

Par Laboratoire de Minéralogie, Université des Sciences et Technique de Lille I, France,
Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, UPMC et Paris VII, Paris, France
Laboratoire des Ultra-Réfractaires, CNRS, Odeillo, France
Laboratoire des Éléments de Transition dans les Solides, CNRS, Meudon Bellevue, France

Étude de spinelles de synthèse de la série $\text{Mg}(\text{Cr}_x\text{Al}_{2-x})\text{O}_4$ et de chromites naturelles par microsonde Raman-Laser

J. M. Malézieux, J. Barbillat, B. Cervelle, J. P. Coutures, M. Couzi et B. Piriou

Avec 8 figures

Reçu 12 Avril, 1983;

accepté 23 Juin, 1983

Résumé

La microsonde Raman-Laser permet d'étudier l'effet Raman des minéraux, "in situ" et ce grâce à ses deux caractéristiques principales:

- la possibilité de produire un éclaircissement ponctuel, la surface d'impact du faisceau laser est de l'ordre du μm^2 ;
- un objectif à grande ouverture numérique qui collecte la lumière diffusée.

Les spectres obtenus à partir de spinelles de synthèse de la série $\text{Mg}(\text{Cr}_x\text{Al}_{2-x})\text{O}_4$ montrent un phénomène de variation de fréquence pour un certain nombre de bandes et plus particulièrement pour la bande de haute fréquence correspondant au mode A_{1g} . En ce qui concerne cette dernière, la variation est comprise entre 685 cm^{-1} pour le terme purement chromifère et 770 cm^{-1} pour le terme purement alumineux. Un phénomène identique se produit dans les spectres obtenus à partir de chromites naturelles de formule générale $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})(\text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}^{3+})_2\text{O}_4$. Ainsi la position de la bande de haute fréquence est corrélée avec le rapport $\text{Cr}/(\text{Cr} + \text{Al})$ de chaque terme appartenant soit à la série des spinelles de synthèse soit aux chromites naturelles.

En partant de l'hypothèse que les spinelles appartiennent au groupe spatial $Fd3m$, la théorie des groupes prévoit cinq modes actifs en Raman, à savoir: $A_{1g} + E_g + 3T_{2g}$. C'est ce que nous constatons pour le spinelle alumineux naturel MgAl_2O_4 , mais les membres de la série $\text{Mg}(\text{Cr}_x\text{Al}_{2-x})\text{O}_4$ aussi bien d'ailleurs que les chromites naturelles présentent un nombre de bandes supérieur à cinq. Deux hypothèses sont formulées pour expliquer l'existence de certaines de ces bandes supplémentaires.

Summary

Study of Synthetic Spinel of the $\text{Mg}(\text{Cr}_x\text{Al}_{2-x})\text{O}_4$ Series and of Natural Chromites by Raman-Laser Microprobe

A possibility of studying the Raman effect of minerals "in situ" is now offered by the Raman microprobe which presents the two following characteristics:

- the ability to produce a point-size illumination: the size of the laser beam impact may be as narrow as $1\text{ }\mu\text{m}^2$;
- a wide aperture optics permitting to catch the diffuse light.

The spectra obtained from synthetic spinels belonging to the series $\text{Mg}(\text{Cr}_x\text{Al}_{2-x})\text{O}_4$ display noticeable shifts for some frequency bands and particularly a major shift of the high frequency band corresponding to the A_{1g} mode. This displacement is included between 685 cm^{-1} for the Cr end-member and 770 cm^{-1} for the Al one. An identical phenomenon is shown by the spectra obtained from natural chromites of general formula $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})(\text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}^{3+})_2\text{O}_4$. Thus one correlate the location of this high frequency band with the ratio $\text{Cr}/\text{Cr} + \text{Al}$ of each member belonging to the synthetic spinels serie and each natural chromite sample.

On the ground of the hypothesis that spinels belong to the $Fd3m$ spatial group, the group theory expects five Raman active vibrational modes: $A_{1g} + E_g + 3T_{2g}$. These expectations in agreement with the experimentation on the natural MgAl_2O_4 spinel, but the spectra of synthetic spinels as well as those of natural chromites, show a number of bands greater than five. Two hypothesis are given to explain the existence of some of those supplementary bands.

Introduction

Le but de la présente étude est la recherche d'une méthode d'analyse „in situ” des chromites naturelles, méthode qui viendrait compléter celles habituellement mises en oeuvre en minéralogie des minerais. C'est parce que les chromites naturelles contiennent toujours cinq cations majeurs différents en proportion variable, Mg et Fe pour les bivalents, Cr, Al et Fe pour les trivalents, qu'il a été nécessaire pour interpréter leurs spectres Raman, d'étudier préalablement des termes de la série $\text{Mg}(\text{Cr}_x\text{Al}_{2-x})\text{O}_4$, plus simple du point de vue chimique.

A l'avantage inhérent à la spectrométrie Raman comparativement à la spectrométrie infrarouge et particulièrement la plus grande finesse des bandes obtenues, s'ajoutent ceux inhérents à la microsonde Raman-Laser à savoir: une étude non destructive et „in situ” sur sections polies, et une résolution spatiale de l'ordre du μm^2 .

Les données de la spectrométrie vibrationnelle concernant les chromites naturelles étaient jusqu'à présent inexistantes, alors que celles relatives aux spinelles de synthèse sont nombreuses. Il faut cependant remarquer que les études en spectrométrie infra-rouge (*Preudhomme*, 1970; *Preudhomme* et *Tarte*, 1972) sont plus nombreuses et portent sur un plus grand nombre de termes que celles réalisées en spectrométrie Raman (*Fraas* et al., 1973; *O'Horo* et al., 1973). De ces résultats ainsi que de ceux obtenus par des méthodes radiocristallographiques (*Grimes* et *Collett*, 1971) il apparaît que les termes de la série $\text{Mg}(\text{Cr}_x\text{Al}_{2-x})\text{O}_4$ présentent des distortions de structures.

I. La microsonde Raman-Laser

La microsonde Raman-Laser, encoire appelée M.O.L.E. (Molecular Optical Laser Examiner) à été mise au point à l'Université de Lille I dans le Laboratoire de Spectrometrie Infra-rouge et Raman (C.N.R.S.). Le schéma du principe de l'appareil (Fig. 1) et ses principales caractéristiques sont les suivants:

– le faisceau de lumière monochromatique fournie par un laser à argon ionise est focalisé par un objectif à grande ouverture numérique sur la préparation placée

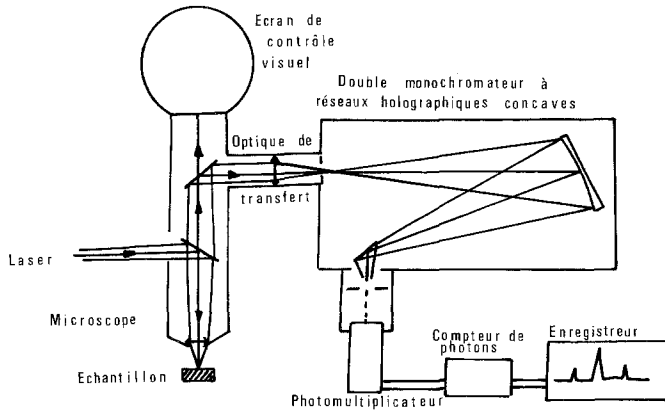


Fig. 1. Schéma simplifié de la microsonde Raman-Laser. Fonctionnement en mode spectre (d'après P. Dhameincourt, 1979)

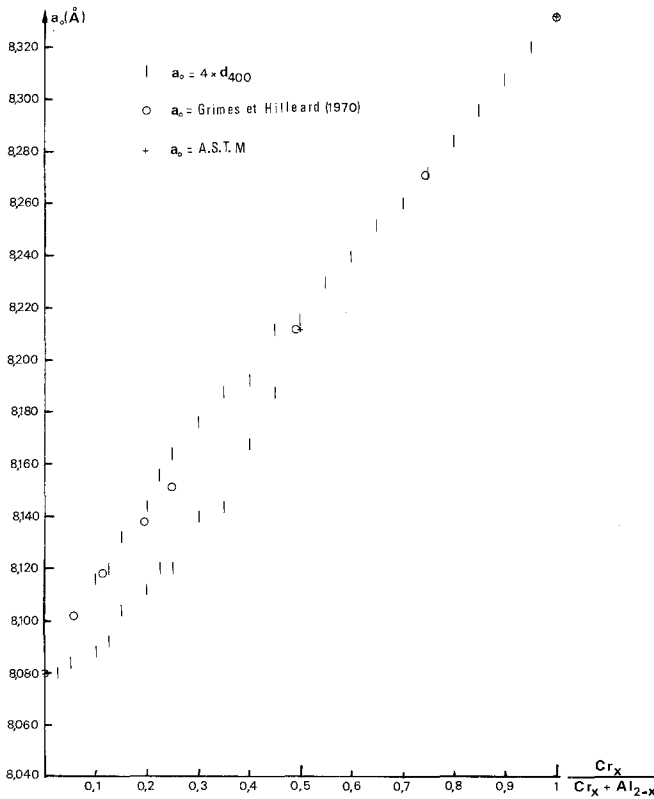


Fig. 2. Diagramme de phases $\text{MgCr}_2\text{O}_4 - \text{MgAl}_2\text{O}_4$

sur la platine du microscope. Le même objectif collecte la lumière diffusée qui est analysée par un double monochromateur à réseaux holographiques concaves. Le signal est transmis à un enregistreur à plume par l'intermédiaire d'un photomultiplicateur suivi d'un compteur de photons;

— l'échantillon peut recevoir soit un éclairage ponctuel et dans ce cas le volume analysé est de l'ordre de quelques μm^3 , soit un éclairage global et dans ce cas la répartition topochimique peut être visualisée sur un écran.

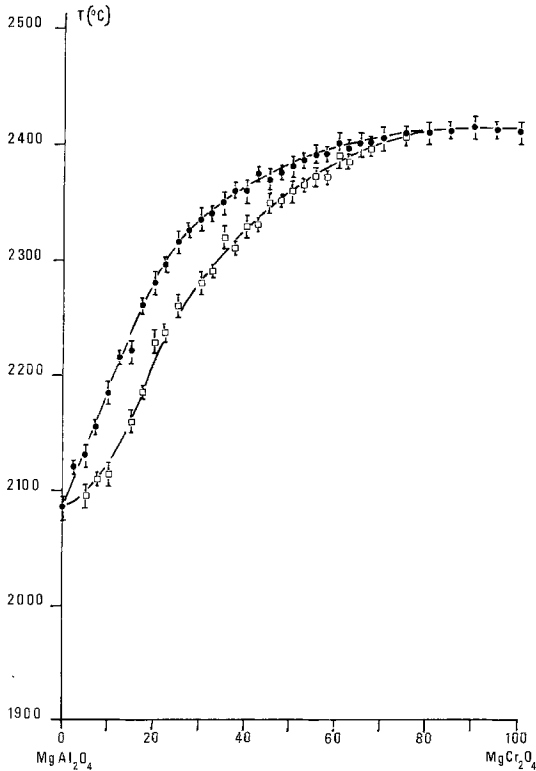


Fig. 3. Variation du paramètre a_0 en fonction du rapport $\text{Cr}_x / \text{Cr}_x + \text{Al}_{2-x}$ dans la série $\text{Mg}(\text{Cr}_x \text{Al}_{2-x})\text{O}_4$

II. Elaboration et caractérisation des matériaux

1. Conditions de synthèse

Les composés de la série $\text{Mg}(\text{Cr}_x \text{Al}_{2-x})\text{O}_4$ ont été obtenus à partir de mélanges des oxydes très purs MgO , Cr_2O_3 et Al_2O_3 fondus dans l'air au moyen d'un four solaire de 2 kW. Après refroidissement les produits sont broyés et introduits dans un four solaire centrifuge. Un pyromètre optique couplé à un dispositif d'analyse thermique directe permet d'enregistrer les températures du liquidus et du solidus de chaque terme de la série avec une précision de $\pm 10^\circ\text{C}$ (Coutures et al., 1978).

2. Diagramme de phases

Le dispositif précédemment décrit a permis d'établir le diagramme binaire des phases de la série $Mg(Cr_xAl_{2-x})O_4$, à la pression atmosphérique, à partir d'une trentaine de termes (Fig. 2). On peut constater que le faisceau liquidus-solidus s'élargit notablement pour les termes dont la teneur en aluminium est supérieure à la teneur en chrome.

3. Contrôle des composés

La majeure partie des composés a été soumise à une étude radiocristallographique afin de déterminer le paramètre a_0 par diffractométrie (radiation $K\alpha$ du chrome – étalon interne de quartz), ainsi qu'à un contrôle chimique: analyses quantitatives sur microsonde électronique (Camebax).

a) Analyse radiocristallographique: Le paramètre a_0 a été calculé pour 23 termes de la série à partir de la raie 400 enregistrée par un diffractomètre. Celle-ci se dédouble pour les termes dont la composition nominale est comprise entre $Mg(Cr_{0,9}Al_{1,1})O_4$ et $Mg(Cr_{0,2}Al_{1,8})O_4$ montrant ainsi l'existence de deux phases majeures (Fig. 3). Si l'on se réfère aux travaux de *Grimes et Hilleard* (1970) et

Tableau 1. Comparaison entre la valeur nominale du rapport $Cr_x/Cr_x + Al_{2-x}$ et sa valeur calculée à partir des analyses à la microsonde électronique de 12 termes de la série $Mg(Cr_xAl_{2-x})O_4$

(Analyses effectuées au laboratoire mixte B.R.G.M.-C.N.R.S. à Orléans – Microsonde Camebax – C. Gilles analyste.)

$\frac{Cr_x}{Cr_x + Al_{2-x}}$ nominal	$\frac{Cr_x}{Cr_x + Al_{2-x}}$ calculé	
	maximum	minimum
1	0,99	0,99
0,90	0,88	0,88
0,80	0,78	0,78
0,75	0,76	0,76
0,70	0,70	0,69
0,60	0,62	0,60
0,50	0,51	0,47
0,45	0,52	0,42
0,30	0,35	0,25
0,225	0,29	0,21
0,10	0,15	0,08
0,05	0,06	0,05

aux données A.S.T.M. les résultats obtenus montrent une évolution comparable du paramètre a_0 des termes dont le rapport $Cr_x/Cr_x + Al_{2-x}$ est supérieur à 0,5, variation conforme à la loi de Vegard. Aux plus faibles teneurs en chrome les paramètres des phases des composés biphasés encadrent les valeurs déduites de

cette loi pour des composés ayant un rapport $Cr_x/Cr_x + Al_{2-x}$ égal au rapport nominal.

b) Contrôle chimique: Ce contrôle a porté sur douze termes de la série (Tableau 1). Ces analyses qui portent sur un grand nombre de points font apparaître que les termes pour lesquels le rapport théorique $Cr_x/Cr_x + Al_{2-x}$ est compris entre 0,1 et 0,5 contiennent bien deux phases majeures qui encadrent la composition nominale. Pour ces termes il est parfois apparu ponctuellement des compositions qui s'écartaient sensiblement plus de la composition nominale, laissant entrevoir une plus grande hétérogénéité que celle décelée par analyse radiocristallographique.

III. Les chromites naturelles

Les chromites naturelles sont toutes associées à des roches ultrabasiques (peridotites, dunites, pyroxénolites) provenant de divers massifs ophiolitiques: Pinde (Grèce), Nahling (Canada), Wadi-Tagin (Oman), Marmaris-Fethch, Antalya et Pozanti Karsanty (Turquie). Elles se présentent dans des contextes pétrogénétiques variés, parfois disséminées dans la gangue, parfois sous forme stratifiée ou massive, ou bien encore nodulaire ou orbiculaire.

Elles répondent toutes à la formule générale $(Mg, Fe^{2+})(Cr, Al, Fe^{3+})_2 O_4$, si l'on fait abstraction des éléments tels que Zn, Ti, Mn, Ni présents à l'état de traces. Dans le Tableau 2 ont été reportées les analyses d'une vingtaine d'échantillons choisis de façon à représenter l'éventail des compositions possibles.

IV. Spectrométrie Raman des termes de la série $Mg(Cr_x Al_{2-x}) O_4$ et des chromites naturelles

1. Conditions expérimentales

Les spectres Raman ont été réalisés à partir d'échantillons inclus dans une résine et polis. Les stades finaux du polissage ont été effectués à l'aide de pâtes diamantées de granulométrie décroissante 6, 3, 1 et 0,25 μm . La préparation est éclairée ponctuellement à l'aide d'un objectif d'ouverture numérique égale à 0,95 (Gx160). La puissance du faisceau laser au niveau de l'échantillon est de l'ordre de 30 mW. La radiation utilisée a pour longueur d'onde 514,5 nm, la résolution est de 4,5 cm^{-1} . L'élévation de température de la zone analysée due à l'irradiance du faisceau a été estimée à partir de la relation

$$\frac{I_s}{I_a} = \left(\frac{\omega_i - \omega_r}{\omega_i + \omega_r} \right)^4 e^{hc\omega_r/kT}$$

où I_s et I_a représentent les intensités des raies Stokes et anti-Stokes, ω_i la fréquence absolue de la radiation incidente et ω_r la fréquence Raman des raies Stokes et anti-Stokes. Cette relation suppose une réponse constante de l'ensemble spectromètre-photomultiplicateur entre ω_r Stokes et ω_r anti-Stokes. Cette élévation de température n'est jamais supérieure à 75°C.

Tableau 2. Analyses à la microsonde électronique de chromites naturelles

(Analyses effectuées au laboratoire mixte B.R.G.M.-C.N.R.S. à Orléans — Microsonde Camebax — C. Gilles analyste.)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Cr ₂ O ₃	63,93	63,10	57,81	59,07	59,50	57,69	57,61	54,37	53,16	48,86	48,00	46,43	44,13	43,75	42,82	35,03	32,88	25,59	21,88	21,32
Al ₂ O ₃	5,11	5,60	7,99	8,87	10,19	11,42	12,96	13,52	15,34	17,48	18,52	22,22	24,61	25,81	27,29	30,48	34,23	42,40	46,08	46,86
Fe ₂ O ₃	2,32	2,23	4,76	3,06	0,66	3,91	0,91	4,09	2,81	5,67	4,65	2,03	3,57	1,49	2,04	3,23	1,95	2,03	2,07	1,56
Mg 0	8,80	8,97	8,23	9,29	10,24	13,42	11,47	11,24	11,35	13,96	14,19	13,11	16,65	13,52	14,85	13,26	15,09	17,26	17,23	17,80
Fe 0	18,86	18,59	20,18	18,78	17,09	13,58	16,18	16,83	16,86	13,33	12,50	15,05	10,11	15,36	13,82	16,32	13,90	12,00	12,99	12,01
Zn 0	0,03	0,10	0,15	0,10	0,23	—	—	0,00	0,19	0,00	0,02	0,04	0,00	0,12	0,06	0,05	—	0,24	0,08	—
Ti O ₂	0,02	0,05	0,01	0,01	0,01	0,18	0,02	0,01	0,11	0,20	0,07	0,00	0,08	0,04	0,02	0,37	0,24	0,03	0,02	0,01
Mn 0	0,35	0,26	0,27	0,22	0,27	—	—	0,18	0,22	0,30	0,10	0,17	0,11	0,16	0,15	0,13	0,20	0,18	0,17	0,10
Ni 0	0,00	0,01	0,08	0,00	0,04	—	—	0,03	0,08	0,04	0,00	0,07	0,03	0,07	0,09	0,12	0,03	0,13	0,32	0,17
Si O ₂	0,03	0,01	0,03	0,04	0,05	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,02	0,04	0,01	0,02	0,01	0,01	0,04	0,00	0,02
Σ	99,45	98,94	99,52	99,43	98,27	100,26	99,36	100,36	100,17	99,59	98,22	99,05	99,43	100,35	101,13	99,07	98,51	99,89	100,77	99,83
Nombre d'atomes par maille																				
Cr	13,85	13,69	12,42	12,55	12,60	11,70	11,84	11,08	10,76	9,68	9,57	9,10	8,36	8,35	8,00	6,64	6,10	4,49	3,77	3,67
Al	1,65	1,81	2,56	2,81	3,21	3,45	3,97	4,11	4,63	5,16	5,50	6,50	6,94	7,34	7,60	8,61	9,46	11,11	11,84	12,04
Fe ³⁺	0,47	0,46	0,97	0,62	0,13	0,75	0,17	0,80	0,54	1,07	0,88	0,38	0,64	0,27	0,36	0,56	0,34	0,34	0,34	0,25
Mg	3,59	3,67	3,33	3,72	4,09	5,13	4,44	4,32	4,33	5,22	5,33	4,25	5,94	4,86	5,23	4,74	5,27	5,72	5,60	5,78
Fe ²⁺	4,32	4,26	4,59	4,22	3,83	2,91	3,51	3,63	3,61	2,75	2,63	3,12	2,02	3,10	2,73	3,27	2,72	2,23	2,37	2,19
Cr	0,893	0,883	0,823	0,817	0,796	0,772	0,748	0,723	0,699	0,652	0,635	0,583	0,546	0,532	0,517	0,435	0,392	0,287	0,241	0,233

2. Série $Mg(Cr_xAl_{2-x})O_4$

Les spectres ont été enregistrés pour tous les termes figurant dans le Tableau 1. Pour les échantillons présentant deux phases nous avons confondu la composition déterminée à la microsonde électronique avec la composition nominale pour la phase qui s'écartait peu de cette dernière. L'examen des spectres obtenus, dont

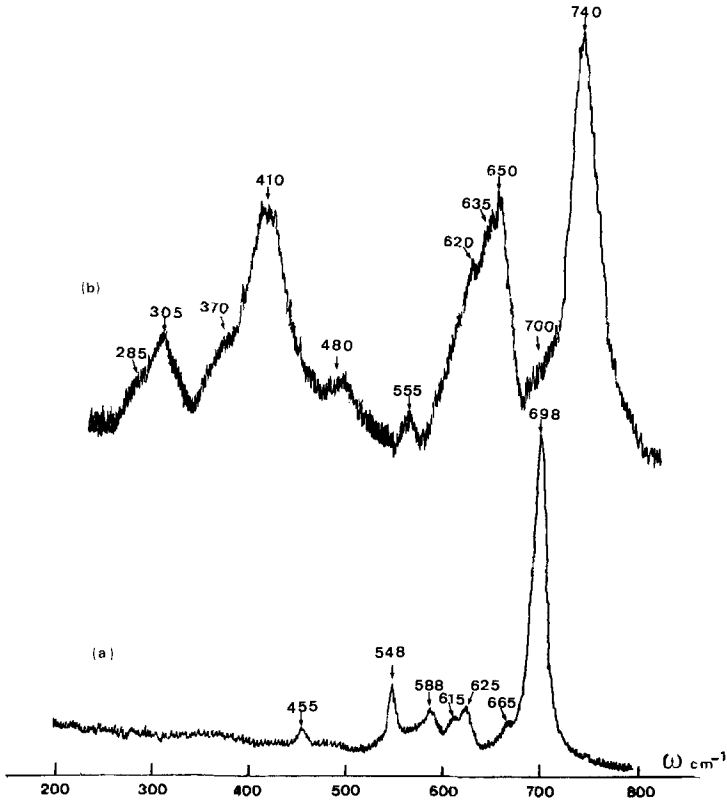


Fig. 4. a) Spectre Raman de la solution solide $Mg(Cr_{1,6}Al_{0,4})O_4$, b) spectre Raman de la solution solide $Mg(Cr_{0,45}Al_{1,55})O_4$. $\lambda = 514,5$ nm; Laser: 30 mW

deux exemples sont présentés sur la Fig. 4 et l'ensemble résumé par le Tableau 3 et la Fig. 5, amène aux constatations suivantes:

- dans les composés où la teneur en chrome est égale ou supérieure à la teneur en aluminium six ou sept bandes sont présentes, par contre aux compositions complémentaires c'est neuf, dix voire onze bandes qui sont dénombrées, les bandes supplémentaires apparaissant dans le domaine des basses fréquences.
- Les cinq bandes de plus haute fréquence décroissent en fréquence avec la teneur en chrome. Ce glissement est particulièrement sensible pour la bande de plus haute fréquence qui est aussi la plus intense (mode A_{1g}) puisqu'il atteint 85 cm^{-1} . Par contre les positions des bandes de basses fréquences de tous les termes se montrent insensibles à la variation de composition.

Tableau 3. Fréquences des bandes Raman observées dans les 13 termes de la série synthétique $Mg(Cr_xAl_{2-x})O_4$. L = bandes larges

$\frac{Cr_x}{Cr_x+Al_{2-x}}$	$\omega (cm^{-1})$										
1	—	—	—	—	454	545	576	605	615	640	685
0,90	—	—	—	—	453	548	585	610	620	663 (?)	696
0,80	—	—	—	—	455	548	588	615	625	665	698
0,75	—	—	—	—	454	548	592	620	630	660 (?)	702
0,70	—	—	—	—	(L) 460	548	590	618	630	660	705
0,66	—	—	—	—	—	548	600	625	635	665	708
0,50	—	—	—	—	—	550	604	625	638	675	718
0,45	(L) 280	(L) 310	(L) 350	(L) 413	(L) 480	552	606	630	640	682	725
0,35	(L) 280	(L) 305	(L) 350	(L) 410	—	550	615	635	(L) 650	(L) 690	735
0,25	—	(L) 300	(L) 355	(L) 410	—	548	(L) 616	(L) 632	(L) 650	(L) 708	744
0,225	(L) 285	(L) 305	(L) 370	410	(L) 480	555	620	635	650	(L) 700	740
0,15	(L) 295	305	(L) 370	406	(L) 485	—	622	644	660	714	750
0,05	(L) 280	(L) 300	(L) 370	408	—	—	620	660	670	720	760

Tableau 4. Fréquences des bandes Raman observées dans 20 échantillons de chromites naturelles. L = bandes larges

N° des échantillons	$\omega (cm^{-1})$							
1		520	540	562	596	645	685	735
2	?	520	540	565	(L) 595	645	685	735
3	(L) 480	?	546	570	595	645	690	735
4	(L) 480	520	550	565	(L) 595	645	695	
5	(L) 485	525	555	575	608	650	696	
6	(L) 480	530	555	575	605	650	695	
7	(L) 480	530	560	585	610	650	696	
8	(L) 480	530	555	575	600	655	698	
9	(L) 480	520	555	575	610	656	701	
10	(L) 480	530	555	575	605	655	702	
11	(L) 485	530	560	580	605	655	705	
12	(L) 480	530	555	590	605	660	708	
13	(L) 480	535	570	588	615	665	712	
14	(L) 480	520	574	595	612	672	715	
15	(L) 480	530	578	600	(L) 615	666	714	
16	(L) 480	520	572	598	615	670	715	
17	(L) 480	520	(L) 565	595	614	670	720	
18	(L) 480	535	580	610	630	688	734	
19	(L) 480	(L) 530	585	608	630	694	735	
20	(L) 480	530	585	613	632	696	738	

3. Chromites naturelles

Les fréquences des différentes bandes présentes dans les spectres de chromites naturelles sont reportées dans le Tableau 4 pour tous les échantillons analysés. Ces spectres présentent les caractéristiques suivantes:

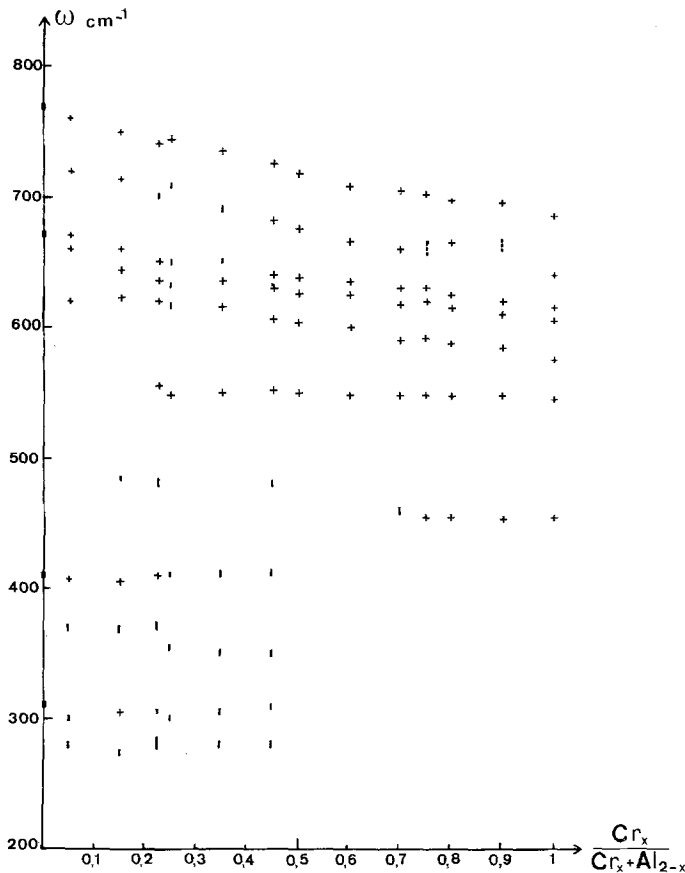


Fig. 5. Fréquences observées pour les 13 termes de la série $Mg(Cr_xAl_{2-x})O_4$ en fonction du rapport $Cr_x / (Cr_x + Al_{2-x})$. Les traits verticaux indiquent des bandes larges, le symbole O les bandes du spinelle naturel $MgAl_2O_4$.

- ce sont des spectres à sept bandes sauf trois d'entre eux (échantillons 1, 2 et 3) qui présentent une huitième bande à 735 cm^{-1} (Fig. 6a–6b).
- les cinq bandes de haute fréquence présentent aussi un phénomène de glissement, particulièrement marqué pour celle de plus haute fréquence qui dans ces spectres est aussi la plus intense. Cette décroissance de fréquence pour cette dernière est identique à celle observée pour les spinelles de synthèse si l'on adjoint à tous les spectres obtenus celui du spinelle naturel $MgAl_2O_4$.

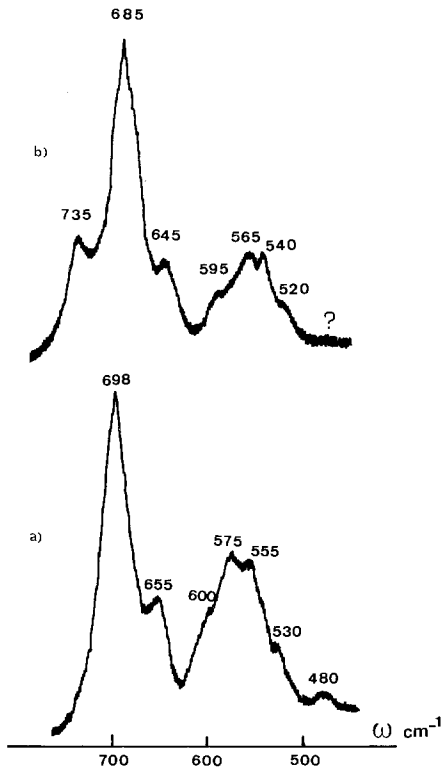


Fig. 6. a) Spectre de chromite naturelle (Echantillon n° 8), b) spectre de chromite naturelle à forte teneur en chrome montrant une bande supplémentaire à 735 cm^{-1} (Echantillon n° 2). $\lambda = 514,5 \text{ nm}$; Laser = 25 mW

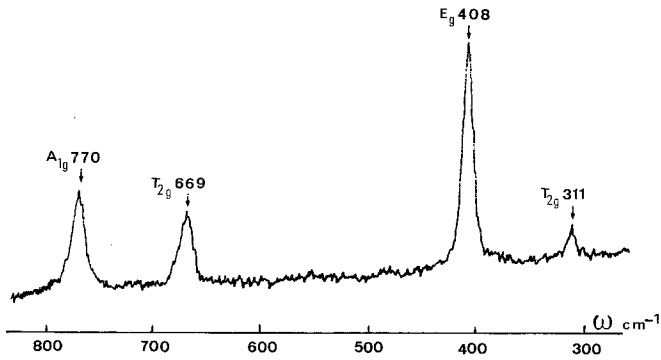


Fig. 7. Spectre Raman du spinelle naturel MgAl_2O_4 . $\lambda = 514,5 \text{ nm}$; Laser = 10 mW

V. Dénombrement des modes de vibrations et interprétation des spectres Raman obtenus

1. Dénombrement des modes de vibration

Le dénombrement des modes de vibration par application de la théorie des groupes n'offre pas de difficulté majeure, celle-ci résidant surtout dans le choix du groupe spatial que l'on attribue aux spinelles. Depuis que *Bragg* (1915) a établi la structure des spinelles, de nombreux auteurs (*Grimes et Collett*, 1971), (*Grimes*, 1972), (*Huang et al.*, 1973), (*Heuer et Mitchell*, 1975), (*Thompson et Grimes*, 1977), à partir de résultats radiocristallographiques où spectroscopiques ont posé le problème de l'appartenance des spinelles au groupe spatial $Fd3m$ (O_h^7). Des résultats et discussions de ces différents travaux, il ressort que le groupe spatial $F\bar{4}3m$ (T_d^2) conviendrait mieux à la structure spinelle que le groupe $Fd3m$. Les résultats obtenus en spectrométrie Raman, sur le spinelle synthétique $MgAl_2O_4$ par *O'Horo et al.* (1973) ainsi que ceux que nous avons obtenus sur le même spinelle naturel (Fig. 7) et qui montrent l'existence de cinq bandes¹, sont compatibles avec le groupe $Fd3m$. En effet d'après cette hypothèse on attend cinq modes actifs en Raman à savoir: $A_{1g} + E_g + 3 T_{2g}$ (*White et De Angelis*, 1967). Il faut cependant remarquer que *Fraas et al.* (1973) ont noté la présence de bandes supplémentaires dans des spectres Raman de spinelles alumineux synthétiques, qu'ils expliquent selon les cas par la résonance de Cr^{3+} en impuretés où par un désordre partiel de la distribution des sites Mg et Al.

2. Interprétation des spectres Raman obtenus

Quelle que soit la méthode spectroscopique utilisée, infra-rouge où Raman, le problème qui se pose est celui de l'adéquation entre le dénombrement théorique de modes actifs et l'attribution des bandes observées. C'est surtout l'attribution des modes internes relatifs à des groupements tétraédriques et octaédriques qui prête à discussion entre les différents auteurs et parmi ceux-ci, deux d'entre eux, *Preudhomme et Tarte*, se sont livrés à une revue critique des différentes conceptions actuelles à travers une série d'articles. Sans entrer dans le détail des arguments exposés, *Preudhomme et Tarte* (1970, 1972, 1973, 1974) après avoir confronté leurs propres résultats à ceux des autres auteurs, arrivent aux principales conclusions suivantes:

— Pour le pôle alumineux les résultats expérimentaux sont conformes au dénombrement théorique. Avec les termes des solutions solides en conservant le groupe d'espace il n'est pas évident que le nombre de modes actifs reste le même.

— La bande de plus haute fréquence des spectres de spinelles II—III, ne doit pas être attribuée systématiquement à une vibration du groupe tétraédrique mais à une vibration entre les oxygènes et le cation de valence la plus élevée, quelle que soit la coordination de ce cation (*Preudhomme et Tarte*, 1972).

Des résultats que nous avons obtenus sur les termes de la série $Mg(Cr_x Al_{2-x})O_4$ ainsi que sur les chromites naturelles, et des remarques ci-dessus il est évident que

¹ La bande à 492 cm^{-1} absente sur les spectres que nous avons réalisés, a été obtenue par *O'Horo et al.* à 180°K .

l'on peut attribuer le glissement des bandes de haute fréquence à la substitution chrome-aluminium. Cet effet particulièrement marqué pour la bande de plus haute fréquence dans les deux familles de composés, nous autorise d'une part à corrélérer la variation de fréquence avec celle du rapport $\text{Cr}/\text{Cr} + \text{Al}$ (Fig. 8), et d'autre part à considérer cette bande comme tributaire d'un mode de vibration des sites octaédriques occupés par les cations Cr^{3+} et Al^{3+} .

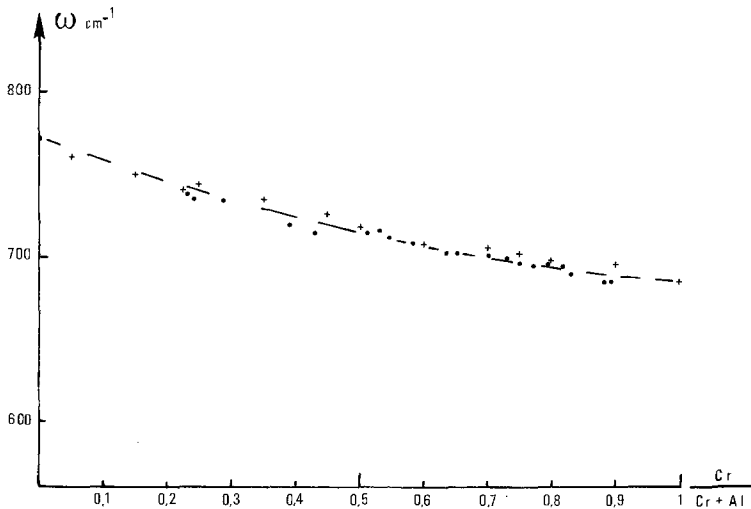


Fig. 8. Variation de la fréquence de la bande de haute fréquence en fonction du rapport $\text{Cr}/\text{Cr} + \text{Al}$ dans 20 chromites naturelles et les 13 termes de la série $\text{Mg}(\text{Cr}_x\text{Al}_{2-x})\text{O}_4$ synthétique

Dans la série des composés de synthèse, une bande de fréquence comprise entre 545 cm^{-1} et 555 cm^{-1} est toujours présente sauf dans les termes très pauvres en chrome. Si l'on considère les résultats obtenus par *Beattie et Gilson* (1970) sur le composé Cr_2O_3 (structure corindon), celui-ci est caractérisé par une bande intense à 551 cm^{-1} . Cette bande qui pourrait être en rapport avec celle qui varie entre 540 cm^{-1} et 585 cm^{-1} dans les chromites naturelles, serait donc à rattacher à la présence du chrome.

La surabondance de bande vis à vis du dénombrement dans le groupe spatial $Fd\bar{3}m$ peut avoir deux origines. Tout d'abord dans l'hypothèse où ce groupe est conservé dans la solution solide, le dénombrement reste le même puisque les considérations de symétrie ne discriminent pas les atomes Cr et Al en site (d) ($\bar{3}m$). Or pour ces deux atomes les constantes de forces diffèrent mais surtout le rapport de leur masse est important ($\text{Cr}/\text{Al} = 2$). Il s'en suit que dans cette série nous serons en présence de ce qu'il est convenu d'appeler un système à „deux modes” plutôt qu'à „un mode”. En d'autres termes les atomes de chrome et d'aluminium imposeront chacun leurs jeux de modes, bien entendu dans des mouvements impliquant tous les atomes de la structure.

La deuxième possibilité de surabondance des modes peut être recherchée dans un

abaissement de la symétrie d'ensemble où même locale (*Grimes et Collett, 1971*). Une légère distortion de la structure $Fd3m$ en $F\bar{4}3m$ peut être insuffisante pour augmenter le nombre de modes actifs en Raman observés sur le spinelle $MgAl_2O_4$. Par contre cette distortion, plus accentuée par la substitution du chrome, serait responsable de la dizaine de raies observées parmi les treize attendues en symétrie $F\bar{4}3m$ à savoir: $3A_1 + 3E + 7T_2$.

Les problèmes en suspens sont d'une part celui de l'existence des quatre bandes de basses fréquences dans les spinelles de synthèse plus riches en aluminium qu'en chrome, bandes que l'on ne retrouve pas dans les spectres de chromites naturelles à forte teneur en aluminium, d'autre part l'existence d'une bande à 735 cm^{-1} dans les trois termes les plus riches en chrome des chromites naturelles.

On peut remarquer cependant que parmi les quatre bandes de basse fréquence deux d'entre elles ont une fréquence égale à quelques cm^{-1} près à celle des deux bandes de basse fréquence du spinelle alumineux, soit 408 cm^{-1} et 311 cm^{-1} .

VI. Conclusion

Les problèmes soulevés par l'interprétation des spectres Raman aussi bien des spinelles de synthèses que des chromites naturelles, demanderaient des informations complémentaires, en particulier celles que pourraient fournir l'étude par la même technique spectrométrique des termes des séries telles que $Fe(Cr_xAl_{2-x})O_4$, $(Fe_xMg_{1-x})Cr_2O_4$ et $(Fe_xMg_{1-x})Al_2O_4$.

Dans le cadre de cette étude nous avons en évidence le rôle de la substitution Cr-Al sur le glissement de la bande de haute fréquence et par là-même proposer une méthode rapide d'estimation du rapport Cr/Al. D'autre part nous avons pu accéder à des informations d'ordre structural qui permettent des conjectures venant compléter les hypothèses émises par d'autres auteurs.

En dehors de la simple considération des problèmes posés par les spinelles, l'apport de la spectrométrie Raman, par le biais de l'utilisation de la microsonde Raman-Laser, se révèle être un puissant moyen d'investigation „in situ” des minéraux des roches.

Remerciements

Ce travail a été réalisé grâce à l'aide du Centre National de la Recherche Scientifique dans le cadre de l'Action Thématique Programmée „Géochimie et Métallogénie” et à celle de la Délégation Générale de la Recherche Scientifique et Technique dans le cadre de l'Action concertée „Valorisation des Ressources du Sous-Sol”. Monsieur le Professeur *J. Juteau*, Monsieur *M. Ragoshay* et Monsieur *J. Terry* ont fourni les échantillons de chromites naturelles, Monsieur *J. M. Badie* a participé à l'élaboration du diagramme de phase. Enfin, nous tenons à remercier le Professeur *P. Tarte* qui a bien voulu faire la lecture critique du manuscrit.

Bibliographie

- Beattie, I. R., Gilson, T. R.*, 1970: The single-crystal Raman spectra of nearly opaque materials. Iron (III) oxyde and chromium (III) oxyde. *J. Chem. Soc. A*, 980–986.
- Bragg, W. H.*, 1915: The structure of the spinel group of crystals. *Phil. Mag. and J. of Sci.* 30, 305–315.

- Coutures, J. P., Berjoan, R., Benezech, G., Granier, B., Renard, R., Foex, M.*, 1978: Utilisation des fours solaires de Laboratoire pour l'étude à haute température des propriétés physico-chimiques des oxydes réfractaires. *Rev. Int. Htes Temp. et Réfract.* 15, 103–114.
- Dhamelin-court, P.*, 1979: Étude et réalisation d'une microsonde moléculaire à effet Raman. Quelques domaines d'application. Thèse Doc. Et. Univ. de Lille.
- Fraas, L. M., Moore, J. E., Salzberg, J. B.*, 1973: Raman characterization studies of synthetic and natural $MgAl_2O_4$ crystals. *Journal of Chemical Physics* 58, n°9, 3585–3592.
- Grimes, N. W.*, 1972: „Off-centre” ions in compounds with spinel structure. *Phil. Mag.* 26, 1217–1226.
- *Collett, A. J.*, 1971: Correlation of infrared spectra with structural distortions in the spinel series $Mg(Cr_xAl_{2-x})O_4$. *Phys. Stat. Sol.* 43, 591–599.
- *Hilleard, R. J.*, 1970: X-ray diffraction studies of the spinel series $Mg(Cr_xAl_{2-x})O_4$. I: Lattice parameters and structure. *J. of Physics* 6, 866–871.
- Heuer, A. H., Mitchell, T. E.*, 1975: Further discussion on the space group of spinel. *J. Phys. C: Solid State Phys.* 8, 541–543.
- Huang, L., Heuer, A. H., Mitchell, T. E.*, 1973: On the space group of $MgAl_2O_4$ spinel. *Phil. Mag.* 28, 241–243.
- O'Horo, M. P., Frisillo, A. L., White, W. B.*, 1973: Lattice vibrations of $MgAl_2O_4$ spinel. *J. Phys. Chem. Solids* 34, 23–28.
- Preudhomme, J.*, 1970: Contribution à l'étude des spinelles oxygénés par spectrométrie infra-rouge. Thèse de Doctorat. Université de Liège, Faculté des Sciences.
- 1974: Corrélations entre spectres infrarouge et cristallographie des spinelles. *Ann. Chim.* 9, 31–41.
- *Tarte, P.*, 1972: Infrared studies of spinels. IV. Normal spinels with a high-valency tetrahedra I cation. *Spectrochimica Acta* 28A, 69–79.
- Tarte, P., Preudhomme, J.*, 1973: Infrared studies of spinels. V. Lithium spinels of the type $LiXY_4O_8$. *Spectrochimica Acta* 29A, 1301–1312.
- Thompson, P., Grimes, N. W.*, 1977: Multiple diffraction in spinel and the space-group ambiguity. *J. Appl. Cryst.* 10, 369–371.
- White, W. B., De Angelis, B. A.*, 1967: Interpretation of the vibrational spectra of spinels. *Spectrochimica Acta* 23A, 985–995.

Adresses des auteurs: *J. M. Malezieux*, Laboratoire de Minéralogie, Bâtiment S.N. 5, Université des Sciences et Techniques de Lille I, F-59655 Villeneuve d'Ascq; *J. Barbillat*, Laboratoire de Spectroscopie Infra-Rouge et Raman, CNRS, Université des Sciences et Techniques de Lille I, F-59655 Villeneuve d'Ascq Cédex; *B. Cervelle*, Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Université Pierre et Marie Curie, Tour 16, 4 place Jussieu, F-75230 Paris Cédex 05; *J. P. Coutures*, Laboratoire des Ultra-Réfractaires CNRS, B.P. n°5, Odeillo, F-66120 Font-Romeu; *M. Couzi*, Laboratoire de Spectroscopie Infra-Rouge, Université de Bordeaux I, 351 cours de la Libération, F-33405 Talence Cédex; *B. Piriou*, Laboratoire des Eléments de transition dans les Solides, CNRS, 1 place Aristide Briand, F-92190 Meudon Bellevue, France.