

SPECTRES INFRAROUGES DES MINÉRAUX SALINS ET DES SILICATES NÉOFORMES DANS LE BASSIN TCHADIEN

G. MAGLIONE et M. CARN

Laboratoire de Géochimie, Centre ORSTOM - BP 1386
DAKAR-HANN (Sénégal)

RÉSUMÉ

Les spectres infrarouges de onze minéraux évaporitiques, six carbonates, deux sulfates, un chlorure et deux silicates, ont été effectués. L'analyse sommaire des emplacements des bandes d'absorption dans les spectres a été faite.

Cette étude est venue confirmer les diagnostics minéralogiques classiques (diffractométrie des rayons X, ATD, ATP) qui avaient été utilisées au préalable

ABSTRACT

Infrared spectras of eleven salts and silicates minerals from Chad basin have been studied. This study confirms the others determinations (X-ray diffraction, DTA, ...).

ИК-СПЕКТРЫ СОЛЕВЫХ МИНЕРАЛОВ И НОВООБРАЗОВАННЫХ СИЛИКАТОВ В ЧАДСКОМ БАССЕЙНЕ

РЕЗЮМЕ

Были получены ИК-спектры одиннадцати эвапоритовых минералов, шести карбонатов, двух сульфатов, одного хлорида и двух силикатов. Произведён также суммарный анализ расположения абсорбционных полос в спектрах.

Исследование подтвердило использованные перед тем классические минералогические диагнозы (дифракция рентгеновских лучей, дифференциальный термический анализ, термо-весовой анализ).

INTRODUCTION

Mise au point à la fin du siècle dernier, sensiblement en même temps que la diffractométrie des rayons X, la spectrométrie d'absorption des rayons infrarouges lui avait par la suite cédé le pas en tant qu'outil de détermination minéralogique. Plusieurs auteurs, dont Alexanian *et al* (1966), Tarte (1962) ont fait de récentes mises au point sur ce qu'il convenait d'attendre de cette méthode analytique.

Comme le diffractogramme de rayons X, le spectre infrarouge dépend, mais de façon différente, de la structure du solide. On se contentera de rappeler ici que les bandes d'absorption infrarouge sont dues aux vibrations des atomes autour de leur position d'équilibre. La masse des atomes, les forces de liaison et leur arrangement dans la molécule ou le cristal déterminent la fréquence des vibrations.

Enfin, comme dans le cas des rayons X, toute substance définie chimiquement et cristallographiquement possède un spectre infrarouge caractéristique.

I. MÉTHODES ANALYTIQUES

Les spectres infrarouges ont été enregistrés au moyen d'un spectrophotomètre 337 Perkin-Elmer. Cet appareil possède deux bandes d'enregistrement, la première de 4 000 à 1 200 cm^{-1} , la deuxième de 1 333 à 400 cm^{-1} ; elles sont linéaires en nombre d'ondes.

Les spectres reproduits ici sont une schématisation moyenne des deux bandes du spectre.

Les échantillons ont été préparés suivant la

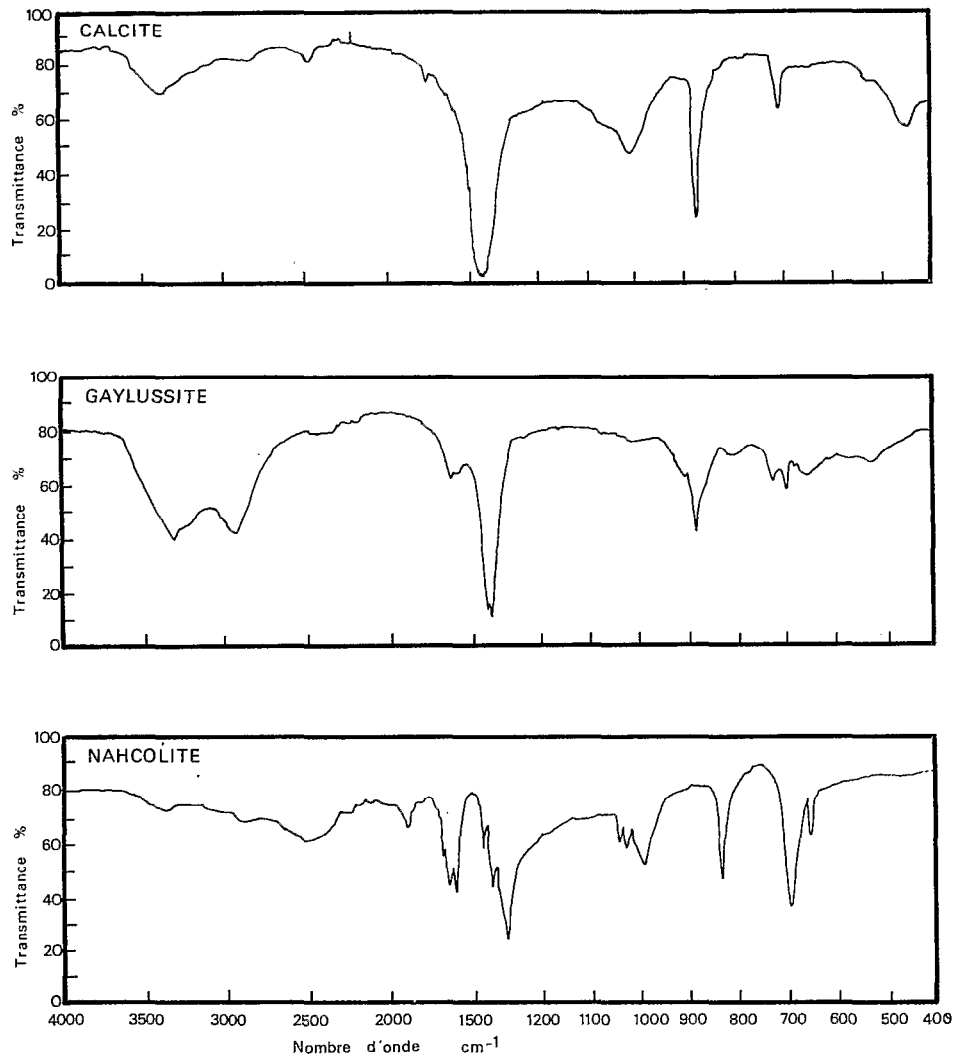


FIG. 1.

méthode des disques de KBr selon la technique préconisée par Carbridge (1956). Le bromure de potassium utilisé est du KBr MERCK spécial pour spectrométrie infrarouge, conservé en atmosphère sèche.

Dans un premier temps, les échantillons sont broyés puis tamisés ; un milligramme d'échantillon est ensuite mélangé à trois cents milligrammes environ de bromure. Le mélange est homogénéisé à l'aide d'un vibreur électrique puis comprimé avec une presse hydraulique sous une pression de 10 t/cm² pendant trois minutes.

Les spectres ont été enregistrés dans le domaine de 4 000 à 400 cm⁻¹ (de 2,5 à 25,0 μ) à la vitesse de 65 cm⁻¹/mn.

II. RÉSULTATS

Les figures 1 à 4 montrent les spectres d'absorption infrarouges des différents minéraux étudiés. Dans le tableau I et pour faciliter l'interprétation, nous donnons les fréquences des bandes d'absorption caractéristiques correspondant aux vibrations nor-

males des différents radicaux entrant dans la composition des minéraux étudiés.

1. Carbonates (fig. 1 et 2)

D'une manière générale les spectres infrarouges des carbonates sont assez simples. Ils comportent trois bandes caractéristiques importantes entre 6 et 15 microns. On remarque une large bande entre 6,5 et 7,5 microns ($1\,540$ et $1\,332\text{ cm}^{-1}$), puis deux bandes plus minces entre 11,5 et 14 microns

(870 et 715 cm^{-1}). De faibles variations sont notées autour de ces positions selon la composition chimique du carbonate.

Calcite, CaCO_3 , rhomboédrique

Ce minéral présente les trois bandes caractéristiques du radical CO_3^{2-} : $1\,425\text{ cm}^{-1}$ ($7,05\ \mu$), 875 cm^{-1} ($11,45\ \mu$) et 710 cm^{-1} ($14,1\ \mu$). Ces trois bandes caractérisent les carbonates appartenant au système rhomboédrique.

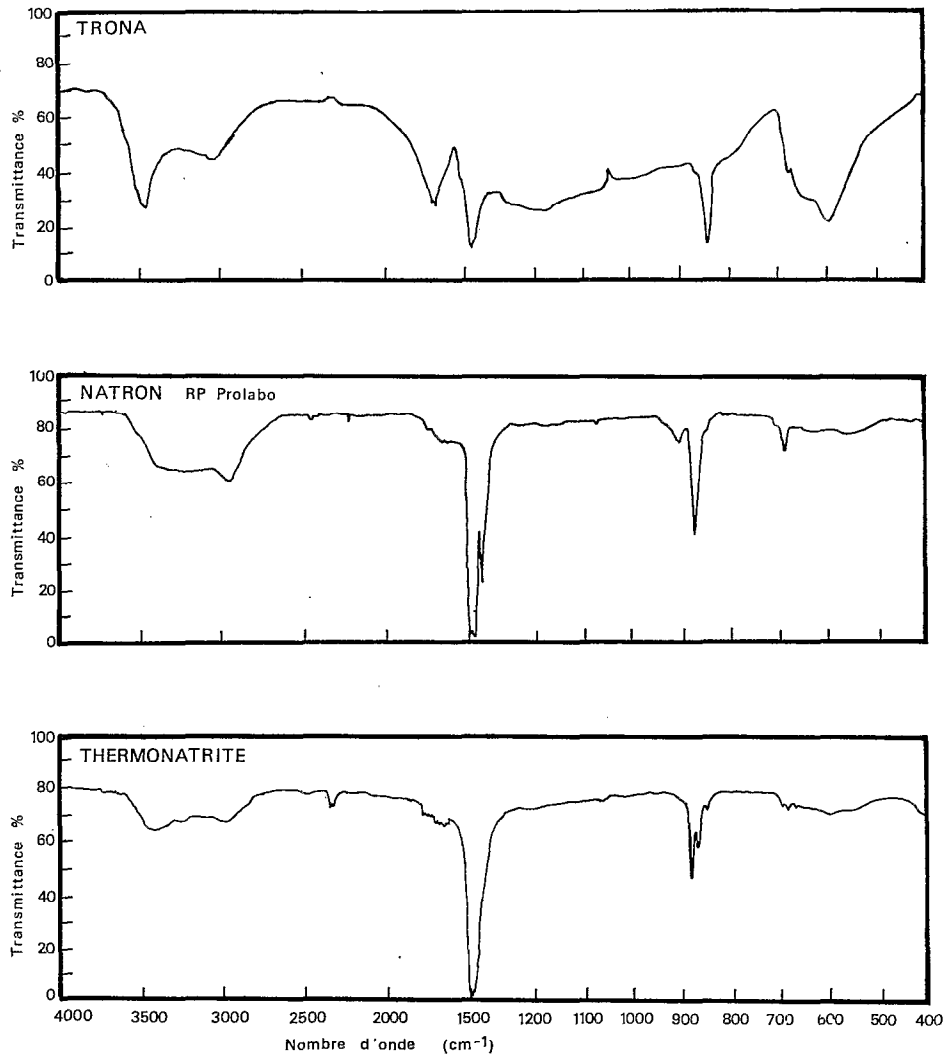


FIG. 2.

Gaylussite, Na₂Ca(CO₃)₂.5 H₂O, monoclinique

Le spectre obtenu présente là encore les trois bandes caractéristiques du radical CO₃²⁻, très légèrement dédoublée pour la bande à 1 425 cm⁻¹; la bande à 875 cm⁻¹ est bien marquée, tandis que la dernière, la moins intense est nettement dédoublée à 720 et 680 cm⁻¹.

Deux crochets bien marqués à 3 340 et 2 960 cm⁻¹ sont attribuables aux deux molécules d'eau que renferme ce minéral, de même que le crochet moins net entre 1 660 et 1 600 cm⁻¹. L'emplacement de ces deux bandes tendrait à montrer que l'on est en présence d'une eau d'hydratation et non pas de constitution.

Nahcolite, NaHCO₃, monoclinique

Le spectre est plus complexe. En effet le radical HCO₃⁻ est à l'origine de cinq bandes d'absorption, bien individualisées sur le spectre obtenu. On note tout d'abord une bande floue entre 2 600 et 2 400 cm⁻¹ qui correspond à la bande de vibration de l'oxyhydre OH⁻ dans l'ion bicarbonate HCO₃⁻. Ce sont ensuite un triplet entre 1 050 et 980 cm⁻¹, un crochet bien individualisé à 835 cm⁻¹, une bande importante à 695 cm⁻¹ et enfin un crochet moins intense à 655 cm⁻¹.

Le doublet situé entre 1 660 et 1 610 cm⁻¹ est peut-être attribuable à la vibration d'une petite quantité d'eau d'hydratation. Par contre, nous n'avons pas pu attribuer le triplet situé entre 1 450 et 1 300 cm⁻¹.

Dans le spectre de ce minéral, on retrouve les bandes d'absorption qui caractérisent les radicaux HCO₃⁻, CO₃²⁻ et H₂O et qui sont reproduites dans le tableau 1.

Natron, Na₂CO₃.10 H₂O, monoclinique

Nous n'avons pas pu travailler sur un échantillon naturel en provenance du Tchad. En effet ce minéral se déshydrate assez rapidement au-dessus de 32 °C pour donner de la thermonatrite.

Le spectre représenté sur la figure 2 correspond à un produit de synthèse Prolabo RP. On remarque la présence des trois bandes caractéristiques des ions carbonates (1 460, 870 et 685 cm⁻¹) ainsi qu'une large bande entre 3 400 et 3 000 cm⁻¹ correspondant aux dix molécules d'eau. La seconde bande caractéristique de l'eau d'hydratation et qui se situe

TABLEAU I

Bandes d'absorption caractéristiques des spectres infrarouges des radicaux les plus importants rencontrés dans les minéraux étudiés

RADICAL	NOMBRES D'ONDE (fréquences), cm ⁻¹
CO ₃ ²⁻	1 460.1 430 - 880.850 - 720.680
HCO ₃ ⁻	2 600.2 400* - 1 020.980 - 850.830 - 720.680 - 670.650
SO ₄ ²⁻	1 150.1 080 - 1 020.980 - 680.600 - 500.420
SiO ₄	1 250.1 200 - 1 100.1 050 - 800.770 - 620.580 - 460.440
H ₂ O (eau d'hydratation)	3 480.3 150 - 1 700.1 600
OH ⁻ (eau de constitution)	3 700.3 600

* Bande de vibration de OH⁻ dans HCO₃⁻.

entre 1 700-1 600 cm⁻¹ est par contre très peu marquée.

Thermonatrite, Na₂CO₃.H₂O, orthorhombique

Le spectre de la thermonatrite est assez voisin de celui du natron puisque seules neuf molécules d'eau les distinguent dans leurs formules chimiques.

Il convient de noter que la bande d'absorption de l'ion carbonate à 880, 865 et 850 cm⁻¹.

2. *Chlorures* (fig. 3).

Le spectre de la halite est représenté pour mémoire; il ne donne lieu à aucun commentaire puisque le radical Cl⁻ et le radical cationique ne donnent pas de bandes d'absorption.

Le spectre de la northupite, Na₃Mg(CO₃)₂.Cl, cubique, aurait été intéressant à examiner. N'étant présent qu'à l'état de traces au sein de la matrice carbonatée, il n'a pas été possible d'en isoler une quantité suffisante pour obtenir un spectre.

3. *Sulfates* (fig. 3)

Ils présentent de très fortes bandes d'absorption vers 1 110 cm⁻¹ et 668 cm⁻¹ (9 et 15 μ).

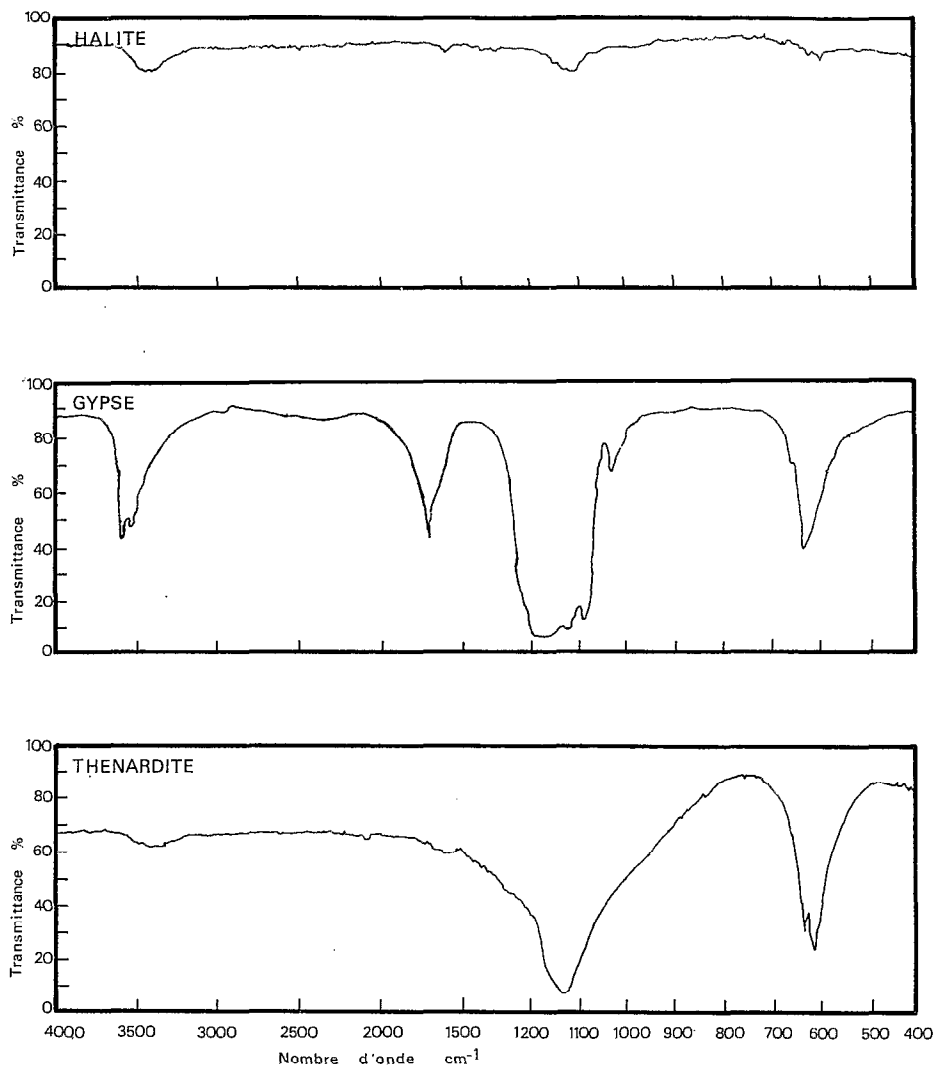


FIG. 3.

Gypse, $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, monoclinique

Dans le spectre correspondant on retrouve les fréquences fondamentales de l'ion sulfate SO_4^{2-} qui se situent autour de 1 100 (9,1 μ), 1 000 (10 μ), 640 (15,60 μ) et 450 cm^{-1} (22 μ).

L'eau du gypse présente une bande très forte, légèrement dédoublée à 3 500 cm^{-1} (2,85 μ) et une bande moins intense à 1 610 cm^{-1} (6,15 μ). Une déshydratation à 300 °C pendant 3 heures oblitère ces

deux bandes, ce qui tendrait à montrer que l'eau du gypse n'est pas une eau de constitution.

Thénardite, Na_2SO_4 , orthorhombique

Il s'agit ici d'un produit de déshydratation naturelle et complète de la mirabilite ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, monoclinique), l'inversion se produisant aux environs de 32 °C.

Les bandes d'absorption correspondant aux vibra-

trons de l'ion SO_4^{2-} sont représentées à $1\,130\text{ cm}^{-1}$ et par un doublet à 615 et 640 cm^{-1} .

Un crochet très mou vers $3\,400\text{ cm}^{-1}$ correspond selon toute vraisemblance à un reste d'eau d'hydratation, ce qui tend à être confirmé par un crochet encore plus faible vers $1\,600\text{ cm}^{-1}$.

4. Silicates (fig. 4).

On sait que pour les silicates (Alexanian *et al.*, 1966), le domaine d'absorption majeure des radicaux $(\text{Si}_p\text{O}_q)_n$ se situe vers $950\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ pour les silicates isolés et vers $1\,100\text{ cm}^{-1}$ pour les autres (associés, en feuillets, etc.). Cette absorption caracté-

ristique se déplace vers les fréquences croissantes avec l'augmentation du degré de condensation des tétraèdres SiO_4 .

Magadiite, $\text{NaSi}_7\text{O}_{13}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, monoclinique

Entre $3\,700$ et $3\,300\text{ cm}^{-1}$, on observe la bande de vibration des radicaux oxhydriles OH^- , avec deux composantes à $3\,650$ et à $3\,450\text{ cm}^{-1}$ ($2,75$ et $2,9\ \mu$).

La bande de déformation de l'eau d'hydratation se situe vers $1\,650\text{ cm}^{-1}$ ($6,1\ \mu$). Les crochets à $1\,070$ et 450 cm^{-1} ($9,35$ et $24,5\ \mu$) correspondent aux bandes de vibration de valence de la liaison Si-O.

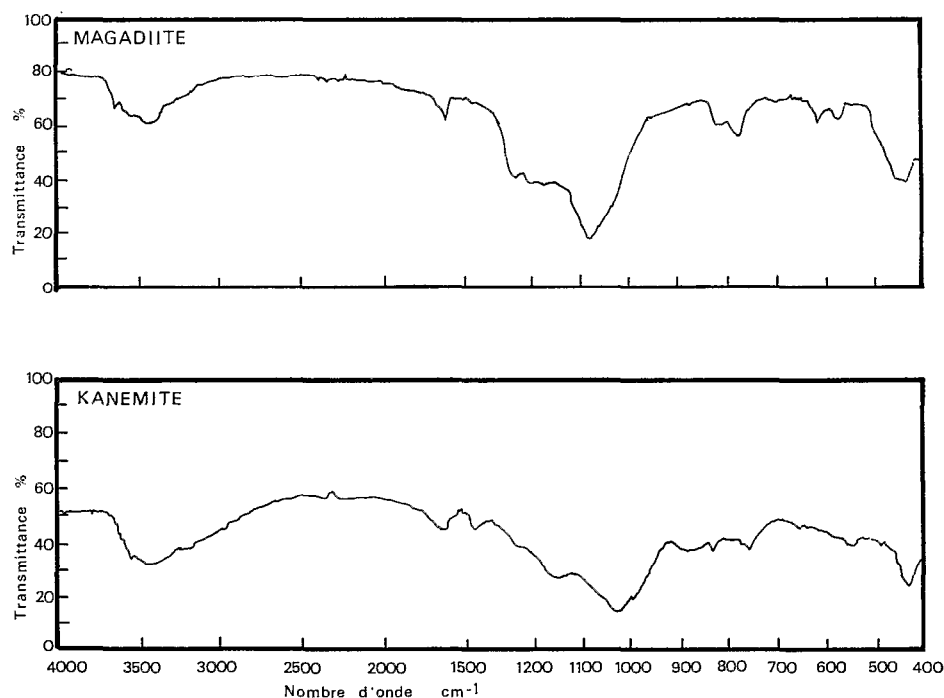


FIG. 4.

Kanemite, $\text{NaH} [\text{Si}_2\text{O}_4(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, orthorhombique

Le spectre infrarouge de ce nouveau minéral (Johan et Maglione, 1972) est rigoureusement identique à celui qui a été obtenu par Kalt et Wey (1968) sur un produit de synthèse.

Les bandes d'absorption sont en général très larges et de faible intensité. Outre les bandes dues

aux vibrations O-H et H-O-H à $3\,570$, $3\,445$ et $1\,667\text{ cm}^{-1}$, on observe les bandes d'absorption correspondant aux vibrations de la liaison Si-O à $1\,170$, $1\,046$ et 456 cm^{-1} .

Il faut noter toute une série de bandes faibles situées entre 900 et 500 cm^{-1} ; ces bandes sont décelables dans le spectre de la silice hydratée synthétique $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5(2\text{ SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$, mais sont absentes du spectre de la silice amorphe.

CONCLUSION

La spectrométrie d'absorption infrarouge s'est révélée un outil précieux pour la diagnose des minéraux évaporitiques de la cuvette tchadienne.

Sans remplacer la diffractométrie des rayons X, cette technique s'en révèle complémentaire. Dans le cas de minéraux très hydratés et à forte instabilité

thermique (natron, mirabilite), elle peut se révéler moins destructive.

REMERCIEMENTS

Nous exprimons notre gratitude à Mlle Sylvie Jaulmes de la Faculté de Pharmacie de Paris pour son aide au niveau analytique et ses conseils au niveau de l'interprétation des spectres.

Manuscrit reçu au SCD le 21 janvier 1975

BIBLIOGRAPHIE

- ALEXANIAN (C.), MOREL (P.) et LE BOUFFANT (L.), 1966. — Sur les spectres d'absorption infrarouge des minéraux naturels. *Bull. Soc. Fr. Céram.*, 71: 3-38.
- CARBRIDGE (D.E.), 1956. — *J. Appl. Chem.*, 6: 456.
- JOHAN (Z.) et MAGLIONE (G.), 1972. — La kanemite, nouveau silicate de sodium hydraté. *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.*, 95: 371-382.
- KALT (A.) et WEY (R.), 1968. — Composés interfoliaires d'une silice hydratée cristallisée. *Bull. Gr. Fr. Argiles*, 20: 205-214.
- TARTE (P.), 1962. — Etude des silicates par spectrométrie infrarouge. *Bull. Soc. Fr. Céram.*, D. 553: 13-34.