

Etude infra-rouge des orthosilicates et des orthogermanates—II

Structures du type olivine et monticellite

P. TARTE*

Université de Liège, Institut de Chimie, Liège, Belgique

(Received 12 June 1962)

Abstract—The method of isomorphic substitution is applied to, and gives a fairly detailed assignment of, the infra-red spectra of silicates and germanates of the olivine type. Two regions are easily distinguished in the spectrum: the first (1000–450 cm^{-1}) is characterized by a fairly uniform pattern, highly specific of the SiO_4 (or GeO_4) tetrahedra involved in the olivine structure; these bands are assigned to the ν_1 , ν_3 and ν_4 modes of SiO_4 or GeO_4 tetrahedra. The second region (450–280 cm^{-1}) is more or less influenced by the nature of the cation X and may be assigned, in part to vibrations of XO_6 octahedra, in part to the ν_2 mode of SiO_4 tetrahedra; this last mode has been identified by the study of a complex solid solution $(\text{Mg}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})_2\text{SiO}_4$. The deformation of the tetrahedral sites is proved by the splitting of the ν_3 mode in dilute solid solutions of the type $\text{X}_2(\text{Si}, \text{Ge})\text{O}_4$. A non-linear, but fairly regular relationship exists between the SiO_4 frequencies and the ionic radius of the cation X. The influence of isomorphic substitution on band contour is discussed for solid solutions $(\text{X}, \text{Y})_2\text{SiO}_4$ and $\text{X}_2(\text{Si}, \text{Ge})\text{O}_4$.

INTRODUCTION

DANS un premier article [1], nous avons indiqué les bases essentielles d'une nouvelle méthode d'interprétation des spectres infra-rouges des orthosilicates et des orthogermanates. L'application de cette méthode aux substances du type olivine et monticellite nous a fourni les résultats exposés dans le présent article.

Rappelons qu'il s'agit de substances du type X_2SiO_4 (olivine; $\text{X}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ca}$) ou XCaSiO_4 (monticellite; $\text{X}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$). Les cations X^{II} et Ca occupent des sites octaédriques; les tétraèdres SiO_4 ou GeO_4 sont "isolés", c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'atomes d'oxygène communs à 2 tétraèdres.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Toutes les substances pures et les solutions solides ont été préparées par réaction en phase solide à partir des oxydes (SiO_2 Aérosil, GeO_2 , MgO , NiO), des oxalates (Co , Fe , Mn) ou du carbonate (Ca). Le mélange des substances de départ est porté dans des nacelles de platine, à des températures comprises entre 1000 et 1300°, pendant 8 hr. Nous avons vérifié que ce laps de temps est suffisant pour assurer une réaction pratiquement complète, pour autant que les constituants de départ soient très finement divisés, et mélangés aussi intimement que possible. Le système $\text{NiO} + \text{SiO}_2$ ne donne cependant pas une réaction complète, même après des traitements thermiques répétés; nous avons remplacé 5 moles % du NiO nécessaire par la quantité équivalente de MgF_2 ; la réaction est alors complète et conduit à une substance répondant à la composition $(\text{Mg}_{0,05}\text{Ni}_{0,95})_2\text{SiO}_4$.

* Associé du Fonds National Belge de la Recherche Scientifique.

[1] P. TARTE, *Spectrochim. Acta* **18**, 467 (1962).

Pour les composés de Fe et Mn, l'opération a été conduite dans un courant d'azote très pur. Enfin, les 2 composés Co_2SiO_4 et CoCaSiO_4 ont été préparés en présence d'un excès, soit de CoCl_2 (pour Co_2SiO_4), soit de $\text{CoCl}_2 + \text{CaCl}_2$ (pour CoCaSiO_4), qui sert de fondant [2].

Les spectres ont été obtenus par la technique des pastilles de KBr, au moyen d'appareils Perkin-Elmer 21, 112 et 12 C équipés de prismes de NaCl, KBr et CsBr respectivement.

SPECTRE INFRA-ROUGE DES SILICATES

Avant de passer à la discussion des spectres, nous montrerons un premier exemple important d'un phénomène signalé dans l'article précédent [1], à savoir la similitude des spectres dans une série isomorphe. Nous avons rassemblé dans la Fig. 1 les spectres d'une série de substances, toutes synthétiques, appartenant au type olivine ou monticellite (X_2SiO_4 ou XC_2SiO_4), et comprenant des substances pures et des solutions solides où le remplacement isomorphe porte sur le cation X.

Ces spectres peuvent être divisés en deux régions: le domaine 1000–450 cm^{-1} , où l'allure générale reste sensiblement la même, quelle que soit la nature du cation X; et le domaine des basses fréquences (450–280 cm^{-1}), où l'allure des spectres varie plus ou moins fortement en fonction de la nature du cation. Nous allons reprendre dans les détails l'examen de ces différentes régions.

(a) Région 1000–800 cm^{-1}

L'allure générale des spectres dans cette région est extrêmement caractéristique des structures olivine, et résulte de la présence constante de trois bandes: deux bandes intenses et larges, situées dans le domaine 1000–850 cm^{-1} , séparées par un intervalle de l'ordre de 80 à 110 cm^{-1} , et dont la composante de basse fréquence est toujours la plus intense; et une bande notablement plus faible et plus fine, située dans le domaine 845–815 cm^{-1} . Cet ensemble de bandes est observé, non seulement dans les substances pures, mais dans les solutions solides complexes telles que $(\text{Mg}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co})_2\text{SiO}_4$ (Fig. 1): il est donc tout à fait caractéristique des ions SiO_4 engagés dans une structure olivine, et ce fait montre d'une manière particulièrement claire que l'hypothèse des vibrations indépendantes est parfaitement justifiée dans ce cas.

Les deux bandes intenses sont attribuées à ν_3 , tandis que la bande faible de basse fréquence est attribuée à ν_1 .

Ces trois bandes ne sont cependant pas les seules qui apparaissent dans le domaine 1000–800 cm^{-1} : on note également l'existence d'autres bandes, généralement faibles, et dont la présence n'est pas constante: le nombre de ces bandes est variable d'une substance à l'autre et elles disparaissent fréquemment dans les solutions solides. On ne peut donc les considérer comme vraiment caractéristiques du type de structure étudié ici, et leur attribution est malaisée: il s'agit peut-être de fréquences de combinaison, dont certaines au moins feraient intervenir une vibration du réseau, ce qui expliquerait leur disparition dans les solutions solides.

[2] P. GALLITELLI et M. COLA, *Rend. accad. naz. Lincei, Sci. fis. mat. nat.* [VIII] 17, 172 (1954); M. COLA, *Ibid.* [VIII] 17, 258 (1954).

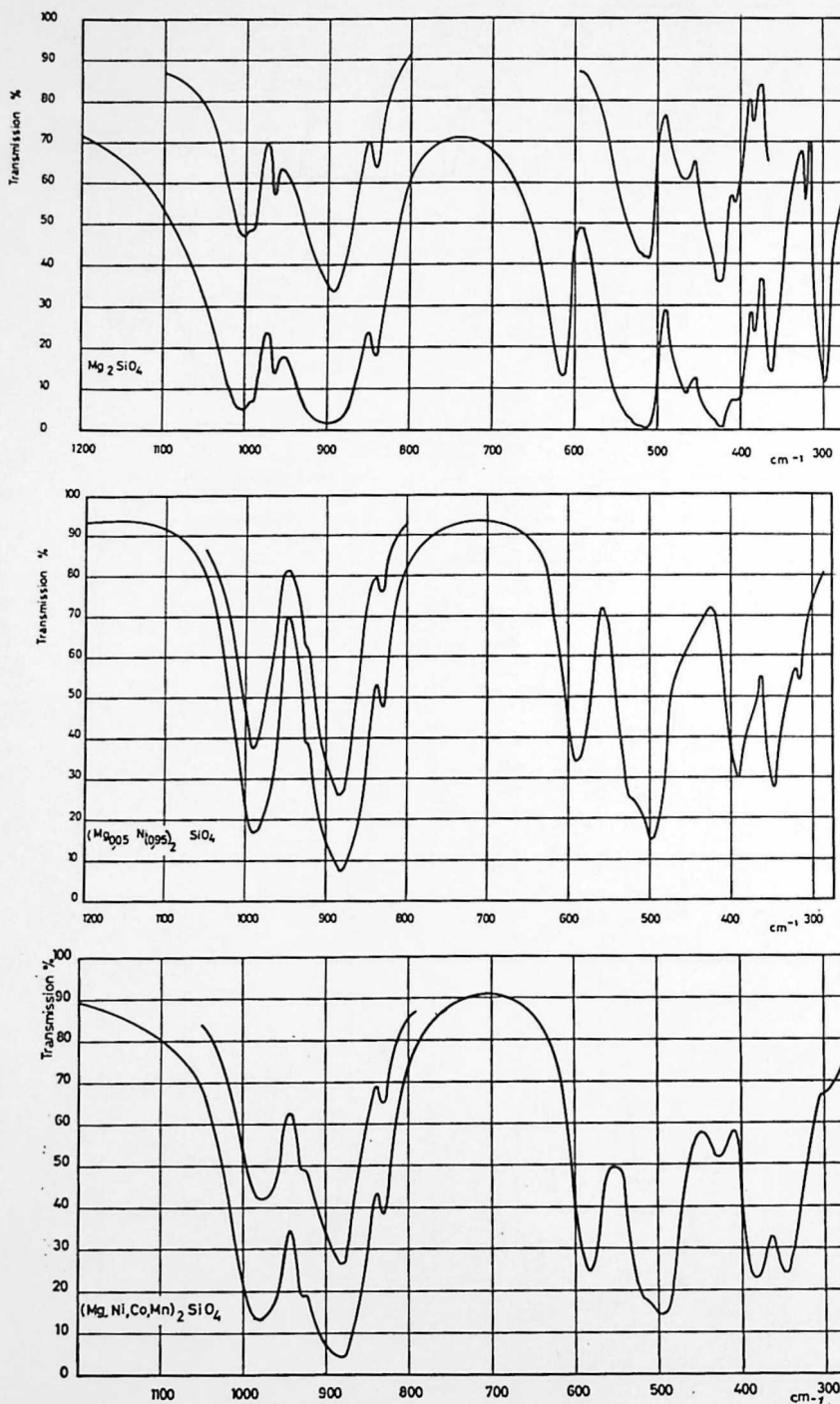


Fig. 1(a)

Fig. 1. Spectres comparés d'une série de silicates du type olivine et monticellite.

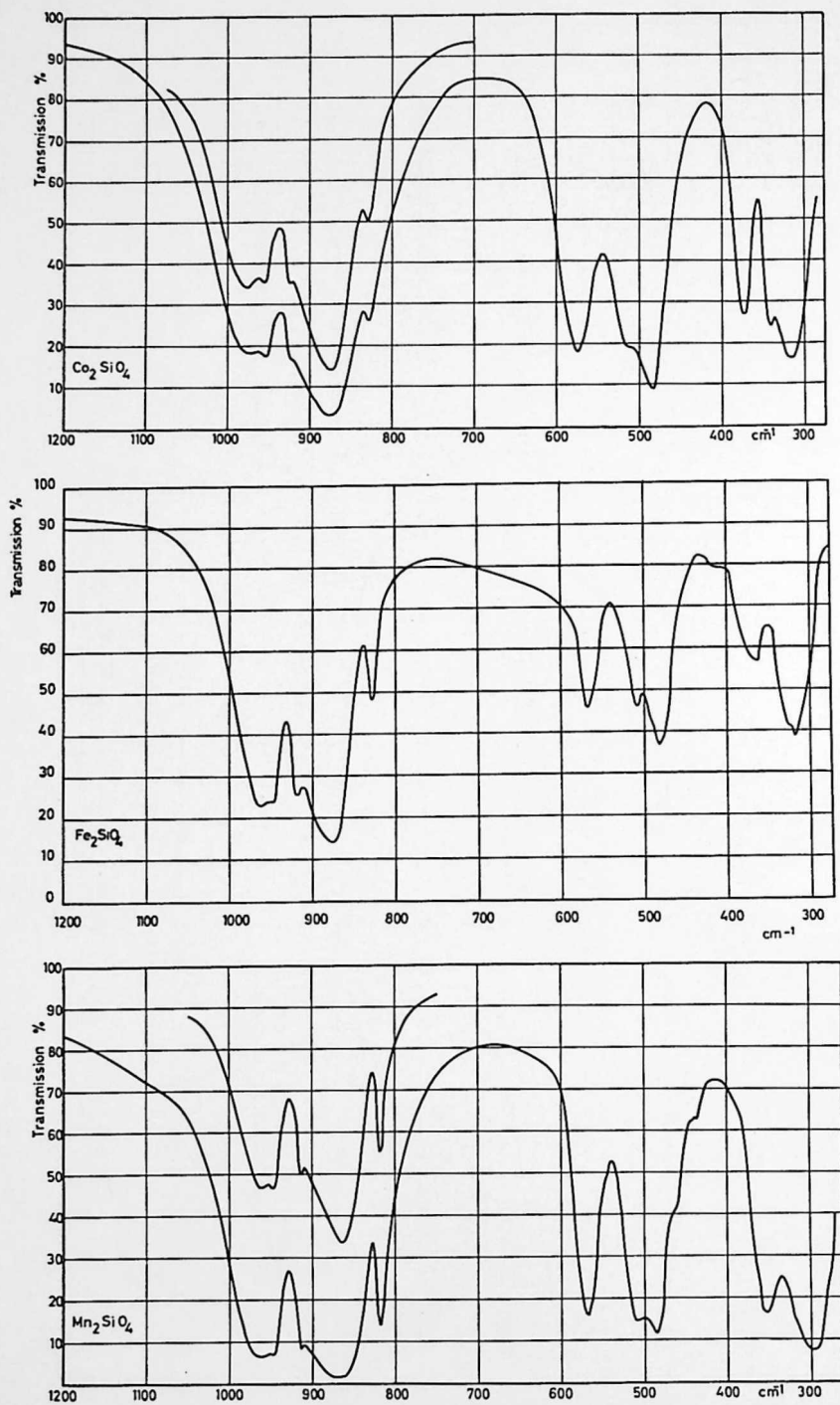


Fig. 1(b)

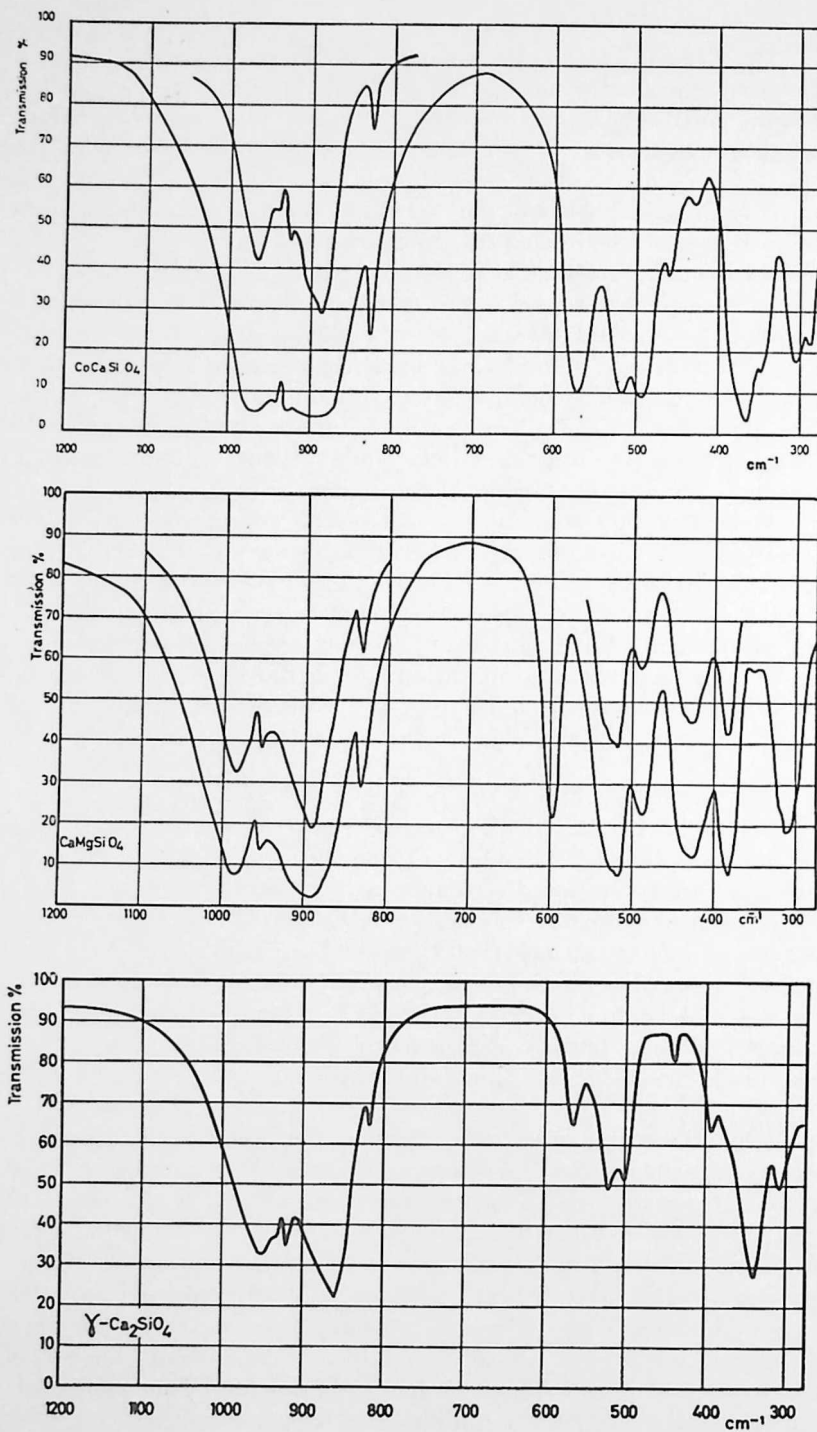


Fig. 1(c)

(b) *Région 800–450 cm⁻¹*

La région 800–650 cm⁻¹ ne comporte aucune bande; ce phénomène, fréquent chez les orthosilicates, correspond au fait que les modes de vibration ν_3 et ν_1 possèdent une fréquence généralement supérieure à 800 cm⁻¹, tandis que les vibrations de déformation ν_4 et ν_2 sont habituellement observées dans le domaine des fréquences inférieures à 650 cm⁻¹.

Par contre le domaine 650–450 cm⁻¹ comprend toujours plusieurs bandes de moyenne intensité et, ici encore, l'allure générale est assez typique des structures du type olivine. Un maximum d'absorption situé dans le domaine 615–565 cm⁻¹, apparaît toujours nettement séparé des autres bandes présentes dans cette région; par contre, l'allure générale est quelque peu variable dans le domaine 550–450 cm⁻¹. Pour X = Mg, on n'observe qu'une seule bande relativement intense, mais dont le profil est à la fois large et asymétrique, ce qui indique la superposition d'au moins deux bandes; pour X = Ni et Co, une seconde composante commence à se détacher nettement sur l'aile de haute fréquence de la bande principale; enfin, pour X = Fe, Mn et Ca, les deux bandes apparaissent distinctement (Fig. 1).

Nous pouvons donc conclure que les silicates du type olivine possèdent trois bandes d'absorption de moyenne intensité dans la région 650–450 cm⁻¹; toutefois, les deux composantes de basse fréquence se présentent avec un degré de séparation variable d'une substance à l'autre, de sorte que le profil général du spectre n'est pas aussi caractéristique que celui observé dans le domaine 1000–800 cm⁻¹. D'autre part ces trois bandes se retrouvent sans altération notable dans le silicate complexe (Mg, Ni, Co, Mn)₂SiO₄: elles trouvent donc leur origine dans des vibrations de l'ion SiO₄, et leur attribution au mode de déformation ν_4 est à peu près immédiate.

(c) *Région des basses fréquences (450–280 cm⁻¹)*

Avant d'entreprendre la discussion détaillée des spectres dans cette région, nous mettrons en évidence quelques points importants susceptibles de fournir une base à la discussion et à l'interprétation des résultats expérimentaux.

1. L'allure des spectres dans le domaine des basses fréquences varie notablement d'une substance à l'autre, et dans les solutions solides (X, Y)₂SiO₄. Cette variabilité est en contraste évident avec les similitudes observées dans le domaine des fréquences plus élevées, et semble indiquer que les bandes de basse fréquence correspondent—au moins en partie—, à des vibrations cation-oxygène, c'est-à-dire, puisque les cations sont en coordination octaédrique, aux vibrations d'octaèdres XO₆ (X = Mg, Ni, Co...).

2. Le γ -Ca₂SiO₄ lui-même possède des bandes dans cette région (Fig. 1c). Ces bandes ne peuvent provenir des liaisons Ca—O (qui sont essentiellement ioniques) et doivent donc être attribuées à l'ion SiO₄; il s'agirait en l'occurrence de bandes correspondant au mode de vibration ν_2 .

Ce phénomène est de nature à compliquer considérablement les attributions: en effet, l'existence de vibrations SiO₄ et XO₆ possédant approximativement la même fréquence peut conduire à des interactions importantes entre ces deux types de vibration; lorsque cette éventualité se produit effectivement, l'hypothèse des vibrations séparées n'est plus vérifiée, et cela n'a plus aucun sens de vouloir attribuer une bande d'absorption à la vibration d'un groupement déterminé.

On se rappellera de plus que ces vibrations de basse fréquence sont souvent influencées par les modes de vibration du réseau.

Pour ces raisons, et aussi par suite de la complexité des spectres, nous avons renoncé à faire une analyse exhaustive des faits expérimentaux, et nous avons limité cette étude à l'examen des faits essentiels.

ATTRIBUTION DES BANDES DANS LE DOMAINE DES BASSES FRÉQUENCES

(a) *Spectres des substances pures*

Le simple examen du spectre des substances pures (Fig. 1) ne permet pas de résoudre le problème: en effet, les spectres sont relativement complexes, et c'est seulement l'étude des solutions solides qui donnera éventuellement des indications sur la filiation des bandes. Nous noterons cependant que les deux composés contenant du Mg (Mg_2SiO_4 et $CaMgSiO_4$) possèdent tous deux une bande intense vers $420-425\text{ cm}^{-1}$, bande qui fait défaut dans les composés où $X = Ni, Co$, etc. . . Il y a là une première indication sur un domaine d'absorption possible des octaèdres MgO_6 . On remarquera également l'analogie très poussée qui existe entre les spectres de Co_2SiO_4 , Fe_2SiO_4 et Mn_2SiO_4 (Fig. 1c). Cette analogie paraît d'ailleurs normale, car il est probable que les fréquences des octaèdres CoO_6 , FeO_6 et MnO_6 sont très voisines.

(b) *Spectres des solutions solides du type $(X, Y)_2SiO_4$ système $(Mg_{1-x}Ni_x)_2SiO_4$*

Il est bien établi que Mg_2SiO_4 et Ni_2SiO_4 forment une série continue de solutions solides [3]. Les spectres d'une série de ces composés sont donnés par la Fig. 2.

Comme il se doit, la substitution progressive de Mg par Ni n'amène aucune modification notable du spectre dans tout le domaine $1000-475\text{ cm}^{-1}$: ces bandes correspondent en effet à des vibrations des tétraèdres SiO_4 . Par contre, des changements importants et d'ailleurs assez complexes se passent dans tout le domaine $450-280\text{ cm}^{-1}$. Nous allons essayer de dégager l'essentiel des faits expérimentaux, en nous limitant d'ailleurs à l'étude des bandes intenses: prenant comme point de départ le spectre de Mg_2SiO_4 , nous décrirons l'évolution des bandes lorsque Mg est progressivement remplacé par Ni.

Bande 422 cm^{-1} . Cette bande se maintient, avec un certain décalage vers les basses fréquences ($422 \rightarrow 392\text{ cm}^{-1}$), dans toute la série des solutions solides: ce comportement semblerait indiquer qu'elle doit être attribuée à l'ion SiO_4 . On notera cependant que le remplacement progressif de Mg par Ni est accompagné d'une diminution très notable de l'intensité de cette bande (prendre comme élément de comparaison la bande située vers $500-510\text{ cm}^{-1}$). Il est donc fort possible, mais c'est là une hypothèse qui demande confirmation, que la bande 422 cm^{-1} de Mg_2SiO_4 résulte de la superposition de deux composantes: une bande SiO_4 et une bande MgO_6 .

Bande 362 cm^{-1} . Cette bande est légèrement décalée vers les hautes fréquences pour $x = 0, 1$ et $0, 3$; elle subit en même temps un affaiblissement très notable. Pour $x = 0, 5$, l'absorption dans ce domaine spectral est à la fois faible et très mal définie (bandes très larges), et, à partir de cette composition, il devient impossible de suivre la filiation de la bande. Il paraît cependant raisonnable de conclure qu'elle disparaît progressivement lorsque Ni remplace Mg, donc qu'elle doit être attribuée à une vibration des octaèdres MgO_6 .

[3] A. E. RINGWOOD, *Geochim. Cosmochim. Acta* **10**, 297 (1956).

Pour $x = 0,7$, il apparaît dans le même domaine spectral (357 cm^{-1}) une bande nettement marquée, dont l'intensité croît pour $x = 0,9$ et $0,95$. On peut donc raisonnablement l'attribuer à une vibration des octaèdres NiO_6 . Nous arrivons donc, si l'on admet notre raisonnement, aux attributions suivantes :

Bande 362 cm^{-1} de Mg_2SiO_4 : vibration MgO_6
 Bande 347 cm^{-1} de Ni_2SiO_4 : vibration NiO_6

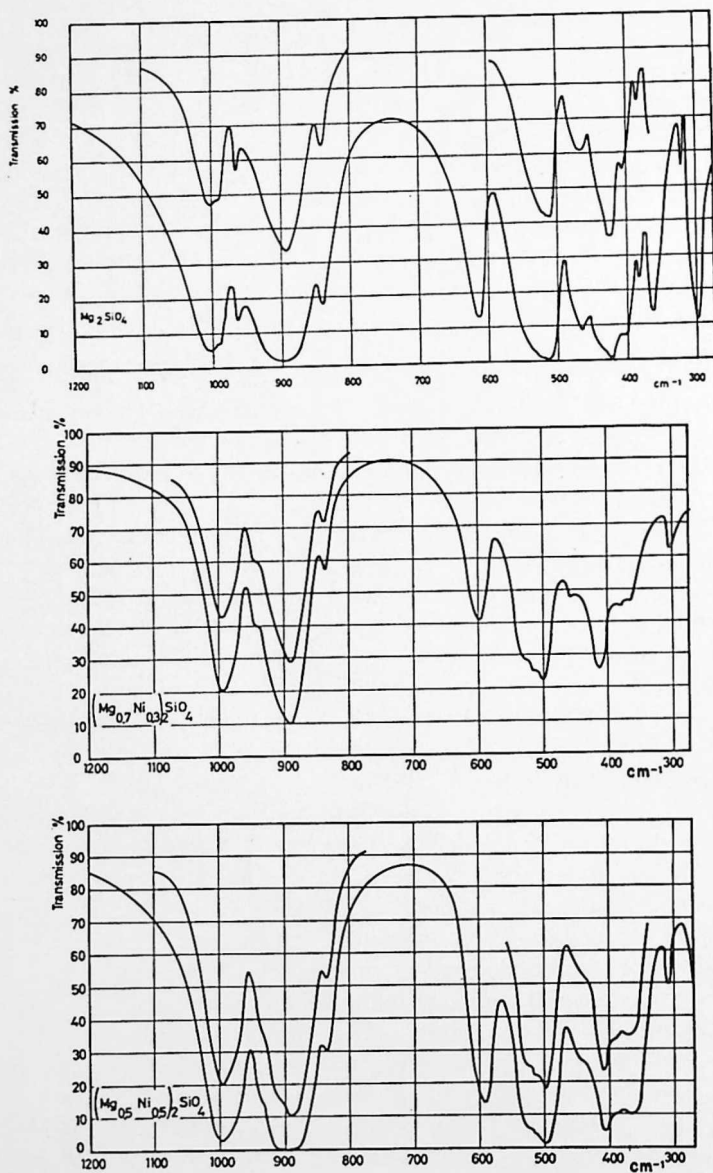


Fig. 2. Spectres des solutions solides $(\text{Mg}, \text{Ni})_2\text{SiO}_4$.

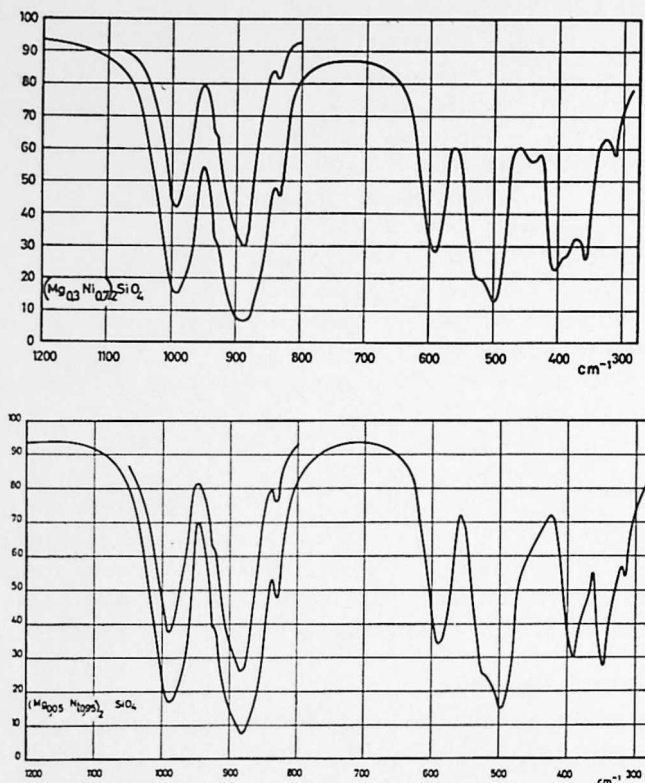


Fig. 2 (suite)

Cependant, étant donné la complexité des phénomènes qui peuvent se passer dans le domaine des basses fréquences (interactions des vibrations SiO_4 , MgO_6 ou NiO_6 , soit entre elles, soit avec des vibrations du réseau), ces attributions ne peuvent être considérées comme définitivement établies. On peut se demander par exemple si ces deux bandes ne correspondent pas à un même mode de vibration complexe (donc non attribuable à un groupement coordonné défini): la quasi disparition de ces bandes pour $x = 0,5$ ne serait qu'apparente et correspondrait à un élargissement considérable de la bande. Il paraît malaisé de trancher la question sur la seule base des résultats actuels, mais nous verrons que l'étude du système $Mg_2(Si,Ge)O_4$ confirme notre première interprétation.

Bande 298 cm^{-1} . L'évolution de cette bande paraît assez claire: en effet, son intensité diminue progressivement quand x augmente, d'où son attribution à une vibration MgO_6 .

SPECTRE INFRA-ROUGE DES GERMANATES

Il n'y a pas nécessairement isomorphisme entre un silicate et un germanate du type X_2SiO_4 ou X_2GeO_4 : alors que les silicates pour lesquels $X = Mg, Ni, Co, Fe, Mn$ et Ca appartiennent tous au groupe de l'olivine, les germanates correspondants appartiennent, soit au groupe de l'olivine (pour $X = Mn$ et Ca), soit à la catégorie

des spinelles (pour $X = \text{Ni, Co, Fe}$), soit à l'un et à l'autre pour $X = \text{Mg}$ (on connaît deux variétés, l'une spinelle, l'autre olivine, de Mg_2GeO_4) [4]. La possibilité de former une série continue de solutions solides $\text{X}_2(\text{Si, Ge})\text{O}_4$ n'est donc réalisée que pour $X = \text{Mg, Mn}$ ou Ca . On connaît également un orthogermanate double MgCaGeO_4 isomorphe de la monticellite MgCaSiO_4 [5].

Les spectres des orthogermanates de Mg, Mn et Ca sont donnés dans la Fig. 3. On remarquera de nouveau la similitude frappante de ces spectres dans le domaine $850\text{--}650\text{ cm}^{-1}$, qui correspond aux modes de vibration ν_3 et ν_1 de l'ion GeO_4 : la disposition et l'intensité relative des bandes sont pratiquement identiques à celles déjà observées pour les silicates correspondants: deux bandes larges et intenses, séparées par un intervalle de fréquence de 80 à 100 cm^{-1} , et dont la composante de basse fréquence est la plus intense.

Les spectres ne se présentent pas d'une manière aussi homogène dans la région $550\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, qui correspond à la vibration ν_4 de l'ion GeO_4 : on y reconnaît en gros deux bandes: l'une se situe dans le domaine $520\text{--}450\text{ cm}^{-1}$ et paraît correspondre à la bande $620\text{--}560\text{ cm}^{-1}$ des silicates correspondants; l'autre, beaucoup plus intense, est observée dans la région $470\text{--}380\text{ cm}^{-1}$; elle est diffuse et son profil est, soit asymétrique, soit complexe: elle correspond aux deux bandes (parfois réunies en une seule) observées dans le domaine $530\text{--}480\text{ cm}^{-1}$ dans les silicates du type olivine.

Enfin, comme dans ces derniers, la région des basses fréquences se présente d'une façon essentiellement variable en fonction de la nature du cation X .

Etude du système $\text{Mg}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{O}_4$

L'étude de ce système a été entreprise pour tenter de préciser et de confirmer les attributions relatives aux fréquences des octaèdres MgO_6 : dans le cas actuel, les bandes MgO_6 devront se maintenir dans toute la série des solutions solides, tandis que les bandes SiO_4 seront progressivement remplacées par les bandes GeO_4 .

Les spectres sont donnés par la Fig. 4. Les changements qui se passent dans le domaine $1000\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ (et qui correspondent au remplacement des bandes ν_3 de SiO_4 par les bandes équivalentes de GeO_4) sont évidents et ne demandent provisoirement aucun commentaire (nous reviendrons plus loin sur le détail de ces modifications). De même, l'évolution de la bande 615 cm^{-1} de Mg_2SiO_4 (l'une des composantes de ν_4) est claire: on observe une diminution graduelle de son intensité, et sa disparition totale dans Mg_2GeO_4 ; cette évolution de l'intensité est en outre accompagnée d'un faible décalage vers les basses fréquences.

Les modifications observées dans la région $550\text{--}450\text{ cm}^{-1}$ sont plus complexes, mais s'expliquent aisément par le remplacement progressif des bandes 615 et 510 cm^{-1} de l'ion SiO_4 par les bandes 518 et 465 cm^{-1} de l'ion GeO_4 .

Enfin, si l'on fait abstraction des bandes faibles (pour lesquelles, en tout état de cause, il n'y a pas d'interprétation possible) la région des basses fréquences se présente d'une façon relativement simple: les trois bandes observées à 422 , 362 et 298 cm^{-1} dans Mg_2SiO_4 se maintiennent dans toute la série des solutions solides, et se retrouvent finalement à 402 , 366 et 286 cm^{-1} dans Mg_2GeO_4 . Nous trouvons là une confirmation définitive de leur attribution aux octaèdres MgO_6 .

[4] A. DURIF-VARAMBON. Thèse de Doctorat, Grenoble (1958).

[5] H. KOELMANS et C. M. VERHAGEN, *J. Electrochem. Soc.* **106**, 677 (1959).

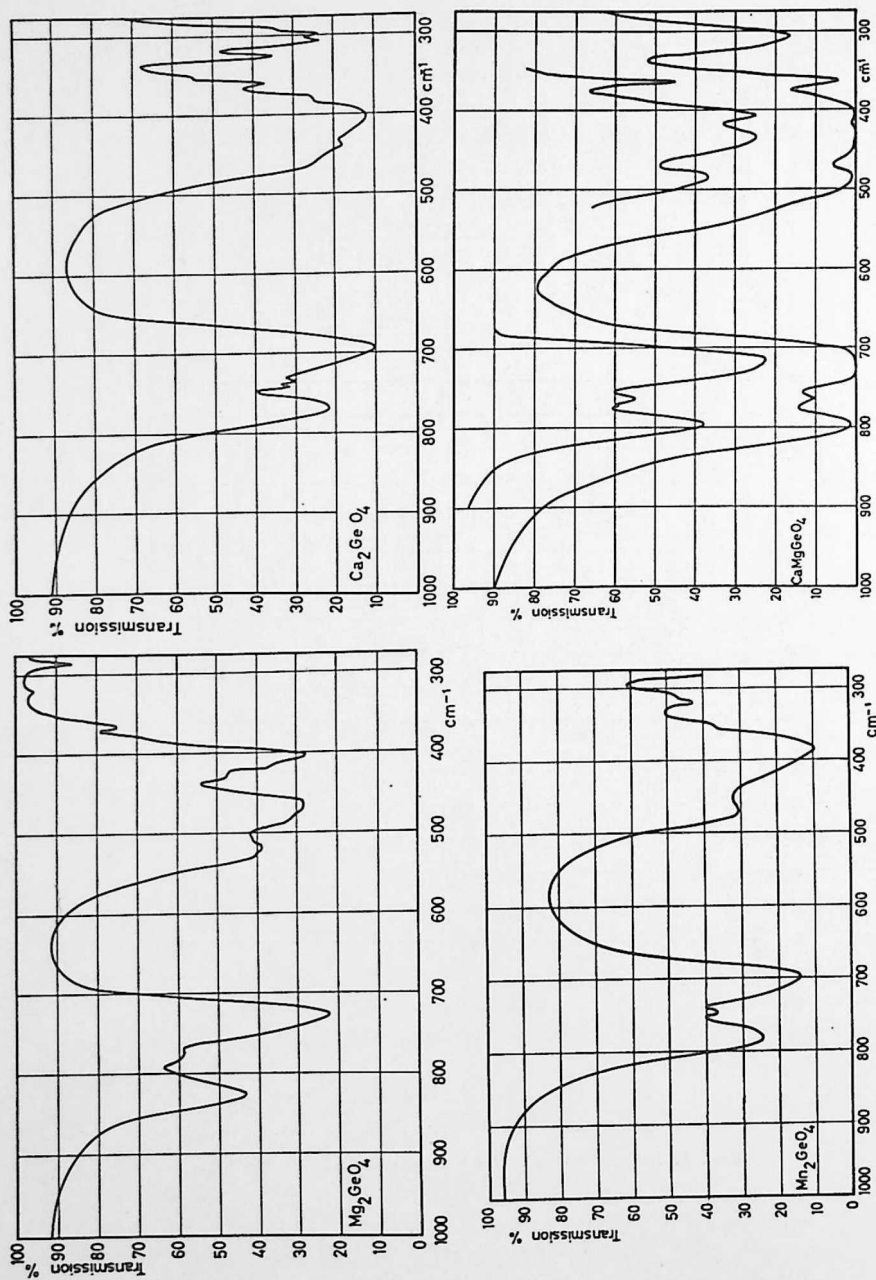


Fig. 3. Spectres des germanates du type olivine et monticellite.

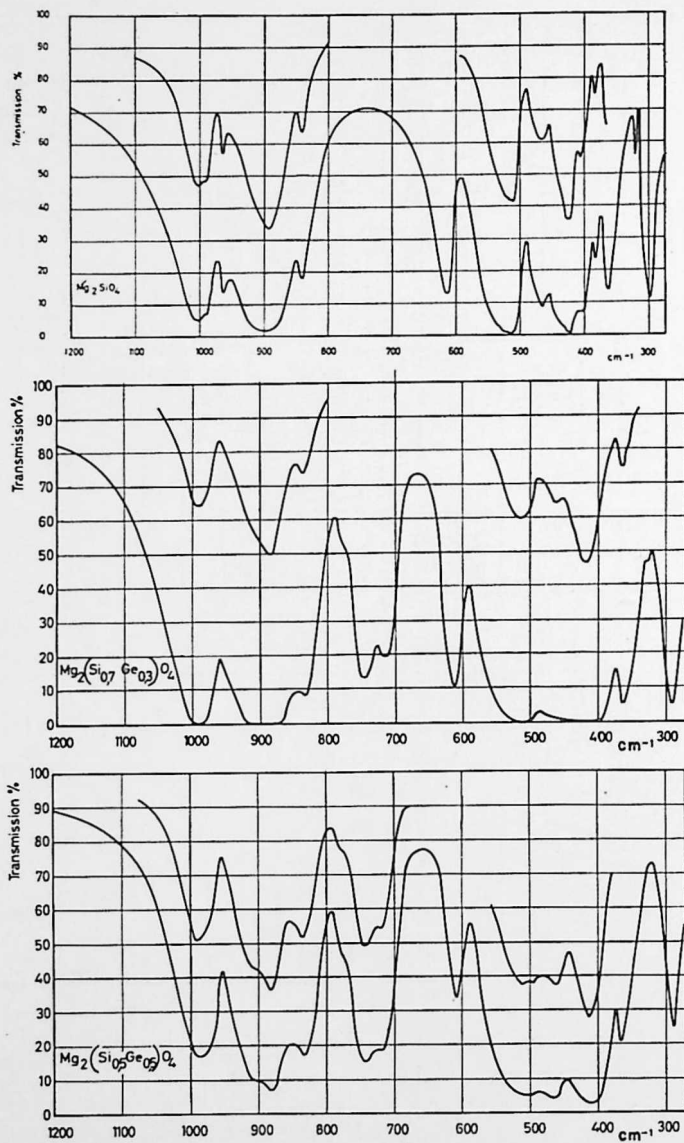


Fig. 4. Spectres des solutions solides $\text{Mg}_2(\text{Si, Ge})\text{O}_4$.

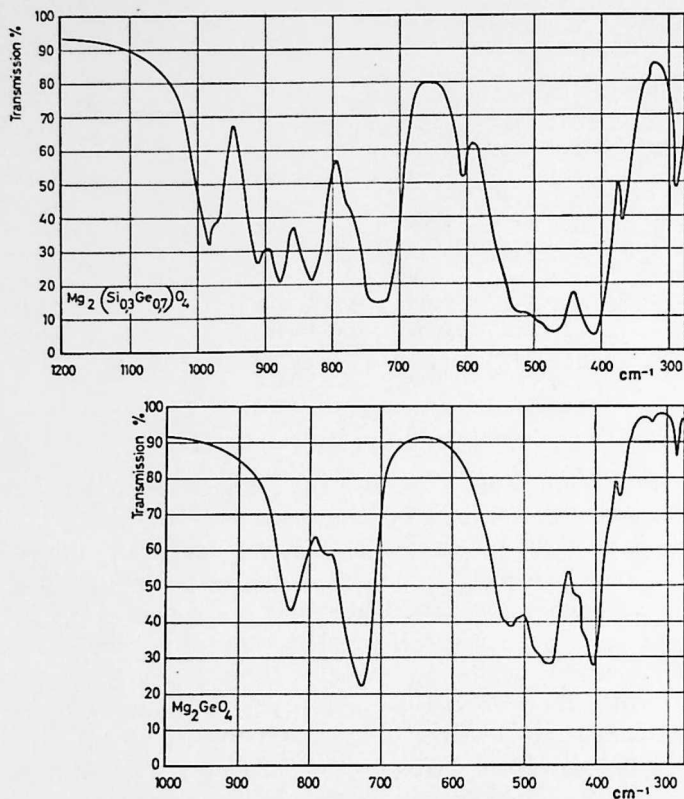


Fig. 4 (suite)

ATTRIBUTION DES BANDES DANS LES SILICATES ET LES GERMANATES DU TYPE OLIVINE ET MONTICELLITE

Nous avons réuni dans le Tableau I toutes les attributions possibles. Pour les silicates X_2SiO_4 avec $X = Mg, Ni$ et Mn , les attributions découlent de l'étude des solutions solides. Pour $X = Co$ et Fe nous n'avons pas étudié de solutions solides, mais les attributions découlent de manière à peu près immédiate de la quasi identité des spectres de Mn_2SiO_4 et Fe_2SiO_4 . Pour les germanates, les attributions sont déduites de l'étude de la solution solide $Mg_2(Si, Ge)O_4$, et de l'interprétation du spectre de Ca_2GeO_4 (aucune contribution du cation X).

Enfin, les silicates et germanates du type monticellite n'ont pas fait l'objet d'une investigation systématique par la méthode des solutions solides. Les attributions sont déduites des analogies existant avec les olivines correspondantes: ces attributions deviennent aléatoires dans le domaine des basses fréquences.

SPECTRE DE L'ION SiO_4 DANS LES STRUCTURES OLIVINES

Nous avons montré au début de cet article la remarquable similitude qui caractérise les silicates du type olivine dans le domaine spectral $1000-450\text{ cm}^{-1}$: l'allure générale du spectre de l'ion SiO_4 paraît imposée par le type de structure cristalline,

Tableau 1. Attribution des bandes

Substance	ν_1	ν_3	ν_4	ν_2	XO_6
Mg_2SiO_4	842	1001 892	615 ~510	422	422, 362, 298
Ni_2SiO_4	830	988 882	589 ~524 ~498	392	347
Co_2SiO_4	829	973 875	575 ~513 ~484	373	316
Fe_2SiO_4	832	963 879	566 509 481	363	325, 317
Mn_2SiO_4	819	958 863	567 509 486	350	~300
$\gamma-Ca_2SiO_4$	819	953 859	565 520 496	340	—
$CaMgSiO_4$	833	982 890	597 517	425?	382, 311
$CaCoSiO_4$	826	964 886	571 518 495		364?
Mg_2GeO_4		825 726	~518 ~480 ~465		402, 366, 286
Mn_2GeO_4		784 698	~470 ~384	320?	
Ca_2GeO_4		770 693	455 440 400		—
$CaMgGeO_4$		795 716	~484 ~434 ~406?		~406? 363, 304

et non par la nature chimique du cation X; ceci est confirmé par le fait que cette allure générale n'est guère altérée dans les solutions solides $(X,Y)_2SiO_4$. On peut donc parler du "spectre de l'ion SiO_4 dans une structure olivine". Le problème se posait d'étudier l'allure de ce spectre dans le domaine des basses fréquences ($450-280\text{ cm}^{-1}$) où se superposent des bandes SiO_4 (attribuées à ν_2) et des bandes XO_6 . Sans doute peut-on considérer la question comme résolue dans le cas du γCa_2SiO_4 , pour lequel les liaisons Ca—O n'apportent aucune contribution dans le domaine spectral étudié; mais ce dernier constitue un cas particulier extrême: par son rayon ionique relativement grand, le calcium paraît occuper la limite supérieure des cations capables de former des silicates du type olivine; ce caractère particulier apparaît également dans l'impossibilité de préparer une série continue de solutions solides $(Mg,Ca)_2SiO_4$. Pour obtenir le spectre de l'ion SiO_4 dans ce que l'on pourrait appeler une "olivine moyenne", nous avons imaginé d'utiliser une technique dérivée des substitutions isomorphes simples: il s'agit de la technique des substitutions isomorphes complexes, qui consiste à étudier, non plus des solutions solides binaires $(X,Y)_2SiO_4$, mais des solutions solides à n constituants $(X,Y,Z,W\dots)_2SiO_4$. Les effets que l'on peut en attendre découlent du raisonnement suivant: dans une solution solide simple $(X,Y)_2SiO_4$ où l'on a environ 50 moles % des constituants X et Y, les bandes SiO_4 conservent leur profil et leurs intensités relatives (en première approximation du moins), mais les bandes XO_6 et YO_6 sont notablement affaiblies, tout d'abord par suite de la diminution de la concentration molaire des constituants X et Y, mais également parce qu'elles sont élargies par des effets perturbateurs sur lesquels nous reviendrons plus loin.

Si l'on utilise à présent n substituants X, Y, Z... au lieu de deux, les effets précédents en seront renforcés, et les bandes individuelles XO_6 , YO_6 , ZO_6 ... seront tellement affaiblies qu'elles ne généreront plus l'observation des bandes SiO_4 , qui auront normalement conservé leurs intensités primitives.

Bien entendu, cette technique n'est applicable que dans les cas, assez rares, où l'on dispose d'un nombre suffisant (au moins 4) de substituants isomorphes X, Y, Z. Cette condition est réalisée pour les silicates du type olivine avec éléments suivants: Mg, Ni, Co, Fe, Mn. Pour des raisons techniques, nous n'avons pas introduit le cation

fer dans la préparation étudiée, qui a donc pour formule $(Mg_{0,25}Ni_{0,25}Co_{0,25}Mn_{0,25})_2SiO_4$.

Le spectre est donné par la Fig. 5. On constate de nouveau que l'allure typique "olivine" se retrouve dans tout le domaine 1000–450 cm^{-1} , preuve que la substitution complexe n'a pas affecté notablement les vibrations SiO_4 (se reporter à la Fig. 1 pour une vue d'ensemble de ces spectres). Dans le domaine des basses fréquences, on observe une bande faible vers 425 cm^{-1} , deux bandes relativement intenses à 382 et

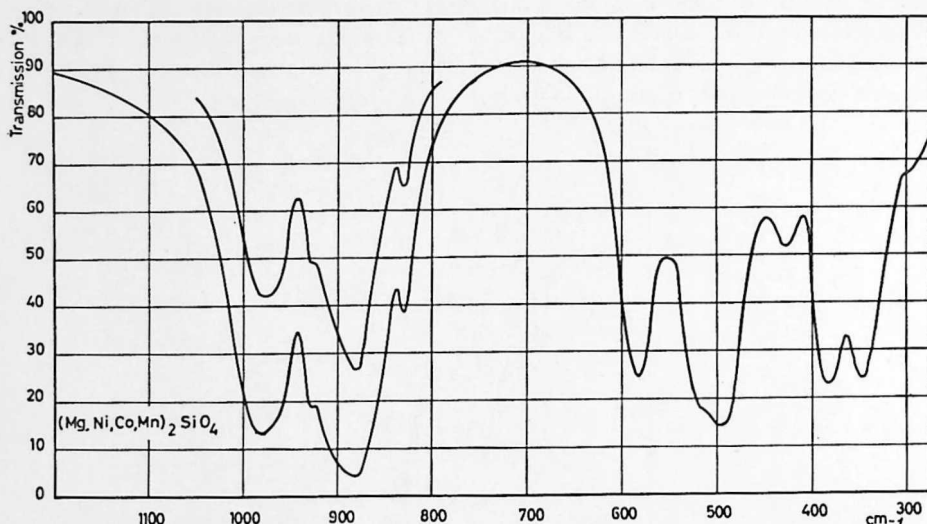


Fig. 5. Spectre d'une olivine complexe.

346 cm^{-1} , et une absorption très faible vers 300 cm^{-1} . Si l'on admet le raisonnement proposé plus haut, les deux bandes 382 et 346 cm^{-1} doivent être attribuées à l'ion SiO_4 : il s'agirait en l'occurrence des deux composantes du mode ν_2 , rendu actif et dédoublé à la suite de la déformation importante des tétraèdres SiO_4 qui paraît être typique des structures du type olivine (voir plus loin).

ETUDE DE LA DÉFORMATION DES IONS DANS LES STRUCTURES OLIVINE

On aurait dû, en principe, étudier la déformation des deux types de sites présents dans cette structure: les sites octaédriques (par les solutions solides diluées $(X, Y)_2GeO_4$) et les sites tétraédriques (par les solutions solides diluées $X_2(Si, Ge)O_4$).

Indiquons immédiatement que, par suite de la complexité du spectre dans le domaine des basses fréquences, il est impossible d'y détecter les bandes d'un cation X ou Y présent en faible concentration molaire: l'étude de la déformation des sites octaédriques n'a donc pas été possible.

La déformation des sites tétraédriques est au contraire accessible par les solutions solides diluées, soit de germanate dans le silicate, soit de silicate dans le germanate. Cependant, seule la région des hautes fréquences correspondant au mode ν_3 a pu être étudiée avec succès (les spectres sont trop complexes dans les domaines correspondant à ν_4 et ν_2).

(a) *Silicate dans le germanate*

Parmi les germanates X_2GeO_4 , trois seulement appartiennent au type olivine: ceux pour lesquels $X = Mg, Mn$ ou Ca . Les trois solutions solides correspondantes $X_2(Si_{0,01}Ge_{0,99})O_4$ ont été étudiées, et les résultats sont donnés dans la Fig. 6; nous y avons joint le cas d'une structure monticellite. Nous avons également reporté sur la même figure l'allure des bandes SiO_4 dans un silicate pur. Trois points importants sont évidents:

(1) Le spectre de l'ion SiO_4 dans une structure olivine est très différent suivant que l'on a affaire à une solution solide diluée ou à un silicate pur. Ce résultat illustre d'une manière particulièrement nette les effets qui résultent des couplages entre vibrations des ions SiO_4 d'une même maille.

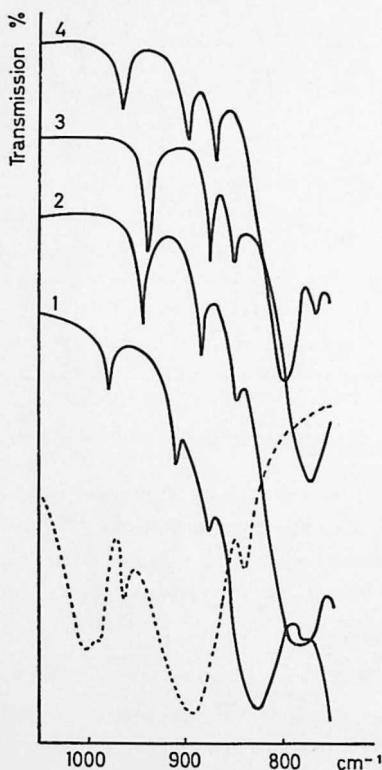


Fig. 6. Bandes correspondant au mode ν_3 de l'ion SiO_4 dans une structure olivine.

Courbe --- : dans un silicate pur (Mg_2SiO_4).

Courbes — : dans des solutions solides diluées du type.

$X_2(Si_{0,01}Ge_{0,99})O_4$ - $X_2 = Mg, Mn, Ca$ et $CaMg$ pour les courbes 1, 2, 3 et 4 respectivement. L'absorption intense observée vers 800 cm^{-1} est due à GeO_4 .

(2) On retrouve chez les solutions solides diluées la remarquable analogie spectrale déjà constatée pour les substances pures du type olivine: le mode de vibration ν_3 est chaque fois représenté par trois bandes fines présentant un intervalle de fréquence relativement considérable par rapport aux intervalles observés dans les autres orthosilicates étudiés jusqu'à présent (Tableau 2).

Tableau 2. Composantes du mode ν_3 de l'ion SiO_4 dans des solutions solides diluées

Composé	Type	Composantes (cm^{-1})	$\Delta\nu$ entre composantes extrêmes (cm^{-1})
$\text{Mg}_2(\text{Si, Ge})\text{O}_4$	Olivine	975 908 877	98
$\text{Mn}_2(\text{Si, Ge})\text{O}_4$	Olivine	941 883 846	95
$\text{Ca}_2(\text{Si, Ge})\text{O}_4$	Olivine	935 873 849	86
$\text{CaMg}(\text{Si, Ge})\text{O}_4$	Monticellite	962 896 868	94
$\text{Zn}_2(\text{Si, Ge})\text{O}_4$	Phénacite	925 911 907	18
$\text{Ni}_2(\text{Si, Ge})\text{O}_4$	Spinelle	833	0
$\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{Si, Ge})_3\text{O}_{12}$	Grenat	910 880	30
$\text{Ba}_2(\text{Si, Ge})\text{O}_4$		908 890 860	48

(3) L'importance de cet intervalle de fréquence semblerait indiquer que les structures olivine seraient caractérisées par une déformation importante de l'ion SiO_4 .

(b) *Germanate dans le silicate*

Un seul cas de solution solide diluée a été étudié: $\text{Mg}_2(\text{Si}_{0,99}\text{Ge}_{0,01})\text{O}_4$ (Fig. 7a). Contrairement aux trois bandes prévues, on n'en observe que deux (751 et 716 cm^{-1}); mais l'étude complète du système $\text{Mg}_2(\text{Si, Ge})\text{O}_4$, sur laquelle nous allons revenir dans le paragraphe suivant, montre que la troisième bande doit être située au-dessus de 830 cm^{-1} , et est certainement masquée par l'absorption intense de l'ion SiO_4 . La solution solide $\text{Ca}_2(\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1})\text{O}_4$ montre effectivement les trois bandes prévues par la théorie (Fig. 7b).

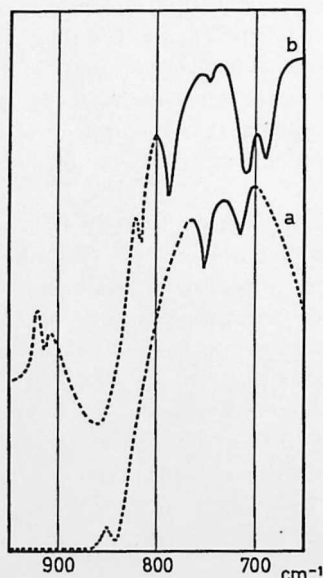


Fig. 7. Spectre de l'ion GeO_4 (mode ν_3) en solution solide dans un silicate du type olivine.

Courbe a: dans $\text{Mg}_2(\text{Si}_{0,99}\text{Ge}_{0,01})\text{O}_4$.

Courbe b: dans $\text{Ca}_2(\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1})\text{O}_4$

Nous pouvons donc conclure que, dans une structure olivine, le spectre de l'ion GeO_4 en solution solide diluée dans le silicate est identique—aux valeurs numériques près—au spectre de l'ion SiO_4 en solution solide diluée dans le germanate. Le degré et le type de déformation des sites tétraédriques sont donc les mêmes dans les deux cas.

INFLUENCE DES SUBSTITUTIONS ISOMORPHES SUR LA POSITION ET LE PROFIL DES BANDES

Pour la clarté de l'exposé, la discussion des spectres a été limitée jusqu'à présent à l'examen du maintien ou, au contraire, de la disparition des bandes en fonction de la composition chimique, ce qui nous a permis d'attribuer les bandes, soit aux vibrations SiO_4 ou GeO_4 , soit aux vibrations XO_6 . Il nous reste à présent à discuter l'influence de la composition et des substitutions isomorphes sur la position et le profil des bandes. Les structures du type olivine sont bien adaptées à l'examen de ce problème par suite du nombre et de la variété des substitutions possibles.

(a) *Influence de la nature du cation et des substitutions portant sur les sites octaédriques*

Si la nature du cation n'a que fort peu d'influence sur l'allure générale des bandes SiO_4 , elle exerce cependant une action très nette sur leur position: en général, dans une série isomorphe, les fréquences SiO_4 sont d'autant plus basses que le cation est plus volumineux; comme d'autre part les dimensions de la maille sont également fonction du rayon ionique du cation, il est également possible de rechercher une relation entre les fréquences SiO_4 et les paramètres (ou le volume) de la maille.

La Fig. 8 montre, à titre exemplatif, l'allure de la courbe obtenue en portant la fréquence ν de l'une des composantes de ν_3 en fonction, successivement, du volume de la maille, de l'un des paramètres de la maille (c_0), et enfin du rayon ionique du cation. C'est manifestement cette dernière relation qui se présente de la manière la plus simple, ce qui justifie le choix du rayon ionique du cation comme variable liée aux déplacements de fréquence de l'ion SiO_4 .

La relation entre les fréquences SiO_4 et le rayon ionique du cation est donnée par les Fig. 9 (pour les fréquences de valence) et 10 (pour les fréquences de déformation). L'allure générale de ces courbes présente des analogies évidentes: la relation, d'abord pratiquement linéaire pour les petits rayons ioniques (Mg, Ni, Co), s'incurve ensuite dans le sens d'une diminution du rapport $\Delta\nu/\Delta r_i$ et la variation de ν devient très faible ou nulle pour les rayons ioniques plus grands (Mn, Ca); il y a même renversement de la courbe (c'est-à-dire que ν augmente quand r_i augmente) pour deux des composantes du mode ν_4 . Nous avons également étudié la variation de la position des bandes SiO_4 en fonction de la composition des solutions solides $(\text{Mg}, \text{Mn})_2\text{SiO}_4$ et $(\text{Mg}, \text{Ni})_2\text{SiO}_4$.

Les résultats donnés par le système $(\text{Mg}, \text{Mn})_2\text{SiO}_4$ se présentent d'une manière particulièrement simple; les valeurs des fréquences SiO_4 varient d'une façon pratiquement linéaire en fonction de la composition (Fig. 11). Pour le système $(\text{Mg}, \text{Ni})_2\text{SiO}_4$, il semble bien qu'il y ait des écarts faibles, mais réels, à la linéarité de la relation ν_{SiO_4} en fonction de la composition (Fig. 12). On notera de plus que l'importance et le sens des courbures observées varient suivant le mode de vibration considéré.

Nous trouverons des différences de comportement plus importantes encore lors de l'étude des germanates du type grenat. Tout ceci semble indiquer que plusieurs facteurs susceptibles d'agir simultanément sont capables de modifier quelque peu les fréquences SiO_4 .

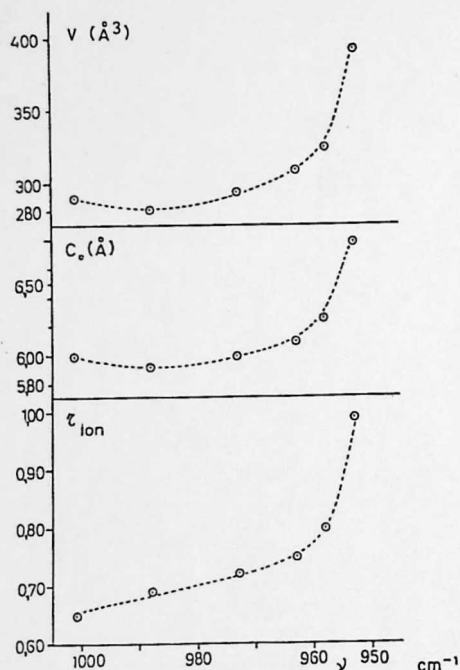


Fig. 8. Variation de la position d'une des composantes de ν_3 en fonction: du volume de la maille; de l'un des paramètres de la maille (c_0); du rayon ionique (dans l'échelle de Pauling) du cation X.

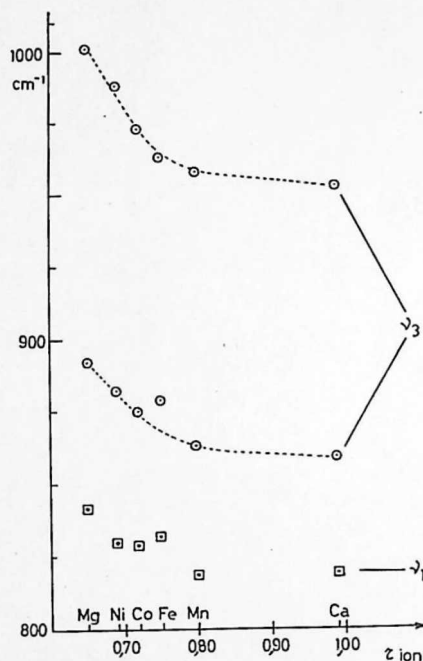


Fig. 9. Variation des fréquences ν_3 et ν_1 de l'ion SiO_4 en fonction du rayon ionique du cation.

Influence du cation sur la déformation des tétraèdres SiO_4

L'examen des chiffres du Tableau 3 indique que la nature du cation exerce une influence, non seulement sur les valeurs absolues des fréquences SiO_4 , mais également sur l'écart de fréquence $\Delta\nu$ qui existe entre les composantes extrêmes correspondant à un même mode de vibration. Ces chiffres montrent que, à l'exception de Fe_2SiO_4 qui constitue un cas aberrant, l'écart entre les composantes extrêmes de ν_3 et ν_4 est d'autant plus faible que le rayon ionique du cation est plus grand. Cette relation s'explique aisément si l'on admet l'hypothèse que l'écart entre les composantes extrêmes correspondant à un mode de vibration donné est fonction du degré de déformation des tétraèdres: en effet, la déformation des tétraèdres SiO_4 est évidemment causée par le champ électrostatique des cations voisins et, pour une série de cations de même valence, ce champ est d'autant plus important que le cation est plus petit.

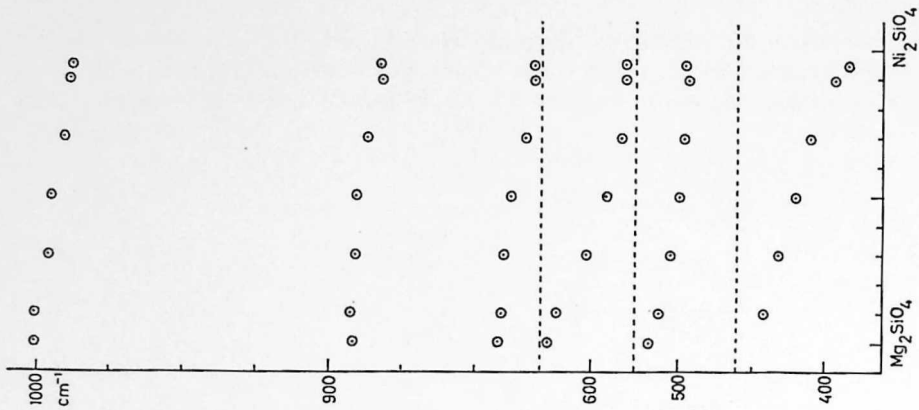


Fig. 12. Variation des fréquences SiO_4 en fonction de la composition dans les solutions solides $(\text{Mg, Ni})_2\text{SiO}_4$.

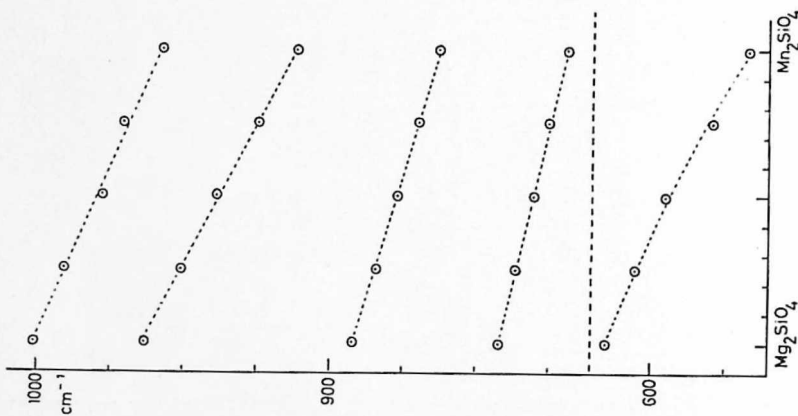


Fig. 11. Variation des fréquences SiO_4 en fonction de la composition dans les solutions solides $(\text{Mg, Mn})_2\text{SiO}_4$.

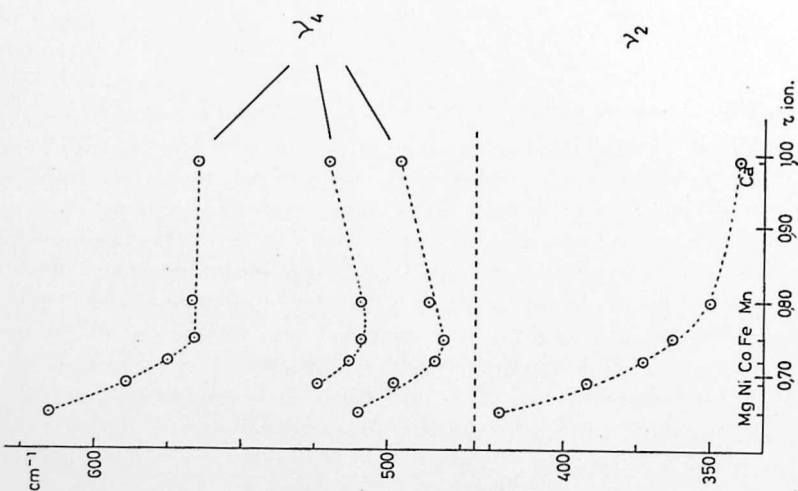


Fig. 10. Variation des fréquences ν_4 et ν_2 de l'ion SiO_4 en fonction du rayon ionique du cation.

L'anomalie relativement importante présentée par Fe_2SiO_4 est difficilement explicable, d'autant plus que cette anomalie porte sur les composantes de ν_3 , mais non sur celles de ν_4 (qui présentent un intervalle de fréquence tout à fait normal). Il ne s'agit cependant pas d'une anomalie purement accidentelle, car nous retrouverons un phénomène analogue dans le cas des grenats contenant l'ion Fe^{2+} (almandin).

Tableau 3. Influence du rayon ionique du cation sur l'écart entre les composantes de ν_3 et ν_4

Composé	Rayon ionique du cation (A)	Ecart (en cm^{-1}) entre les composantes extrêmes de ν_3 et ν_4	
Mg_2SiO_4	0,65	109	105
Ni_2SiO_4	0,69	106	91
Co_2SiO_4	0,72	98	91
Fe_2SiO_4	0,75	84	85
Mn_2SiO_4	0,80	95	81
$\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$	0,99	94	69
CaMgSiO_4	0,99 et 0,65	92	80
CaCoSiO_4	0,99 et 0,72	78	76
Mg_2GeO_4	0,65	99	*
Mn_2GeO_4	0,80	86	*
Ca_2GeO_4	0,99	77	*
CaMgGeO_4	0,99 et 0,65	79	*

* Valeurs non calculées par suite de l'indécision sur les attributions des bandes dans ce domaine spectral.

(c) *Influence des substitutions isomorphes sur le profil des bandes*

Nous avons déjà remarqué que la substitution isomorphe du cation X ne provoque pas d'élargissement des bandes SiO_4 . De prime abord, c'est là un phénomène assez étonnant, car les octaèdres XO_6 sont les voisins immédiats des tétraèdres SiO_4 et, dans les solutions solides $(\text{X}, \text{Y})_2\text{SiO}_4$ (où les cations sont répartis statistiquement), l'entourage immédiat des tétraèdres SiO_4 possède un caractère plus ou moins désordonné qui devrait normalement provoquer un élargissement non négligeable des bandes SiO_4 . Cette constance du profil des bandes SiO_4 , et l'absence d'élargissement de ces bandes en fonction des substitutions isomorphes portant sur le cation se retrouveront dans d'autres séries de substances. Il s'agit donc d'un phénomène à caractère assez général, dont il est intéressant de discuter l'origine sur la base des données accumulées jusqu'à présent.

Lorsque l'on examine une série de spectres d'orthosilicates *quelconques*, on est frappé par la diversité du profil du spectre, déjà dans la région $1000\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ qui ne contient généralement que des bandes SiO_4 ; nous avons d'autre part montré à diverses reprises que le profil de ces bandes est très différent *pour une même structure* suivant qu'il s'agit d'une substance pure ou d'une solution solide diluée.

Le profil des bandes SiO_4 est donc essentiellement déterminé par deux facteurs agissant simultanément: la nature chimique et le rayon ionique du cation (qui déterminent le type de structure du silicate et le degré de déformation des tétraèdres SiO_4), et les couplages entre vibrations des ions SiO_4 d'une même maille: ces couplages

sont eux-mêmes déterminés par la symétrie de la maille, c'est-à-dire par la structure cristalline. En dernière analyse, c'est donc la nature du cation qui détermine le profil des bandes SiO_4 , et cette influence apparaît comme très importante si l'on considère la diversité des spectres obtenus. Cependant, lorsque deux ou plusieurs cations possèdent des propriétés très voisines (similitude des rayons ioniques et de la nature des liaisons chimiques qu'ils sont susceptibles de former), leur influence sur le type de structure reste pratiquement la même, et l'on obtient une série de substances isomorphes, dont la structure est déterminée, non par la nature propre des cations individuels, mais par ce que l'on pourrait appeler le type physico-chimique du cation : les spectres IR correspondants seront donc nécessairement très semblables ; le profil des bandes sera essentiellement déterminé par ce que nous venons d'appeler le type physico-chimique du cation, et le remplacement isomorphe partiel d'un cation X par un autre cation Y du même type ne peut produire que des effets du second ordre.

INFLUENCE SUR LES BANDES SiO_4 DES SUBSTITUTIONS ISOMORPHES PORTANT SUR L'ANION (SUBSTITUTION $\text{SiO}_4\text{-GeO}_4$)

Indépendamment des variations d'intensité, les bandes SiO_4 subissent d'importantes variations de profil lorsque SiO_4 est progressivement remplacé par GeO_4 . Nous nous limiterons ici au comportement des bandes correspondant au mode de vibration ν_3 (les régions spectrales correspondant au mode ν_4 des anions SiO_4 et GeO_4 se recouvrent partiellement, et il est impossible d'y observer séparément la contribution de chaque type d'anion).

La Fig. 4 montre les modifications de profil des bandes SiO_4 lorsque l'on remplace progressivement SiO_4 par GeO_4 dans les solutions solides $\text{Mg}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{O}_4$. Pour $x = 0,1$, il n'y a pas de changement notable du profil des bandes SiO_4 , mais seulement un faible décalage vers les basses fréquences. Pour $x = 0,3$, la composante de basse fréquence montre (très faiblement d'ailleurs) l'amorce d'un épaulement qui se précise pour $x = 0,5$, et donne une bande nettement distincte pour $x = 0,7$. Pour $x = 0,7$ également apparaît une perturbation indiscutable de la bande de haute fréquence, dont le profil irrégulier paraît résulter de la superposition de deux composantes, l'une large et l'autre nettement plus fine. Pour $x = 0,9$, il y a un affinement notable de toutes les bandes ; et enfin, pour $x = 0,99$ (solution solide diluée de SiO_4 dans le germanate), on observe les trois bandes fines décrites plus haut.

La même figure montre que les bandes GeO_4 de Mg_2GeO_4 subissent une évolution similaire lorsque l'on remplace progressivement Ge par Si : la bande de basse fréquence donne naissance à deux composantes qui se séparent et s'affinent progressivement au fur et à mesure que la teneur en Si augmente. Le comportement de la bande de haute fréquence ne peut être suivi dans toute la série, car, pour les faibles teneurs en Ge, elle est masquée par la bande ν_1 de l'ion SiO_4 .

Si l'on compare le comportement des bandes SiO_4 dans les solutions solides $(\text{X},\text{Y})_2\text{SiO}_4$ d'une part, et $\text{X}_2(\text{Si},\text{Ge})\text{O}_4$ d'autre part, on arrive donc à cette conclusion, assez inattendue a priori, que le remplacement isomorphe $\text{X} \leftrightarrow \text{Y}$ n'altère pratiquement pas le profil des bandes SiO_4 , alors que les octaèdres XO_6 et YO_6 sont les voisins immédiats des tétraèdres SiO_4 , tandis que le remplacement isomorphe $\text{Si} \leftrightarrow \text{Ge}$ modifie profondément le profil des bandes SiO_4 , alors que les tétraèdres GeO_4 ne sont pas des voisins immédiats des tétraèdres SiO_4 .

Il est facile de montrer que cette anomalie n'est qu'apparente. Nous avons discuté plus haut l'influence, sur les bandes SiO_4 , d'une substitution isomorphe $X \leftrightarrow Y$ et montré pourquoi cette substitution n'entraîne que des effets secondaires: elle ne modifie, ni la structure cristalline, ni les couplages entre vibrations des groupes SiO_4 ; au contraire, la substitution isomorphe $\text{Si} \leftrightarrow \text{Ge}$, si elle respecte la structure cristalline *altère profondément les couplages vibrationnels*, et est donc accompagnée de changements importants dans le profil et la position des bandes.

INFLUENCE DES SUBSTITUTIONS ISOMORPHES SUR LES VIBRATIONS XO_6

Ce problème se présente sous un jour beaucoup moins favorable que l'étude des vibrations SiO_4 ou GeO_4 , par suite de l'encombrement de la région des basses fréquences. Une analyse détaillée des phénomènes paraît impossible, mais dans l'ensemble, les résultats se présentent d'une façon tout à fait parallèle à ceux obtenus pour les bandes SiO_4 - GeO_4 .

Dans les solutions solides $\text{Mg}_2(\text{Si,Ge})\text{O}_4$, la substitution Si - Ge n'affecte que modérément les bandes MgO_6 (pas de modification, ni de la structure cristalline, ni des couplages entre vibrations MgO_6); par contre, la substitution sur les sites octaédriques $(\text{Mg,X})_2\text{SiO}_4$ altère profondément, non seulement l'intensité, mais également le profil des bandes MgO_6 .

Remerciements.—Nous remercions sincèrement le Professeur D'OR pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail, le Professeur DUYCKAERTS qui a bien voulu mettre à notre disposition l'équipement infra-rouge de son laboratoire, le Fonds National Belge de la Recherche Scientifique pour l'aide qu'il nous a accordée sous forme de mandat d'associé et de crédit aux chercheurs, et Madame REGISTER-PARIS qui a collaboré activement à la prise des spectres.