

SPECTRES INFRA-ROUGES DES SILICATES
DE CUIVRE ET IDENTIFICATION D'UNE
"SHATTUCKITE" DE LA RIOJA.

PAR

P. TARTE*

Institut de Chimie, Université de Liège, (Belgique)

SYNOPSIS

The infrared spectrometry allows an easy and fast identification of the various natural copper silicates. This technique enabled us to demonstrate that our shattuckita from La Rioja was actually plancheita; this result has been confirmed by X-rays. Besides this investigation evidences that the difference between plancheita and shattuckita cannot be based on elemental mineralogical proofs. The author shows certain contradictions between the infrared spectra and the structure of the diopside admitted at present, and he proposes a new type of formula which would explain certain characteristic properties of the copper silicates.

SINOPSIS

La espectrometría infra-roja permite una identificación fácil y rápida de los diferentes silicatos de cobre naturales. Esta técnica ha permitido demostrar que una muestra de shattuckita de La Rioja era en realidad plancheita; este resultado ha sido confirmado por rayos X. Resulta además de este estudio que la distinción entre plancheita y shattuckita no puede estar basada en pruebas mineralógicas elementales. El autor muestra ciertas contradicciones entre el espectro infrarrojo y la estructura actualmente admitida de la diopside, y propone un nuevo tipo de fórmula que implicaría ciertas propiedades características de los silicatos de cobre.

Poljak et Gordillo (1957) ont décrit les principales caractéristiques d'un silicate de cuivre de La Rioja. Les propriétés physiques de ce minéral n'étaient pas suffisamment caractéristiques pour décider qu'il s'agissait de shattuckite ou de plancheite; les caractères minéralogiques habituels (indice de réfraction, densité, dureté, composition chimique) de ces deux espèces minérales sont d'ailleurs très voisins et de plus, mal définis. Les auteurs ont également étudié le radiogramme X du minéral, mais, faute d'éléments de com-

* Associé du Fonds National Belge de la Recherche Scientifique.

paraison, cette donnée essentielle n'a pu être utilisée à des fins d'identification. Le minéral a finalement été assimilé à de la Shattuckite.

Or, l'étude du spectre infra-rouge des silicates de cuivre nous a montré que ces spectres étaient caractéristiques et permettaient une identification immédiate, tout en n'exigeant qu'une minime quantité de substance. Cette technique a donc été utilisée pour l'identification du minéral dont il vient d'être question.

Techniques expérimentales.

Les spectres ont été pris au moyen d'appareils Perkin Elmer équipés de prismes de NaCl (région 2500-600 cm^{-1}) et LiF (région 4000-2500 cm^{-1}). Les échantillons ont été préparés par la technique des pastilles de KBr. La quantité de substance nécessaire est de l'ordre du milligramme.

Les échantillons de référence (diopside, chrysocolle, planchéite, shattuckite) provenaient tous du Congo. Certains avaient déjà fait l'objet d'une étude par rayons X (Toussaint, 1956) et par analyse thermique différentielle (Toussaint, 1957).

Résultats.

La figure 1 permet de comparer les spectres d'une série d'échantillons de référence et de la "shattuckite" de La Rioja. Il apparaît immédiatement que ces spectres sont caractéristiques, aussi, bien par leur allure générale que par la position des bandes (Tableau I).

a) Le domaine 3700-3000 cm^{-1} correspond aux fréquences de valence OH (molécules H_2O et groupements OH). Si l'on se base sur l'examen de cette région, la "shattuckite" de La Rioja paraît être en réalité de la planchéite. En effet, l'on y observe la bande large 3380 cm^{-1} caractéristique de ce minéral, tandis que la fréquence 3220 cm^{-1} , très caractéristique de la shattuckite, y fait défaut.

b) Les bandes de la région 1200-950 cm^{-1} sont essentiellement dues aux liaisons Si-O; il n'est pas exclu cependant que l'on y trouve des bandes correspondant aux vibrations de déformation OH: ces vibrations ont été observées entre 550 et 1100 cm^{-1} dans le cas des sels basiques de cuivre (Tarte, 1958). Dans ce domaine spectral, le spectre de l'échantillon de La Rioja ne correspond ni à la planchéite, ni à la shattuckite. Nous allons revenir sur ce point.

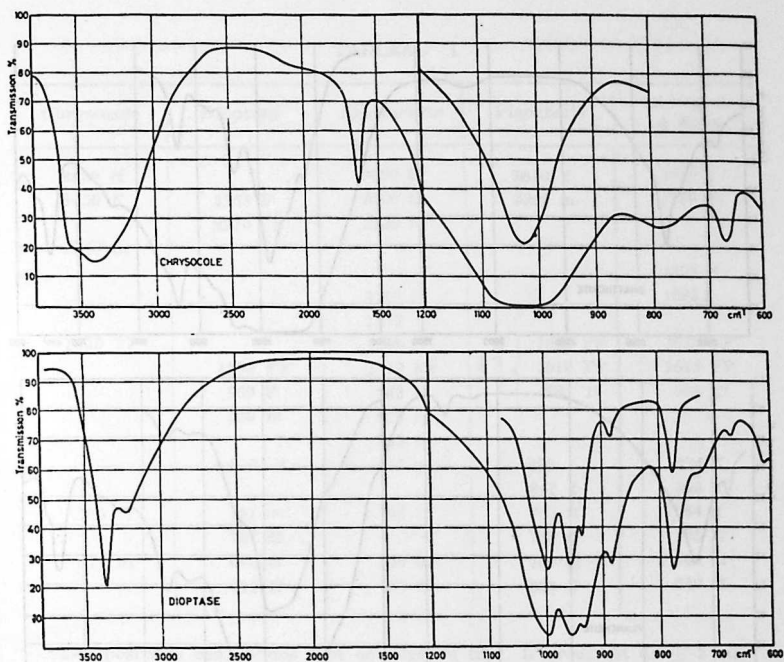


Fig. 1 a

Figure 1a et 1b. — Spectres IR d'une série d'échantillons de référence et de la "shattuckite" de La Rioja. Les deux ou trois courbes se rapportant à un même échantillon correspondent à des épaisseurs différentes de substance. Noter le changement d'échelle des fréquences à 1200 cm^{-1} .

c) Les bandes de la région 950-600 cm^{-1} doivent être dues en partie à des vibrations Si-O, en partie à des vibrations de déformation OH, sans qu'il soit actuellement possible de faire des attributions détaillées. Dans ce domaine, la "shattuckite" de La Rioja donne manifestement un spectre étroitement apparenté à celui de la planchélite (noter en particulier les deux paires de bandes situées, l'une vers 850, l'autre vers 750 cm^{-1}), et diffèrent de celui d'une shattuckite authentique (ces différences sont surtout notables dans le domaine 800-950 cm^{-1}).

L'ensemble des données spectrales semble donc indiquer que le silicate de cuivre de La Rioja est une planchélite, avec cette res-

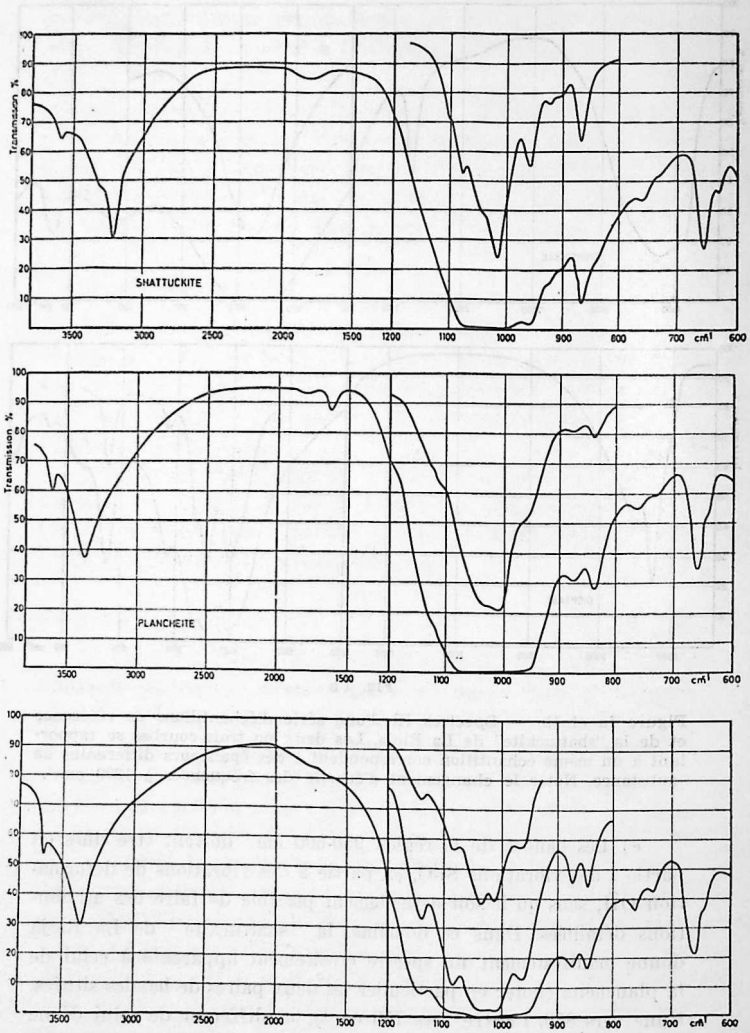


Fig. 1 b

TABLEAU 1

Chrysocole	Diopase	Shattuckite	Planchéite	Minéral de La Rioja
3620 ff		3600 ff	3610 f	3610 f
3450 F	3368 F	3300 ff	3380 m	3380 m
	3210 f	3220 m		
1640 m				1138 f
		1100 ff		1082 f
		1077 f		
1030 FF		1045 ff		
	1000 FF	1019 FF	très variable {	1030 FF
	960 F	962 m		1010 FF
	939 m	925 ff		965 ff
		905 ff		
	888 f	870 m	880 f	874 f
			842 f	846 f
785 f	781 m	760 ff	765 ff	764 f
	727 ff		735 ff	733 ff
675 m	676 ff	660 m	660 m	660 m
	611 ff	630 ff	630 ff	640 ff

Les positions des bandes sont données en cm^{-1} . L'erreur est de ± 2 ou 3 cm^{-1} , sauf pour les bandes faibles et diffuses, pour lesquelles cette erreur atteint ou dépasse 5 cm^{-1} . Les fréquences soulignées se rapportent aux bandes les plus caractéristiques. Enfin, les notations FF, F, m, f, ff se rapportent aux intensités relatives des bandes et possèdent la signification habituelle: très forte, forte, moyenne, faible, très faible.

triction que la concordance des spectres est médiocre dans le domaine $950\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$. Nous avons donc été amenés à étudier la reproductibilité des spectres. Différents échantillons (quatre en tout) de la "shattuckite" de La Rioja nous ont donné des spectres parfaitement concordants: le profil et la position des bandes sont reproductibles dans la limite des erreurs de mesure. De même, deux échantillons de shattuckite authentique ont donné des spectres identiques (mais différents, bien entendu, de la "shattuckite" de la Rioja). Par contre, une série d'échantillons de planchéite provenant, soit d'un même gisement, soit de gisements différents, nous ont donné des spectres quelque peu différents. Ces différences, qui portent à la fois sur le profil et sur la position des bandes, sont

généralement faibles, mais peuvent devenir plus importantes dans le domaine $900-1200\text{ cm}^{-1}$. La figure 2 montre l'importance et l'allure des variations observées dans cette région.

Signalons également que, dans le cas de la planchéite, le broyage auquel est soumis l'échantillon exerce une influence très nette

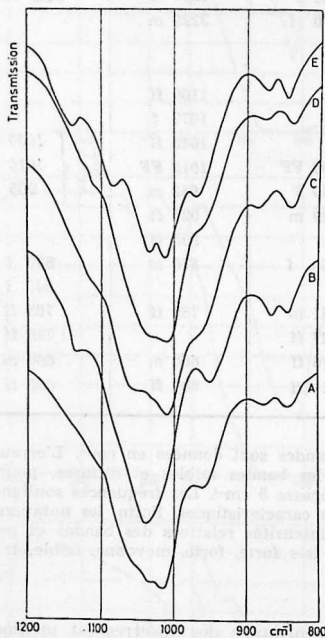


Figure 2. — Caractère variable du spectre de la planchéite dans la région $800-1200\text{ cm}^{-1}$. La courbe E correspond au minéral de La Rioja.

sur l'allure du spectre: un broyage énergique provoque un élargissement notable des bandes. Les détails du phénomène n'ont pas encore été étudiés, mais il s'agit probablement d'une "amorphisation", telle qu'elle a été constatée par Farmer (1958) dans le cas du talc. Par ailleurs, ce phénomène particulier paraît typique de la planchéite: nous ne l'avons jamais observé dans le cas des autres silicates de cuivre.

Discussion.

L'étude du spectre infra-rouge du silicate de cuivre de La Rioja nous conduit à la conclusion qu'il ne s'agit certainement pas de shattuckite. Par ailleurs, ce spectre présente des analogies évidentes avec celui de la planchéite: ces analogies sont suffisantes pour nous permettre d'affirmer que ces deux minéraux sont étroitement apparentés. Cependant, le silicate de cuivre de La Rioja s'écarte des échantillons de planchéite étudiés jusqu'à présent par les caractères suivants:

- 1^o) Le caractère parfaitement reproductible du spectre infra-rouge.
- 2^o) La finesse plus grande des bandes.
- 3^o) L'absence, dans le spectre, de tout effet d'élargissement des bandes en fonction du degré de broyage de l'échantillon. Il est d'ailleurs assez probable que cette dernière propriété est, au moins en partie, responsable de la finesse des bandes dont il vient d'être question en 2^o).

La comparaison des radiogrammes X donnés par Poljak et Gordillo (1957) pour la "shattuckite" de La Rioja, et par Toussaint (1956) pour la shattuckite et la planchéite, confirme les conclusions tirées des spectres infra-rouges. Nous avons repris dans le Tableau 2 les distances réticulaires observées jusque 3,5 Å seulement, c'est-à-dire dans le domaine où les différences entre la planchéite et la shattuckite sont les plus évidentes. Il apparaît immédiatement que l'échantillon de La Rioja ne peut être de la shattuckite; de plus, son radiogramme X est analogue, mais non identique, à celui de la planchéite publié par Toussaint (1956). Il est impossible de décider actuellement si les écarts observés sont réels (et correspondent à de petites différences dans les dimensions de la maille) ou non. Il sera nécessaire pour cela de reprendre les radiogrammes X des deux échantillons dans des conditions identiques avec une caméra à grande dispersion; il serait d'ailleurs intéressant de rechercher si les variations observées dans les spectres infra-rouges de différents échantillons de planchéite sont accompagnées de variations du radiogramme X. Nous nous proposons de revenir plus tard sur cette question.

Nous pouvons donc conclure avec certitude que la "shattuckite" de La Rioja n'est pas de la shattuckite, mais bien de la planchéite ou une espèce minérale étroitement apparentée à cette dernière.

Il importe d'ailleurs de remarquer que l'identification de la shattuckite par les tests minéralogiques courants est extrêmement malaisée, pour ne pas dire impossible. Sur cinq échantillons considérés comme de la shattuckite sur la base de ces tests, deux seulement se sont révélés être réellement de la shattuckite, les trois autres étant de la planchéite. L'analyse chimique elle-même ne peut résoudre le problème: les deux minéraux possèdent pratiquement le même rapport CuO/SiO_2 , et ne se distinguent chimiquement que par des différences peu importantes de la teneur en eau: environ $\text{CuSiO}_3 \cdot 1/3 \text{H}_2\text{O}$ pour la planchéite, contre $\text{CuSiO}_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ pour la shattuckite. Cette teneur n'est d'ailleurs pas connue avec certitude, et peut varier d'un échantillon à l'autre par suite de la présence de quantités variables d'eau d'inclusion ou d'adsorption. Nous indiquerons plus loin une autre hypothèse susceptible d'expliquer la variabilité de la teneur en eau de ces minéraux. Une identification certaine exige donc l'emploi de méthodes physiques très sélectives: spectrométrie infra-rouge ou rayons X.

Quelques considérations sur la structure des silicates de cuivre.

Il n'entre pas dans nos intentions d'aborder une discussion détaillée de tous les problèmes qui se posent actuellement dans ce domaine. Nous nous bornerons à signaler certaines contradictions fondamentales et à proposer un nouveau type de structure qui rendrait compte des principales propriétés de ces silicates.

Le seul silicate de cuivre dont la structure ait été étudiée en détail est le dioptase (Belov, 1952 et Heide, 1955). Bien qu'il y ait désaccord sur certains aspects de la structure, ces auteurs arrivent à des conclusions comparables, au moins en ce qui concerne les aspects essentiels: les groupes SiO_4 sont disposés en cycles de 6 tétraèdres unis par un sommet; la liaison entre ces cycles Si_6O_{18} est assurée par les ions cuivre; l'hydrogène est présent sous forme de molécules d'eau (zéolitique selon Belov, non zéolitique selon Heide).

Cette structure est en désaccord avec le spectre infrarouge, du moins en ce qui concerne le rôle de l'hydrogène. Il est bien connu, en

TABLEAU 2

Planchéite (Å)	Minéral de La Rioja (kX)	Shattuckite (Å)
10,15	10,02	9,92
9,56	9,43	
8,94	8,85	
6,96	6,85	
5,37		
5,06	5,06	
5,03		
4,90	4,84	4,96
4,78		
4,49		4,44
4,32		4,20
4,03	4,04	
3,97	3,90	
		3,63
3,57	3,54	
3,52		3,50

effet, que la molécule d'eau est essentiellement caractérisée par deux domaines d'absorption infrarouge: la région 3800-3000 cm^{-1} , qui correspond aux vibrations de valence OH, et la région 1700-1600

cm^{-1} , qui correspond à la déformation de l'angle $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$. La première région se retrouve également dans les composés contenant des groupements OH (hydroxydes, sels basiques etc. ...), mais non la seconde, qui est réellement spécifique de la présence de H_2O : les vibrations de déformation des groupements hydroxyle sont caractérisées par des fréquences beaucoup plus basses: 550-1100 cm^{-1} dans les sels basiques de cuivre (Tarte, 1958).

Or, si le spectre infrarouge du diophtase montre deux bandes relativement intenses à 3368 et 3210 cm^{-1} (présence de H_2O ou de OH), on n'observe aucune bande dans la région 1700-1600 cm^{-1} : ceci indique que l'hydrogène n'est pas sous forme de H_2O , mais bien sous forme de OH, ce qui est en désaccord avec la structure déduite des radiogrammes X. Le problème se pose donc de faire un choix entre ces deux conclusions opposées. Or, dans ce domaine, la méthode infrarouge est considérablement plus sensible que les rayons X: en effet, les rayons X ne permettent pas de localiser directement les atomes d'hydrogène: la position de ces derniers doit être tirée de considérations détournées et n'est donc pas connue avec certitude. Par contre, la discrimination entre H_2O et (OH) par la présence ou l'absence d'une bande infrarouge dans la région 1700-1600 cm^{-1} est une méthode très sûre.

En ce qui concerne le rôle de l'hydrogène dans la structure, nous adopterons donc les conclusions tirées du spectre infrarouge, à savoir que l'hydrogène se trouve sous forme de groupements OH, et non de molécules d'eau. Le problème n'est d'ailleurs pas complètement résolu, car on peut encore se demander s'il s'agit de groupements OH acides (Si-OH) ou basiques (Cu-OH). La structure primitivement adoptée pour le diophtase (Bragg 1930) était celle d'un orthosilicate acide CuH_2SiO_4 . Il ne semble pas que cette structure puisse être retenue si l'on admet, avec Belov (1952) et Heide (1955), que le diophtase comporte des cycles Si_6O_{18} (sans doute avons-nous suggéré que le type de structure de Belov et Heide est erroné en ce qui concerne la position des protons; mais ceci n'implique pas que toute la structure est fondamentalement fautive). De plus, les groupes OH du type acide sont généralement liés au reste de la structure par des ponts hydrogène assez courts, ce qui implique une fréquence de valence OH assez basse (de l'ordre de 3000 cm^{-1} ou moins). Les fréquences observées sont de 3368 et 3210 cm^{-1} , ce qui concorderait mieux avec l'existence de groupes OH basiques.

En définitive, il existe seulement de fortes présomptions, mais non des preuves définitives, de l'existence de groupes OH du type basique. Ceci nous conduirait à écrire la formule du diophtase $\text{SiO}_2\text{Cu}(\text{OH})_2$. Nous reviendrons sur cette formule après discussion du cas des autres silicates de cuivre.

La structure détaillée de ces derniers (chrysocolé, planchéite, shattuckite) n'a pas encore été élucidée. Ce problème paraît d'ai-

TABLEAU 3

Minéral	Fréquences OH observées	Distances O...O correspondantes (valeurs approximatives)
Diophtase	3368 cm ⁻¹	2,82 Å
	3210	2,76
Planchéite	3610	3,05
	3380	2,82
Shattuckite	3600	3,05
	3320	2,79
	3220	2,76

lleurs pratiquement insoluble dans le cas du chrysocole, qui est une espèce minérale très mal cristallisée. Les spectres infrarouges (fig. 1) nous renseignent sur le rôle structural de l'hydrogène dans ces composés. Tous montrent évidemment des bandes dans la région 3200 - 3700 cm⁻¹, démontrant ainsi la présence de liaisons OH, soit sous forme d'eau, soit sous forme de groupements —OH; mais seul le chrysocole possède en outre la bande située vers 1640 cm⁻¹, caractéristique de la présence de la molécule d'eau; cette bande est absente dans les spectres du diophtase, de la shattuckite, et du minéral de La Rioja; elle apparaît faiblement dans le spectre de la planchéite, mais son intensité est variable d'un échantillon à l'autre, et de plus, la bande est large; ceci indique qu'il s'agit, non pas d'eau de cristallisation, mais bien d'eau d'inclusion ou d'adsorption, dont la quantité varie d'un échantillon à l'autre. Nous pouvons donc conclure que, dans la shattuckite, la planchéite et le diophtase, l'hydrogène est présent sous forme de groupes OH et non de molécules d'eau. La présence, dans la région 3200 - 3700 cm⁻¹, de plusieurs bandes OH de fréquences nettement différentes (tableau 3) indique par ailleurs que chacune de ces substances contient plusieurs types de groupes OH structuralement différents. En effet, les fréquences OH supérieures à 3600 cm⁻¹ correspondent à des groupes pratiquement libres, tandis que les fréquences plus basses indiquent la pré-

sence de liaisons hydrogène O—H...O. La relation établie par Nakamoto, Margoshes et Rundle (1955) permet d'ailleurs de calculer la distance O...O à partir de la fréquence OH observée. Les valeurs calculées sont données dans le tableau 3.

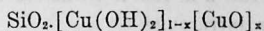
Certaines propriétés chimiques, et en particulier, le comportement à l'analyse thermique différentielle, sont également susceptibles de nous donner des indications sur la structure de ces minéraux.

La déshydratation du diophtase se produit, non à une température bien déterminée, mais d'une manière progressive entre 100 et 700°, sans qu'il y ait altération importante du radiogramme X (Heide 1955); on serait tenté d'en conclure qu'il s'agit d'eau zéolitique, mais cette conclusion est en contradiction avec le fait que la substance ayant subi ce traitement thermique ne peut être réhydratée, même en autoclave à 200° (Heide 1955). Nous avons nous-même tenté de réaliser un échange hydrogène-deutérium en maintenant le diophtase dans l'eau lourde à 150° pendant un mois: la fraction échangée est très faible, résultat qui semble indiquer que l'hydrogène est sous forme de groupes OH et non d'eau: ce résultat est en parfait accord avec les conclusions que nous avons tirées du spectre infrarouge.

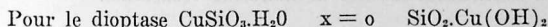
Le cas de la shattuckite et de la planchélite a été moins bien étudié, mais il semble que, là encore, le phénomène de déshydratation est progressif (Toussaint 1957). En fait, et bien qu'il s'agisse de minéraux nettement différents du point de vue cristallographique, le diophtase, la planchélite et la shattuckite possèdent en commun une série de propriétés remarquables:

- 1°) Ce sont des minéraux peu répandus, et l'on n'a jamais réussi jusqu'à présent à en faire la synthèse. Il est vraisemblable que leur formation exige à la fois un temps relativement long et un concours de circonstances particulières.
- 2°) Ils sont thermiquement peu stables et se déshydratent de manière progressive.
- 3°) Le rapport molaire CuO/SiO_2 est le même pour les trois minéraux. Seule la teneur en "eau" est différente.
- 4°) Cette "eau" est en réalité présente sous forme de groupes OH, comme le montre le spectre infrarouge. De plus, il est probable, mais non certain, qu'il s'agit de groupes OH basiques (portés par le cuivre) et non acides (portés par le silicium).

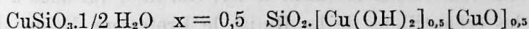
L'ensemble de ces propriétés nous conduit à proposer pour ces minéraux un nouveau modèle de structure du type



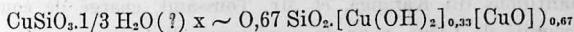
On obtiendrait ainsi les formules suivantes :



Pour la shattuckite



Pour la planchéite



Ce type de formule est tout à fait inhabituel, mais il permet d'expliquer les propriétés essentielles de ces minéraux. En particulier, l'instabilité thermique, le caractère progressif de la déshydratation et l'impossibilité de réhydrater la substance seraient liés à la présence de groupes Cu-OH; ces propriétés sont d'ailleurs comparables à celles de l'hydroxyde cuivrique lui-même. D'autre part, l'instabilité de ces minéraux vis-à-vis d'une élévation de température explique partiellement leur rareté relative. En effet, ils ne peuvent se former par hydrolyse d'un silicate de cuivre anhydre, un tel silicate étant inconnu (l'oxyde de cuivre ne réagit pas avec SiO_2 , même à très haute température). Ils doivent donc apparaître à la suite de réactions hydrothermales entre des composés de cuivre et de silicium (vraisemblablement CuO et SiO_2) susceptibles de réagir à des températures relativement basses (de l'ordre de 100 à 200° par exemple); par ailleurs, cette température peu élevée et la nature même des réactifs implique un temps de réaction relativement long. A l'appui de ces hypothèses, nous venons de réaliser la synthèse du chrysocole en maintenant à 120° pendant 4 ans une suspension aqueuse de CuO et de SiO_2 amorphe contenant un peu d'acétate ammoniac.

Enfin, le type de formule que nous proposons permettrait d'expliquer certaines propriétés particulières de la planchéite si l'on admet que, dans ce minéral, le rapport $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{CuO}$ n'est pas

exactement égal à $1/3$ mais au contraire peut varier dans certaines limites assez étroites sans qu'il y ait variation de la structure cristalline: ceci expliquerait à la fois le caractère variable de la teneur en eau et du spectre infrarouge.

Il est bien évident toutefois que ces considérations sur la structure des silicates de cuivre constituent essentiellement des hypothèses de travail destinées à susciter de nouvelles recherches.

Remerciements.

Nous remercions vivement le Dr. Gordillo, qui nous a fait parvenir les échantillons de La Rioja; le Professeur Mélon, de l'Université de Liège, auquel nous devons les minéraux de référence; le Professeur Bellière, de l'Université d'Elisabethville, pour une série d'échantillons du Katanga, et Mr. Toussaint, chargé de cours à l'Université de Liège, pour de nombreuses discussions sur les problèmes posés par ce travail. Nous remercions également le Fonds National Belge de la Recherche Scientifique pour l'octroi d'un mandat d'Associé et d'un crédit aux chercheurs.

BIBLIOGRAPHIE

- BELOV, N. V.; BUTUSOV, W. P. et GOLOVASTIKOV, N. I. - *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 87 - 953 - 1952.
- BRAGG, W. L. 1 *Z. Kristallogr.* 74 - 237 1930.
- FARMER, V. C. - *Mineral. Mag.* 31 - 829 - 1958.
- HEIDE, H. G., BOLL-DORNBERGER, K.; THILO, E., et THILO, E. M. - *Acta Crystallogr.* 8 - 425 - 1955.
- NAKAMOTO, K.; MARGOSHES, M. et RUNDLE, R. - *J. Am. Chem. Soc.* 77 - 6480 - 1955.
- POLJAK, R. J. et GORDILLO, C. E. - *Bol. Ac. Nac. Ciencias Córdoba* 40 - 97 - 1957.
- TARTE, P. - *Spectrochim. Acta* 13 - 107 - 1958.
- TOUSSAINT, J. - *Ann. Soc. Géol. Belg.* 79 - 111 - 1956.
- TOUSSAINT, J. - *Ann. Soc. Géol. Belg.* 80 - B 287 - 1957.

