

# CARACTÉRISATION DES MALACHITES NICKELIFÈRES ET COBALTIÈRES PAR LEUR SPECTRE INFRAROUGE

par P. TARTE et M. DELIENS  
*Université de Liège, Institut de Chimie  
4000 Sart Tilman par Liège, Belgique  
Musée royal de l'Afrique centrale  
Département de Géologie et Minéralogie  
1980 Tervuren, Belgique*

## ABSTRACT

Variations in the I.R. spectra of Ni- and Co-bearing malachites are investigated in relation with the type and amount of substituting cation (Ni or Co). Three types of spectra are observed : 1. malachite samples with a low amount of cobalt (up to 4,2 % Co) exhibit a typical malachite spectrum, with however some broadening of the bands in the low frequency region (600-200  $\text{cm}^{-1}$ ); 2. highly cobaltiferous (about 18 % Co) malachite is characterized by a number of spectral changes (including the OH and  $\text{CO}_2$  vibrational frequencies) suggesting a possible change in the space group. This spectrum is nearly identical to that of rosasite ( $\text{Cu, Zn}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ ); 3. highly nickeliferous (about 20 %) malachite also exhibits a typical spectrum of its own, with specific differences with respect to both normal and cobaltiferous malachites. The spectral modifications are briefly discussed in connection with the assignments of the vibrational frequencies

## INTRODUCTION

L'occurrence et les principales propriétés optiques et cristallographiques de malachites cobaltifères et nickélifères provenant du Shaba méridional (République du Zaïre) ont fait l'objet d'études de DELIENS, OOSTERBOSCH et VERBEEK [1], [2]. Nous montrerons dans cet article que les modifications du spectre infrarouge de ces phases en fonction de la teneur en cobalt ou en nickel sont tout à fait parallèles à l'évolution de leurs propriétés cristallographiques et confirmer la répartition de ces minéraux en trois groupes nettement différenciés, suivant la nature chimique (cobalt ou nickel) des ions qui se substituent au cuivre, et suivant le pourcentage de remplacement des ions cuivre. Un bref résumé des travaux de DELIENS, OOSTERBOSCH et VERBEEK est mentionné à la fin du présent article.

## RÉSULTATS ET DISCUSSION

Nous avons rassemblé dans le tableau 1 les positions (en  $\text{cm}^{-1}$ ) des maxima d'absorption relatifs aux différents échantillons. La figure 1 illustre l'existence de

Manuscrit reçu le 17 janvier 1974.

3 types de spectres. Les variations spectrales observées seront discutées successivement pour les 3 catégories de minéraux suivantes : 1) malachites cobaltifères à faible taux de substitution (0,25 à 4,22 %); 2) malachites relativement riches en cobalt (16,05 à 18,46 %); 3) malachite relativement riche en nickel (environ 20 % de nickel).

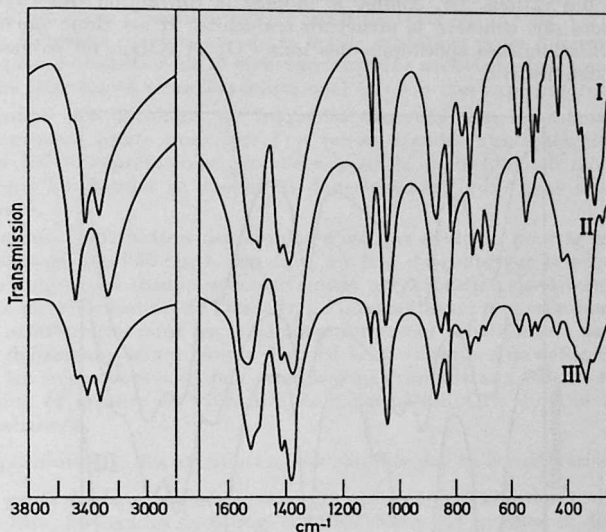


Fig. 1. — Vue d'ensemble des spectres i.r.  
I malachite, II malachite fortement cobaltifère, III malachite fortement nickélique.

Les spectres de diffraction X de la malachite, de malachites faiblement et fortement cobaltifères, de la malachite nickélique (DELIENS, OOSTERBOSCH et VERBEEK [1], [2]) et de la rosasite (A.S.T.M. 17-216) sont repris au tableau 2. Nous nous sommes limités aux valeurs des distances réticulaires supérieures à 2 Å.

#### 1. — Malachites faiblement cobaltifères.

L'examen des fréquences du tableau 1 montre que le remplacement du cuivre par une faible quantité de cobalt (échantillons 1 à 4) ne provoque pas de décalage significatif des fréquences. Cependant, l'introduction de cobalt dans la structure se manifeste par l'élargissement de certaines bandes d'absorption. Cet élargissement, faible ou négligeable pour les bandes du domaine 3600-800  $\text{cm}^{-1}$ , se manifeste surtout dans le domaine des fréquences inférieures à 600  $\text{cm}^{-1}$  (Fig. 2). C'est vraisemblablement cet élargissement qui est responsable de la fusion progressive du doublet 584-574  $\text{cm}^{-1}$  en une bande unique.

Cette différence de comportement suivant que l'on considère le domaine des hautes ou des basses fréquences s'interprète aisément en fonction des résultats de l'étude diffractométrique d'une part [1] et de l'origine des bandes du spectre infra-

rouge d'autre part. En effet, selon l'interprétation du spectre infrarouge de la malachite [4], toutes les fréquences supérieures à  $700\text{ cm}^{-1}$  correspondent à des modes de vibration dits internes (c'est-à-dire des vibrations spécifiques des ions  $\text{CO}_3^{2-}$  ou des groupes  $(\text{OH})^-$ ). Ces fréquences sont essentiellement déterminées par la composition chimique des anions et par le type de structure dans lequel ils sont engagés; par contre, pour une structure donnée, elles ne dépendent que de façon secondaire de la nature des cations. Or, comme le montre la diffraction des rayons X, ces solutions solides ont conservé la structure malachite. Il est donc normal que les fréquences vibrationnelles spécifiques des ions  $\text{CO}_3^{2-}$  et  $(\text{OH})^-$  ne subissent pas de modification significative.

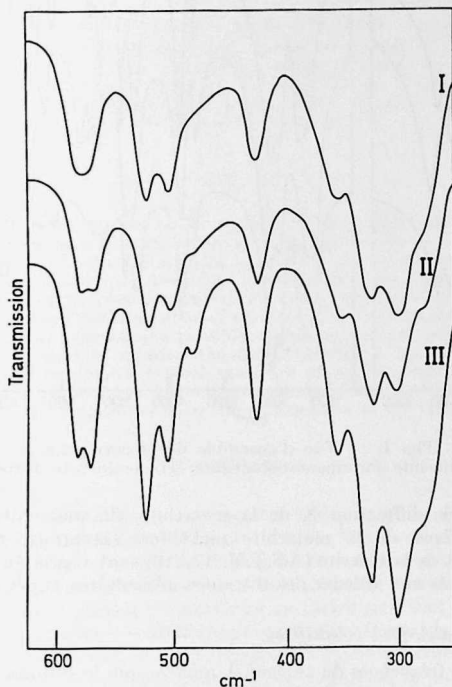


Fig. 2. — Altération progressive des bandes de basse fréquence pour les malachites faiblement cobaltifères.  
I : 1,79 % Co; II : 0,90 % Co; III : 0,25 % Co.

Par contre, les bandes de basse fréquence correspondent à des modes dits externes (translations des ions  $\text{Cu}^{++}$  par rapport aux ions  $\text{CO}_3^{2-}$ ). C'est donc dans ce domaine spectral que l'on peut s'attendre à des modifications résultant du remplacement cuivre-cobalt. Le taux de remplacement étant faible, ces modifications ne sont pas très importantes : elles se manifestent essentiellement par un élargissement des bandes d'absorption.

## 2. — *Malachites fortement cobaltifères.*

Bien que le spectre reste typique de la présence des ions  $\text{CO}_3^-$  et  $(\text{OH})^-$ , toutes les fréquences du domaine  $3600\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$  (spécifique des vibrations de valence des groupes hydroxyle) sont modifiées. Il en va de même pour la plupart des autres modes internes ( $1600\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ ) et externes (en dessous de  $600\text{ cm}^{-1}$ ).

Cette modification des fréquences internes est évidemment à mettre en parallèle avec l'altération de la structure décelée par diffraction des rayons X : en modifiant à la fois les éléments de symétrie de la maille cristalline et les différentes distances interatomiques, l'altération de la structure entraîne nécessairement une modification de toutes les fréquences vibrationnelles, quel que soit leur type (interne ou externe).

En général, les décalages de fréquence observés pour les vibrations internes sont suffisamment petits pour que l'on puisse étendre aux malachites fortement cobaltifères les interprétations proposées pour la malachite elle-même [4] : il est manifeste que les bandes se succèdent dans le même ordre dans tout le domaine  $3600\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ .

Par contre, l'attribution des bandes n'est pas évidente pour le triplet observé dans le domaine  $800\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ . En fait, au lieu de conserver la séquence établie pour la malachite (on trouve successivement une vibration de déformation OH et 2 vibrations de déformation de l'ion  $\text{CO}_3^-$ ), l'interprétation proposée dans le tableau I inverse les attributions pour les malachites fortement cobaltifères : dans l'ordre des fréquences décroissantes, on trouve d'abord les 2 vibrations de déformation de l'ion  $\text{CO}_3^-$  (dont les fréquences sont peu modifiées par rapport aux valeurs trouvées dans la malachite) et ensuite la vibration de déformation OH, dont la fréquence est fortement abaissée.

Cette permutation des attributions est justifiée par les considérations suivantes :

1° *Le profil des bandes d'absorption.* On notera tout d'abord que, dans le spectre de la malachite, les bandes de la région  $1100\text{-}700\text{ cm}^{-1}$  sont fines ou diffuses suivant qu'elles correspondent à des vibrations, soit de l'ion  $\text{CO}_3^-$  d'une part (bandes fines), soit du groupe  $\text{OH}^-$  d'autre part (bandes diffuses).

Le profil des bandes montre que ce critère reste valable pour les malachites fortement cobaltifères, au moins dans la région  $1100\text{-}800\text{ cm}^{-1}$  (on observe cependant un certain élargissement de toutes les bandes, vraisemblablement en rapport avec la distribution statistique des cations  $\text{Cu}^{++}$  et  $\text{Co}^{++}$ ; mais cet élargissement n'est pas suffisamment important pour masquer la différence de comportement des 2 types de vibrations).

Si nous étendons ce critère aux 3 bandes de la région  $800\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ , nous observons que la bande la plus diffuse, qui était observée vers  $780\text{ cm}^{-1}$  dans la malachite pure, est décalée à  $675\text{ cm}^{-1}$  dans les malachites fortement cobaltifères, d'où son attribution à une vibration de déformation OH. Dans cette hypothèse, la position du doublet correspondant aux vibrations de déformation  $\text{CO}_3^-$  est peu modifiée quand on passe de la malachite ( $750$  et  $710\text{ cm}^{-1}$ ) à la malachite cobaltifère ( $740$  et  $709\text{ cm}^{-1}$ ): ceci est en accord avec les faibles écarts de fréquence observés pour les autres vibrations de l'ion  $\text{CO}_3^-$ .

2° *Les variations des fréquences de valence OH dans le domaine  $3600\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ .* L'interprétation proposée implique un décalage relativement important de la fréquence de déformation OH. Mais en fait, ce décalage est en accord avec ce que l'on connaît actuellement du comportement des vibrations de déformation OH en

général, et de ces vibrations dans les sels basiques de cuivre en particulier. On sait en effet que, lorsqu'un groupe O — H est engagé dans un pont hydrogène O — H — O, une augmentation de la distance O — O entraîne un relèvement de la fréquence de valence O — H, mais un abaissement de la fréquence de déformation correspondante. En outre, dans le cas des sels basiques de cuivre à liaisons hydrogène longues, l'expérience montre qu'un faible relèvement de la fréquence de valence entraîne un abaissement relativement important de la fréquence de déformation correspondante [3].

L'interprétation que nous proposons pour la malachite correspond bien à un phénomène de ce type : quand on passe d'une malachite normale à une malachite fortement cobaltifère, l'une des fréquences de valence augmente de 3400 à 3470  $\text{cm}^{-1}$ , tandis que la fréquence de déformation correspondante s'abaisse de 780 à 675  $\text{cm}^{-1}$ .

Les modifications les plus importantes sont observées dans le domaine spectral correspondant aux vibrations externes (600-200  $\text{cm}^{-1}$ ). Ces modifications portent à la fois sur les valeurs des fréquences et sur le profil des bandes (qui sont toutes diffuses dans le cas des malachites fortement cobaltifères).

L'importance de ces modifications est évidemment déterminée par la valeur relativement élevée du taux de remplacement du cuivre par le cobalt, et par le caractère vraisemblablement statistique de la distribution des 2 cations  $\text{Cu}^{++}$  et  $\text{Co}^{++}$ .

### 3. — Malachite fortement nickélique.

Le spectre infrarouge de ce minéral présente 2 particularités assez remarquables :

1° L'élargissement des bandes d'absorption est moins important que dans le cas des malachites fortement cobaltifères. En d'autres termes, bien que le taux de remplacement du cuivre soit approximativement le même dans les deux cas, l'effet perturbateur du nickel est nettement inférieur à celui du cobalt.

Ce fait peut être rapproché des propriétés structurales des ions  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Ni}^{++}$  et  $\text{Co}^{++}$ . Par suite de leur structure électronique, les ions  $\text{Cu}^{++}$  et  $\text{Ni}^{++}$  possèdent en commun la particularité de favoriser, soit une coordinence du type plan carré, soit une coordinence octaédrique plus ou moins fortement déformée (cette seconde possibilité étant en fait représentée dans la structure de la malachite). Il paraît donc assez normal que le remplacement Cu — Ni perturbe moins fortement la structure que le remplacement Cu — Co.

2° On observe 3 bandes intenses (au lieu de 2) dans le domaine spectral correspondant aux vibrations de valence des groupes OH (3600-3200  $\text{cm}^{-1}$ ). Il semble bien que l'on assiste à un dédoublement de la bande de haute fréquence de la malachite, les 2 composantes correspondant, l'une à la bande observée dans les malachites fortement cobaltifères (3480-3470  $\text{cm}^{-1}$ ), l'autre observée dans les malachites ordinaires (environ 3405  $\text{cm}^{-1}$ ). Un phénomène analogue est observé dans le domaine 800-650  $\text{cm}^{-1}$  (Fig. 3) : outre les 2 bandes vers 750 et 714  $\text{cm}^{-1}$  dues à l'ion  $\text{CO}_3^{--}$ , il existe deux bandes diffuses (et non plus une seule), l'une vers 780  $\text{cm}^{-1}$  (et correspondant par conséquent à la bande de déformation OH observée dans le cas de la malachite ordinaire), l'autre vers 690  $\text{cm}^{-1}$  (et correspondant à la déformation OH de la malachite fortement cobaltifère).

Il semble donc bien qu'il existe, pour ce mode de déformation OH, un dédoublement analogue à celui observé pour la fréquence de valence. Cette observation

tend d'ailleurs à confirmer l'attribution de la bande  $675\text{ cm}^{-1}$  des malachites cobaltifères à une vibration de déformation OH.

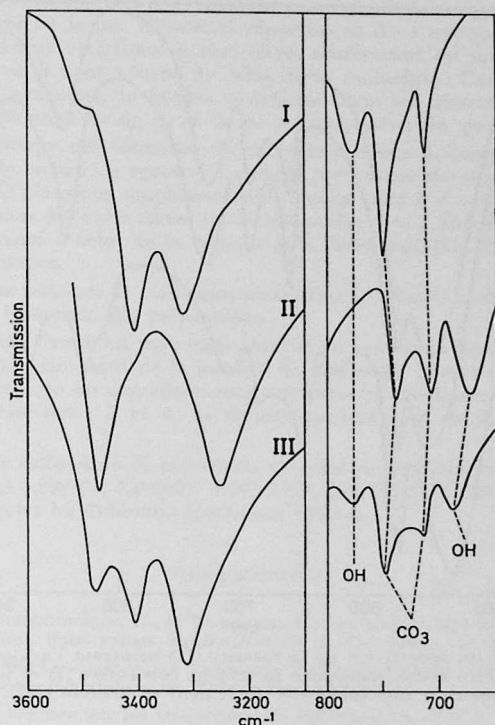


Fig. 3. — Spectres i.r. montrant d'une part les fréquences de valence OH ( $3600\text{-}3200\text{ cm}^{-2}$ ) et, d'autre part, la filiation des bandes  $\text{CO}_3$  et OH dans la région  $800\text{-}650\text{ cm}^{-2}$  pour les 3 types de malachites :

I : malachite ordinaire; II : malachite cobaltifère; III : malachite nickélique.

Dans l'ensemble, ces résultats confirment les données obtenues par diffraction des rayons X : du point de vue structural, la malachite nickélique présente des analogies à la fois avec la malachite ordinaire et avec la malachite cobaltifère.

*Analogies structurales entre les malachites fortement cobaltifères et la rosasite,  $(\text{Cu}, \text{Zn})_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ .*

Ces analogies découlent immédiatement de la comparaison des spectres infrarouges de ces minéraux (Fig. 4). L'analogie est presque parfaite, y compris les valeurs de fréquences correspondant aux maxima d'absorption. Tout au plus peut-on noter, sur les spectres à grande échelle, que les bandes de la rosasite sont plus fines que

leurs homologues de la malachite cobaltifère. Il existe par contre des différences très significatives par rapport au spectre de la malachite nickélifère (Fig. 4).

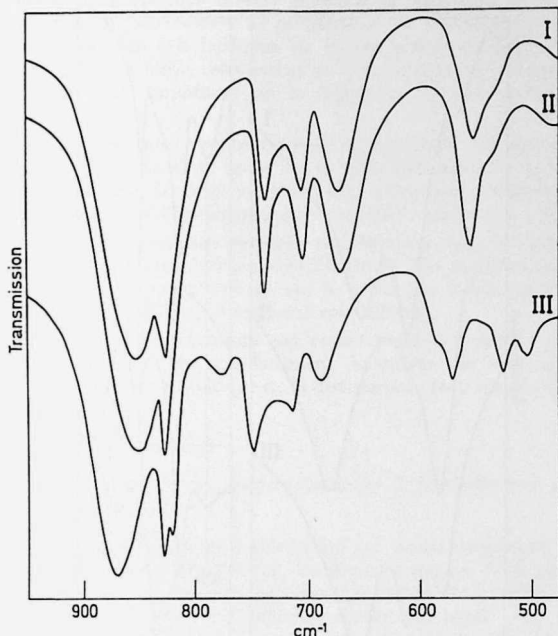


Fig. 4. — Fragment du spectre i.r. de la rosasite (II) montrant l'analogie pratiquement parfaite avec le spectre d'une malachite fortement cobaltifère (I) et les différences par rapport à une malachite fortement nickélifère (III).

En examinant les données rassemblées au tableau 2, on constate également la correspondance entre les spectres de diffraction X de la malachite renfermant 18,46 % de cobalt et celui de la rosasite, notamment par l'existence des réflexions à 2,95 et 2,59 Å, absentes du spectre des malachites faiblement ou non cobaltifères, et par la disparition ou la forte diminution d'intensité des réflexions à 2,85 et 2,77 Å de la malachite.

Néanmoins, les différences entre la rosasite et la malachite nickélifère apparaissent plus nettement dans le spectre d'absorption infrarouge que dans le spectre de diffraction X.

#### REMERCIEMENTS

Nous remercions sincèrement le Fonds de la Recherche Fondamentale Collective pour l'aide financière accordée à nos laboratoires.

Résumé de la note sur les malachites cobaltifères du Shaba méridional

DELIENS, OOSTERBOSCH et VERBEEK Sous presse dans le *Bulletin de la Société française de Minéralogie et de Cristallographie*.

Les malachites cobaltifères se présentent en sphérolites et encroûtements mamelonnés verts, beiges ou bruns. Elles sont réparties en deux groupes : le premier est constitué de minéraux vert foncé à vert olive, renfermant au maximum 6,5 % de cobalt; les spectres X sont voisins de celui de la malachite; l'augmentation de la teneur en cobalt provoque de faibles variations dans les dimensions de la maille (diminution des paramètres  $a_0$ ,  $c_0$  et de  $\beta$ , augmentation du paramètre  $b_0$ ).

Le second groupe est constitué de minéraux bruns à beiges, renfermant de 14,75 à 18,5 % de cobalt; le spectre X diffère nettement de celui de la malachite par l'apparition de réflexions supplémentaires, notamment à  $d = 2,95$  et  $d = 2,59$  Å, et par la disparition des raies fortes de la malachite  $d = 2,854$  et  $d = 2,777$  Å. Ce spectre est apparenté à celui de la rosasite  $(\text{Cu, Zn})_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ . Il existe un hiatus entre ces deux groupes.

Résumé d'une note sur la malachite nickélique du Shaba méridional. DELIENS, OOSTERBOSCH et VERBEEK. En préparation.

Les auteurs décrivent un carbonate double de cuivre et de nickel, de formule  $\text{Cu}_5\text{Ni}_3(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_8$ , provenant de la localité de Kasompi, Shaba méridional (Zaïre). Le minéral se présente en encroûtements arborescents vert olive à vert pâle. La dureté est comprise entre 3 et 4; la densité mesurée est de  $3,83.n'_p = 1,848$  et  $n'_p = 1,710$ .

Le spectre de diffraction X est voisin de celui de la malachite; les raies principales sont :  $d(\text{Å})$  5,99(90); 5,04(90); 3,868(100); 3,520(70) et 2,584(60). Le rapport  $\text{Ni}/\text{Cu}$  est stable pour les différents spécimens étudiés.

#### RÉFÉRENCES

- [1] DELIENS, M., OOSTERBOSCH, R., et VERBEEK, T., Les malachites cobaltifères du Shaba méridional (Zaïre). Sous presse au *Bulletin de la Soc. franç. de Minér. Crist.*
- [2] DELIENS, M., OOSTERBOSCH, R. et VERBEEK, T., La malachite nickélique de Kasompi (Shaba méridional, République du Zaïre). En préparation.
- [3] TARTE, P., Recherches sur les fréquences de déformation OH. I. Spectre infrarouge des sels basiques de cuivre. *Spectrochim. Acta*, **13**, 107-119 (1958).
- [4] TARTE, P., Recherches sur les fréquences de déformation OH. II. Spectre infrarouge de la malachite. *Advances in Molecular Spectroscopy*, Pergamon Press, Oxford, 1041-1049 (1962).

Prof. P. TARTE  
Université de Liège  
Institut de Chimie  
B-4000 Sart Tilman par Liège  
Belgique

Dr. M. DELIENS  
Musée royal de l'Afrique centrale  
Département de Géologie et Minéralogie  
B-1980 Tervuren  
Belgique



TABLEAU 1  
Fréquences d'absorption i.r. en  $\text{cm}^{-1}$

Malachites à faible % de cobalt					Malachites à fort % de cobalt		Malachite nickélique
n° RGM(1)	12447	12976	12977	12043	12978	12975	6459
% Co % Ni	0,25	0,90	1,79	4,22	16,05	18,46	~ 20,00
	(3490)*	(3490)*	(3485)*		3471	3470	3478
	3405	3407	3407	3403			3407
	3317	3318	3312	~ 3314	3254	3250	3313
	~ 1515	~ 1520	~ 1520			~ 1540	1523
	1490	1492	1490	~ 1493	~ 1530	1518	1497
	1419	1419	1417	1415	~ 1413	1410	1416
	1388	1390	1390	1388	1375	1375	1384
	1096	1098	1098	1098	1103	1102	1095
	1048	1049	1048	1048	1050	1047	1045
	873	875	875	873	853	853	870
	821	820	820	819	827	827	828
							822
	777	~ 777	~ 778	~ 783			~ 780
	750	750	749	748	740	739	749
	713	708	712	710	709	708	~ 714
					675	673	690
	584	~ 580	~ 578	~ 577			~ 583
	574	~ 573			~ 555	550	570
	525	523	524	523			526
	506	504	505	502			505
	~ 485	(483)*					
	430	427	428	425	420	417	~ 438
							~ 382
	357	~ 353	~ 355	~ 353	(350)*	(350)*	~ 355
	326	325	326	~ 323	332	334	334
	302	~ 303	303	303			~ 305
	~ 280	~ 280			277	277	

(1) RGM : Registre général du Musée Royal de l'Afrique centrale.  
(\*) : faible inflexion.

TABLEAU 2

*Spectres de diffraction X de la malachite, de la malachite faiblement cobaltifère, de la malachite fortement cobaltifère, de la malachite nickélique (radiation CuK $\alpha$ , filtre de nickel, caméra de 114,6 mm, Si utilisé comme standard interne) et de la rosasite (A.S.T.M. 17-216)*

Malachite		Malachite cobaltifère (4,2 % de Co)		Malachite cobaltifère (18,46 % de Co)		Malachite nickélique (20 % de Ni)		Rosasite	
RGM 12.447 (*)		RGM 12.043		RGM 12.975		RGM 6.459		ASTM 17-216	
d	I	d	I	d	I	d	I	d	I
7,42	30	7,37	10	7,42	10	7,39	20	—	
5,98	80	6,00	80	6,08	80	5,99	90	6,01	70
5,05	80	5,05	80	5,08	80	5,04	90	5,04	80
4,72	30	4,72	10			4,70	50	4,66	10
3,69	90	3,69	100	3,69	100	3,69	100	3,68	100
3,03	40	3,01	40	3,02	40	3,00	30	3,00	40
		2,920	5	2,952	40	2,936	40	2,95	50
2,854	100	2,830	90			2,844	50	2,86	20
2,777	80	2,749	50	2,762	5	2,772	30	2,76	20
				2,599	70	2,584	60	2,59	100
2,519	60	2,524	50	2,531	40	2,520	70	2,53	60
2,479	50	2,487	40	2,494	20	2,477	30	2,49	30
2,431	50	2,429	30	2,455	5			2,45	20
2,384	10								
2,345	30	2,332	30	2,344	30	2,328	25	2,33	40
2,316	30								
2,285	40	2,301	30			2,293	5		
2,252	30	2,241	5						
2,184	40	2,186	30	2,189	5	2,184	10	2,20	10
								2,17	10
2,131	40	2,130	30	2,144	30	2,129	40	2,14	40
2,073 )	40	2,063	30			2,064	5		
2,059 )				2,021	20			2,01	30

(\*) RGM = numéro du Registre Général de Minéralogie du Musée royal de l'Afrique centrale).