dans des solutions électrolytiques à différentes températures..... 562
II. - Nature et structure des espèces en solution..... 563
1 - Les différentes espèces..... 563
2 - Les paires d'ions..... 564
3 - Les ions solvatés..... 566
4 - Les complexes des métaux de transition..... 567
5 - Influences de la salinité, température et pression sur la complexation des métaux..... 569

SPECTROSCOPIES, THERMODYNAMIQUE ET CINETIQUE 572

I. - L'équilibre chimique..... 572
1 - Détermination des constantes d'équilibre..... 572
2 - Constantes d'équilibre à hautes pression et température.. 574
II. - Cinétique des réactions chimiques dans les phases fluides.. 577

CHAPITRE 15 - CRISTALLOGENESE A BASSE TEMPERATURE par A. DECARREAU..... 591 à 615

I. - Bref rappel sur la structure des smectites..... 591
II. - Structure et évolution de gels de silice et de cations bivalents..... 593
1 - Gels a Stoechiométrie de smectite..... 595
2 - Gels a rapports Si/M2+ variables..... 602
III. - Structure et évolution de gels de silice et de fer..... 605
1 - Gels de silice et de fer divalent..... 605
2 - Gels de silice et de fer trivalent..... 609
IV. - Conclusion..... 612

Ouvrages publiés
par
la Société Française de Minéralogie et de Cristallographie

Manipulations, exercices, problèmes corrigés.
Volume I, (1980), éd. V. Gabis. Epuisé.

Les transformations de phase dans les solides minéraux.
2 Volumes, (1981), éds. V. Gabis et M. Lagache.
Epuisés.

Les surfaces des solides minéraux.
2 Volumes, (1982), éds. V. Gabis et M. Lagache.

Thermométrie et barométrie géologiques.
2 Volumes, (1984), éd. M. Lagache.

Méthodes spectroscopiques appliquées aux minéraux.
2 Volumes, (1986), éd. G. Calas.

Société Française de Minéralogie et de Cristallographie
Tour 16, 4 Place Jussieu, 75252 PARIS CEDEX 05.

I.S.B.N. 2-903589-04-6