

Application de la spectrométrie d'absorption infrarouge à l'étude de la recristallisation de thorites métamictes

René Hubin, Pierre Tarte

Abstract

The successive steps in the recrystallisation of completely or partially metamict natural thorites are investigated by I. R. absorption spectrometry and X-ray diffraction.

The recrystallisation process differs from one sample to another. According to the case under consideration, this process may, or may not be accompanied by important migrations on the atomic scale.

On the other hand, the final step is, either the monoclinic variety (huttonite), or the tetragonal one (thorite) of ThSiO_4 . This non-reproducible behaviour probably results from major or minor variations in the chemical composition.

Résumé

Les phases successives de la recristallisation de thorites naturelles, totalement ou partiellement métamictes, sont suivies par spectrométrie d'absorption infrarouge et diffraction des rayons X.

Le processus de recristallisation diffère sensiblement d'un échantillon à l'autre. Suivant les cas, ce processus s'accompagne ou non de migrations importantes à l'échelle atomique.

D'autre part, le stade final correspond, soit à la variété monoclinique (huttonite), soit à la variété quadratique (thorite) de ThSiO_4 . Cette non-reproductibilité de comportement est vraisemblablement en rapport avec des variations plus ou moins importantes de la composition chimique.

Citer ce document / Cite this document :

Hubin René, Tarte Pierre. Application de la spectrométrie d'absorption infrarouge à l'étude de la recristallisation de thorites métamictes. In: Bulletin de la Société française de Minéralogie et de Cristallographie, volume 94, 5-6, 1971. pp. 471-476;

doi : <https://doi.org/10.3406/bulmi.1971.6611>

https://www.persee.fr/doc/bulmi_0037-9328_1971_num_94_5_6611

Fichier pdf généré le 09/05/2019

Application de la spectrométrie d'absorption infrarouge à l'étude de la recristallisation de thorites métamictes

par RENÉ HUBIN et PIERRE TARTE,
Université de Liège Institut de Chimie (1).

Résumé. — Les phases successives de la recristallisation de thorites naturelles, totalement ou partiellement métamictes, sont suivies par spectrométrie d'absorption infrarouge et diffraction des rayons X.

Le processus de recristallisation diffère sensiblement d'un échantillon à l'autre. Suivant les cas, ce processus s'accompagne ou non de migrations importantes à l'échelle atomique.

D'autre part, le stade final correspond, soit à la variété monoclinique (huttonite), soit à la variété quadratique (thorite) de ThSiO_4 . Cette non-reproductibilité de comportement est vraisemblablement en rapport avec des variations plus ou moins importantes de la composition chimique.

Application of I. R. absorption spectrometry to the study of the recrystallisation of metamict thorites.

Abstract. — The successive steps in the recrystallisation of completely or partially metamict natural thorites are investigated by I. R. absorption spectrometry and X-ray diffraction.

The recrystallisation process differs from one sample to another. According to the case under consideration, this process may, or may not be accompanied by important migrations on the atomic scale.

On the other hand, the final step is, either the monoclinic variety (huttonite), or the tetragonal one (thorite) of ThSiO_4 . This non-reproducible behaviour probably results from major or minor variations in the chemical composition.

L'orthosilicate de thorium se présente dans la nature sous deux formes cristallographiques : une forme tétragonale, isotype du zircon (ce minéral, selon sa provenance et le pourcentage d'oligo-éléments qu'il contient, porte divers noms minéralogiques : thorite, orangite...) et une forme monoclinique, la huttonite.

Cependant, le plus souvent, la nature fournit cet orthosilicate de thorium sous une forme totalement ou partiellement métamictite qu'un traitement thermique adéquat permet toutefois de transformer en un état bien cristallisé : le processus de recristallisation sous l'effet d'une élé-

vation de la température et la phase cristallographique obtenue après le traitement thermique varient cependant très fort d'un échantillon à l'autre. Le spectre infrarouge d'une douzaine d'échantillons naturels d'orthosilicate de thorium de provenances très diverses a été enregistré, ces échantillons étaient tous totalement ou partiellement métamictes. Après les différents traitements thermiques, les phases obtenues ont été identifiées par la diffraction des rayons X avant d'être étudiées au moyen de la spectrométrie d'absorption infrarouge.

Dans un précédent article (Hubin *et al.*, 1971), une attribution des différentes bandes d'absorption observées dans le spectre infrarouge de ces composés est proposée.

(1) 4000 Sart Tilman par Liège 1 (Belgique).

L'ÉTAT MÉTAMICTE.

Un minéral contenant des atomes radioactifs peut voir sa structure cristalline disparaître progressivement sous l'effet du rayonnement α de ces atomes : il se produit un déplacement permanent des atomes par rapport à leur position d'équilibre entraînant l'apparition d'un état quasi amorphe, caractérisé par l'absence de raies de diffraction dans le diagramme X de poudre de ces substances alors que l'aspect extérieur de ce minéral (formes cristallines) n'est en rien modifié. Le terme « métamicté » désigne ce genre de minéraux apparemment très bien cristallisés dont les propriétés optiques et radiocristallographiques trahissent l'état amorphe.

A. Pabst (1952) a consacré à l'état métamicté un important article de mise au point qu'on pourra consulter pour obtenir des informations plus complètes.

TRAITEMENTS THERMIQUES.

Tous les échantillons étudiés ont été portés à des températures au moins égales à 1 200° C, avec des paliers successifs à 820, 900 et 1 050° C.

Une conclusion très importante s'impose d'emblée : un même traitement thermique ne conduit pas à des résultats semblables pour tous les échantillons ; en fait, il a été observé trois types de comportements caractéristiques dont les trois échantillons discutés ci-dessous sont représentatifs. Deux de ces échantillons, une orangite de Brevig (Norvège) et une thorite de La Grange (Californie) — celle-ci a fait l'objet d'une étude infrarouge par P. Tarte (1965) et radiocristallographique par A. Pabst (1952) — étaient totalement métamictes ; le troisième, une thorite de

Madagascar, ne l'était que partiellement comme le montre très clairement son spectre infrarouge.

Le spectre infrarouge (fig. 1) de la thorite de Madagascar portée à 820° C reste identique à celui de l'échantillon initial ; ce spectre infrarouge est très diffus mais est néanmoins caractéristique de la variété tétragonale dont les bandes caractéristiques apparaissent mais sont considérablement élargies, comme dans le cas de substances très mal cristallisées ; il s'agit donc d'un composé qui n'est que partiellement métamicté. Un traitement thermique ultérieur à 800° C conduit à un affinement des bandes d'absorption caractéristiques du composé tétragonal ; après le traitement suivant à 1 050° C, ces bandes d'absorption sont encore affinées et leur intensité est devenue plus importante. Le spectre infrarouge ne sera plus modifié par un traitement thermique final de trois jours à 1 200° C.

On doit constater que, même après le dernier traitement thermique à 1 200° C, le spectre infrarouge de ce composé présente des bandes d'absorption beaucoup plus larges que celles qui sont observées dans le spectre de la variété tétragonale obtenue lors du traitement thermique d'autres échantillons, comme l'orangite de Brevig, dont le spectre laisse apparaître des bandes d'absorption d'une finesse remarquable (fig. 2).

S'il s'agissait d'un phénomène dû à une recristallisation incomplète de cet échantillon, il subsisterait des défauts de cristallisation qui se marqueraient également par un élargissement des raies du diagramme de diffraction des rayons X. En fait, on n'observe aucune différence appréciable dans les largeurs des raies du diagramme X de poudre de la phase tétragonale obtenue lors du traitement thermique de la thorite (Madagascar) ou de l'orangite (Brevig). Seul, un léger dé-

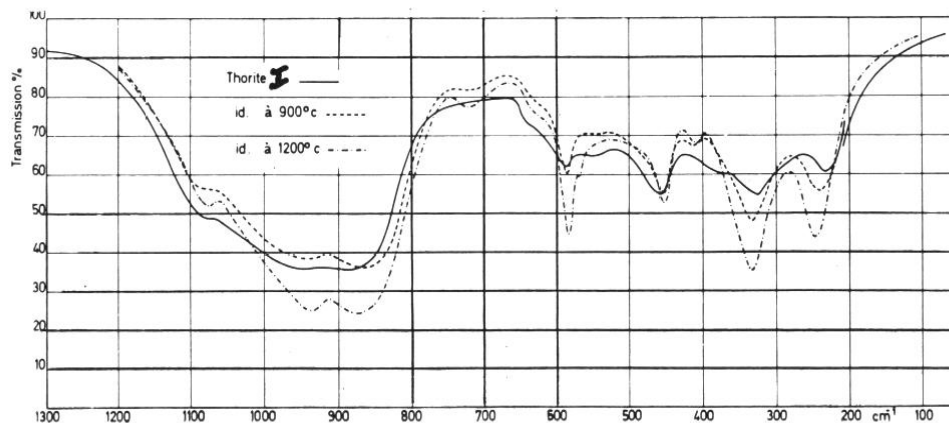


FIG. 1. — Influence d'un traitement thermique progressif sur le spectre infrarouge d'une thorite (Madagascar).

placement des raies est observé : la maille de la thorite de Madagascar est légèrement plus petite. Il s'agit donc d'un certain désordre dû à une impureté présente en solution solide qui rend diffus le spectre infrarouge mais n'altère en rien la qualité du diagramme X de poudre.

également les bandes caractéristiques de la variété tétragonale dont l'intensité est assez faible. Après le traitement thermique final à 1200°C , les bandes d'absorption caractéristiques de la variété monoclinique ont totalement disparu : seules, les bandes caractéristiques de la variété

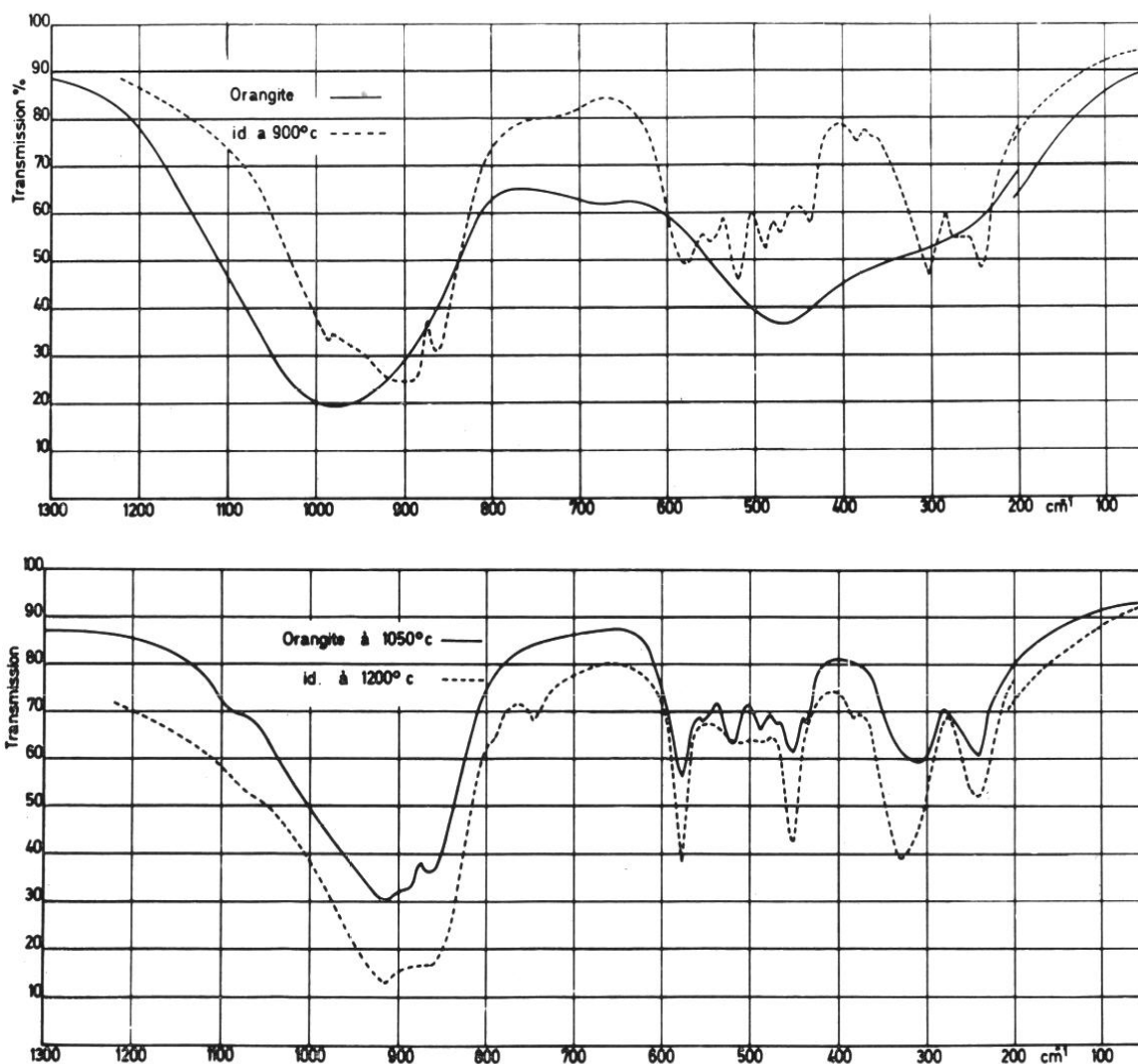


FIG. 2. — Influence d'un traitement thermique progressif sur le spectre infrarouge d'une orangite (Norvège).

L'orangite de Brevig (fig. 2) a subi exactement le même traitement thermique que la thorite de Madagascar : même après le traitement à 820°C , elle reste totalement métamictique tandis que les bandes d'absorption caractéristiques de la variété monoclinique (huttonite) apparaissent après le traitement à 900°C . A 1050°C , on peut encore observer les bandes caractéristiques de la variété monoclinique, mais leur intensité a notablement diminué tandis qu'apparaissent

tétragonale subsistent ; ces bandes sont assez fines et intenses : la recristallisation de cet échantillon en thorite tétragonale est complète.

A première vue, ce résultat peut paraître surprenant : il est généralement admis que le stade final de la recristallisation d'une thorite métamictique par traitement thermique est la huttonite alors que l'on observe pour cet échantillon une transformation finale huttonite \rightarrow thorite. Cependant, il est prouvé que la phase tétragonale,

thorite, est stable dans ce domaine de températures ; en effet, une thorite synthétique ne subit aucune transformation de phase à des températures inférieures à 1300°C en atmosphère exempte de vapeur d'eau ; de même on a montré (Pabst, 1952) qu'une thorite parfaitement cristallisée (ce cas est *exceptionnel*) provenant de Nouvelle-Zélande ne subissait non plus de transformation dans ce domaine de températures.

La thorite de La Grange (fig. 3) reste également totalement métamictique après le traitement thermique à 820°C . P. Tarte a observé qu'un traitement thermique supplémentaire de quatre

non traités et traités aux différentes températures mentionnées plus haut.

DISCUSSION DES RÉSULTATS.

L'étude de la recristallisation des thorites métamictes par l'effet d'un traitement thermique montre que cette recristallisation varie très fortement d'un échantillon à l'autre.

Dans certains cas, comme la thorite de Madagascar, il est évident qu'aucune migration atomique importante ne s'est produite lors du trai-

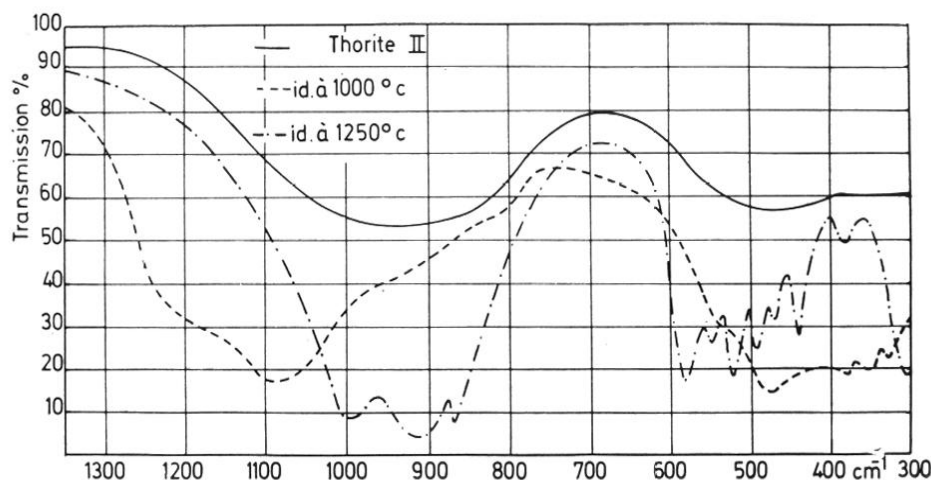


FIG. 3. — Influence d'un traitement thermique progressif sur le spectre infrarouge d'une thorite (Californie).

heures à 1000°C provoque des modifications non négligeables du spectre infrarouge : il se produit un déplacement du maximum d'absorption (centré vers 950 cm^{-1} dans la substance initiale, ce qui indique la présence de tétraèdres SiO_4 « isolés » — aucun atome d'oxygène n'étant partagé entre deux tétraèdres SiO_4) vers 1100 cm^{-1} ; les tétraèdres SiO_4 « isolés » n'absorbent jamais dans cette région, et le déplacement spectral observé indique avec certitude une condensation des tétraèdres SiO_4 , vraisemblablement en une structure tridimensionnelle que l'on peut décrire comme de la silice fortement désordonnée (beaucoup plus désordonnée que la silice vitreuse) et extrêmement divisée. Ce phénomène n'a pas été décelé par l'étude radiocristallographique. Enfin, un traitement supplémentaire à 1250°C conduit à une recristallisation totale sous forme monoclinique (huttonite).

Le tableau I résume les observations faites sur le spectre infrarouge de ces trois échantillons

tement thermique ; tous les atomes tendent simplement à reprendre exactement leur position d'équilibre dans le réseau cristallin : le spectre infrarouge de cet échantillon traité à différentes températures montre qu'au fur et à mesure que la température s'élève, les atomes se rapprochent de leur position d'équilibre (les bandes d'absorption deviennent plus fines et plus intenses) dont ils n'étaient d'ailleurs pas fort éloignés puisque le spectre infrarouge de l'échantillon initial permet déjà une identification de la thorite tétragonale.

Dans d'autres cas, comme l'orangite de Brevig et la thorite de La Grange, il s'est produit des migrations relativement importantes des atomes ; dans le cas de l'orangite de Brevig, les groupes coordonnés demeurent intacts, mais les atomes se meuvent à l'intérieur de ces groupes, provoquant ainsi des variations de la symétrie des groupes SiO_4 (dont la symétrie augmente très sensiblement lors de la transformation hutto-

TABLEAU I.

**Étapes successives observées lors de la recristallisation de thorites
en fonction d'un traitement thermique.**

	THORITE I (Madagascar)	ORANGITE (Brevig, Norvège)	THORITE II (La Grange, Californie)
Échantillon initial	partiellement métamicté (*)	totalemment métamicté	totalemment métamicté
7 h à 820° C	pas de changement significatif du spectre IR	pas de changement significatif du spectre IR	pas de changement significatif du spectre IR
2 j à 900° C	recristallisation incomplète en thorite (tétragonale)	recristallisation en huttonite (monoclinique)	
4 h à 1 000° C			formation de silice désordonnée
1 j à 1 050° C	recristallisation <i>presque totale</i> en thorite	transformation partielle huttonite → thorite	
3 j à 1 200° C	pas de changement appréciable par rapport au traitement précédent	recristallisation <i>totale</i> en thorite	
4 h à 1 250° C	<i>idem</i>	<i>idem</i>	recristallisation totale en huttonite
Stade final	thorite (tétragonale)	thorite (tétragonale)	huttonite (monoclinique)

(*) Variété tétragonale *très* mal cristallisée.

nite → thorite) et probablement des groupes ThO_8 (ce qui est moins facilement observable dans le spectre infrarouge). Dans le cas de la thorite de La Grange, les migrations des atomes sont encore beaucoup plus importantes puisque les spectres infrarouges de cet échantillon traité à différentes températures permettent de conclure, sans aucun doute, qu'il se produit une « condensation » des tétraèdres SiO_4 (« isolés » dans l'échantillon initial) et, ensuite, une rupture de ces ensembles avec reformation de tétraèdres SiO_4 « isolés » : ce phénomène implique donc des migrations importantes de groupes entiers d'atomes coordonnés.

Il est logique d'envisager que, dans la thorite de Madagascar partiellement métamicté, la présence de domaines encore organisés à structure tétragonale oriente la recristallisation de la fraction encore métamicté et qu'on obtienne de la

thorite tétragonale qui ne subit aucun changement de phase au cours du traitement thermique.

Malheureusement, aucune explication de ce genre ne peut être apportée au comportement beaucoup plus complexe d'autres échantillons, comme l'orangite de Brevig, qui subissent plusieurs transformations de phases au cours du traitement thermique.

Même dans les minéraux totalement métamictes doit exister un certain ordre à courte distance (l'existence d'un état parfaitement amorphe est exclu) ; il est logique de penser que cet ordre pourra influencer le processus de recristallisation. De même, la présence de certaines impuretés et le degré d'hydratation de l'échantillon joueront un rôle non négligeable : parmi les impuretés signalées, le fer II jouerait un rôle important (Bannister *et al.*, 1950) par la possibilité d'un échange électronique $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$.

D'autre part, l'analyse chimique a montré que certaines thorites répondaient à la formule générale $\text{Th}(\text{SiO}_4)_{1-x}(\text{OH})_{4x}$. La déshydratation thermique de ces échantillons favorisera l'un ou l'autre processus de recristallisation comme cela a été montré par J. Berman (1951) qui a effectué des recristallisations thermiques de thorites métamictes sous diverses atmosphères ; ainsi, un même échantillon traité sans précaution à l'air est transformé en huttonite tandis qu'apparaît la thorite tétragonale lorsque le traitement thermique, aux mêmes températures que dans le cas

précédent, est effectué en atmosphère inerte, rigoureusement exempte de vapeur d'eau.

Remerciements.

Nous tenons à remercier sincèrement le Fonds National Belge de la Recherche Scientifique et le Fonds de la Recherche Fondamentale Collective pour l'aide financière accordée à notre laboratoire.

Manuscrit reçu le 3 mai 1971.

BIBLIOGRAPHIE

- BANNISTER, F. A. and HORNE, J. E. T. (1950). — *Mineral. Mag.* 29, G. B. 101.
BERMAN, J. (1951). — *Geol. Soc. Am. Bull.*, 62, 1422.
HUBIN, R. et TARTE, P. (1971). — *Spectrochim. Acta. G. B.* 27 A, 683.
PABST, A. (1952). — *Am. Mineralogist*, 37, 137.
TARTE, P. (1965). — *Acad. r. Belg. mém.*, 35, fasc. 4 a et 4 b.
-