

Interprétation du spectre infrarouge de variétés isotopiques de pyropes synthétiques

René Cahay, Pierre Tarte, André-Mathieu Fransolet

Citer ce document / Cite this document :

Cahay René, Tarte Pierre, Fransolet André-Mathieu. Interprétation du spectre infrarouge de variétés isotopiques de pyropes synthétiques. In: Bulletin de Minéralogie, volume 104, 2-3, 1981. 12e assemblée générale de l'I.M.A. - Orléans – Juillet 1980. Première partie : croissance cristalline / Physique des minéraux / Microscopie électronique;

doi : <https://doi.org/10.3406/bulmi.1981.7455>

https://www.persee.fr/doc/bulmi_0180-9210_1981_act_104_2_7455

Fichier pdf généré le 27/11/2019

Abstract

3 samples of synthetic pyrope $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, $^{26}\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ and $\text{Mg}_3\text{Al}_2^{30}\text{Si}_3\text{O}_{12}$ have been prepared at 1,000 °C and 25 kbar and investigated by infrared spectroscopy.

The use of isotopic species (^{26}Mg — ^{30}Si) shows that the bands observed in the 1,100-500 cm^{-1} region are shifted with the isotopic substitution of silicon but not with the isotopic substitution of magnesium. This gives the proof that these bands are due to vibrations of SiO_4 tetrahedra.

On the opposite, the bands observed below 500 cm^{-1} are shifted with the isotopic substitution of silicon and magnesium. The hypothesis of localised vibrations, specific of the SiO_4 internal modes or the Mg^{2+} translations must be discarded.

These bands must be assigned to complex vibrations involving a simultaneous participation of SiO_4 tetrahedra, of Mg^{2+} and very likely of Al^{3+} cations.

If the spectrum of the synthetic pyrope is compared with the spectrum of some natural pyrope, it can be seen that, in the former, the bands are narrower and the frequencies slightly higher. This can be related with the increase of the unit cell dimensions when Mg is substituted by Fe and especially by Ca in the natural pyrope.

Résumé

3 échantillons de pyrope pur $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, $^{26}\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ et $\text{Mg}_3\text{Al}_2^{30}\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ont été synthétisés à 1 000 °C et 25 kbar.

Les spectres infrarouges de ces composés montrent que le remplacement isotopique ^{28}Si — ^{30}Si provoque, pour toutes les bandes situées au-dessus de 500 cm^{-1} , un décalage de fréquence significatif, tandis qu'on n'observe, pour ces mêmes bandes, aucune modification liée au remplacement ^{24}Mg — ^{26}Mg : ceci confirme définitivement l'attribution de ces bandes à des vibrations des groupes SiO_4 .

En revanche, les bandes observées en dessous de 500 cm^{-1} , subissent un décalage de fréquence, quel que soit le type de remplacement isotopique envisagé. On doit donc, dans ce cas, renoncer à l'hypothèse de vibrations localisées, spécifiques des modes internes des groupes SiO_4 ou des translations des cations Mg^{2+} et considérer l'existence de vibrations complexes auxquelles participent simultanément les tétraèdres SiO_4 , les cations Mg^{2+} et aussi probablement Al^{3+} .

Le spectre infrarouge du pyrope synthétique se différencie de celui du pyrope naturel par des fréquences légèrement plus élevées et par des bandes plus fines. Ceci est lié à l'accroissement des dimensions de la maille lors de la substitution de Mg par Fe et surtout par Ca dans le pyrope naturel.

Interprétation du spectre infrarouge de variétés isotopiques de pyropes synthétiques

par RENÉ CAHAY (*), PIERRE TARTE (*) et ANDRÉ-MATHIEU FRANSOLET (*) (**)

(*) Université de Liège, Département de Chimie Générale, Sart Tilman B-4000 Liège, Belgique.

(**) Chercheur qualifié F.N.R.S., Université de Liège, Institut de Minéralogie,
Place du 20 août, 9, B-4000 Liège, Belgique.

Résumé. — 3 échantillons de pyrope pur $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, $^{26}\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ et $\text{Mg}_3\text{Al}_2^{30}\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ont été synthétisés à 1 000 °C et 25 kbar.

Les spectres infrarouges de ces composés montrent que le remplacement isotopique $^{28}\text{Si} - ^{30}\text{Si}$ provoque, pour toutes les bandes situées au-dessus de 500 cm^{-1} , un décalage de fréquence significatif, tandis qu'on n'observe, pour ces mêmes bandes, aucune modification liée au remplacement $^{24}\text{Mg} - ^{26}\text{Mg}$: ceci confirme définitivement l'attribution de ces bandes à des vibrations des groupes SiO_4 .

En revanche, les bandes observées en dessous de 500 cm^{-1} subissent un décalage de fréquence, quel que soit le type de remplacement isotopique envisagé. On doit donc, dans ce cas, renoncer à l'hypothèse de vibrations localisées, spécifiques des modes internes des groupes SiO_4 ou des translations des cations Mg^{2+} et considérer l'existence de vibrations complexes auxquelles participent simultanément les tétraèdres SiO_4 , les cations Mg^{2+} et aussi probablement Al^{3+} .

Le spectre infrarouge du pyrope synthétique se différencie de celui du pyrope naturel par des fréquences légèrement plus élevées et par des bandes plus fines. Ceci est lié à l'accroissement des dimensions de la maille lors de la substitution de Mg par Fe et surtout par Ca dans le pyrope naturel.

Mots clés : Spectres infrarouges, grenats silicatés, pyropes synthétiques, variétés isotopiques, pyropes naturels.

Interpretation of infrared spectra of isotopic synthetic pyropes.

Abstract. — 3 samples of synthetic pyrope $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, $^{26}\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ and $\text{Mg}_3\text{Al}_2^{30}\text{Si}_3\text{O}_{12}$ have been prepared at 1 000 °C and 25 kbar and investigated by infrared spectroscopy.

The use of isotopic species ($^{26}\text{Mg} - ^{30}\text{Si}$) shows that the bands observed in the $1\ 100\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ region are shifted with the isotopic substitution of silicon but not with the isotopic substitution of magnesium. This gives the proof that these bands are due to vibrations of SiO_4 tetrahedra.

On the opposite, the bands observed below 500 cm^{-1} are shifted with the isotopic substitution of silicon and magnesium. The hypothesis of localised vibrations, specific of the SiO_4 internal modes or the Mg^{2+} translations must be discarded.

These bands must be assigned to complex vibrations involving a simultaneous participation of SiO_4 tetrahedra, of Mg^{2+} and very likely of Al^{3+} cations.

If the spectrum of the synthetic pyrope is compared with the spectrum of some natural pyrope, it can be seen that, in the former, the bands are narrower and the frequencies slightly higher. This can be related with the increase of the unit cell dimensions when Mg is substituted by Fe and especially by Ca in the natural pyrope.

Key words : Infrared spectrum, silicate garnets, synthetic pyropes, isotopic species, natural pyropes.

I. INTRODUCTION

Les spectres infrarouges des grenats, de formule générale $\text{A}_3\text{B}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, ont fait l'objet de nombreuses études tant expérimentales que théoriques (Wickersheim *et al.*, 1960; Wickersheim, 1961; Tarte, 1962 et 1965; Moore *et al.*, 1971; Suwa et Naka, 1972 et 1974; Nishizawa et Koizumi, 1975; Nishizawa *et al.*, 1977).

En particulier, les spectres infrarouges de toute une série de grenats naturels ont été interprétés sur la base de l'hypothèse de vibrations séparées (où les vibrations des tétraèdres SiO_4 , d'une part, et les vibrations des groupements octaédriques et dodécaédriques, d'autre part, sont traitées indépendamment) et sur l'étude du comportement des fréquences observées en fonction du côté de la maille unité (Tarte, 1965).

L'étude par la théorie des groupes prévoit 17 modes

actifs en infrarouge appartenant tous à la même représentation T_{1u} et 25 modes actifs en Raman appartenant aux représentations A_{1g} , E_g et T_{2g} (Hurrell *et al.*, 1968; McDevitt, 1969; Moore *et al.*, 1971; Koningstein et Mortensen, 1968; Koningstein et Toaning, 1968; Mace *et al.*, 1970; toutefois, seules les données des 3 premières références sont tout à fait correctes).

Dans le cas des silicates grenats, Omori (1971) a procédé à des calculs approximatifs de constantes de force pour interpréter le spectre infrarouge d'un grenat naturel de la série pyrope-almandin.

Moore *et al.*, (1971) ont étudié les spectres infrarouges d'un grand nombre de silicates grenats et ont notamment suggéré que l'éclatement des bandes correspondant à la vibration de valence antisymétrique ν_3 des groupements SiO_4 pouvait être relié à la distorsion des tétraèdres SiO_4 et que la différence de

fréquence entre les deux bandes du doublet situé entre 900 et 800 cm^{-1} fournissait une mesure de la distorsion du site tétraédrique.

En règle générale et à quelques exceptions près, les attributions des bandes suggérées par les différents auteurs sont concordantes. Toutefois, on ne dispose d'aucune preuve absolue des attributions proposées et l'hypothèse des vibrations séparées, dans le cas des grenats, réclame une vérification.

Comme l'étude des spectres des composés isotopiques permet d'aborder le problème des attributions de façon rationnelle (Tarte et Preudhomme, 1970), le but de cette note est d'examiner l'effet de la substitution isotopique du silicium et du magnésium sur le spectre infrarouge du pyrope, $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$. Les variétés isotopiques du magnésium et du silicium disponibles ont en effet des masses suffisamment différentes pour permettre d'observer des déplacements de fréquence significatifs. Par contre, il ne sera pas possible de déterminer la contribution de l'aluminium, celui-ci étant monoisotopique.

II. PARTIE EXPÉRIMENTALE

1. Composés

A l'aide d'un équipement piston-cylindre, analogue à celui décrit par Boyd et England (1960), la synthèse a été réalisée simultanément dans quatre capsules en or, longues de 12 mm et d'un diamètre d'environ 2 mm, réunies dans une masse de NaCl suivant un procédé suggéré par Massonne (Comm. personnelle). Les trois pyropes ont été ainsi synthétisés à partir d'un mélange d'oxydes chimiquement purs, selon des conditions proches de celles indiquées par Staudigel et Schreyer (1977), c'est-à-dire à 25 kbar $\text{P}_{\text{H}_2\text{O}}$, 1 000 °C et pendant 24 h. Les erreurs sur les mesures de pression et de température étaient de l'ordre de ± 1 kbar et ± 10 °C.

Les compositions isotopiques du silicium et du magnésium utilisés pour la synthèse des 3 échantillons étudiés (composition naturelle, ou enrichie, soit en ^{30}Si , soit en ^{26}Mg) sont reprises dans le tableau I. La nature minéralogique des produits obtenus a été contrôlée par diffraction des rayons X et les propriétés optiques et cristallographiques ont été vérifiées pour le pyrope correspondant aux abondances isotopiques naturelles. De plus, le spectre infrarouge des grenats constitue également un moyen efficace de mettre en

	Naturelles	^{30}Si	^{26}Mg
Si : 28	92,28	3,78	
29	4,67	0,67	
30	3,05	95,55	
Mg : 24	78,60		
25	10,11		
26	11,29		99,70

TABLEAU I. — Abondances isotopiques (en pourcentage atomique) du silicium et du magnésium utilisés pour la synthèse des pyropes.

évidence la présence d'impuretés, telles que le quartz et certains silicates n'appartenant pas au groupe des nésosilicates (Tarte, 1965).

Le diffractogramme de poudre du pyrope $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ enregistré avec la radiation Cu, filtrée au Ni, et avec une vitesse de balayage au goniomètre de $1/4^\circ 2\theta/\text{mn}$, révèle quelques raies d'intensité très faible qui pourraient être attribuées à l'enstatite MgSiO_3 . Le spectre infrarouge de ce composé montre, aussi, une bande « anormale », faible, vers 1 075 cm^{-1} qui pourrait révéler la présence d'un polysilicate. Les composés isotopiques ne montrent pas d'impureté décelable par diffraction X ; leurs spectres infrarouges présentent, vers 600 et 530 cm^{-1} , 2 épaulements supplémentaires qui pourraient correspondre à la présence d'une minime quantité d'impureté. Néanmoins, d'aussi faibles quantités d'impureté ne sont pas de nature à hypothéquer les résultats et la discussion.

Les valeurs observées des d , propres au pyrope et corrigées grâce à un standard interne de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ($a = 7,8568$ Å), coïncident pratiquement avec les données de Borg et Smith (1969). Le calcul du paramètre de la maille, basé sur les conditions d'extinction imposées par le groupe spatial $Ia3d$ et en utilisant le programme d'affinement par moindres carrés d'Evans *et al.* (1963), fournit $a = 11,457 \pm 0,001$ Å. Cette valeur est en parfait accord avec les paramètres mentionnés par Rickwood (1968).

L'indice de réfraction, mesuré par immersion et variation de la longueur d'onde, correspond à $1,702 \pm 0,002$ pour 589 nm. Cette donnée s'écarte notablement de la valeur mesurée (1,714) par Skinner (1956) mais est identique à celle publiée par le National Bureau of Standards (*in* Rickwood, 1968).

2. Spectres

En appliquant la méthode traditionnelle des pastilles contenant les grenats dispersés dans KBr, les spectres infrarouges ont été enregistrés entre 1 200 et 300 cm^{-1} à l'aide d'un spectromètre Beckman IR 12. Entre 300 et 30 cm^{-1} , les spectres des pyropes dispersés dans le polyéthylène ont été obtenus avec un interféromètre POLYTEC FIR 30.

La résolution est de l'ordre du cm^{-1} .

Afin d'obtenir des spectres infrarouges de bonne qualité, il importe que le diamètre des grains de la poudre ne dépasse pas quelques microns. Vu la dureté du matériau traité, on est d'abord tenu de broyer les grenats dans un mortier en carbure de tungstène, puis de sédimenter la poudre obtenue dans de l'alcool isopropylique (Tarte, 1965). Après 15 mn, le liquide surnageant est centrifugé, ce qui permet de recueillir des particules suffisamment fines, nécessaires à l'enregistrement d'un spectre convenable.

3. Résultats et attributions

3.1. Pyropes synthétiques

Les spectres des pyropes synthétiques sont reproduits à la figure 1 avec mention des fréquences

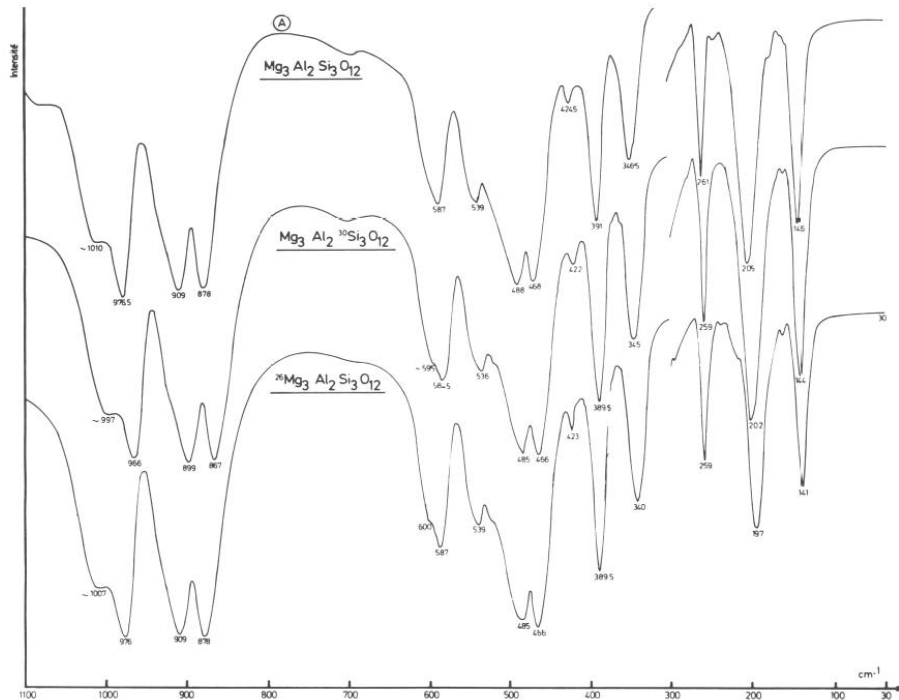


FIG. 1. — Spectres infrarouges de pyropes synthétiques.

observées. Le tableau II reprend ces données ainsi que les valeurs des déplacements des bandes liés aux substitutions isotopiques.

Ces spectres sont pratiquement semblables à celui du pyrope synthétique publié par Suwa et Naka (1972). Les seules différences sont, d'une part, l'absence de la bande à 373 cm⁻¹ signalée par ces auteurs et

d'autre part, le repérage d'une bande supplémentaire, cependant assez faible à 424,5 cm⁻¹.

La comparaison des fréquences observées dans les spectres du pyrope de composition isotopique naturelle et des pyropes isotopiques permet d'attribuer sans ambiguïté les bandes dues aux modes de vibration du tétraèdre SiO₄ (Tableau II). En effet,

PYROPES SYNTHÉTIQUES								GRENATS NATURELS				Attributions
Mg ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂ *		Mg ₃ Al ₂ ³⁰ Si ₃ O ₁₂			26Mg ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂			Pyrope: 73,9%		Pyrope: 70,9%		
ν** (cm ⁻¹)	ν (cm ⁻¹)	ν (cm ⁻¹)	Δν (cm ⁻¹)	%	ν (cm ⁻¹)	Δν (cm ⁻¹)	%	ν (cm ⁻¹)	Δν (cm ⁻¹)	ν (cm ⁻¹)	Δν (cm ⁻¹)	
1118	~1010	~997			~1007			~995		~995		
978	976,5	966	10,5	1,19	976	(0,5)	0	967	9,5	968	8,5	
910	909	899	10	1,11	909	0	0	898	11	898	11	
881	878	867	11	1,27	878	0	0	871	7	870	8	
	(~700) ¹	(~700) ¹						(815)ép				
580	587	584,5	2,5	0,43	587	0	0	577	10	575	12	
536	539	536	3	0,56	539	0	0	~533	~6	~530	~9	
487	488	485	3	0,62	485	3	0,62	480	8	480	8	
468	468	466	2	0,43	466	2	0,43	457	9	458	10	
	424,5	422	2,5	0,59	423	1,5	0,35			~420	~4,5	
383	391	389,5	2,5	0,64	389,5	2,5	0,64	384	7	385	6	
373												
340	346,5	345	1,5	0,43	340	6,5	1,91	336	10,5	338	8,5	
	261	259	2	0,77	259	2	0,77	~251	10	~252	9	
	(212)ép	(213)ép			(211,5)ép							
	205	202	3	1,46	197	8	4,06	~195	10	~195	10	
	146	144	2	1,39	141	5	3,55	141ép		~140ép		
								129	17	~130	16	

TABLEAU II. — Fréquences et déplacements de fréquences observés pour différents pyropes.

* Pyrope correspondant à la composition isotopique naturelle.

** Suwa et Naka (1972).

(1) Bandes très probablement dues à une impureté.

entre 1 000 et 500 cm^{-1} toutes les bandes sont sensibles à la substitution $^{\text{nat}}\text{Si}/^{30}\text{Si}$ (*) et ne subissent pas de déplacement lors de la substitution $^{\text{nat}}\text{Mg}/^{26}\text{Mg}$ (*). Toutefois, il faut distinguer deux domaines :

a) Le domaine de 1 100 à 800 cm^{-1}

Quatre bandes y subissent un déplacement de fréquence de 10 cm^{-1} au moins lors de la substitution $^{\text{nat}}\text{Si}/^{30}\text{Si}$.

La théorie des groupes prévoit, dans ce domaine spectral, 3 modes actifs en infrarouge, issus de la vibration de valence antisymétrique ν_3 des tétraèdres SiO_4 sous la double influence du champ statique (distorsion des tétraèdres SiO_4) et du champ de corrélation (interactions entre groupes SiO_4 d'une même maille). On leur attribue les 3 bandes fortes, d'intensité comparable, et situées entre 1 000 et 850 cm^{-1} , attribution identique à celles précédemment proposées (Moore *et al.*, 1971; Omori, 1971).

Quant à la quatrième bande à environ 1 010 cm^{-1} , que l'on trouve toujours présente dans le spectre des grenats, le problème de son attribution sera abordé dans la discussion.

b) Le domaine des fréquences inférieures à 600 cm^{-1}

Lors de la substitution $^{\text{nat}}\text{Si}/^{30}\text{Si}$, un déplacement de fréquence moins important, de 2 à 3,5 cm^{-1} affecte les deux bandes à 587 et 539 cm^{-1} , tandis que l'influence, sur ces mêmes bandes, du remplacement $^{\text{nat}}\text{Mg}/^{26}\text{Mg}$ est nulle.

Nous proposons donc d'attribuer ces deux bandes à des composantes du mode antisymétrique de déformation $\nu_4(\text{SiO}_4)$, attribution conforme à celles généralement proposées (Tarte, 1965; Moore *et al.*, 1971), mais en désaccord avec l'interprétation, donnée par Omori (1971), du spectre d'un grenat du type almandin-pyrope.

Nous reviendrons dans la discussion sur les raisons de notre choix.

Dans le domaine entre 500 et 350 cm^{-1} , toutes les bandes sont sensibles à la fois à la substitution isotopique du silicium et à celle du magnésium. Cela implique une contribution simultanée des modes de vibration des tétraèdres SiO_4 et des dodécaèdres MgO_6 . De plus, on doit s'attendre à une contribution des modes de vibration des octaèdres AlO_6 mais l'absence de composé isotopique de l'aluminium ne permet pas de prouver cette contribution.

Dans le domaine des basses fréquences, l'allure du spectre est essentiellement déterminée par la composition chimique des grenats, indiquant une origine complexe des bandes (translations des cations; translations et librations des anions) (Tarte, 1965).

Toutefois, les bandes à 346,5, 205 et 146 cm^{-1} subissent un déplacement isotopique beaucoup plus net lors de la substitution $^{\text{nat}}\text{Mg}/^{26}\text{Mg}$. Cela met en évidence le rôle non négligeable des cations en site dodécaédrique.

3.2. Pyropes naturels

Deux grenats naturels, particulièrement riches en MgO, l'un provenant de Mbuyi-Mayi (Kasai, Zaïre) et l'autre, de Trevenice (Tchécoslovaquie) (Tarte et Deliens, 1973), ont été examinés à titre de

	Mbuyi-Mayi (Kasai, Zaïre) (1)	Trevenice (Tchécoslovaquie) (2)
Pyrope	73,9	70,9
Almandin	14,5	17,8
Grossulaire	0,8	10,2
Spessartine	0,5	1,1
Ouvarovite	10,3	-

(1) Analyse par voie humide.

(2) Analyse par fluorescence X.

TABLEAU III. — Compositions virtuelles des grenats naturels (Tarte et Deliens, 1973).

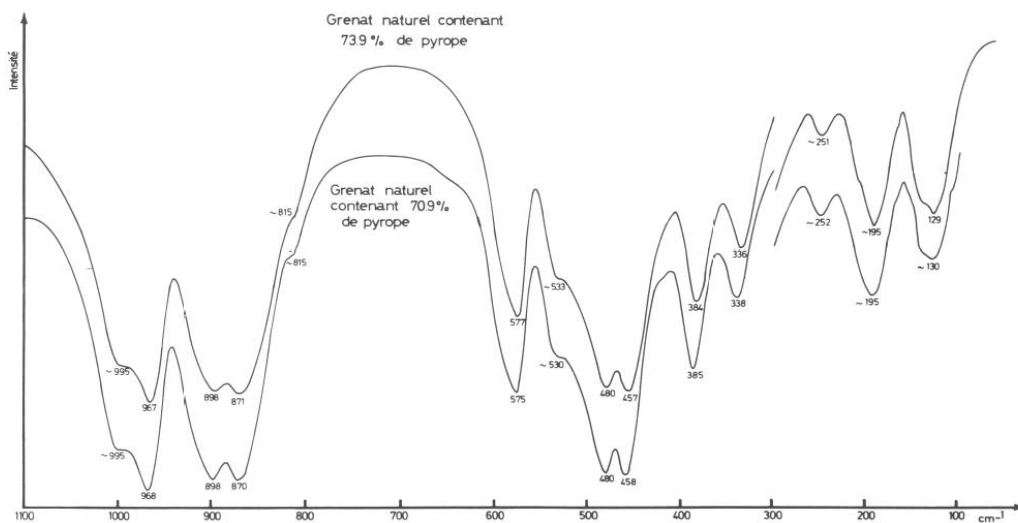


FIG. 2. — Spectres infrarouges de pyropes naturels.

(*) Où « nat » représente la composition isotopique naturelle.

comparaison. Leurs compositions virtuelles en termes idéaux (Rickwood, 1968) sont fournies dans le tableau III.

Les spectres infrarouge de ces pyropes (Figure 2) sont très semblables au spectre A du pyrope correspondant aux abondances isotopiques naturelles. Cependant, les bandes du domaine des basses fréquences apparaissent beaucoup plus larges et les fréquences observées pour les pyropes naturels sont systématiquement inférieures à celles mesurées sur le spectre A (Tableau II). Puisque les deux grenats choisis sont également riches en almandin et qu'ils contiennent en outre l'un, du grossulaire et l'autre, de l'ouvarovite en quantité notable (10 %), les différences mentionnées peuvent être attribuées aux phénomènes de substitution du magnésium par le fer et le calcium. L'introduction du fer et du calcium provoque un accroissement des dimensions de la maille, plus sensible lors du remplacement du magnésium par le calcium que lors du remplacement du magnésium par le fer.

Les fréquences observées (Tableau II) sont d'ailleurs en parfait accord avec les fréquences obtenues à l'aide des corrélations établies par Tarte (1965) si l'on tient compte des valeurs des dimensions de maille des deux pyropes étudiés (Tarte et Deliens, 1973).

III. DISCUSSION

1. Importance des déplacements isotopiques observés lors de la substitution du silicium

Lorsqu'on applique le traitement approximatif proposé par Tarte (1965) aux déplacements isotopiques auxquels on devrait s'attendre pour la vibration de valence antisymétrique ν_3 des tétraèdres SiO_4 , on obtient un rapport de fréquences $\nu_{\text{natSi}}/\nu_{^{30}\text{Si}} = 1,014$.

Pour une bande située vers 900 cm^{-1} , cela donne un déplacement de fréquence de $12,5 \text{ cm}^{-1}$. Les valeurs observées lors de la substitution du silicium de composition isotopique naturelle par le silicium isotopique ^{30}Si sont voisines mais systématiquement un peu inférieures à $12,5 \text{ cm}^{-1}$. Ce n'est pas étonnant si l'on se rappelle, d'une part, que le calcul est basé sur une approximation assez grossière et, d'autre part, que les tétraèdres SiO_4 ne vibrent pas totalement indépendamment du reste du réseau.

Il est aussi possible d'estimer le déplacement isotopique pour la vibration de déformation antisymétrique ν_4 . En effet, l'application de la règle des produits de Teller-Redlich (Herzberg, 1964) aux deux vibrations triplement dégénérées ν_3 et ν_4 du tétraèdre SiO_4 donne

$$\frac{\nu_3^* \cdot \nu_4^*}{\nu_3 \cdot \nu_4} = \sqrt{\frac{28,086 (29,974 + 4 \cdot 15,999)}{29,974 (28,086 + 4 \cdot 15,999)}} = 0,978$$

où ν_3^* et ν_4^* sont les fréquences se rapportant au tétraèdre $^{30}\text{SiO}_4$.

En tenant compte du rapport ν_3/ν_3^* trouvé par le traitement approximatif de Tarte, on a

$$\frac{\nu_4^*}{\nu_4} = 0,992$$

Pour une bande située vers 550 cm^{-1} , cela donne un déplacement de fréquence de $\sim 4,5 \text{ cm}^{-1}$.

Les valeurs observées sont systématiquement plus faibles, l'écart *relatif* étant d'ailleurs plus important que dans le cas des vibrations de valence.

Ce résultat n'a rien d'étonnant : les valeurs des fréquences de déformation SiO_4 sont proches du domaine de fréquences typique des vibrations AlO_6 (Tarte, 1967), ce qui favorise évidemment les interactions vibrationnelles, tandis que dans le cas des vibrations de valence SiO_4 , les valeurs beaucoup plus élevées des fréquences réduisent fortement les possibilités d'interactions avec les fréquences Al – O ou Mg – O.

Il résulte de l'ensemble de ces données que l'hypothèse selon laquelle les tétraèdres SiO_4 de la structure grenat vibrent presque indépendamment des autres cations de la structure constitue une approximation tout à fait valable dans le domaine des fréquences élevées ($1\,000\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$), déjà moins bonne pour les fréquences moyennes ($650\text{-}500 \text{ cm}^{-1}$) et inacceptable pour les fréquences inférieures à 500 cm^{-1} .

Notons que, en rapport avec les valeurs plus basses des fréquences des tétraèdres GeO_4 , cette approximation est nettement moins bonne pour les germanates grenats (Tarte, 1965).

2. Attribution de la bande à $1\,010 \text{ cm}^{-1}$

Cette bande ne peut correspondre à une fréquence fondamentale (elle est d'ailleurs absente dans le spectre des germanates grenats (Tarte, 1965) et des ferrites, aluminates et gallates grenats (McDevitt, 1969)), et elle a été attribuée par Suwa et Naka (1975) à une combinaison. Le déplacement important observé lors de la substitution $^{\text{nat}}\text{Si}/^{30}\text{Si}$ indique que l'une au moins des composantes est une vibration du groupe SiO_4 , mais cette unique information ne permet pas de résoudre le problème.

Une étude systématique des divers grenats et de leurs variétés isotopiques, actuellement en cours dans notre laboratoire, devrait permettre d'attribuer définitivement cette bande.

3. Origine des bandes de la région $600\text{-}450 \text{ cm}^{-1}$: contributions relatives des modes de déformation SiO_4 et des modes de valence AlO_6

Rappelons tout d'abord l'origine des difficultés d'interprétation dans ce domaine spectral : d'une part, l'aluminium est monoisotopique (la méthode des substitutions isotopiques est donc inapplicable); et d'autre part, toutes les vibrations actives en infrarouge appartiennent à la même classe de symétrie et sont donc susceptibles d'interagir.

Le problème d'attribution peut se résumer brièvement comme suit :

— Sur la base des décalages de fréquence $^{nat}\text{Si}/^{30}\text{Si}$, et des intensités relatives des bandes, nous attribuons les bandes 587 et 539 cm^{-1} à des vibrations de déformation SiO_4 , et les bandes 488 et 468 cm^{-1} à des vibrations de valence AlO_6 .

— En revanche, sur la base d'un calcul approché de constantes de force, Omori (1971) attribue la bande observée à 630 cm^{-1} dans un almandin-pyrope à la vibration de valence AlO_6 , tandis que ce calcul prévoit une fréquence de déformation SiO_4 de 510 cm^{-1} .

On peut formuler, à l'encontre des attributions proposées par Omori, deux types d'objections :

Sur le plan des principes

a) L'auteur ne donne aucun détail sur les calculs proprement dits ; mais il est évident que ce calcul des constantes de force repose nécessairement sur l'introduction, dans les équations, de valeurs numériques de fréquences dont l'attribution est faite a priori et est donc arbitraire. Ceci est sans inconvénient sérieux pour les bandes de haute fréquence, dont l'attribution au mode ν_3 est évidente ; mais pour les bandes comprises entre 650 et 450 cm^{-1} , il est nécessairement intervenu un choix arbitraire entre, soit les fréquences de déformation SiO_4 , soit les fréquences de valence AlO_6 .

b) Le calcul repose sur une formule simpliste conduisant à une seule valeur calculée pour chacun des modes ν_3 , $\nu_4(\text{SiO}_4)$, ν_5 et $\nu_6(\text{AlO}_6)$, alors que, dans la structure grenat, chacun de ces modes peut donner naissance à 3 composantes (effectivement observées avec un large écart de fréquence dans le cas du mode ν_3). Ce genre d'approximation est évidemment inacceptable dans le cas actuel où le calcul est en principe destiné à permettre un choix entre groupes donnant naissance à des fréquences qui ne sont pas très différentes.

Sur le plan expérimental

a) Les attributions proposées par Omori se rapportent à un seul grenat, tandis que les attributions précédentes proposées par Tarte (1965) et Moore *et al.* (1971) résultent de l'étude comparée d'échantillons représentatifs des six types principaux de grenats. L'attribution des bandes de la région 650-550 cm^{-1} à des composantes du mode de déformation $\nu_4(\text{SiO}_4)$ est basée sur la présence constante de ces bandes dans tous les grenats (voir cependant plus loin la restriction propre au pyrope), et sur l'évolution régulière de leur fréquence en fonction du paramètre de maille a . En revanche, les bandes de fréquences inférieures à 500 cm^{-1} sont manifestement influencées par la nature des cations, trivalents et/ou bivalents.

b) Le spectre infrarouge de la spessartine présente, à 629 cm^{-1} , une bande faible qui correspond incontestablement à la bande 630 cm^{-1} attribuée par Omori à une vibration AlO_6 . Or, l'étude de variétés isotopiques de spessartine synthétique montre pour

cette bande un décalage $^{nat}\text{Si}/^{30}\text{Si}$ de 3 cm^{-1} , prouvant que cette bande appartient, de façon prépondérante du moins, à la vibration de déformation $\nu_4(\text{SiO}_4)$ (R. Cahay, article en préparation).

c) L'étude expérimentale du spectre infrarouge d'une série d'aluminates indique que les fréquences de valence d'octaèdres AlO_6 « isolés » (c'est le cas des grenats) sont observées aux environs de 500 cm^{-1} (Tarte, 1965 et 1967).

d) On peut enfin tirer argument des intensités relatives des bandes de la région considérée. En général, les bandes de déformation correspondant à un groupe donné sont nettement plus faibles que les bandes de valence de ce même groupe (la variation de moment dipolaire en cours de vibration est en effet plus faible), ce qui est bien le cas des bandes à 587 et 539 cm^{-1} par rapport aux bandes de la région 900 cm^{-1} . En revanche, la grande intensité des bandes 488 et 468 cm^{-1} suggère une participation relativement importante des fréquences de valence AlO_6 .

De ces considérations, il ressort que, en première approximation du moins, on peut attribuer les bandes 587 et 539 cm^{-1} du pyrope à des composantes du mode de déformation $\nu_4(\text{SiO}_4)$, et les bandes 488 et 468 cm^{-1} à des composantes du mode de valence $\nu_5(\text{AlO}_6)$. Ces attributions sont conformes à l'ensemble des données existantes, et ne se heurtent à aucune objection sérieuse. Néanmoins, compte tenu des possibilités d'interactions entre modes normaux de vibration, cette interprétation doit être nuancée en considérant, pour les vibrations de déformation SiO_4 , la possibilité d'une participation des groupes AlO_6 (invérifiable par suite du manque de données isotopiques) et, pour les vibrations de valence AlO_6 , une contribution des groupes SiO_4 et des cations Mg^{++} (contribution prouvée par les effets isotopiques observés).

4. Comportement anormal du mode de déformation ν_4 dans le pyrope

Dans l'interprétation précédente, 2 fréquences seulement sont attribuées au mode de déformation $\nu_4(\text{SiO}_4)$, alors que 3 composantes sont prévues par la théorie des groupes. En fait, toutes les données existantes indiquent que la troisième composante est absente dans le spectre du pyrope, alors qu'elle existe dans le spectre de tous les autres grenats.

Les faits expérimentaux relatifs à ce problème se présentent comme suit :

a) Dans le spectre infrarouge de tous les grenats naturels (pyrope excepté), on note la présence d'une bande relativement faible dans la région de 600 cm^{-1} . Pour les grenats du type ouvarovite, grossulaire, spessartine et almandin, la position de cette bande varie linéairement avec la valeur du paramètre de maille a , et ne dépend que peu ou pas de la nature des cations présents dans le grenat, d'où son attribution à une fréquence de déformation SiO_4 (Tarte, 1965). L'extrapolation de la droite $\nu = f(a)$ montre que cette bande devrait être observée vers 640 cm^{-1} dans le spectre du pyrope.

b) Dans le cas des grenats de la série pyrope-almandin, l'intensité de la bande observée vers 636 cm^{-1} dans le spectre de l'almandin diminue progressivement lorsque la teneur en pyrope augmente, et cette bande disparaît totalement dans les échantillons naturels contenant plus de 70 % de pyrope (Tarte et Deliens, 1973).

c) Cette bande est également absente dans le spectre du pyrope synthétique (Suwa et Naka, 1972; présent travail). Cette particularité n'est donc pas restreinte au pyrope naturel.

d) L'attribution de cette bande au mode ν_4 , déjà suggérée par le caractère linéaire de la relation $\nu = f(a)$, est confirmée par le décalage isotopique $^{nat}\text{Si}/^{30}\text{Si}$ observé dans le cas de la spessartine (voir plus haut).

L'ensemble de ces observations suggère très fortement que l'une des composantes du mode ν_4 (celle de plus haute fréquence) est effectivement absente dans le spectre du pyrope, probablement pour des raisons de trop faible intensité intrinsèque. Il n'existe actuellement aucune interprétation de ce comportement particulier.

IV. CONCLUSIONS

Bien que l'interprétation du spectre infrarouge des grenats ait déjà fait l'objet d'un certain nombre de travaux, le problème est loin d'être résolu, en partie à cause de la complexité des spectres, en partie également parce que, comme le montre la théorie des groupes, toutes les vibrations actives en infrarouge appartiennent à la même représentation T_{1u} et sont donc susceptibles d'interagir entre elles.

Nous avons repris ce problème dans le cas du pyrope, en exploitant les possibilités offertes par l'étude de composés isotopiques synthétiques : $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (composition isotopique normale, essentiellement ^{24}Mg et ^{28}Si), $^{26}\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ et $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$. Les décalages de fréquences correspondant aux différentes espèces isotopiques permettent de classer les vibrations en 3 catégories :

1) Dans le domaine des fréquences relativement élevées ($1\ 000\text{-}800\text{ cm}^{-1}$), des vibrations que l'on peut considérer comme réellement spécifiques des tétraèdres SiO_4 , les interactions avec les autres vibrations du réseau cristallin étant faibles.

2) Dans le domaine des fréquences moyennes (600-

500 cm^{-1}), des vibrations trouvant principalement leur origine dans les déformations des tétraèdres SiO_4 , mais auxquelles participent vraisemblablement les liaisons $\text{Al} - \text{O}$.

3) En dessous de 500 cm^{-1} , des vibrations dont l'origine est manifestement complexe, et qui correspondent au déplacement simultané de plusieurs cations.

Indépendamment de ces problèmes d'attribution des bandes, l'étude de pyropes synthétiques permet de répondre à 2 questions que posait l'étude de pyropes naturels (qui contiennent généralement une proportion non négligeable de calcium) :

a) Sauf dans le cas du pyrope, les spectres de tous les grenats naturels montrent une bande d'intensité moyenne à faible dans la région $650\text{-}600\text{ cm}^{-1}$. Cette bande, absente dans le spectre du pyrope naturel, manque également dans le spectre du pyrope synthétique. Il s'agit donc d'un comportement (encore inexpliqué d'ailleurs) spécifique du pyrope.

b) Pour tous les pyropes naturels étudiés jusqu'à présent, les bandes de basses fréquences ($\nu < 400\text{ cm}^{-1}$) sont relativement larges. Ces mêmes bandes s'affinent notablement dans le spectre du pyrope synthétique.

L'élargissement observé dans le pyrope naturel est très probablement lié aux perturbations que provoque la substitution d'une quantité relativement importante de cations Mg^{++} par des cations plus volumineux essentiellement Ca^{++} et accessoirement Fe^{++} .

REMERCIEMENTS

L'un de nous (A.M.F.) adresse sa vive reconnaissance à la Fondation Alexander von Humboldt qui lui a accordé une bourse de recherche (1978-1979) et lui a ainsi permis de poursuivre ses recherches à l'Institut de Minéralogie de la Ruhr-Universität Bochum. Il remercie sincèrement le Professeur Dr W. Schreyer pour son encouragement constant et les discussions fructueuses, ainsi que le Dr Massonne pour son aide efficace.

Les autres auteurs (R.C. et P.T.) remercient le Fonds National de la Recherche Scientifique pour l'aide financière apportée sous forme de crédit aux chercheurs.

Reçu le 4 juillet 1980
Accepté le 18 décembre 1980

RÉFÉRENCES

- BORG, I. Y. et SMITH, D. K. (1969). — Calculated X-ray powder patterns for silicate minerals. *Geol. Soc. America, Mem.* 122, 896 p.
- BOYD, F. R. et ENGLAND, J. L. (1960). — Apparatus for phase-equilibrium measurements at pressures up to 50 kb and temperatures up to 1 750 °C. *J. Geophys. Res.*, 65, 741-758.
- EVANS, H. T., APPLEMAN, D. E. et HANDWERKER, S. S. (1963). — The least squares refinement of crystal unit cells with powder diffraction data by an automatic computer indexing method. (Abstr.). *Amer. Crystallogr. Ass. Meeting*, 3.
- HERZBERG, G. (1964). — Molecular spectra and molecular structure. II. Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules. 11^e édit. Princeton, D. Van Nostrand Company, p. 235.

- HURRELL, J. P., PORTO, S. P. S., CHANG, I. F., MITRA, S. S. et BAUMAN, R. P. (1968). — Optical phonons of yttrium aluminum garnet. *Phys. Rev.*, 173, 851-856.
- KONINGSTEIN, J. A. et MORTENSEN, O. S. (1968). — Laser-excited phonon Raman spectrum of garnets. *J. Molec. Spectr.*, 27, 343-350.
- KONINGSTEIN, J. A. et TOANING, N. G. (1968). — Laser-induced phonon spectrum of an oriented crystal of thulium gallium garnet. *J. Opt. Soc. Amer.*, 11, 1462-1465.
- MACE, G., SCHAACK, G., TOANING, N. G. et KONINGSTEIN, J. A. (1970). — Optical phonons of terbium, dysprosium and ytterbium garnet. *Z. Phys.*, 230, 391-402.
- McDEVITT, N. T. (1969). — Infrared lattice spectra of rare-earth aluminum, gallium and iron garnets. *J. Opt. Soc. Am.*, 59, 1240-1244.
- MOORE, R. K., WHITE, W. B. et LONG, T. V. (1971). — Vibrational spectra of the common silicates. I. The garnets. *Am. Mineralogist*, 56, 54-71.
- NISHIZAWA, H. et KOIZUMI, M. (1975). — Synthesis and infrared spectra of $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ and $\text{Cd}_3\text{B}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (B : Al, Ga, Cr, V, Fe, Mn) garnets. *Am. Mineralogist*, 60, 84-87.
- NISHIZAWA, H., SHIMADA, M., MATSUOKA, A. et KOIZUMI, M. (1977). — Infrared and Mössbauer spectra of synthetic garnets $\text{A}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (A : Mn, Cd, Ca). *Bull. Chem. Soc. Japan*, 50, 3186-3188.
- OMORI, K. (1971). — Analysis of the infrared absorption spectrum of almandine-pyropé garnet from Nijosan, Osaka Prefecture, Japan. *Amer. Mineralogist*, 56, 841-849.
- RICKWOOD, P. C. (1968). — On recasting analyses of garnet into end-members molecules. *Contr. Mineral. Petrol.*, 18, 175-198.
- SKINNER, B. J. (1956). — Physical properties of end-members of the garnet group. *Amer. Mineral.*, 41, 428-436.
- STAUDIGEL, H. et SCHREYER, W. (1977). — The upper thermal stability of clinocllore, $\text{Mg}_5\text{Al}[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8]$, at 10-35 kb $\text{P}_{\text{H}_2\text{O}}$. *Contr. Mineral. Petrol.*, 61, 187-198.
- SUWA, Y. et NAKA, S. (1972). — Infrared spectra of synthetic silicate garnets. *Nippon Kagaku Kaishi*, 1643-1648 (en japonais).
- SUWA, Y. et NAKA, S. (1974). — Infrared spectra of $\{\text{Y}\}_3[\text{Mg}_y\text{M}_{2-y}](\text{M}_{3-y}\text{Si}_y)\text{O}_{12}$ garnets (M = Al^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} , $y = 0.0-2.0$). *Nippon Kagaku Kaishi*, 1019-1023 (en japonais).
- SUWA, Y. et NAKA, S. (1975). — Infrared spectra of the solid solution between uvarovite and spessartine. *Am. Mineralogist*, 60, 1125-1126.
- TARTE, P. (1962). — Étude infrarouge des orthosilicates et des orthogermanates. Une nouvelle méthode d'interprétation des spectres. *Spectrochim. Acta*, 18, 467-483.
- TARTE, P. (1965). — Étude expérimentale et interprétation du spectre infrarouge des silicates et des germanates. Application à des problèmes structuraux relatifs à l'état solide *Acad. Roy. Belg. Cl. Sci. Mém.* 35, n° 4a, 260 p. et n° 4 b, 134 p.
- TARTE, P. (1967). — Infrared spectra of inorganic aluminates, and characteristic vibrational frequencies of AlO_4 tetrahedra and AlO_6 octahedra. *Spectrochim. Acta*, 23 A, 2127-2143.
- TARTE, P. et PREUDHOMME, J. (1970). — Use of medium-weight isotopes in infrared spectroscopy of inorganic solids : a new method of vibrational assignments. *Spectrochim. Acta*, 26 A, 2207-2219.
- TARTE, P. et DELIENS, M. (1973). — Correlations between the infrared spectrum and the composition of garnets in the pyropé-almandine-spessartine series. *Contr. Mineral. and Petrol.*, 40, 25-37.
- WICKERSHEIM, K. A., LEFEVER, R. A. et HANKING, B. M. (1960). — Infrared absorption spectrum in the silicate ion in the garnet structure. *J. Chem. Phys.*, 32, 271-276.
- WICKERSHEIM, K. A. (1961). — Optical and infrared spectra of the ferrites and garnets. *J. Appl. Phys.*, 32, Suppl. 3, 205-212.