

50376  
1983  
53

50376  
1983  
53

n° d'ordre : 1032

## THESE

présentée à

L'UNIVERSITE des SCIENCES et TECHNIQUES de LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR de 3<sup>ème</sup> CYCLE

GEOLOGIE APPLIQUEE

MINERALOGIE



Martine CORNU

Contribution à l'Etude Minéralogique des Thiospinelles

Soutenue le 22 février 1983 devant la Commission d'examen

Membres du Jury : MM. J. PROUVOST	Président
B. MAITTE	Rapporteur
J. BILLARD	Examineurs
L. PONSOLLE	
F.X. DELOYE	Invités
Mme C. MAUREL	

SOMMAIRE

## INTRODUCTION

### PREMIÈRE PARTIE : SYNTHÈSE DE THIOSPINELLES

I - 1 - Méthode.....	p. 3
I - 2 - Synthèse des thiospinelles.....	p. 7
I - 2 - a - Synthèse de solutions solides de type $(\text{Co}, \text{Cu})_3\text{S}_4$ .....	p. 8
I - 2 - a - 1 - Domaine de composition et conditions de stabilité de ces solutions solides.....	p. 8
I - 2 - a - 2 - Synthèse de solutions solides du type $(\text{Cu}, \text{Co})_3\text{S}_4$ entre $\text{CuCo}_2\text{S}_4$ et $\text{Co}_3\text{S}_4$ : conditions expérimentales.....	p. 11
I - 2 - a - 3 - Résultats.....	p. 12
I - 2 - b - Synthèse de solutions solides du type $(\text{Co}, \text{Ni})_3\text{S}_4$ entre $\text{Co}_3\text{S}_4$ (linnaeite) et $\text{Ni}_3\text{S}_4$ (polydymite).....	p. 12
I - 2 - b - 1 - Domaine de composition et conditions de stabilité de ces minéraux.....	p. 14
I - 2 - b - 2 - Synthèse de solutions solides de type $(\text{Co}, \text{Ni})_3\text{S}_4$ : conditions expérimentales et résultats...	p. 16
I - 2 - c - Synthèse de solutions solides de type $(\text{Fe}, \text{Ni})_3\text{S}_4$ entre $\text{Ni}_3\text{S}_4$ (polydymite) et $\text{FeNi}_2\text{S}_4$ (violarite).....	p. 19
I - 2 - c - 1 - Domaine de composition et conditions de stabilité de ces minéraux.....	p. 19
I - 2 - c - 2 - Synthèses de solutions solides de type $(\text{Fe}, \text{Ni})_3\text{S}_4$ , de $\text{FeNi}_2\text{S}_4$ (violarite) à $\text{Ni}_3\text{S}_4$ (polydymite)	p. 19

I - 3 - Analyse élémentaire des thiospinelles synthétisés à l'aide de la microsonde électronique de Castaing.....	p. 23
---	-------

DEUXIÈME PARTIE : ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DES THIOSPINELLES  
EN RELATION AVEC LA COMPOSITION CHIMIQUE ET LA  
STRUCTURE DE CES MINÉRAUX

II - 1 - Etude de la maille des thiospinelles.....	p. 27
II - 1 - a - Description de cette maille.....	p. 27
II - 1 - b - Etude radiocristallographique des solutions solides.....	p. 31
II - 1 - c - Etude des solutions solides en micros- copie électronique par transmission.....	p. 34
II - 1 - c - 1 - Principe et conditions expérimentales.....	p. 34
II - 1 - c - 2 - Diagrammes de diffraction électronique.....	p. 34
II - 1 - c - 3 - Préparation des échantillons..	p. 38
II - 1 - c - 4 - Résultats.....	p. 38
II - 1 - d - Analyse des résultats apportés par la radiocristallographie et la diffraction électronique.....	p. 41
II - 2 - Orbitales moléculaires et réflectométrie de ces solutions solides.....	p. 47
II - 2 - a - Description des orbitales moléculaires..	p. 48
II - 2 - a - 1 - Configurations électroniques des cations.....	p. 48
II - 2 - a - 2 - Configuration électronique des anions (ou ligands).....	p. 51
II - 2 - a - 3 - Orbitales moléculaires des thiospinelles.....	p. 52
II - 2 - b - Etude du pouvoir réflecteur des thio- spinelles.....	p. 54
II - 2 - b - 1 - Principe.....	p. 54

II - 2 - b - 2 - Mesure de la réflectance - Conditions expérimentales.....	p. 54
II - 2 - b - 3 - Résultats.....	p. 56
II - 2 - b - 4 - Discussion et interprétation de ces résultats.....	p. 56
II - 3 - Etude en spectroscopie Raman des solutions solides.....	p. 61
II - 3 - a - Etude théorique.....	p. 62
II - 3 - b - Etude expérimentale.....	p. 67

CONCLUSION

BIBLIOGRAPHIE

## INTRODUCTION

Dans ce mémoire nous nous proposons de réaliser une étude minéralogique de thiospinelles. Ce terme "thiospinelles" regroupe les minéraux de structure cubique faces centrées et de formule générale  $AB_2S_4$ , où les cations A et B sont respectivement en coordination tétraédrique et octaédrique avec le soufre S. Ces cations peuvent être, nous le verrons, divalents ou trivalents. Les cations divalents sont formés à partir des éléments suivants : Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd ou Hg, et les cations trivalents à partir de Al, Ga, In, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Rh ou Re (d'après Higgins, Speer and Craig, 1975). Notre étude est limitée à des thiospinelles dont les sites cationiques sont occupés par le fer, le cobalt, le nickel et/ou le cuivre. Ce domaine de composition correspond à celui de thiospinelles naturels : il peut être représenté à l'aide de deux diagrammes ternaires (ou triangulaires) dont les sommets possèdent une composition chimique de la forme  $X_3S_4$  avec  $X = Cu, Co$  ou  $Ni$  pour l'un des diagrammes et  $X = Fe, Co$  ou  $Ni$  pour l'autre. Ces deux diagrammes sont accolés par leur côté commun joignant  $Co_3S_4$  à  $Ni_3S_4$ , ainsi que le montre la figure 1.1.

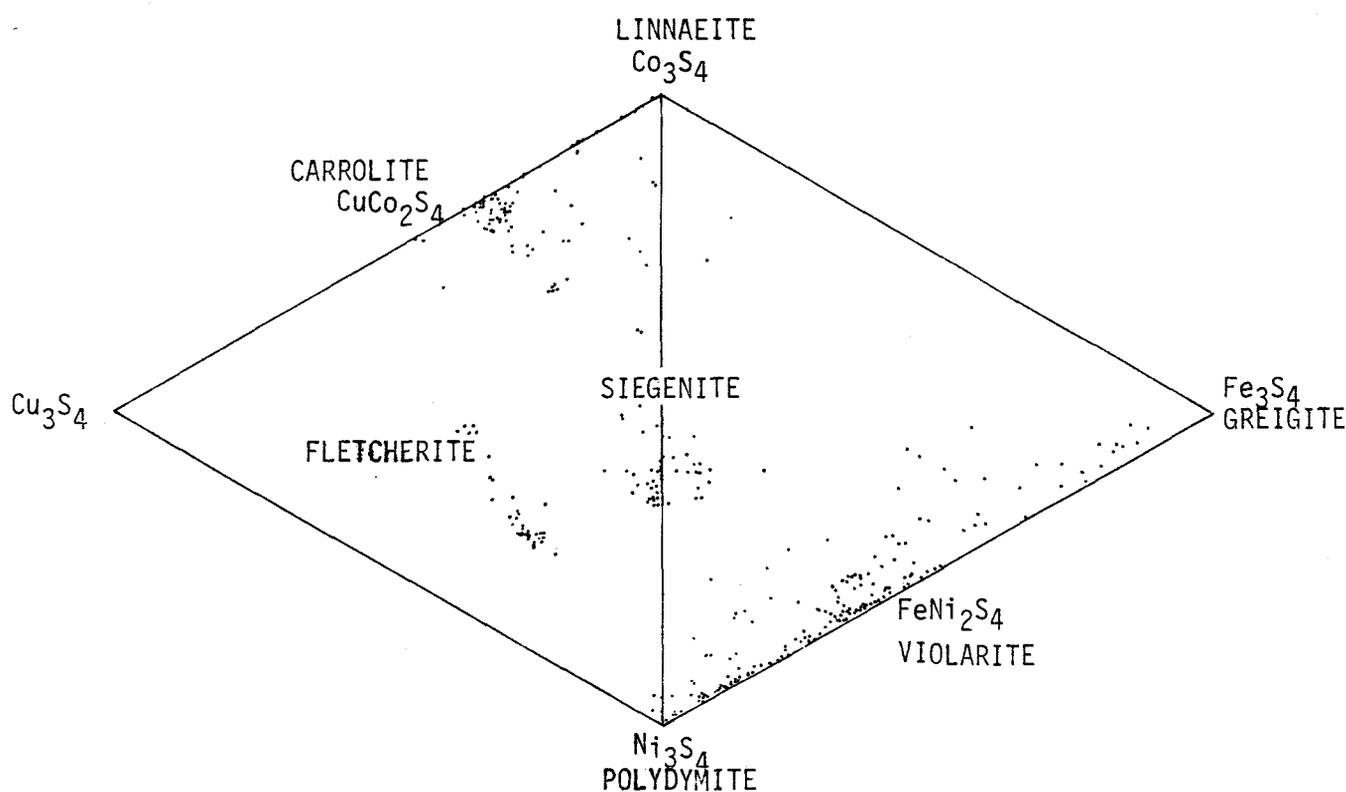


Fig. 1-1 - Quelques compositions de thiospinelles représentées sur le diagramme bitriangulaire (d'après Craig et al., 1979).

Sur ce diagramme bitriangulaire Craig, Vaughan et Higgins (1979) ont reporté de nombreuses compositions de thiospinelles naturels. Notre étude des thiospinelles porte précisément sur : . les solutions solides de type  $(\text{Co}, \text{Cu})_3\text{S}_4$  situées entre  $\text{CuCo}_2\text{S}_4$  (Carrolite) et  $\text{Co}_3\text{S}_4$  (Linnaeite) (nous verrons que ces solutions solides ne peuvent être plus riches en cuivre que  $\text{CuCo}_2\text{S}_4$  en raison de l'instabilité du cuivre à l'état d'oxydation +3).

. les solutions solides du type  $(\text{Co}, \text{Ni})_3\text{S}_4$  situées entre  $\text{Co}_3\text{S}_4$  (Linnaeite) et  $\text{Ni}_3\text{S}_4$  (Polydymite).

. les solutions solides du type  $(\text{Ni}, \text{Fe})_3\text{S}_4$  entre  $\text{Ni}_3\text{S}_4$  (Polydymite) et  $\text{FeNi}_2\text{S}_4$  (Violarite).

Les noms donnés à ces solutions solides -notés sur la figure 1.1 et placés ci-dessus entre parenthèses- ont été attribués par différents auteurs à partir d'échantillons naturels.

Nous avons entrepris notre étude pour préciser les propriétés physiques de ces minéraux et notamment pour déterminer comment le pouvoir réflecteur, le paramètre cristallin, le groupe spatial... varient avec la composition chimique des thiospinelles. Ceux-ci ayant tous même structure et étant formés de cations qui se suivent dans la classification de Mendéléev, nous ne pouvions nous attendre à de fortes variations. C'est pourquoi, pour mettre en évidence l'influence de telle ou telle substitution sur les propriétés du minéral, nous avons été obligé d'étudier des thiospinelles dont la formule chimique ne renferme qu'un seul, ou au maximum deux métaux différents. Les points représentatifs des compositions de ces thiospinelles appartiennent à des segments de droite situés sur les côtés des triangles de la figure 1.1 (entre  $\text{CuCo}_2\text{S}_4$  et  $\text{Co}_3\text{S}_4$ , entre  $\text{Co}_3\text{S}_4$  et  $\text{Ni}_3\text{S}_4$ , et entre  $\text{Ni}_3\text{S}_4$  et  $\text{FeNi}_2\text{S}_4$ ).

Pour obtenir des minéraux dont les compositions varient régulièrement le long de ces segments de droite, nous avons été amené à réaliser la synthèse de thiospinelles - synthèses que nous décrivons dans la première partie de ce mémoire.

PREMIERE PARTIE

SYNTHESE DE THIOSPINELLES

## I - 1 - METHODE

Les synthèses de nombreux sulfures ont pu être réalisées à partir du mélange stoechiométrique de poudres des éléments "purs", les réactions entre ces éléments étant activées par un chauffage approprié. Ces réactions se font d'autant plus rapidement, et l'équilibre est d'autant plus vite atteint, que la température est élevée. Ces synthèses sont donc réalisées à une température située de préférence juste en-dessous de la limite de stabilité du minéral désiré.

Parmi les éléments "purs" utilisés pour ces synthèses, les métaux sont instables à l'air libre : ils peuvent s'oxyder en surface. Pour éviter cette oxydation les expériences sont réalisées sous une pression résiduelle de l'ordre de  $10^{-2}$  à  $10^{-3}$  mm de mercure. Cette condition évite également une transformation superficielle des sulfures synthétisés en sulfates ou en oxydes.

Le récipient utilisé pour ces expériences doit satisfaire aux conditions suivantes : - être non réactif ;

- permettre une observation constante du produit au cours de l'expérience ;

- pouvoir subir des températures élevées et des variations brusques de température : les réactions doivent en effet pouvoir être stoppées rapidement.

Un tube de silice transparent et "pur" (contenant plus de 99 % de  $\text{SiO}_2$ ) constitue le récipient idéal : son point de fusion est élevé ( $>1100^\circ\text{C}$ ) et son coefficient d'expansion en fonction de la température faible.

Ainsi les synthèses de sulfures réalisées sous vide par chauffage de poudres placées à l'intérieur d'un tube de silice -tube ensuite relié à une pompe à vide et soudé à son extrémité- ont apporté les meilleurs résultats ; ces synthèses ont lieu en système fermé où seules varient les conditions de température : la variation de pression due à la vaporisation du soufre peut en effet être négligée\*. Dans ces conditions nous avons étudié la stabilité des thiospinelles à partir de diagrammes de phases (température - composition).

\* Les résultats de nos expériences, présentés au paragraphe I - 2, confirment cette hypothèse. Il serait cependant intéressant, lors d'une étude ultérieure, de pouvoir contrôler les conditions de pression de vapeur de soufre existant à l'intérieur des tubes de silice au cours de ces expériences.

Les synthèses de thiospinelles posent un problème supplémentaire. En effet si le mélange initial est constitué de métal et de soufre "purs" dans des proportions  $M : S = 3 : 4$ , et si ce mélange est soumis aux conditions de température optimales pour former le thiospinelle, le produit obtenu n'est pas constitué uniquement par ce minéral mais comprend un ensemble de sulfures tel que  $MS_2 + M_3S_4 + MS$  où le disulfure prédomine. Les disulfures ont en effet tendance à se former rapidement et persistent longtemps (parfois plusieurs mois) à l'état métastable : leur formation doit donc être absolument évitée lors de la synthèse des thiospinelles. Pour cela nous avons opéré en deux étapes successives (Craig, 1971)\* :

1) Synthèse de minéraux légèrement moins riches en soufre que les thiospinelles, par exemple des monosulfures, à partir d'un mélange approprié de métal et de soufre "purs" sous forme de poudre soumis à une température de 500°C pendant plusieurs jours.

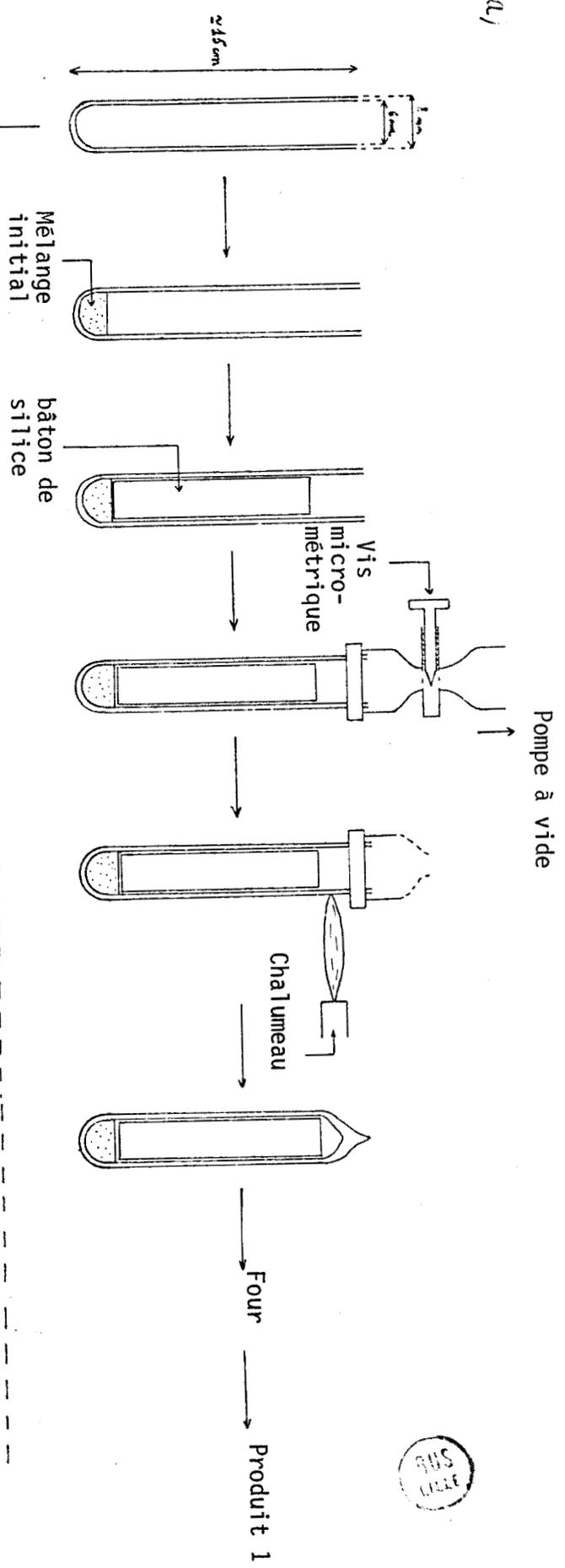
2) Synthèse de thiospinelle à partir du ou des minéraux précédemment obtenus et de soufre "pur". La quantité de soufre ajoutée doit être telle que, à l'intérieur du tube, les proportions de métal et de soufre soient exactement celles du thiospinelle c'est-à-dire  $M : S = 3 : 4$ . La température nécessaire à cette synthèse est, nous le verrons, fonction de la composition chimique du thiospinelle.

#### Technique utilisée pour ces synthèses (figure 1.2)

1 - Synthèse de sulfures, tels que des monosulfures ou des pentlandites, moins riches en soufre que les thiospinelles. Cette synthèse est réalisée, nous l'avons dit, à une température de 500°C à partir d'un mélange de métal et de soufre "purs" (>99,99 %).

\*C'est en effet la méthode adoptée par Craig pour réaliser des synthèses de solutions solides de compositions  $(Fe, Ni)_3S_4$  comprises entre  $FeNi_2S_4$  et  $Fe_{0,25}Ni_{2,75}S_4$ . Il n'a pu obtenir la synthèse de la polydymite  $Ni_3S_4$ . De même Craig, Vaughan et Higgins (1979) ont effectué des synthèses de thiospinelles appartenant à la série carrollite  $(CuCo_2S_4)$ -Linnaeite  $(Co_3S_4)$ .

(A)



(B)

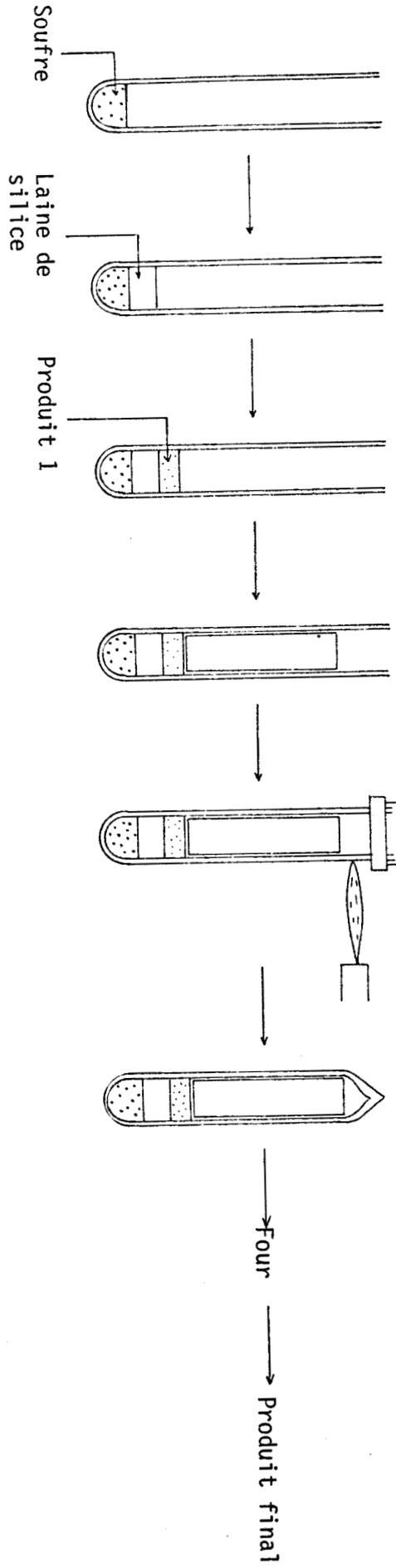


Figure 1 - 2

Les poudres sont soigneusement broyées et mélangées dans un creuset. Afin d'éviter une oxydation des éléments pendant cette opération -celle-ci provoque en effet un échauffement qui risque d'activer les réactions avec l'air ambiant- les produits avaient été préalablement recouverts d'acétone ou d'alcool . Le mélange est ensuite séché, puis placé dans un tube de silice dont l'une des extrémités a été soudée (figure 1.2.a). Pour réaliser les différentes synthèses, nous avons constamment utilisé des quantités de poudre voisines ( $\approx 500$  mg).

Lors de la mise en place du mélange dans le tube de silice, une faible quantité de poudre peut être perdue. Nous pouvons cependant considérer que cette perte éventuelle est sans conséquences sur les produits obtenus puisque la poudre est alors pratiquement homogène.

Pour réduire le volume mort (afin de limiter au maximum les pertes de soufre dues à la vaporisation), nous introduisons un bâton de silice dans le tube (Figure 1.2.a). Ce bâton de silice évite en outre que la poudre ne soit aspirée lors de la réalisation, progressive (grâce à une vis micrométrique), du vide à l'intérieur du tube. Après quoi l'extrémité supérieure du tube peut être soudée au moyen d'un chalumeau à oxygène-acétylène. Pendant cette soudure la poudre contenue dans le tube ne peut s'échauffer : la silice possède en effet une faible conductivité thermique et la base du tube est constamment refroidie.

Une fois hermétiquement fermé, ce tube est placé dans un four et chauffé jusqu'à une température de  $500^{\circ}\text{C}$ . Le soufre étant très réactif, la montée en température doit être lente surtout en deçà de  $150^{\circ}\text{C}$  (à cette température le soufre est vaporisé). Cette précaution permet d'éviter une réaction trop brutale et diminue ainsi les risques d'explosion du tube.

La vitesse de formation de ces sulfures varie en fonction des éléments présents dans le tube.

Le produit obtenu (noté produit 1) est ensuite analysé en diffractométrie X puis utilisé pour la seconde phase de l'expérience.

## 2 - Synthèse du thiospinelle (voir figure 1.2.b)

Celle-ci se fait, nous l'avons dit, par réaction entre le

ou les sulfures obtenus précédemment (Produit 1) et du soufre "pur". Lors de la montée en température le soufre devenant liquide risque de réagir immédiatement avec une partie des sulfures pour former des disulfures. Le soufre et le produit 1 doivent donc être placés dans le tube de façon à n'avoir aucun contact direct. Pour cela nous procédons comme suit : - nous plaçons le soufre, soigneusement broyé sous acétone puis séché, au fond du tube ;

- au-dessus de cette poudre nous plaçons un manchon constitué de laine de silice ;

- nous plaçons ensuite le produit 1 au-dessus de ce manchon. Ce produit a été également broyé afin de faciliter une réaction rapide et homogène avec le soufre ;

- enfin, comme précédemment, nous introduisons un bâton de silice dans le tube ; celui-ci est relié au circuit de vide puis soudé.

Ce tube doit être placé verticalement dans le four. De cette façon seule la vapeur de soufre peut réagir avec les sulfures. Une augmentation lente et progressive de la température permet une meilleure homogénéisation des produits.

La température optimale de synthèse des thiospinelles est fonction de leurs conditions de stabilité. Nous verrons ci-dessous que celles-ci varient en fonction de la composition chimique de ces minéraux.

En fin d'expérience les tubes sont refroidis rapidement afin de figer les réactions.

## I - 2 - SYNTHÈSE DES THIOSPINELLES

Ces synthèses ont été réalisées à partir de fer à 99,998 %\*, de cobalt et de nickel à 99,99 %, de cuivre à 99,997 % et de soufre dont la pureté est >99,99 %, exceptés les essais de synthèse de  $\text{Co}_3\text{S}_4$  et de  $\text{CuCo}_2\text{S}_4$  pour lesquels le cobalt et le cuivre employés ont respectivement une pureté de 99,5 % et 99,998 %.

Les fours utilisés, dont la température interne est contrôlée grâce à un thermocouple, permettent une précision de  $\pm 10^\circ\text{C}$ . Les produits obtenus ont été analysés par diffractométrie X.

\* puretés conventionnelles

I - 2 - a - SYNTHÈSE DE SOLUTIONS SOLIDES DE TYPE  $(\text{Co}, \text{Cu})_3\text{S}_4$

- I - 2 - a - 1 - Domaine de composition et conditions de stabilité de ces solutions solides
- . Etude de ces solutions solides à partir des diagrammes binaires Cu - S et Co - S en fonction de la température

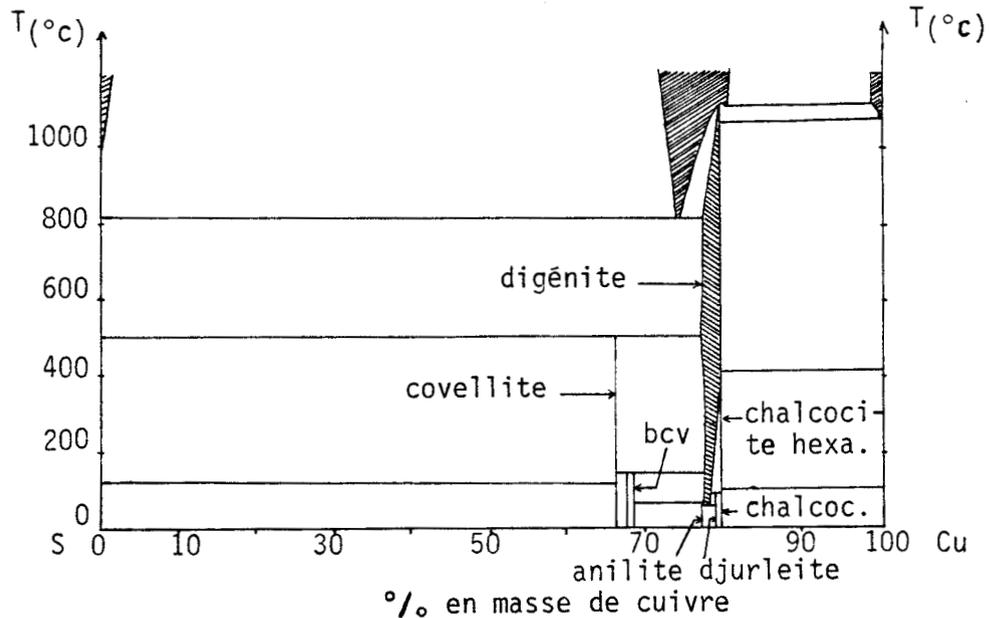


Figure 1.3 - Diagramme de phases du système Cu - S en fonction de la température (d'après Roseboom, 1966).

Le diagramme binaire Cu - S (voir figure 1.3) nous montre qu'il n'existe aucune phase spinelle de composition  $\text{Cu}_3\text{S}_4$ . En effet le cuivre à l'état d'oxydation + 3 est instable.

Considérons par contre le diagramme binaire Co - S (figure 1.4).

D'après ce diagramme, la phase spinelle  $\text{Co}_3\text{S}_4$  est stable jusqu'à une température de  $692^\circ \text{C}$ . Au-delà de cette température  $\text{Co}_3\text{S}_4$  se décompose en  $\text{Co}_{1-x}\text{S} + \text{CoS}_2$ .

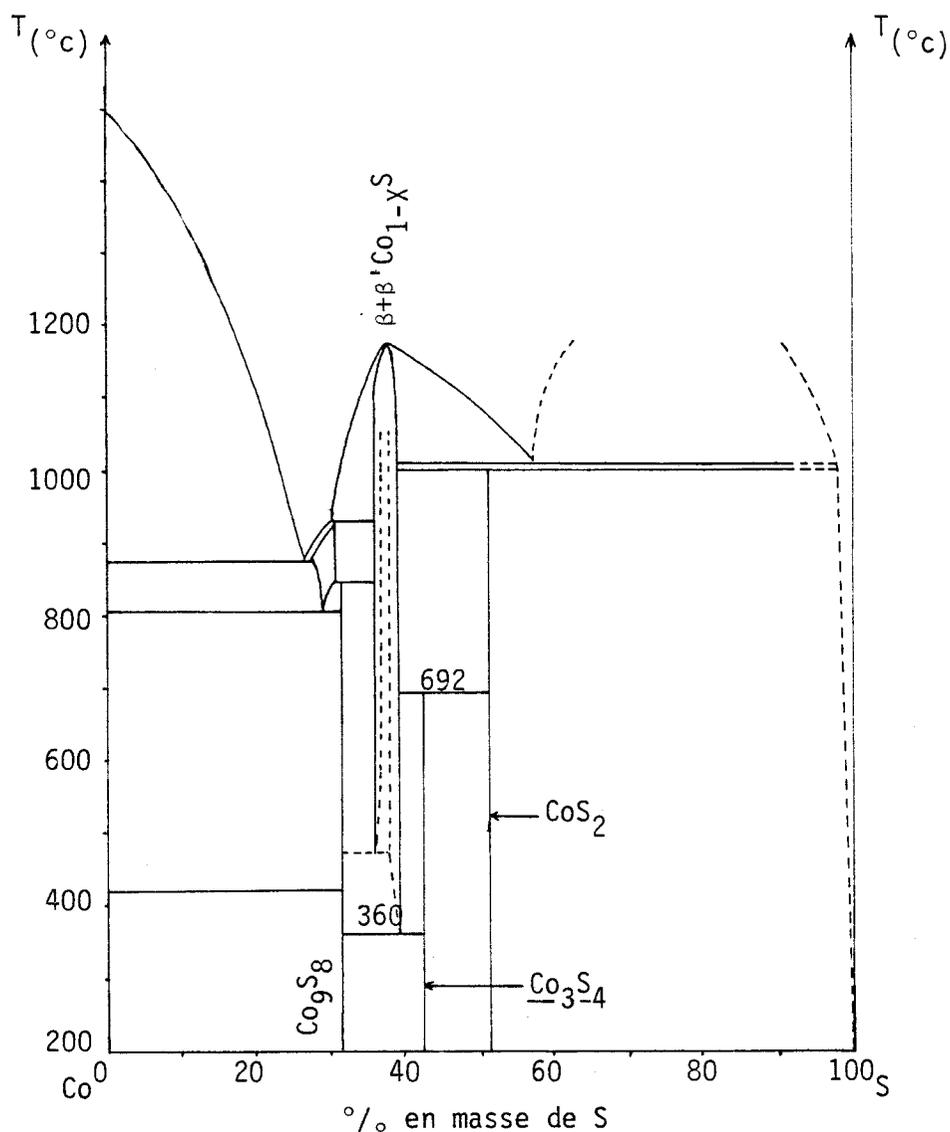
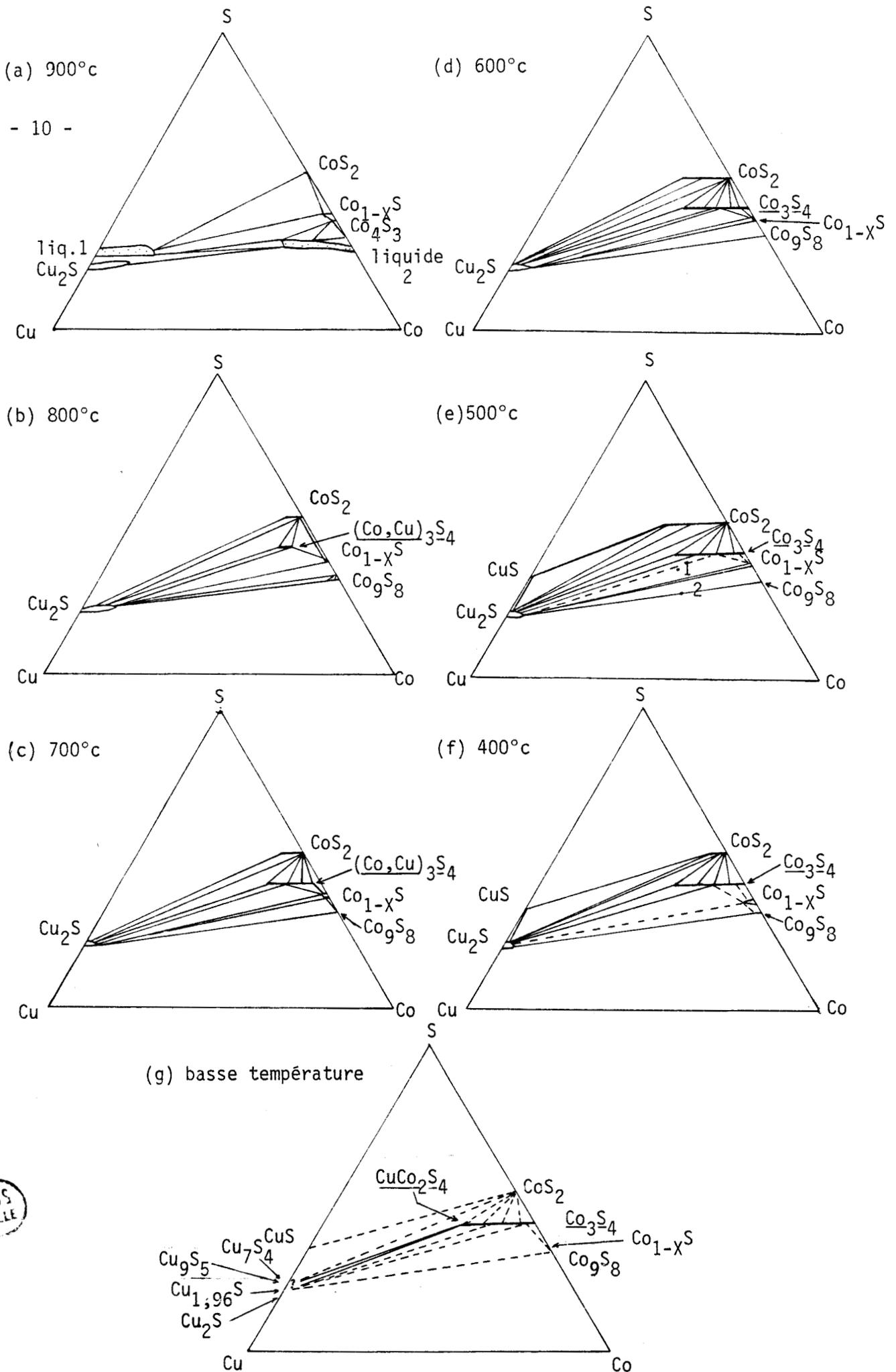


Figure 1.4 - Diagramme de phases du système Co - S en fonction de la température (d'après G. Lamprecht, 1978).

L'étude des solutions solides du type  $(Cu, Co)_3S_4$  peut être menée à partir de diagrammes ternaires de composition Cu - Co - S.

. Etude des diagrammes ternaires Cu - Co - S en fonction de la température

Craig, Vaughan et Higgins (1979) ont réalisé l'étude des domaines de stabilité des phases appartenant au système Cu - Co - S au cours du refroidissement. Les diagrammes obtenus sont représentés sur la figure 1.5.



A 900° C (figure 1.5.a) aucune phase spinelle n'est stable.

A 800° C (figure 1.5.b) existence de solutions solides de type  $(\text{Cu}, \text{Co})_3\text{S}_4$  limitée entre 8 et 12 % en masse de cuivre. La solution solide de composition  $\text{Cu}_{0,5}\text{Co}_{2,5}\text{S}_4$  (environ 10 % en masse de cuivre) est la plus stable, elle ne se décompose qu'à partir de  $880 \pm 5^\circ \text{C}$  en liquide I +  $\text{CoS}_2$  +  $\text{Co}_{1-x}\text{S}$  (voir diagrammes b et a de la figure 1.4). Au-delà de cette température ce système ne présente plus de phase spinelle.

A 700° C le domaine de composition de ces solutions solides  $(\text{Cu}, \text{Co})_3\text{S}_4$  s'étend entre 2 et 16,5 % environ en masse de cuivre.

A partir de 680° C la linnaeite  $\text{Co}_3\text{S}_4$  devient stable (nous pouvons remarquer que G. Lamprecht a fixé cette limite de stabilité à 692° C comme le montre la figure 1.4.)

A 600° C : le domaine de composition s'étend cette fois entre 0 % (pour  $\text{Co}_3\text{S}_4$ ) et 18 % en masse de cuivre.

A partir de 500° C le domaine de stabilité de ces solutions solides est à son maximum ; il s'étend entre  $\text{Co}_3\text{S}_4$  et  $\text{CuCo}_2\text{S}_4$  (Carrollite).

#### I - 2 - a - 2 - Synthèse de solutions solides du type $(\text{Cu}, \text{Co})_3\text{S}_4$ entre $\text{CuCo}_2\text{S}_4$ et $\text{Co}_3\text{S}_4$ : conditions expérimentales

D'après cette étude du système Cu - Co - S en fonction de la température, réalisée par Craig and al. (1979), toutes les solutions solides de type spinelle c'est-à-dire de  $\text{CuCo}_2\text{S}_4$  à  $\text{Co}_3\text{S}_4$  sont stables lorsque la température est égale ou inférieure à 500° C. Cette température de 500° C doit donc constituer la condition idéale de synthèse de ces minéraux. Les synthèses de Craig and al. (1979) ont d'ailleurs été réalisées à cette température. Ces auteurs ont en effet procédé comme suite : 1) Première homogénéisation à 500° C : cette première phase permet la synthèse de sulfures pour lesquels M : S est légèrement supérieur à 3 : 4.

2) Sulfuration à 300° C : cette température moyenne doit permettre de modérer les vitesses de réaction, et ainsi une sulfuration plus homogène.

3) Chauffage à 500° C : devant aboutir à la formation de thiospinelle seul, et donc à l'équilibre du système. Le temps nécessaire à cette synthèse est variable, de 60 jours pour  $\text{Co}_3\text{S}_4$  à 600 jours pour, par exemple,  $\text{CuCo}_2\text{S}_4$  (ces durées correspondent en fait au temps nécessaire à l'obtention de

cristaux de dimensions convenables pour une étude en microscopie à réflexion).

Ce même procédé a été utilisé lors de nos expériences.

### I - 2 - a - 3 - Résultats

Considérons l'équilibre des phases de ce système Cu - Co - S à 500° C représenté sur le diagramme de la figure 1.5.e. Les minéraux moins riches en soufre que les spinelles à synthétiser sont CuS,  $\text{Co}_{1-x}\text{S}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$  et  $\text{Co}_9\text{S}_8$ .

Notre première expérience a consisté en un essai de synthèse de  $\text{CuCo}_2\text{S}_4$  (carrollite) à partir des monosulfures CuS et  $\text{Co}_{1-x}\text{S}$ . Nous avons donc dans un premier temps effectué un mélange des éléments purs dans les proportions suivantes : 1 Cu + 2 Co + 3 S afin d'obtenir la synthèse de 1 Cu S pour 2  $\text{Co}_{1-x}\text{S}$ . La composition de ce mélange initial est représentée sur la figure 1.5.e par le point noté 1. Après cuisson de ce mélange en tube de silice à 500° C pendant 10 jours, le produit a été analysé en diffractométrie X. Celui-ci était composé des sulfures suivants :  $(\text{Cu}, \text{Co})_3\text{S}_4$ ,  $\text{Co}_{1-x}\text{S}$ ,  $\text{Co}_9\text{S}_8$  et " $\text{Cu}_2\text{S}$ " avec une prédominance du thiospinelle. La présence d'une phase spinelle en proportion importante est gênante : en effet la sulfuration du produit obtenu risque de transformer ce spinelle en disulfure.

La composition du mélange initial doit donc être moins riche en soufre, située par exemple en 2 sur la figure 1.5.e. Ce point se trouve sur la droite joignant  $\text{Cu}_2\text{S}$  à  $\text{Co}_9\text{S}_8$ . Une telle composition du mélange initial peut donc conduire à la synthèse de  $\text{Co}_9\text{S}_8$  et de  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

Tous les essais de synthèse des thiospinelles de cette série ont été réalisés à partir de compositions initiales de ce type ; la position de leur point représentatif se déplace sur la droite  $\text{Co}_9\text{S}_8$  -  $\text{Cu}_2\text{S}$  en fonction du rapport Cu/Co désiré dans la composition du thiospinelle. Les conditions de synthèse et les résultats obtenus ont été regroupés sur le tableau 1.6 : les produits obtenus grâce aux essais n° 2, 3 et 4 sont constitués uniquement de thiospinelle. Par contre les essais n° 1 et 5 ont abouti à la formation de thiospinelle associé à d'autres sulfures.

### I - 2 - b - SYNTHÈSE DE SOLUTIONS SOLIDES DU TYPE $(\text{Co}, \text{Ni})_3\text{S}_4$ ENTRE $\text{Co}_3\text{S}_4$ (LINNAEITE) ET $\text{Ni}_3\text{S}_4$ (POLYDYMITE)

Essai n°	Synthèse de	Composition stoechiométrique du mélange initial	1ère phase		2ème phase (Sulfuration)			3ème phase		Produit final	
			T°C	Durée (jours)	Composés principaux du produit 1 (Détermination diffractométrique)	Quantité stoechiométrique de soufre ajouté	T°C	Durée (jours)	T°C		Durée (jours)
1	$CuCo_2S_4$	$2Cu+4Co+41S$ $\frac{9}{9}$	500	12	$Co_9S_8+Cu_2S+Co_{1-x}S$	$\frac{31}{9}$	300	29	500	272	Thiospinelle + $CoS_2 + Cu_2S$ *
2	$Cu_{0,75}Co_{2,25}S_4$	$1,50Cu+4,50Co+4,75S$	500	12	$Co_9S_8+Cu_2S$	3,25	300	15	500	60	Thiospinelle
3	$Cu_{0,50}Co_{2,50}S_4$	$1Cu+5Co+4,94S$	500	12	$Co_9S_8 + Cu_2S$	3,06	300	15	500	60	Thiospinelle
4	$Cu_{0,25}Co_{2,75}S_4$	$0,50Cu+5,50Co+5,14S$	500	12	$Co_9S_8$	2,86	300	15	500	60	Thiospinelle
5	$Co_3S_4$	$9Co+8S$	500	12	$Co_9S_8+Co_{1-x}S$	4	300	29	500	230	Thiospinelle + $CoS_2$

Tableau 1.6

\* Les cristaux obtenus sont constitués d'un coeur de cattierite ( $CoS_2$ ) entouré de linnaeite ( $Co_3S_4$ ). La cinétique de réaction du disulfure ainsi isolé est infiniment lente.



I - 2 - b - 1 - Domaine de composition et conditions de stabilité de ces minéraux

Cette étude est effectuée à l'aide des diagrammes (composition-température) binaires et ternaires.

. Etude de ces solutions solides à partir des diagrammes binaires Co - S et Ni - S en fonction de la température

Le diagramme binaire Co - S a déjà été étudié au paragraphe I - 2 - a (figure 1.4). D'après ce diagramme, la linnaeite  $\text{Co}_3\text{S}_4$  ne peut être stable qu'à une température égale ou inférieure à  $692^\circ\text{C}$ .

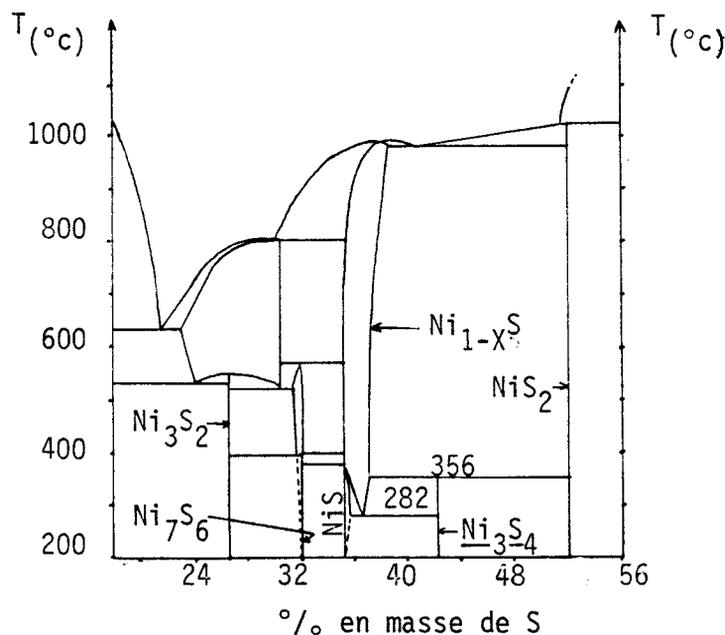


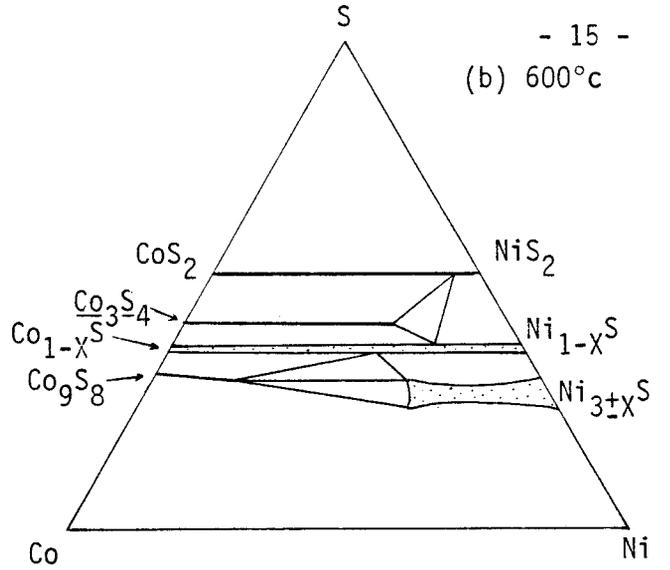
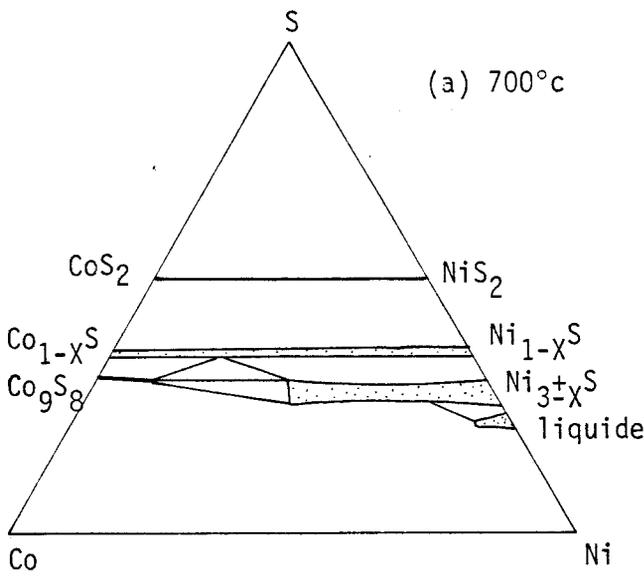
Figure 1.7 - Diagramme de phases du système Ni-S en fonction de la température ( d'après Küllerund et Yünd, 1962 ).

Considérons d'autre part le diagramme Ni-S (figure 1.7) : le thiospinelle  $\text{Ni}_3\text{S}_4$  noté sur ce diagramme ne peut être stable qu'en-dessous d'une température de  $356^\circ\text{C}$  ; au-delà il se décompose en  $\text{Ni}_{1-x}\text{S}$  et  $\text{NiS}_2$ .

. Etude du diagramme ternaire Co - Ni - S en fonction de la température (figure 1.8)

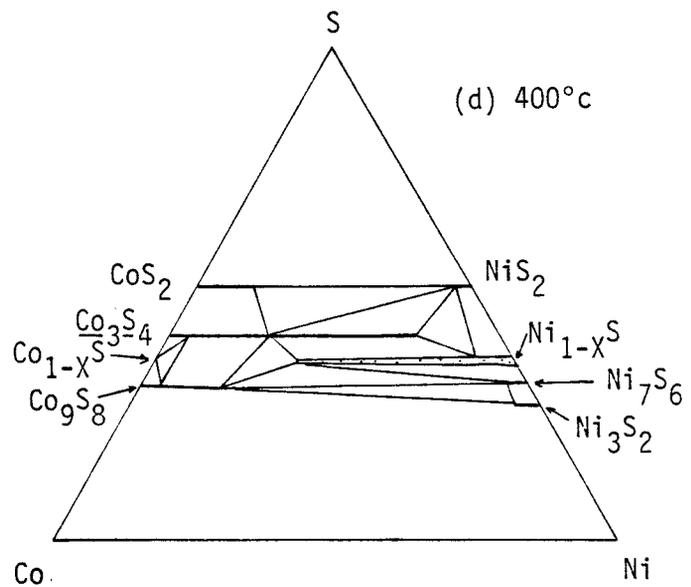
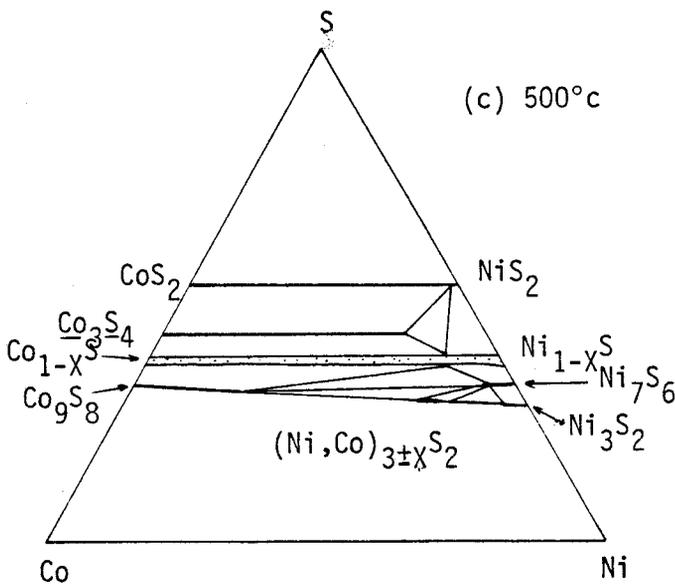
(b) 600°C

(a) 700°C



(c) 500°C

(d) 400°C



(e) basse température

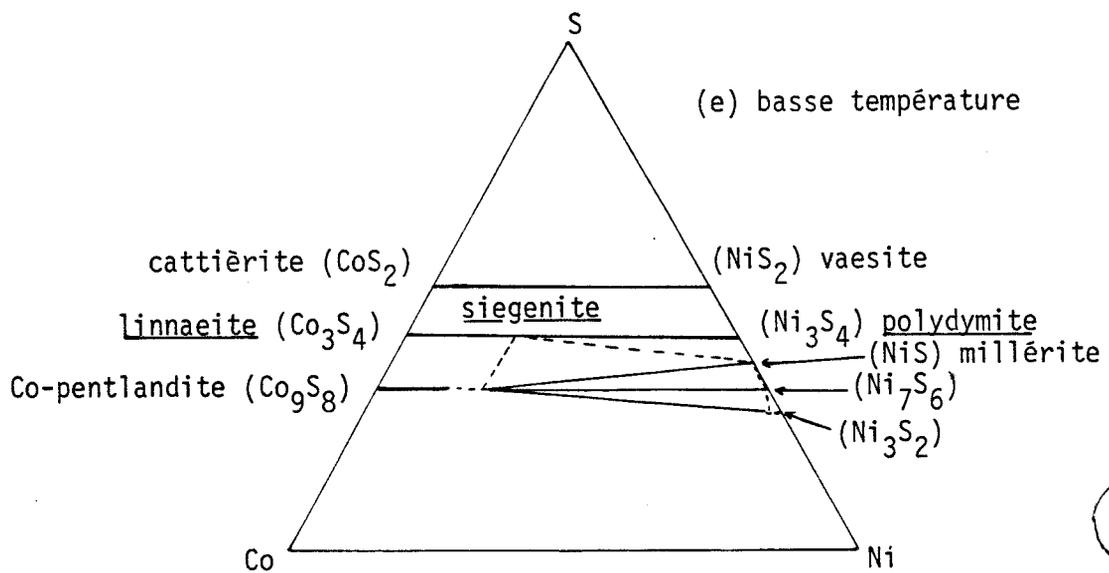


Figure 1.8 - Diagrammes de phases simplifiés du système Co-Ni-S en fonction de la température (d'après G. Lamprocht, 1978).

G. Lamprecht (1978) a réalisé l'étude de ce système Co - Ni - S pour des températures inférieures à 1000° C. Entre 1000 et 700° C aucune phase spinelle n'apparaît. La linnaeite ( $\text{Co}_3\text{S}_4$ ) est stable à partir de 692° C et des solutions solides du type  $(\text{Co}, \text{Ni})_3\text{S}_4$  peu au-dessous de cette température. Sur le diagramme établi à 600° C nous pouvons observer un domaine de solution solide de type  $(\text{Co}, \text{Ni})_3\text{S}_4$  déjà large, compris entre  $\text{Co}_3\text{S}_4$  et une solution solide  $(\text{Co}, \text{Ni})_3\text{S}_4$  contenant 65 % en masse de  $\text{Ni}_3\text{S}_4$ . A 500° C le domaine de composition de ces solutions solides s'est encore étendu vers le pôle  $\text{Ni}_3\text{S}_4$ , jusqu'à 75 % en masse de  $\text{Ni}_3\text{S}_4$  ; puis il ne varie plus jusqu'à une température de 400° C. En-dessous de 400° C ce domaine de composition va à nouveau s'étendre jusqu'à atteindre  $\text{Ni}_3\text{S}_4$  à 356° C. Ainsi à partir de cette température nous pouvons observer une série continue de solutions solides de type spinelle entre  $\text{Co}_3\text{S}_4$  (linnaeite) et  $\text{Ni}_3\text{S}_4$  (polydymite).

La stabilité de ces solutions solides en fonction de la température est différente selon leur composition chimique. Ainsi les synthèses de ces minéraux ne peuvent être toutes réalisées dans les mêmes conditions. Pour simplifier nous avons groupé ces solutions solides en deux catégories :

- les solutions solides de type  $(\text{Co}, \text{Ni})_3\text{S}_4$ , riches en cobalt, c'est-à-dire de compositions comprises entre  $\text{Co}_{1,50}\text{Ni}_{1,50}\text{S}_4$  et  $\text{Co}_{2,75}\text{Ni}_{0,25}\text{S}_4$  ;
- les solutions solides de type  $(\text{Ni}, \text{Co})_3\text{S}_4$ , plus riches en nickel, de compositions comprises entre  $\text{Ni}_{1,75}\text{Co}_{1,25}\text{S}_4$  et  $\text{Ni}_{2,75}\text{Co}_{0,25}\text{S}_4$ .

I - 2 - b - 2 - Synthèse de solutions solides de type  
 $(\text{Co}, \text{Ni})_3\text{S}_4$  : conditions expérimentales  
et résultats

. Synthèses des solutions solides de type  $(\text{Co}, \text{Ni})_3\text{S}_4$  riches en cobalt, de compositions comprises entre  $\text{Co}_{2,75}\text{Ni}_{0,25}\text{S}_4$  et  $\text{Co}_{1,50}\text{Ni}_{1,50}\text{S}_4$

Considérons les relations de phases du système Co - Ni - S à 500° C établi par G. Lamprecht (1978) (figure 1.8.c). Nous pouvons noter sur ce diagramme la présence des phases suivantes :

- une série de solutions solides continue de type  $(\text{Co}, \text{Ni})\text{S}_2$

entre  $\text{CoS}_2$  et  $\text{NiS}_2$  ;

- des thiospinelles de composition  $(\text{Co}, \text{Ni})_3\text{S}_4$  comprenant de 0 à 75 % en masse de  $\text{Ni}_3\text{S}_4$  ;
- des monosulfures  $(\text{Co}, \text{Ni})_{1-x}\text{S}$  formant une série de solutions solides continue entre  $\text{Co}_{1-x}\text{S}$  et  $\text{Ni}_{1-x}\text{S}$  ;
- des solutions solides de type pentlandite riches en cobalt, de formule  $(\text{Co}, \text{Ni})_9\text{S}_8$ .

Ainsi à cette température de  $500^\circ \text{C}$  toutes les solutions solides de type spinelle comprises entre  $\text{Co}_{2,75}\text{Ni}_{0,25}\text{S}_4$  et  $\text{Co}_{1,50}\text{Ni}_{1,50}\text{S}_4$  sont stables. La température de synthèse de ces minéraux a donc été fixée à  $500^\circ \text{C}$ .

D'autre part la formation de disulfures doit être évitée grâce à des mélanges (métal + soufre) initiaux moins riches en soufre que les spinelles. Pour cela les proportions choisies ont été telles que  $\text{M} : \text{S} = 1 : 1$ . Sur le diagramme, les points représentatifs de ces compositions sont ainsi situés sur le segment de droite joignant  $\text{Co}_{1-x}\text{S}$  à  $\text{Ni}_{1-x}\text{S}$ .

Les conditions expérimentales de ces synthèses et les résultats obtenus ont été regroupés sur le tableau 1.9.

. Synthèses de solutions solides de type  $(\text{Co}, \text{Ni})_3\text{S}_4$  riches en nickel, comprises entre  $\text{Co}_{1,25}\text{Ni}_{1,75}\text{S}_4$  et  $\text{Co}_{0,25}\text{Ni}_{2,75}\text{S}_4$

Dans cette série toutes ces solutions solides ne sont plus stables à une température de  $500^\circ \text{C}$  (figure 1.8.c). La synthèse de ces minéraux a donc été réalisée à une température légèrement inférieure à la limite de stabilité de la polydymite qui est de  $356^\circ \text{C}$  : nous nous sommes placés à  $340^\circ \text{C}$ .

Considérons les figures 1.8.d et 1.8.e. Celles-ci représentent les relations de phases du système  $\text{Co} - \text{Ni} - \text{S}$  respectivement à  $400^\circ \text{C}$  et à basse température (vers  $200^\circ \text{C}$ ). Sur la figure 1.8.d nous pouvons noter une série de solutions solides continue entre  $\text{CoS}_2$  et  $\text{NiS}_2$ , entre  $\text{Co}_3\text{S}_4$  et  $(\text{Co}, \text{Ni})_3\text{S}_4$  contenant 75 % en masse de  $\text{Ni}_3\text{S}_4$ , entre  $\text{Ni}_{1-x}\text{S}$  et  $(\text{Co}, \text{Ni})_{1-x}\text{S}$  contenant 60 % en masse de  $\text{Co}_{1-x}\text{S}$ , et enfin entre  $\text{Co}_9\text{S}_8$  et  $(\text{Co}, \text{Ni})_9\text{S}_8$  contenant 20 % en masse de sulfure de nickel. Sur la figure 1.8.e (basse température) par contre la série de solutions solides de type spinelle est continue entre la linnaeite et la polydymite, tandis que les monosulfures ne sont plus représentés que par la millerite ( $\text{NiS}$ ).

Pour les synthèses de ces solutions solides  $(\text{Co}, \text{Ni})_3\text{S}_4$  nous



avons choisi de partir, comme précédemment, de compositions initiales telles que  $M : S = 1 : 1$  portées à une température de  $500^{\circ} C$  afin d'obtenir des composés de formule  $(Co, Ni)_{1-x}S$  ; ceux-ci pourraient ensuite être enrichis en soufre afin de synthétiser les thiospinelles.

Les conditions expérimentales et les résultats obtenus ont été regroupés sur le tableau 1.10. Nous pouvons remarquer que le produit intermédiaire n'est pas constitué de  $(Co, Ni)_{1-x}S$  seul mais d'un mélange de ce sulfure avec une pentlandite de formule générale  $(Co, Ni)_9S_8$ . L'essai n° 16 n'a pas permis l'obtention de thiospinelle pur, mais d'un mélange de thiospinelle et de millerite (NiS).

I - 2 - c - SYNTHÈSE DE SOLUTIONS SOLIDES DE TYPE  $(Fe, Ni)_3S_4$  ENTRE  $Ni_3S_4$  (polydymite) et  $FeNi_2S_4$  (violarite)

I - 2 - c - 1 - Domaine de composition et conditions de stabilité de ces minéraux

Nous avons vu précédemment que la limite de stabilité de la polydymite est de  $356^{\circ} C$ .

Considérons la figure 1.11. Quatre diagrammes y représentent l'évolution des relations de phases d'une portion du système Fe - Ni - S entre  $500$  et  $300^{\circ} C$ . A  $500^{\circ} C$  aucune phase de type spinelle n'est stable. A  $450^{\circ} C$  par contre nous pouvons observer la présence d'une série de solutions solides de type  $(Ni, Fe)_3S_4$  très limitée. En fait, comme le montre la figure 1.12 une solution solide, de formule  $Fe_{0,92}Ni_{2,08}S_4$ , proche de la violarite devient stable dès  $461^{\circ} C$ . A mesure que la température décroît, le domaine de composition de ces solutions solides s'étend vers  $FeNi_2S_4$  et vers  $Ni_3S_4$ . A  $300^{\circ} C$  ces deux pôles sont stables. Le domaine de composition de ces solutions solides est alors à son maximum. En effet, les solutions solides intermédiaires entre la violarite et la greigite ( $Fe_3S_4$ ) ne peuvent exister dans ces conditions (nous pouvons remarquer, d'après la figure 1.1 que des minéraux naturels de composition  $(Fe, Ni)_3S_4$  proches de la greigite ont pu être rencontrés).

I - 2 - c - 2 - Synthèses de solutions solides de type  $(Fe, Ni)_3S_4$ , de  $FeNi_2S_4$  (violarite) à  $Ni_3S_4$  (polydymite)

Pour réaliser ces synthèses nous nous sommes référés



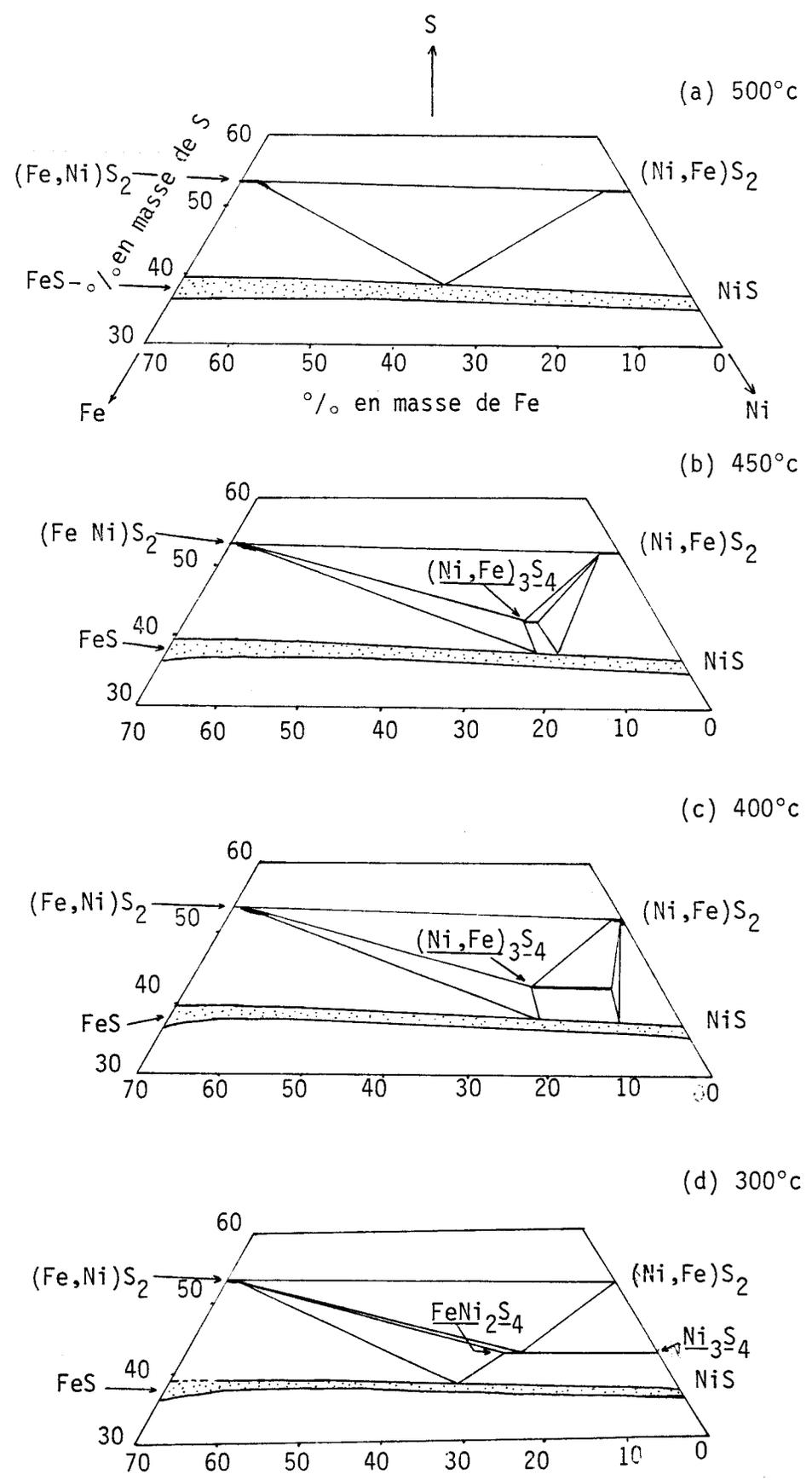


Figure 1.11 - Diagrammes de phases du système Fe-Ni-S en fonction de la température (d'après Craig, 1971).



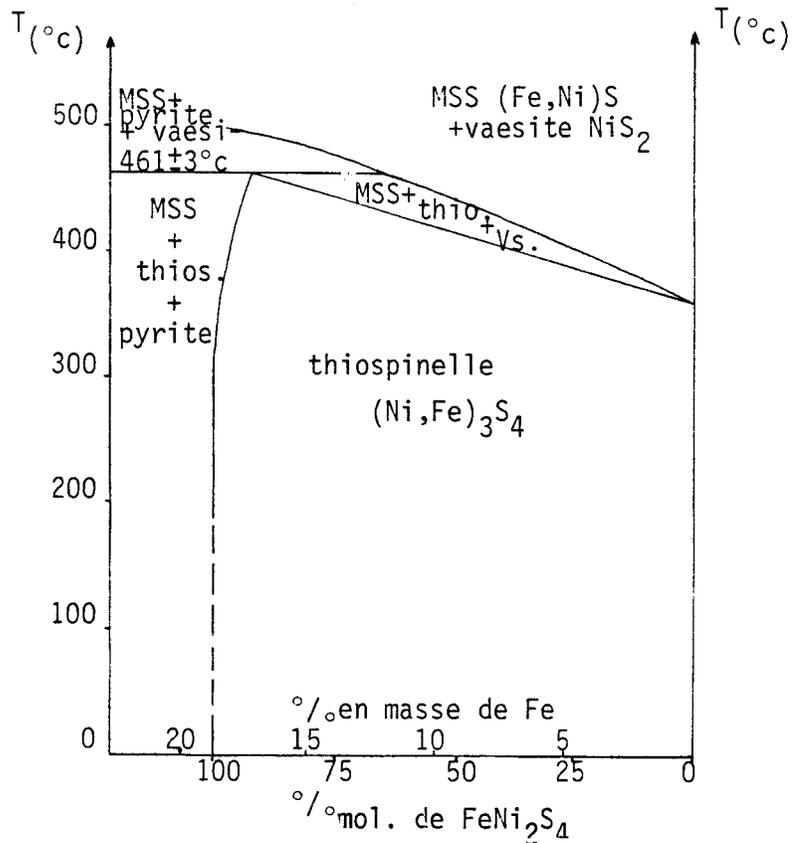


Figure 1.12 - Diagramme binaire composition-température de la solution solide  $\text{Ni}_3\text{S}_4$  -  $\text{FeNi}_2\text{S}_4$  (d'après Craig, 1971).

principalement aux travaux de Craig (1971), cet auteur ayant réalisé en tube de silice les synthèses des minéraux suivants :

- $\text{FeNi}_2\text{S}_4$  (violarite)
- $\text{Fe}_{0,75}\text{Ni}_{2,25}\text{S}_4$
- $\text{Fe}_{0,50}\text{Ni}_{2,50}\text{S}_4$
- $\text{Fe}_{0,25}\text{Ni}_{2,75}\text{S}_4$
- $\text{Ni}_3\text{S}_4$

Seule la polydymite n'a pu être obtenue seule, mais accompagnée de vaesite et de traces de monosulfures. De même lors des synthèses de  $\text{Ni}_3\text{S}_4$  réalisées par Kullerud et Yund (1962) l'équilibre n'est pas atteint. Ce minéral est toujours accompagné d'autres sulfures ( $\text{NiS}_2$  et  $\text{NiS}$ ), même après plusieurs mois d'expérience. Cependant le pourcentage de polydymite obtenu tend à augmenter avec la durée de l'expérience.

Les synthèses de Craig (1971) ont été réalisées en deux temps, toujours dans le but d'éviter la formation de disulfures :

1° Synthèse de monosulfures par mélange de poudres de métal et de soufre "purs" chauffés à 500° C pendant 19 jours ;

2° Synthèse des thiospinelle à partir du monosulfure et d'une quantité appropriée de soufre portés à une température de 600° C pendant 67 jours.

Les résultats de nos expériences, effectuées dans les mêmes conditions que ci-dessus, ont été regroupés dans le tableau 1.13. Seule la synthèse de  $\text{FeNi}_2\text{S}_4$  (essai n° 17, c'est-à-dire le premier de cette série) a permis d'obtenir un thiospinelle seul. Les autres essais ont abouti à un thiospinelle associé à d'autres sulfures (di et/ou mono). La présence de disulfure est gênante puisque -nous l'avons dit- ce minéral, métastable, ne se transforme que très lentement.

### I - 3 - ANALYSE ELEMENTAIRE DES THIOSPINELLES SYNTHETISES A L'AIDE DE LA MICROSONDE ELECTRONIQUE DE CASTAING

Nous avons dit avoir minéralogiquement déterminé les produits obtenus aux différents stades de synthèses par la diffractométrie X. La seconde partie de notre travail a pour objet une étude comparative de propriétés physiques des thiospinelles synthétisés. Pour cela nous devons connaître la composition exacte de ces minéraux, ou plus exactement, dans le cas où deux métaux différents interviennent dans la composition du thiospinelle, les proportions exactes de ces métaux. Nous ne pouvons en effet être certains que la totalité des éléments introduits dans le tube aient participé à la synthèse. Cette analyse élémentaire nous permet ainsi de situer précisément la position de ce thiospinelle dans la série de solutions solides auquel il appartient. Les métaux ont été analysés par rapport à des étalons constitués par les éléments fer, cobalt, nickel ou cuivre. Les corrections (d'absorption, de fluorescence et de numéro atomique) ont été réalisées. Lorsque les proportions des sulfures autres que le thiospinelle recherché étaient trop importantes nous n'avons pas effectué d'analyse. C'est le cas des produits obtenus grâce aux essais n° 16 (voir tableau 1.10) et n°s 18, 19, 20 et 21 (voir tableau n° 1.13). Nous n'avons pas



2ème phase

1ère phase

Essai n°	Synthèse de	Composition stoechiométrique du mélange initial	T°C	Durée (jours)	Produit 1 <sup>+</sup>	Quantité stoechiométrique de soufre ajouté	T°C	Durée (jours)	Produit final*
17	FeNi <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	1 Fe + 2 Ni + 3 S	500	25	(Fe, Ni) S	1	300	130	Thiospinelle (Fe, Ni) <sub>3</sub> S <sub>4</sub>
18	Fe <sub>0,75</sub> Ni <sub>2,25</sub> S <sub>4</sub>	0,75 Fe + 2,25 Ni + 3S	500	25	NiS + (Fe, Ni) <sub>9</sub> S <sub>8</sub>	1	300	85	Thiospinelle (Fe, Ni) <sub>3</sub> S <sub>4</sub> + FeS <sub>2</sub> + NiS <sub>2</sub>
19	Fe <sub>0,50</sub> Ni <sub>2,50</sub> S <sub>4</sub>	0,50 Fe + 2,50 Ni + 3S	500	25	NiS + (Fe, Ni) <sub>9</sub> S <sub>8</sub>	1	300	85	Thiospinelle (Fe, Ni) <sub>3</sub> S <sub>4</sub> + NiS <sub>2</sub> + NiS
20	Fe <sub>0,25</sub> Ni <sub>2,75</sub> S <sub>4</sub>	0,25 Fe + 2,75 Ni + 3S	500	30	(Fe, Ni) S	1	300	144	Thiospinelle (Fe, Ni) <sub>3</sub> S <sub>4</sub> + NiS <sub>2</sub>
21	Ni <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	3 Ni + 3 S	500	25	Ni S	1	300	116	Thiospinelle Ni <sub>3</sub> S <sub>4</sub> + NiS + NiS <sub>2</sub>

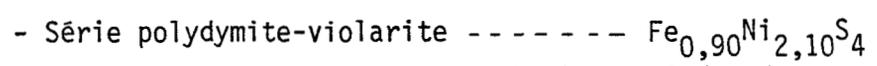
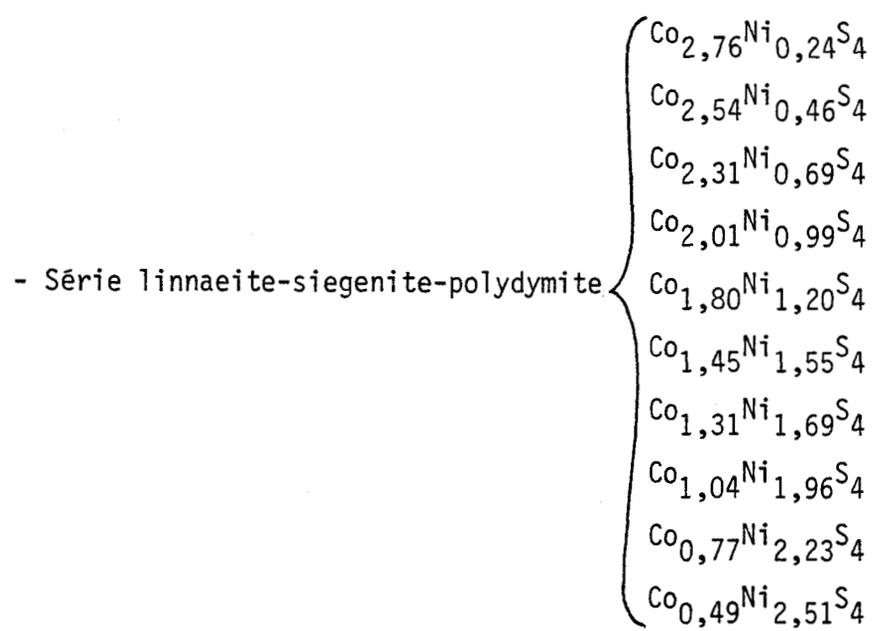
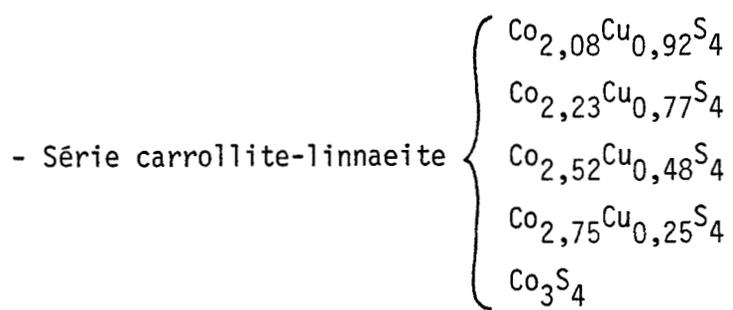
Tableau 1. 13

\* Résultats des analyses diffractométriques

analysé non plus à la microsonde de Castaing le thiospinelle obtenu par l'essai n° 5 (voir tableau 1.6) : dans sa formule chimique un seul métal intervient, le cobalt ; celui-ci occupe donc forcément tous les sites cationiques.

Les résultats des analyses ont été regroupés dans le tableau 1.14 (les variations des rapports cationiques étant faibles, nous en avons reporté les valeurs moyennes).

Ces résultats montrent que nous avons réalisé la synthèse des thiospinelles suivants :



Ainsi, outre les synthèses de solutions solides de formule  $(\text{Co,Cu})_3\text{S}_4$  et  $(\text{Fe,Ni})_3\text{S}_4$  déjà réalisées respectivement par Craig et al. (1979) et Craig (1971), ce travail nous a permis d'obtenir de nombreuses autres solutions solides de formule  $(\text{Co,Ni})_3\text{S}_4$ .

Tous les cristaux ont une taille comprise entre 10 et 50  $\mu$  : ce sont sur eux que nous avons réalisé une étude comparative des propriétés physiques.

PRODUITS INTRODUITS		THIOSPINELLES OBTENUS			
Essai n°	Composition stoechiométrique du mélange après sulfuration	Rapport des concentrations atomiques : Co/Cu	Nombre d'atomes de Co par formule	Nombre d'atomes de Cu par formule	Formule chimique du thiospinelle synthétisé
1	1Cu+2Co+4S	2,26	2,08	0,92	Co <sub>2,08</sub> Cu <sub>0,92</sub> S <sub>4</sub>
2	0,75Cu+2,25Co+4S	2,88	2,23	0,77	Co <sub>2,23</sub> Cu <sub>0,77</sub> S <sub>4</sub>
3	0,50Cu+2,50Co+4S	5,29	2,52	0,48	Co <sub>2,52</sub> Cu <sub>0,48</sub> S <sub>4</sub>
4	0,25Cu+2,75Co+4S	10,84	2,75	0,25	Co <sub>2,75</sub> Cu <sub>0,25</sub> S <sub>4</sub>
		Co/Ni en concentrations atomiques	Nombre d'atomes de Co par formule	Nombre d'atomes de Ni par formule	
6	2,75Co+0,25Ni+4S	11,46	2,76	0,24	Co <sub>2,76</sub> Ni <sub>0,24</sub> S <sub>4</sub>
7	2,50Co+0,50Ni+4S	5,47	2,54	0,46	Co <sub>2,54</sub> Ni <sub>0,46</sub> S <sub>4</sub>
8	2,25Co+0,75Ni+4S	3,35	2,31	0,69	Co <sub>2,31</sub> Ni <sub>0,69</sub> S <sub>4</sub>
9	2Co+1Ni+4S	2,02	2,01	0,99	Co <sub>2,01</sub> Ni <sub>0,99</sub> S <sub>4</sub>
10	1,75Co+1,25Ni+4S	1,49	1,80	1,20	Co <sub>1,80</sub> Ni <sub>1,20</sub> S <sub>4</sub>
11	1,50Co+1,50Ni+4S	1,07	1,45	1,55	Co <sub>1,45</sub> Ni <sub>1,55</sub> S <sub>4</sub>
		Ni/Co en concentrations atomiques	Nombre d'atomes de Ni par formule	Nombre d'atomes de Co par formule	
12	1,25Co+1,75Ni+4S	1,29	1,69	1,31	Ni <sub>1,69</sub> Co <sub>1,31</sub> S <sub>4</sub>
13	1Co+2Ni+4S	1,89	1,96	1,04	Ni <sub>1,96</sub> Co <sub>1,04</sub> S <sub>4</sub>
14	0,75Co+2,25Ni+4S	2,91	2,23	0,77	Ni <sub>2,23</sub> Co <sub>0,77</sub> S <sub>4</sub>
15	0,50Co+2,50Ni+4S	5,13	2,51	0,49	Ni <sub>2,51</sub> Co <sub>0,49</sub> S <sub>4</sub>
		Fe/Ni en concentrations atomiques	Nombre d'atomes de Fe par formule	Nombre d'atomes de Ni par formule	
17	1Fe+2Ni+4S	2,34	2,10	0,90	Fe <sub>2,10</sub> Ni <sub>0,90</sub> S <sub>4</sub>

Tableau 1.14



DEUXIEME PARTIE

ETUDE DES PROPRIETES DES THIOSPINELLES EN  
RELATION AVEC LA COMPOSITION CHIMIQUE  
ET LA STRUCTURE DE CES MINERAUX

Les diverses propriétés des thiospinelles ont été mises en évidence grâce à une étude minéralogique (par diffractométrie, réflectométrie...). L'interprétation des résultats obtenus fait appel à des modèles de structure plus ou moins raffinés :

- l'hypothèse d'ions sphériques au contact permet de rendre compte de la forme et du contenu de la maille, donc de la symétrie et de la variation du paramètre étudiées en radiocristallographie et en microscopie électronique (II - 1).

- l'introduction du concept d'orbitale moléculaire permet l'interprétation des mesures du pouvoir réflecteur (II - 2).

- la prise en compte des modes de vibration au sein d'édifices polyatomiques, quel que soit d'ailleurs le modèle adopté pour l'atome, contenus dans la structure permet d'analyser les résultats obtenus en microsonde Raman (II - 3).

## II - 1 - ETUDE DE LA MAILLE DES THIOSPINELLES

### II - 1 - a - DESCRIPTION DE CETTE MAILLE

La formule générale des thiospinelles est, nous l'avons dit dans l'introduction de ce mémoire,  $A B_2 S_4$ . Celle-ci peut encore s'écrire  $A_m B_n S_p$ .

S : anions soufre en assemblage "cubique compact"

A : cations situés dans des lacunes tétraédriques

B : cations situés dans des lacunes octaédriques

La structure de ces thiospinelles peut être illustrée par celle du spinelle de type  $Mg Al_2 O_4$  qui lui est similaire. Dans ce cas, l'alternance dans les plans (111) de couches formées par des cations B, ou A et B, et de couches formées par l'oxygène (le soufre) est montrée sur les figures 2.1 et 2.2.

$\frac{m}{2p}$  lacunes tétraédriques et  $\frac{n}{p}$  lacunes octaédriques sont occupées par les cations, c'est-à-dire que pour  $p = 4$  cations nous aurons une occupation de  $1/8$  des lacunes tétraédriques et  $1/2$  des lacunes octaédriques. En raison de ce remplissage  $m/2p$  des lacunes tétraédriques, la maille cubique faces centrées basée sur les atomes de soufre ne permet pas de décrire complètement la structure : nous devons utiliser une maille beaucoup plus grande,

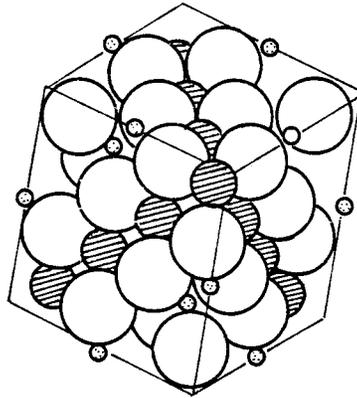


Figure 2.1 - Vue en perspective de la structure des spinelles.

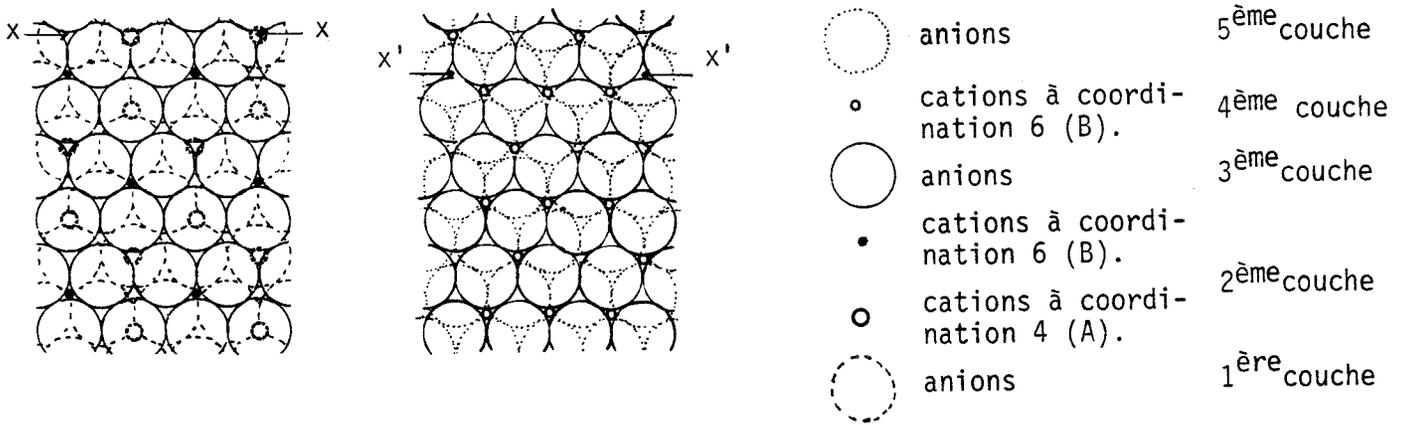


Figure 2.2 - Mode de superposition des ions dans les plans (111).  
Pour les 5e, 6e et 7e couches, superposer (1)  
et (2) en posant XX sur X'X'.

également cubique F, basée cette fois sur les cations à coordination tétraédrique. Cette maille multiple est illustrée par les figures 2.3 et 2.4. Elle renferme huit formules  $A B_2 S_4$ , donc 32 anions, 8 cations A et 16 cations B.



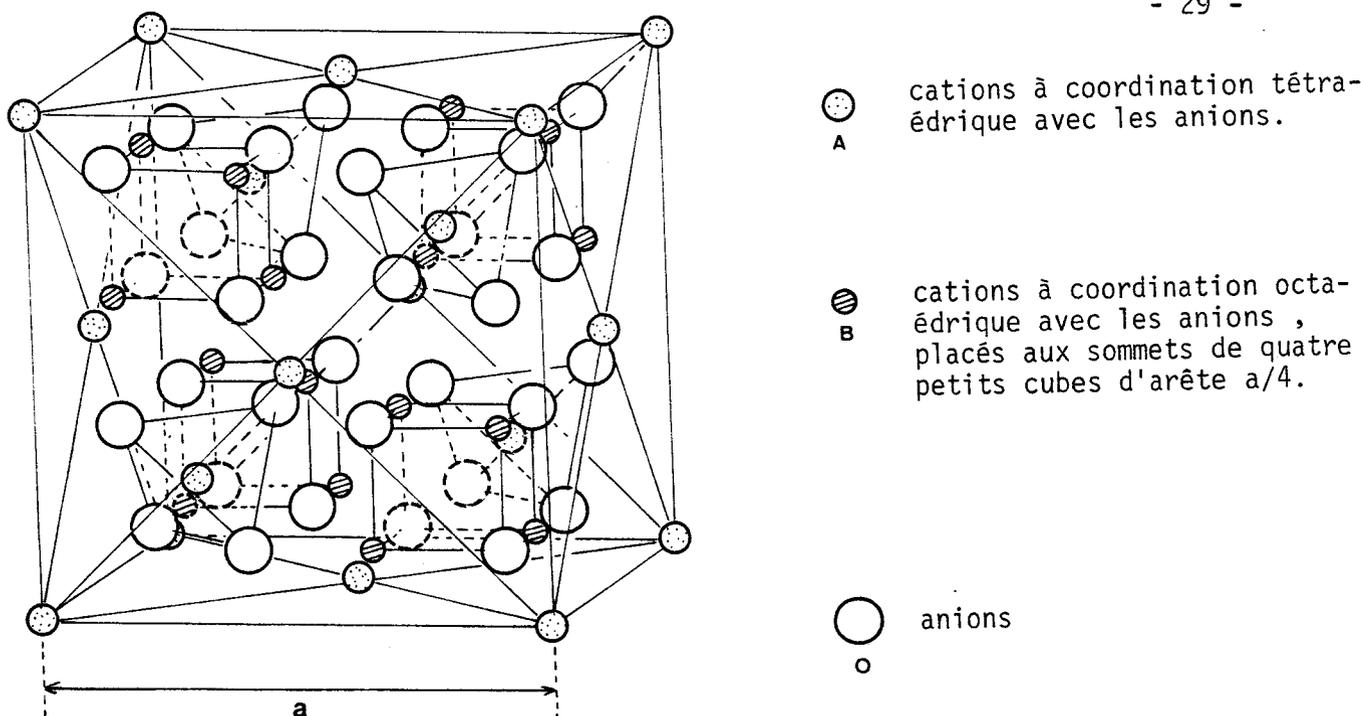


Figure 2.3 - Maille cubique F basée sur les cations A (d'après Berry and Mason, 1959).

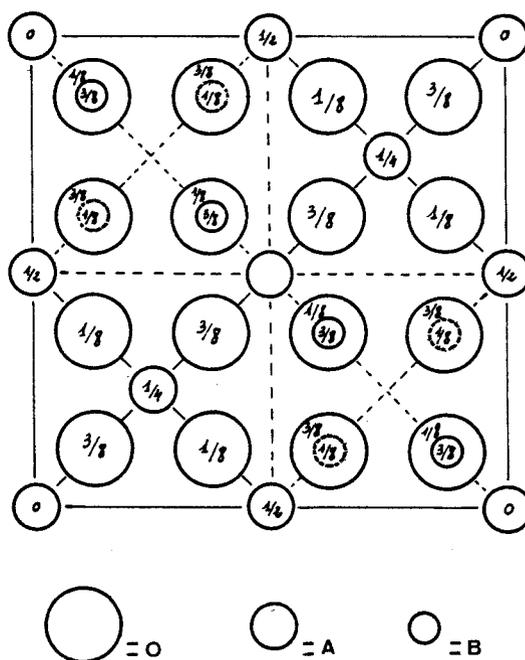


Figure 2.4 - Projection d'une structure de type spinelle sur un plan (001). Les atomes représentés sont ceux de la moitié inférieure de la maille (in Pascal, Nouveau Traité de Chimie Minérale, 13).

BUS  
LILLE

Si l'on définit la position des atomes de soufre par rapport aux trois axes de cette maille multiple cubique par un paramètre  $u$ , l'arrangement cubique compact des atomes de soufre nécessite que  $u$  soit supérieur à  $3/8 a$  ( $a$  = paramètre de la maille multiple cubique F), ou  $u > 0,375$  (voir figure 2.4) ; ceci entraîne un arrangement régulier des sites A et une distorsion des sites B le long des directions  $[111]$  (d'après Vaughan and al., 1971).

La structure des thiospinelles peut évidemment être également décrite à partir de la maille élémentaire rhomboédrique, maille contenant deux formules  $A B_2 S_4$  (figure 2.5).

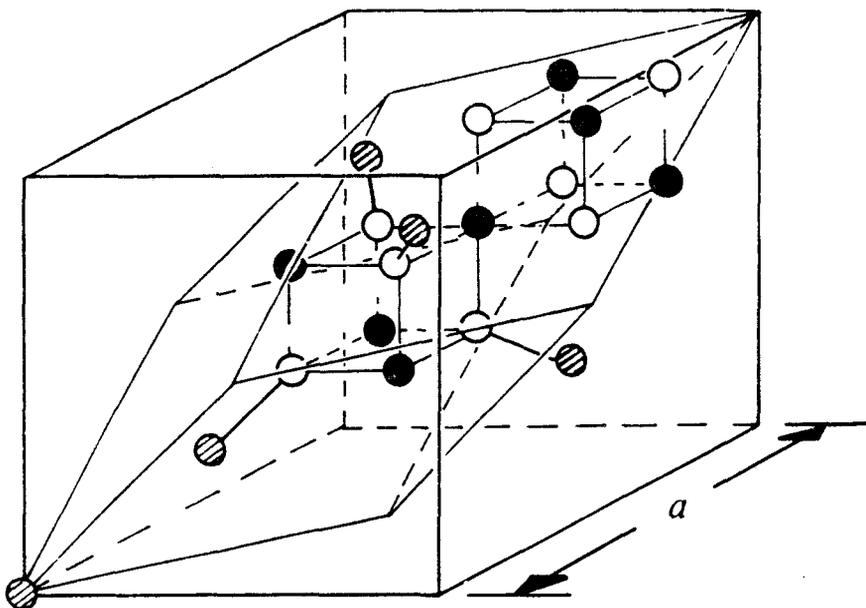


Figure 2.5 - Distribution des atomes dans la maille rhomboédrique (d'après Von Philipsborn, 1974).

Cette figure montre que chaque atome de soufre est lié à quatre cations : trois cations de site B, donc en coordination octaédrique avec le soufre, par exemple suivant les directions  $[100]$ ,  $[010]$  et  $[001]$ , et un cation de site A suivant la direction  $[111]$ .

Les cations A et B sont des cations divalents ou trivalents. Lorsque tous les sites tétraédriques (ou A) sont occupés

par des cations divalents et tous les sites octaédriques (ou B) par des cations trivalents, le spinelle est dit "normal" ; sa formule peut s'écrire  $A^{2+}B_2^{3+}S_4$ . Par contre si tous les sites A sont occupés par des cations trivalents et si les sites B sont occupés par des cations divalents et trivalents, le spinelle est dit "inverse", de formule  $A^{3+}(B^{2+}, B^{3+})_2S_4$ . Des solutions solides intermédiaires peuvent exister, de formule  $A_{1-x}^{2+}A_x^{3+}B_{2-x}^{3+}B_x^{2+}S_4$ , x étant le degré d'inversion, de valeur comprise entre 0 et 1. Nous étudierons au paragraphe II - 2 - a le caractère "normal" ou "inverse" des thiospinelles synthétisés en fonction des configurations électroniques des cations.

## II - 1 - b - ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE DES SOLUTIONS SOLIDES

Cette étude a été réalisée au moyen d'un diffractomètre ; elle nous permet de calculer les distances interréticulaires  $d_{hkl}$  et donc de déterminer le paramètre de la maille et le mode de réseau de chaque solution solide.

Les conditions de diffractions sont telles, en effet, que :

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$$

,  $\theta$  étant l'angle de diffraction et  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau de rayons X émis par une anticathode de cobalt ( $\lambda_{K_{\alpha 1}Co} = 1,78892 \text{ \AA}$ ). L'indexation de ces distances interréticulaires nous permet de calculer le paramètre de la maille ; ce paramètre, dans le cas d'un réseau cubique, est défini par la relation suivante :

$$a_A^0 = d_{hkl} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

Le tableau 2.6 regroupe les raies les mieux définies et les plus intenses de chaque solution solide. Ces raies correspondent à des angles de diffraction  $\theta$  compris entre  $9^\circ$  et  $35^\circ$ . La précision sur la mesure de  $\theta$  est améliorée grâce à l'utilisation d'un étalon constitué de quartz ; ainsi l'incertitude sur cette mesure peut être estimée à 2/100e de degré. Dans le tableau, les intensités relatives de chaque raie n'ont été reportées qu'une seule fois parce qu'elles ne varient pas d'un diagramme à l'autre.

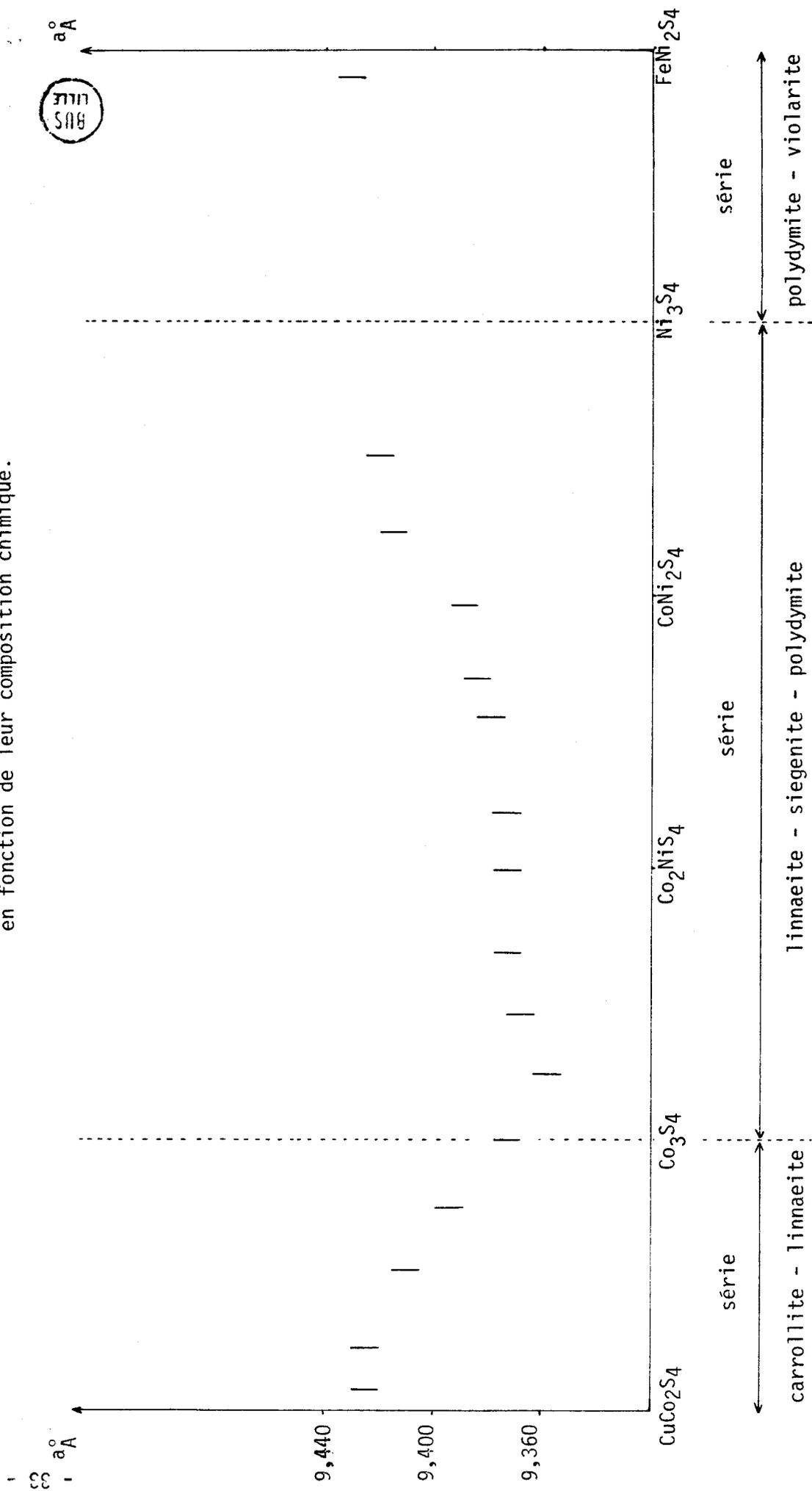
Les indexations des pics que nous avons obtenus montrent que h, k et l sont toujours de même parité. Chacune de ces solutions solides cristallise donc dans le réseau cubique faces centrées.

Si nous nous attachons à étudier la variation du paramètre de ces solutions solides en fonction de leur composition chimique (figure 2.7),

COMPOSITION	Co <sub>2,08</sub> Cu <sub>0,92</sub> S <sub>4</sub>	Co <sub>2,23</sub> Cu <sub>0,77</sub> S <sub>4</sub>	Co <sub>2,52</sub> Cu <sub>0,48</sub> S <sub>4</sub>	Co <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	Co <sub>2,76</sub> Ni <sub>0,24</sub> S <sub>4</sub>	Co <sub>2,54</sub> Ni <sub>0,46</sub> S <sub>4</sub>	Co <sub>2,31</sub> Ni <sub>0,69</sub> S <sub>4</sub>	
PARAMETRE A	9,425 ± 0,005	9,425 ± 0,005	9,410 ± 0,005	9,373 ± 0,005	9,358 ± 0,005	9,368 ± 0,05	9,373 ± 0,005	
hkl	0 : d	0 : d	0 : d	0 : d	0 : d	0 : d	0 : d	Δ d Å
111	9,45 : 5,447	9,48 : 5,430	9,45 : 5,447	9,48 : 5,430	9,51 : 5,413	9,49 : 5,425	9,52 : 5,403	+0,012
220	15,59 : 3,328	15,57 : 3,332	15,68 : 3,330	15,67 : 3,311	15,69 : 3,307	15,71 : 3,303	15,70 : 3,305	+0,004
311	18,34 : 2,842	18,35 : 2,841	18,37 : 2,838	18,47 : 2,823	18,49 : 2,820	18,48 : 2,821	18,48 : 2,821	+0,003
400	22,31 : 2,356	22,32 : 2,355	22,32 : 2,355	22,43 : 2,344	22,49 : 2,338	22,43 : 2,344	22,43 : 2,344	+0,002
422	27,70 : 1,924	27,68 : 1,925	27,72 : 1,923	27,88 : 1,916	27,92 : 1,910	27,85 : 1,914	27,85 : 1,914	+0,001
511,333	29,53 : 1,814	29,53 : 1,814	29,58 : 1,811	29,72 : 1,804	29,77 : 1,801	29,73 : 1,803	29,72 : 1,804	+0,001
440	32,43 : 1,667	32,47 : 1,666	32,51 : 1,664	32,67 : 1,657	32,72 : 1,654	32,69 : 1,656	32,69 : 1,656	+0,001
COMPOSITION	Co <sub>2,01</sub> Ni <sub>0,99</sub> S <sub>4</sub>	Co <sub>1,80</sub> Ni <sub>1,20</sub> S <sub>4</sub>	Co <sub>1,45</sub> Ni <sub>1,55</sub> S <sub>4</sub>	Co <sub>1,31</sub> Ni <sub>1,69</sub> S <sub>4</sub>	Co <sub>1,04</sub> Ni <sub>1,96</sub> S <sub>4</sub>	Co <sub>0,77</sub> Ni <sub>2,23</sub> S <sub>4</sub>	Co <sub>0,49</sub> Ni <sub>2,51</sub> S <sub>4</sub>	Fe <sub>0,90</sub> Ni <sub>2,10</sub> S <sub>4</sub>
PARAMETRE A	9,373 ± 0,005	9,373 ± 0,005	9,379 ± 0,005	9,384 ± 0,005	9,389 ± 0,005	9,415 ± 0,005	9,420 ± 0,005	9,431 ± 0,005
hkl	0 : d	0 : d	0 : d	0 : d	0 : d	0 : d	0 : d	Δ d Å
111	9,50 : 5,419	9,52 : 5,408	9,52 : 5,408	9,51 : 5,413	9,49 : 5,425	9,48 : 5,430	9,45 : 5,447	9,47 : 5,436
220	15,68 : 3,309	15,64 : 3,317	15,63 : 3,319	15,61 : 3,324	15,63 : 3,319	15,59 : 3,328	15,57 : 3,332	15,57 : 3,332
311	18,47 : 2,823	18,43 : 2,829	18,43 : 2,829	18,42 : 2,830	18,42 : 2,830	18,38 : 2,836	18,34 : 2,842	18,33 : 2,844
400	22,47 : 2,340	22,42 : 2,345	22,45 : 2,342	22,42 : 2,345	22,38 : 2,349	22,31 : 2,356	22,31 : 2,356	22,30 : 2,357
422	27,84 : 1,915	27,82 : 1,916	27,81 : 1,917	27,81 : 1,917	27,76 : 1,920	27,73 : 1,922	27,70 : 1,924	27,70 : 1,924
511,333	29,72 : 1,804	29,72 : 1,804	29,70 : 1,805	29,68 : 1,806	29,67 : 1,807	29,57 : 1,812	29,56 : 1,813	29,52 : 1,815
440	32,67 : 1,657	32,67 : 1,657	32,64 : 1,658	32,64 : 1,658	32,59 : 1,660	32,51 : 1,664	32,49 : 1,665	32,44 : 1,667

Tableau 2.6 : θ = angle de diffraction - d = distance interréticulaire  
 - l'incertitude sur les valeurs de a (+ 0,005 Å) constitue une valeur moyenne.  
 - le Δd est calculé uniquement en fonction de l'erreur de lecture.

Figure 2.7 - Variation du paramètre de la maille des thiospinelles en fonction de leur composition chimique.



nous constatons que le paramètre diminue entre  $\text{CuCo}_2\text{S}_4$  et  $\text{Co}_3\text{S}_4$  de  $9,425 \pm 0,005 \text{ \AA}$  pour  $\text{Co}_{2,08}\text{Cu}_{0,92}\text{S}_4$  à  $9,373 \pm 0,005 \text{ \AA}$  pour  $\text{Co}_3\text{S}_4$  ; pour les solutions solides de type  $(\text{Co}, \text{Ni})_3\text{S}_4$  le paramètre tend à augmenter vers  $\text{Ni}_3\text{S}_4$  de  $9,358 \pm 0,005 \text{ \AA}$  pour  $\text{Co}_{2,76}\text{Ni}_{0,24}\text{S}_4$  à  $9,420 \pm 0,005 \text{ \AA}$  pour  $\text{Co}_{0,49}\text{Ni}_{2,51}\text{S}_4$  ; enfin le paramètre de la solution solide de composition  $\text{Fe}_{0,90}\text{Ni}_{2,10}\text{S}_4$  est le plus élevé, égal à  $9,431 \pm 0,005 \text{ \AA}$ . Nous discuterons ces résultats au paragraphe II - 1 - d.

## II - 1 - c - ETUDE DES SOLUTIONS SOLIDES EN MICROSCOPIE ELECTRONIQUE PAR TRANSMISSION

Cette méthode d'étude nous permet de vérifier l'évolution du paramètre de la maille en fonction de la composition chimique de ces solutions solides. Mais surtout, les diagrammes de points réalisés sur des monocristaux orientés permettent d'étudier la symétrie et le groupe spatial de ces cristaux.

### II - 1 - c - 1 - PRINCIPE ET CONDITIONS EXPERIMENTALES

Un faisceau d'électrons fortement accélérés (de vitesse  $v$  proche de  $C$  vitesse de la lumière) est dirigé sur l'échantillon. Une partie de ces électrons diffusent dans l'échantillon, d'autres le traversent sans être déviés, enfin une faible partie du faisceau diffracte sur le réseau cristallin; c'est cette diffraction que nous allons étudier. Dans les expériences réalisées, la tension d'accélération était de 80 KV, la longueur d'onde incidente voisine de  $0,042 \text{ \AA}$ .

### II - 1 - c - 2 - DIAGRAMMES DE DIFFRACTION ELECTRONIQUE

La microscopie électronique par transmission nous permet de réaliser deux types de diagrammes de diffraction :

#### a) Diagrammes de poudre

Ceux-ci sont comparables aux diagrammes Debye et Scherrer obtenus en diffraction X. Le faisceau électronique parvenant sur une poudre finement cristallisée diffracte suivant des cônes de diffraction de demi-angle  $2\theta$  (figure 2.8).

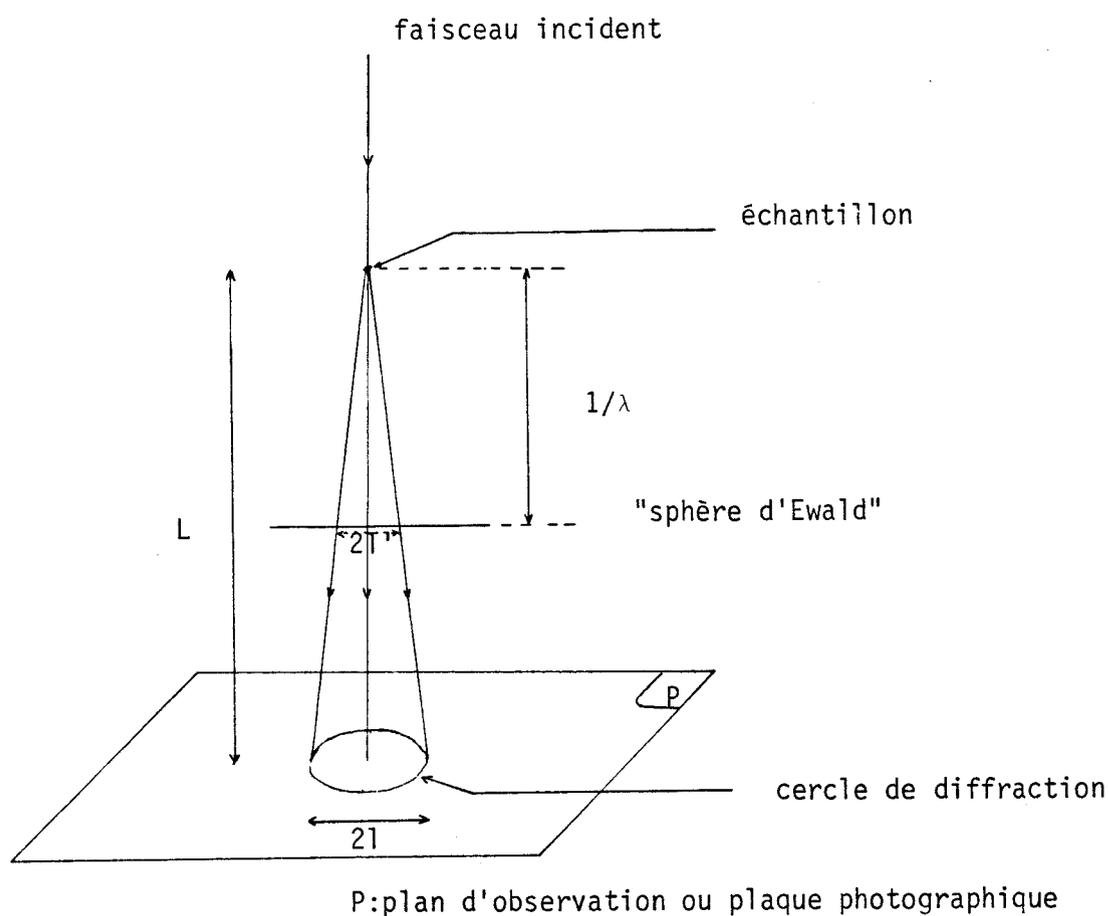


Figure 2.8

$1/\lambda$  = rayon de la sphère d'Ewald

L = distance entre l'échantillon et la plaque photographique

$2l$  = diamètre du cercle de diffraction mesuré sur cette photographie. La longueur d'onde  $\lambda$  étant faible, le rayon de la sphère d'Ewald ( $R = \frac{1}{\lambda}$ ) est très grand. Dans tout ce qui suit, nous assimilerons cette sphère à son plan tangent. L'image observée sur la plaque photographique représente une projection de ce plan, ainsi :

$$\frac{L}{1/\lambda} = \frac{2l}{2l'} \quad \text{ou} \quad \frac{2l}{2l'} = L \cdot \lambda$$



Le produit  $L \cdot \lambda$  constitue la constante  $C$  de l'appareil. D'autre part pour chaque cercle de diffraction nous pouvons écrire la relation de Bragg :

$$2 d \sin \theta = k \lambda \quad (1)$$

Or d'après la figure 2.8 nous avons :  $\text{tg } 2\theta = \frac{1}{L}$  (2)  
 $\theta$  étant faible, de (1) et (2) il vient :

$$\theta = \frac{k \lambda}{2 d} \quad \text{et} \quad \theta = \frac{1}{2 L}$$

d'où l'on tire la valeur de  $d$ , distance interréticulaire :

$$d = \frac{\lambda \cdot L}{1} \quad \text{ou} \quad d = \frac{C}{1}$$

Si ce type de diagramme est réalisé à partir d'un échantillon parfaitement connu (étalon), nous pouvons déterminer la constante - Connaissant  $C$  nous pouvons étudier les thiospinelles grâce à un second type de diagramme de diffraction des électrons : les diagrammes de points réalisés sur des monocristaux orientés.

#### b) Diagramme de diffraction des électrons par un monocristal

La symétrie, en position et intensité, des taches de diffraction obtenues sur ces diagrammes est évidemment caractéristique de la répartition spatiale des plans diffractants donc de la symétrie du cristal par rapport à la direction du faisceau incident. Ainsi, lorsqu'un diagramme possède une symétrie particulière, le faisceau coïncide avec un axe de symétrie du cristal. Ce sont ces types de diagrammes que nous allons étudier ici.

Le faisceau électronique parvenant sur un monocristal orienté, les conditions de diffraction sont telles que :

$$\Delta = d_{hkl} \sin \theta = k \lambda \quad (1) \quad (\text{voir figure 2.9})$$

$$\text{Comme le montre la figure 2.10 : } \text{tg } \theta = \frac{1}{L} \quad (2)$$

$\theta$  étant petit, de (1) et (2) il vient  $L$  respectivement :

$$\theta = \frac{k \lambda}{d} \quad \text{ou} \quad \theta = \frac{\lambda}{d} \quad \text{et} \quad \theta = \frac{1}{L}$$

d'où :  $d = \frac{\lambda \cdot L}{1}$  avec  $\lambda \cdot L = C$  constante de l'appareil

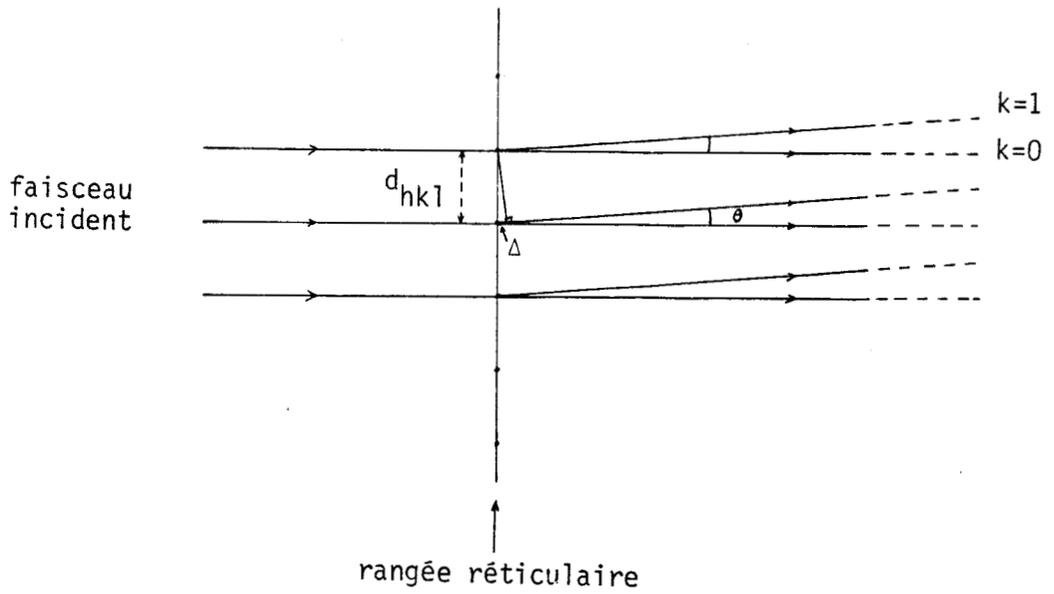


Figure 2.9

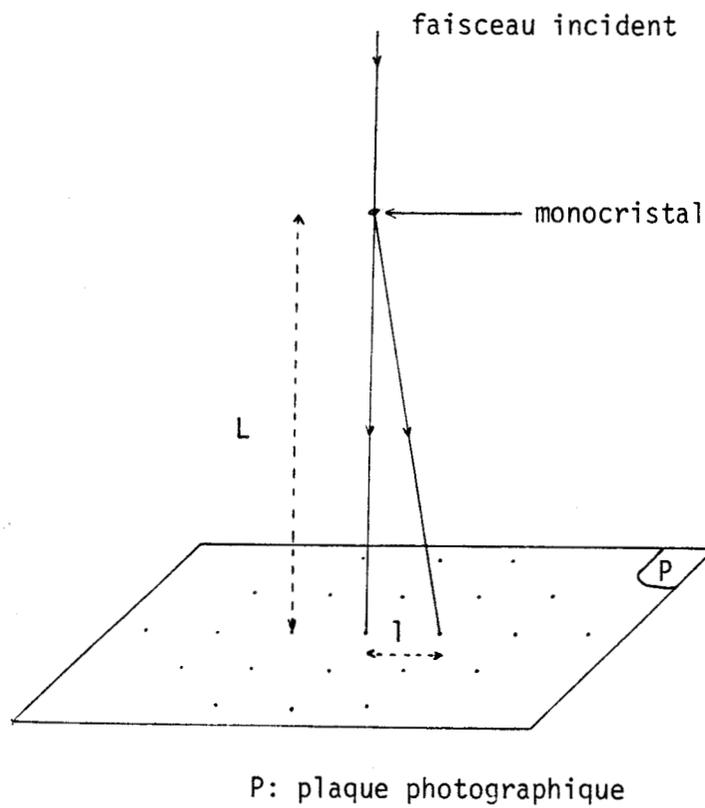


Figure 2.10



$$\text{donc } d = \frac{c}{l}$$

Connaissant  $c$  nous pouvons connaître les  $d_{hkl}$ , donc indexer les taches de diffraction et calculer le paramètre de la maille. D'autre part l'observation de la symétrie des taches de diffraction et leur indexation nous renseignent sur la symétrie du réseau réciproque, donc sur la symétrie (ou le groupe spatial) du réseau réel.

#### II - 1 - c - 3 - PREPARATION DES ECHANTILLONS

En raison des phénomènes d'absorption, l'épaisseur des cristaux étudiés en diffraction électronique par transmission ne doit pas dépasser environ 1000 Å. Les cristaux synthétisés doivent donc être finement broyés. La poudre obtenue est ensuite déposée sur une grille métallique, préalablement recouverte d'un film de carbone, servant de support aux particules, puis d'un film d'or, utilisé comme étalon pour le calcul de la constante.

#### II - 1 - c - 4 - RESULTATS

##### a) Domaine de variation de la constante

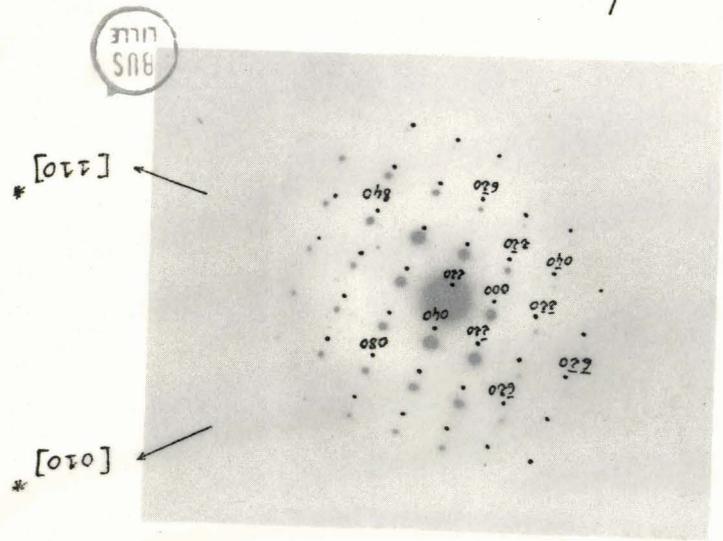
Les diagrammes de poudre de l'étalon or nous ont permis de mesurer une constante dont la valeur varie entre 17,50 et 18,60.  $10^7$ . Il est donc nécessaire de vérifier très fréquemment la valeur exacte de cette constante, entre chaque diagramme de points ou même, de préférence, sur les diagrammes de points eux-mêmes lorsque les cercles de diffraction dus à l'étalon lui sont superposés.

##### b) Types de diagrammes obtenus

Les clichés caractéristiques des différents types de diagrammes obtenus ont été représentés sur les figures 2.11 (a) à 2.11 (d). La mesure, sur ces clichés, des distances  $l$  séparant deux taches équivalentes, et le rapport entre les distances  $l$  mesurées dans les différentes directions du diagramme, nous ont permis d'indexer les taches de diffraction. Ces indexations ont été reportées sur les schémas superposé à chaque cliché.

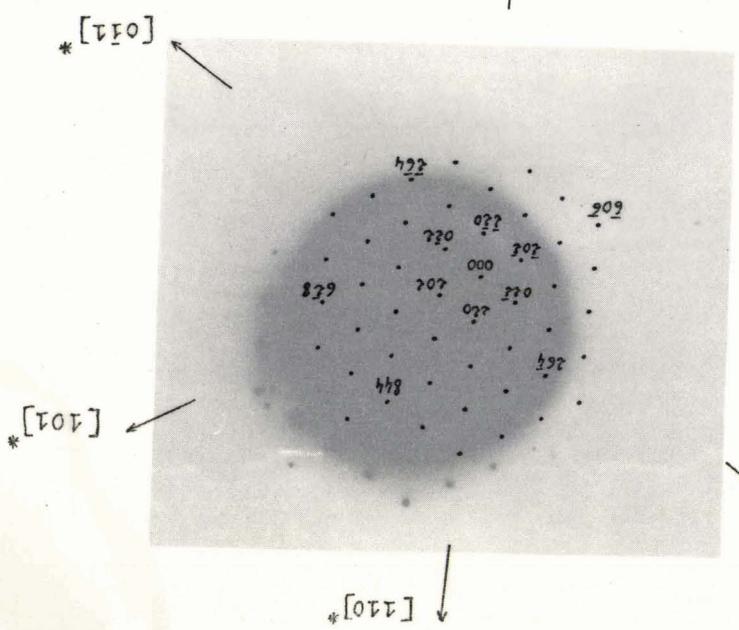
Figure 2.11 (a) : ce diagramme présente une symétrie d'ordre 6. La direction du faisceau incident coïncide donc avec un axe d'ordre 3. La valeur de la distance  $l$  séparant deux taches est évidemment la même dans les trois directions principales du diagramme ; elle

Figure 2.11 (b) Cliche réalisé avec un thiospinelle de composition  $\text{Co}_{1.45}\text{Ni}_{1.55}\text{S}_4$



[110]\*

Figure 2.11 (a) Cliche réalisé avec un thiospinelle de composition  $\text{Co}_{2.52}\text{Cu}_{0.48}\text{S}_4$



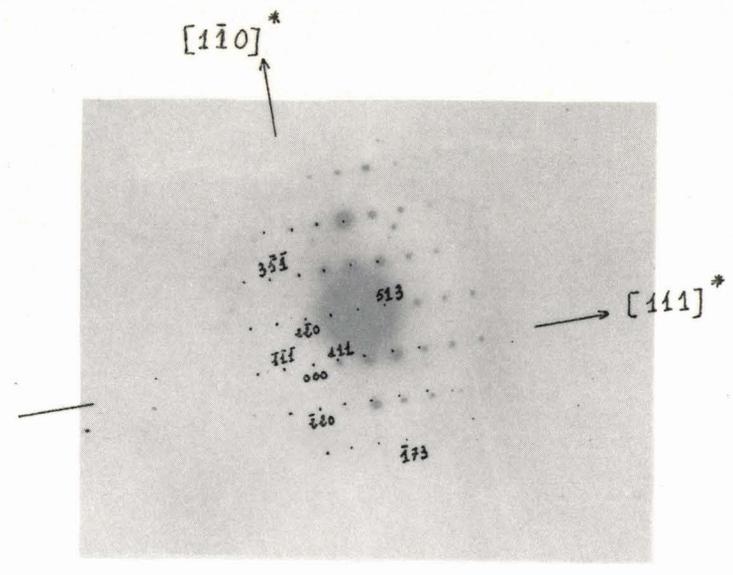


Figure 2.11 (c)  
Cliché réalisé avec un thiospinelle de composition  $\text{Co}_{2,31}\text{Ni}_{0,69}\text{S}_4$

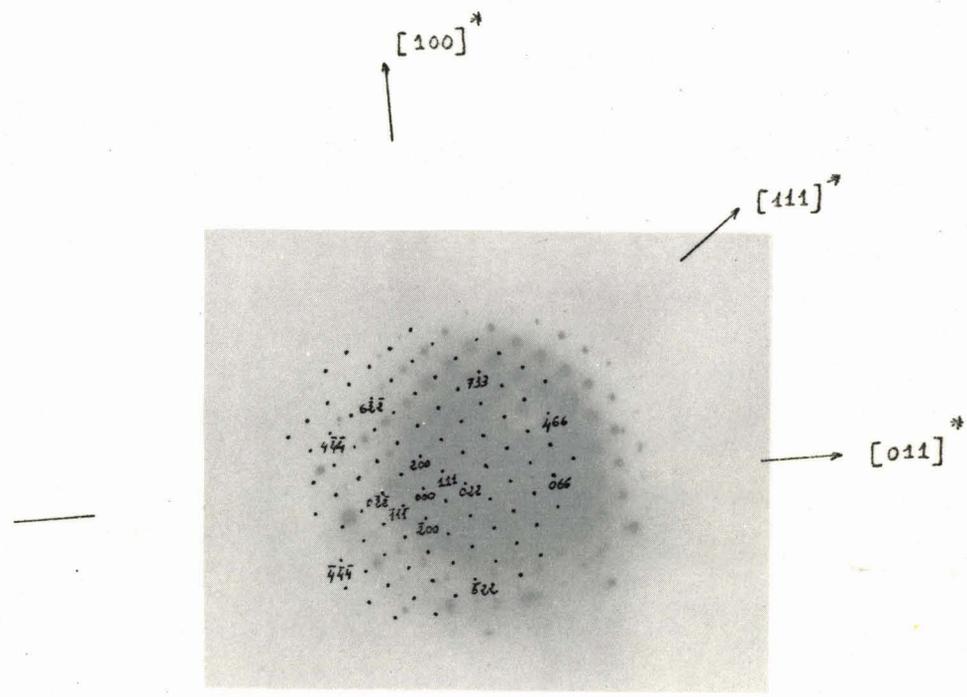


Figure 2.11 (d)  
Cliché réalisé avec un thiospinelle de composition  $\text{Co}_{0,49}\text{Ni}_{2,51}\text{S}_4$



correspond à la distance interréticulaire  $d_{220}$ . Ce diagramme résulte donc de diffractions sur les plans (220).

Figure 2.11 (b) : ces taches de diffraction sont également des taches 220, c'est-à-dire que les distances  $l$  mesurées correspondent à la distance interréticulaire  $d_{220}$ . Mais cette fois le diagramme présente une symétrie d'ordre 4 ; le faisceau incident est donc parallèle à un axe d'ordre 4 du réseau réel.

Figure 2.11 (c) : ce diagramme présente une symétrie d'ordre 2 avec deux directions perpendiculaires. Les distances  $l$  mesurées dans ces deux directions correspondent à  $d_{111}$  et  $d_{220}$ .

Figure 2.11 (d) : ce diagramme présente également une symétrie d'ordre 2. Les distances  $l$  mesurées pour deux directions perpendiculaires correspondent à  $d_{200}$  pour la plus faible et  $d_{220}$  pour l'autre. A  $55^\circ$  de la direction  $[200]$  on observe la direction  $[111]$  dont la distance  $l$  séparant les taches de diffraction correspond à  $d_{111}$ .

### c) Distances interréticulaires et paramètres

La précision obtenue en diffraction électronique sur les mesures des distances interréticulaires est inférieure à la précision apportée par la radiocristallographie. L'incertitude sur le paramètre est environ égale à  $\pm 0,01 \text{ \AA}$ . Les valeurs des  $d_{hkl}$  et du paramètre de chaque thiospinelle ont été regroupées dans le tableau 2.12. Elles permettent de confirmer l'évolution du paramètre de la maille en fonction de la composition chimique de solutions solides (voir figure 2.13).

En effet entre  $\text{CuCo}_2\text{S}_4$  et  $\text{Co}_3\text{S}_4$  le paramètre diminue de  $9,412 \pm 0,010 \text{ \AA}$  pour  $\text{Co}_{2,08}\text{Cu}_{0,92}\text{S}_4$  à  $9,368 \pm 0,010 \text{ \AA}$  pour  $\text{Co}_3\text{S}_4$ . Bien que les paramètres de  $\text{Co}_{2,76}\text{Ni}_{0,24}\text{S}_4$  et de  $\text{Co}_{2,31}\text{Ni}_{0,69}\text{S}_4$  soient légèrement inférieurs à celui de  $\text{Co}_3\text{S}_4$  on observe une nette augmentation de la valeur du paramètre par substitution du cobalt par le nickel. Enfin le paramètre de  $\text{Fe}_{0,92}\text{Ni}_{2,08}\text{S}_4$  ( $a = 9,424 \pm 0,010 \text{ \AA}$ ) bien que le plus élevé de cette série, est cependant très proche de celui de la solution solide  $\text{Co}_{0,51}\text{Ni}_{2,49}\text{S}_4$  ( $a = 9,408 \pm 0,010 \text{ \AA}$ ).

## II - 1 - d - ANALYSE DES RESULTATS APPORTES PAR LA RADIOCRISTALLOGRAPHIE ET LA DIFFRACTION ELECTRONIQUE

### . Paramètres

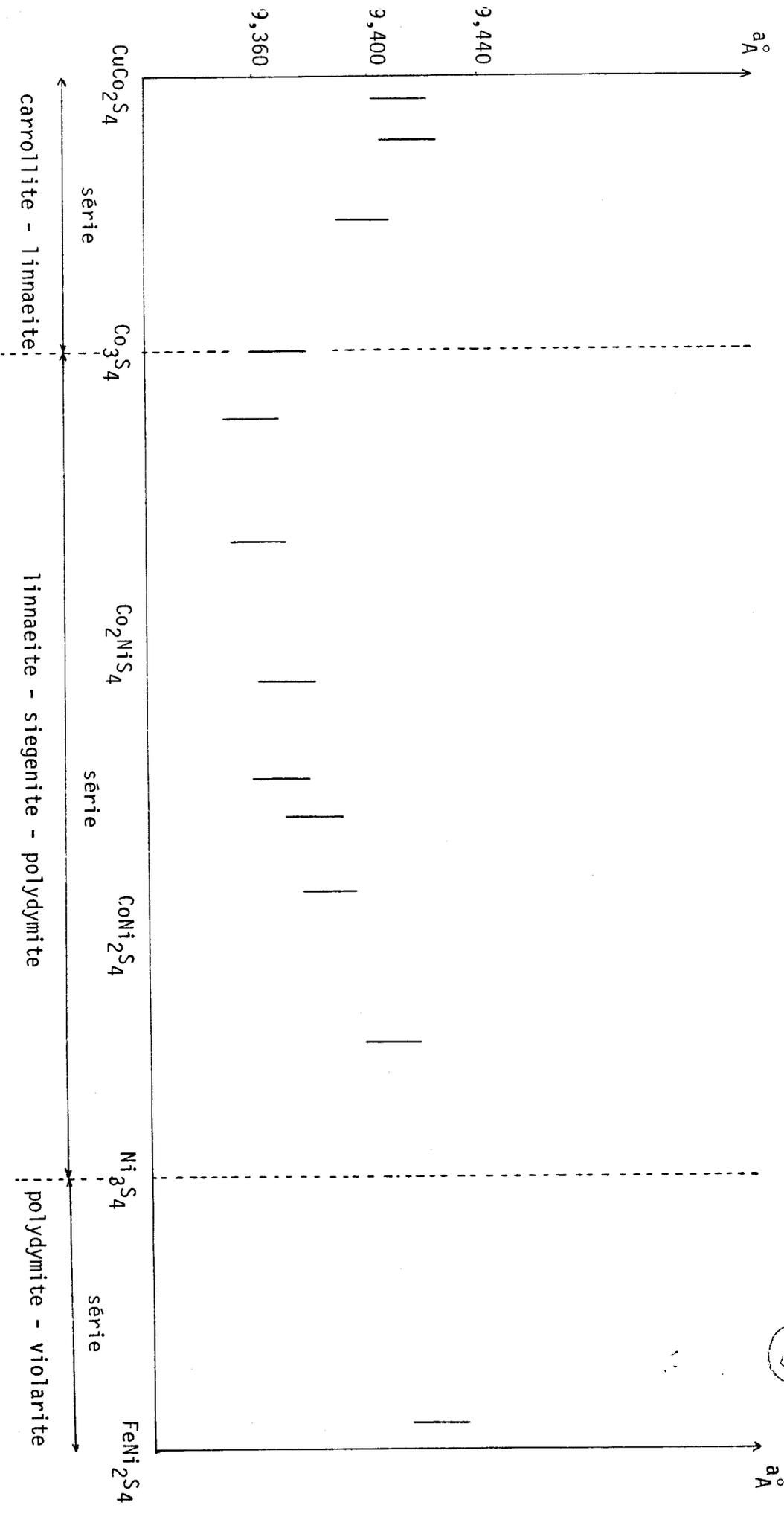
Comparons les figures 2.7 et 2.13 : les valeurs des



COMPOSITION	$d_{111} \text{ \AA} \pm 0,005 \text{ \AA}$	$d_{200} \text{ \AA} \pm 0,005 \text{ \AA}$	$d_{220} \text{ \AA} \pm 0,005 \text{ \AA}$	$a \text{ \AA} \pm 0,010 \text{ \AA}$
$\text{Co}_{2,08}\text{Cu}_{0,92}\text{S}_4$	5,435	4,707	3,327	9,412
$\text{Co}_{2,23}\text{Cu}_{0,77}\text{S}_4$	5,438		3,327	9,415
$\text{Co}_{2,52}\text{Cu}_{0,48}\text{S}_4$	5,429		3,321	9,398
$\text{Co}_3\text{S}_4$	5,405		3,315	9,368
$\text{Co}_{2,76}\text{Ni}_{0,24}\text{S}_4$	5,401		3,310	9,358
$\text{Co}_{2,31}\text{Ni}_{0,69}\text{S}_4$	5,405		3,309	9,360
$\text{Co}_{1,80}\text{Ni}_{1,20}\text{S}_4$	5,405		3,315	9,370
$\text{Co}_{1,45}\text{Ni}_{1,55}\text{S}_4$	5,407	4,685	3,310	9,368
$\text{Co}_{1,31}\text{Ni}_{1,69}\text{S}_4$	5,409		3,321	9,380
$\text{Co}_{1,04}\text{Ni}_{1,96}\text{S}_4$	5,412		3,321	9,385
$\text{Co}_{0,49}\text{Ni}_{2,51}\text{S}_4$	5,429	4,706	3,327	9,408
$\text{Fe}_{0,90}\text{Ni}_{2,10}\text{S}_4$	5,438		3,333	9,424

Tableau 2.12

Figure 2.13 - Variation du paramètre de la maille des thiospinelles en fonction de leur composition chimique (mesurée en microscopie électronique).



paramètres, sont comprises entre 9,440 et 9,350 Å et varient de la même manière en fonction de la composition chimique du thiospinelle. Le paramètre décroît de  $\text{Co}_{2,08}\text{Cu}_{0,92}\text{S}_4$  à  $\text{Co}_3\text{S}_4$  par substitution du cuivre par le cobalt ; il tend à croître lors de la substitution du cobalt par le nickel. Comme on pouvait s'y attendre, la substitution des cations présents par d'autres cations de numéro atomique plus élevé tend donc à augmenter le paramètre de la maille, et inversement. Le paramètre de  $\text{Ni}_3\text{S}_4$  (non obtenu par synthèse) est probablement supérieur à celui de  $\text{Fe}_{0,90}\text{Ni}_{2,10}\text{S}_4$  d'une part, et à celui des solutions solides de type  $(\text{Ni}, \text{Co})_3\text{S}_4$  d'autre part. Les travaux de Craig (1971) confirment une partie de cette hypothèse (voir figure 2.14) : en effet le paramètre de la maille augmente vers  $\text{Ni}_3\text{S}_4$  donc avec la substitution du fer par le nickel.

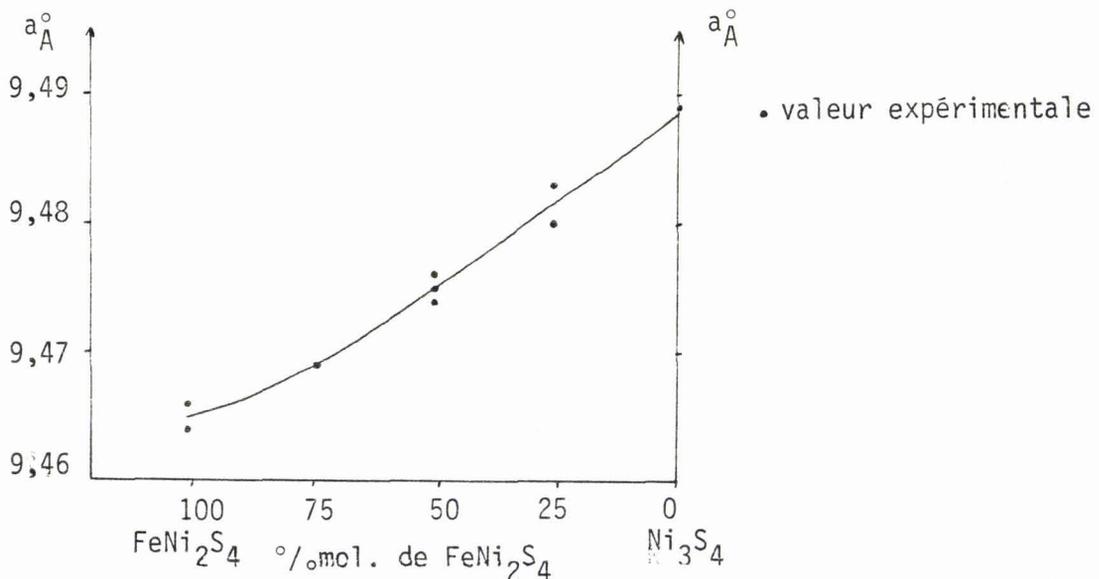


Figure 2.14 : Variation du paramètre  $a_0$  de la maille pour une solution solide continue  $\text{FeNi}_2\text{S}_4 - \text{Ni}_3\text{S}_4$  (d'après Craig, 1971).

Pour l'ensemble des thiospinelles étudiés, les travaux de Vaughan et Craig (1978) conduisent aux valeurs suivantes du paramètre :

- Carrollite ( $\text{CuCo}_2\text{S}_4$ )  $a = 9,461 \text{ \AA}$
- Linnaeite ( $\text{Co}_3\text{S}_4$ )  $a = 9,399 \text{ \AA}$
- Siegenite  $(\text{Co}, \text{Ni})_3\text{S}_4$   $a = 9,418 \text{ \AA}$
- Polydymite ( $\text{Ni}_3\text{S}_4$ )  $a = 9,480 \text{ \AA}$
- Violarite ( $\text{FeNi}_2\text{S}_4$ )  $a = 9,463 \text{ \AA}$

Bien que ces valeurs soient supérieures à celles que nous avons mesurées, les variations du paramètre en fonction de la composition chimique sont comparables. Rappelons en effet que notre étude radiocristallographique conduit à retenir pour les minéraux de composition proche de celles des minéraux cités, les valeurs de paramètres suivantes :

$\text{Co}_{2,08}\text{Cu}_{0,92}\text{S}_4$	( $\text{Co}_2\text{CuS}_4$ : carrollite)	$a = 9,425 \pm 0,005 \text{ \AA}$
$\text{Co}_3\text{S}_4$	(linnaeite)	$a = 9,373 \pm 0,005 \text{ \AA}$
$\text{Co}_{1,45}\text{Ni}_{1,55}\text{S}_4$	( $(\text{Co},\text{Ni})_3\text{S}_4$ : Siegenite)	$a = 9,379 \pm 0,005 \text{ \AA}$
$\text{Co}_{0,49}\text{Ni}_{2,51}\text{S}_4$	( $\text{Ni}_3\text{S}_4$ : Polydymite)	$a = 9,420 \pm 0,005 \text{ \AA}$
$\text{Fe}_{0,90}\text{Ni}_{2,10}\text{S}_4$	( $\text{FeNi}_2\text{S}_4$ : Violarite)	$a = 9,431 \pm 0,005 \text{ \AA}$

. Etude du groupe spacial des solutions solides

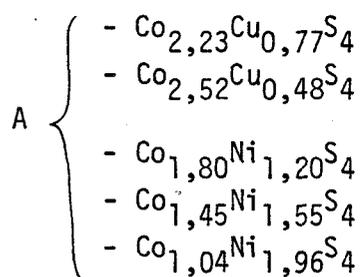
Les thiospinelles ont été traditionnellement rattachés au groupe spatial  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$  ( $\text{O}_h^7$ ). Ce groupe spatial implique que toutes les diffractions hkl possibles soient telles que h, k et l aient même parité (condition générale des réseaux cubiques F), et que les diffractions du type hko soient telles que  $h+k = 4n$  (plan de glissement d).

Toutes ces conditions sont respectées par les diffractions que nous avons obtenues en radiocristallographie. Nous pouvons donc penser que la symétrie de ces minéraux est bien  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ .

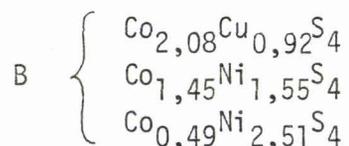
Considérons à présent les diagrammes de diffraction obtenus en microscopie électronique (figure 2.11). Certains de ces diagrammes (2.11 (a), (b) et (c)) montrent des taches (220, 111, ...) satisfaisant aux conditions de diffraction du groupe  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ .

D'autres diagrammes (2.11 (d)) présentent des taches 220, 111, 200, ... parmi lesquelles certaines diffractions (200..., donc  $h+k = 4n+2$ ) sont incompatibles avec le groupe  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ .

La comparaison entre les diagrammes (2.11 (b)) et (2.11 (d)) est importante puisque les taches 200 -si elles existent- doivent y apparaître. Il se trouve que les thiospinelles étudiés présentent l'un ou l'autre de ces diagrammes :



présentent des diffractions 200 (diagrammes type 2.11 (d)), tandis que :



ont permis d'obtenir des diagrammes type 2.11 (b) sans diffraction 200.

Il faut donc admettre que les thiospinelles A et B ont des groupes spatiaux différents.

Pourtant nous pouvons remarquer que nous observons une variation du groupe spatial pour des solutions solides de compositions très proches... (par exemple entre  $\text{Co}_{0,49}\text{Ni}_{2,51}\text{S}_4$  et  $\text{Co}_{1,04}\text{Ni}_{1,96}\text{S}_4$ ) ou même, entre des cristaux de même composition (cas de la solution solide  $\text{Co}_{1,45}\text{Ni}_{1,55}\text{S}_4$ ) : il faut donc se pencher sur ce problème.

Certains auteurs ont été amenés à attribuer à des oxy- ou sulfospinelles une symétrie inférieure à la symétrie  $\text{Fd}3\text{m}$  :

- Higgins and al. (1975) ont réalisé des études de diffraction, en chambre de précession à partir de thiospinelles naturels, et ont obtenu avec la carrollite  $\text{CuCo}_2\text{S}_4$ , la linnaeite  $\text{Co}_3\text{S}_4$  et la siegenite  $(\text{Co}, \text{Ni})_3\text{S}_4$  des taches 420, 200, 600... Ces taches, nous le savons, sont incompatibles avec le groupe spatial  $\text{Fd}3\text{m}$ . Les diagrammes obtenus présentent une symétrie  $\text{m}3\text{mF}$ , donc la symétrie des cristaux analysés peut être  $\text{F}\bar{4}3\text{m}$ ,  $\text{F}_{432}$  ou  $\text{Fm}3\text{m}$  (groupes spatiaux équivalents aux Rayons X).

- Grimes (1973), ayant observé que dans de nombreux cas la structure spinelle diffère légèrement de  $\text{Fd}3\text{m}$  (différence liée au léger déplacement des cations B le long des directions  $[111]$ ), attribue à ces minéraux la symétrie  $\text{F}\bar{4}3\text{m}$ .

Cependant lorsque cet auteur réalisa ensuite des études de diffraction sur des poudres de  $\text{CuCo}_2\text{S}_4$  et  $\text{Co}_3\text{S}_4$ , il ne put observer aucune tache du type hko avec  $h+k = 4n+2$  ; il en conclut que le groupe spatial de ces thiospinelles est  $\text{Fd}3\text{m}$  (Grimes, 1974).

Ainsi, à des thiospinelles de même composition ( $\text{CuCo}_2\text{S}_4$  et  $\text{Co}_3\text{S}_4$ ), Grimes (1974) a attribué le groupe spatial  $\text{Fd}3\text{m}$ , tandis que Higgins and al. (1975) ont dû rejeter ce groupe spatial pour l'une des symétries suivantes :  $\text{Fm}3\text{m}$ ,  $\text{F}_{432}$  ou  $\text{F}\bar{4}3\text{m}$ .

Nous sommes tentés de rapprocher cette contradiction du phénomène observé sur le thiospinelle de composition  $(\text{CdIn}_2\text{S}_4)$  par

Shimizu and al. (1974) : la structure de ce thiospinelle, partiellement inverse, varie en fonction de la température : au-dessous de la température de Curie ( $T^{\circ} C = 130^{\circ} C$ ) la symétrie de ce thiospinelle est  $T_d^2$  (ou  $T^4$ ) et au-dessus de cette température la symétrie devient plus élevée,  $O_h^7$  (ou  $O^7$ ). Cette variation de symétrie est attribuée à un changement d'ordre des cations sur les sites A et B : au-dessous de  $130^{\circ}C$  la symétrie du cristal est plus faible.

Ainsi la symétrie de  $CdIn_2S_4$  est  $T_d^2$  (ou  $T^4$ ) à la température de la pièce. Il est nécessaire, pour passer de la symétrie haute température à la symétrie basse température, que le refroidissement soit très lent pour permettre un réarrangement des cations. Donc un refroidissement légèrement plus rapide de ces minéraux devrait permettre l'obtention d'un mélange de cristaux de structures différentes.

Il nous est cependant difficile d'en déduire le même type de phénomène pour  $CuCo_2S_4$  et  $Co_3S_4$ . En effet ces thiospinelles sont paramagnétiques, comme d'ailleurs tous les autres thiospinelles que nous étudions (d'après Vaughan and Craig, 1978) ; d'autre part ils sont normaux (cf paragraphe II - 2), chaque site ne renferme donc qu'un seul type de cation.

Par contre  $Ni_3S_4$  et  $FeNi_2S_4$  sont inverses (cf paragraphe II - 2) ; il est donc raisonnable de penser qu'entre  $Co_3S_4$  et  $Ni_3S_4$  il puisse exister des phases partiellement inverses, ou que pour une même solution solide il y ait possibilité de coexistence de cristaux normaux, inverses et/ou partiellement inverses. Des variations de symétrie peuvent alors exister d'une solution solide à une autre (par exemple  $Co_{2,51}Co_{0,49}S_4$  et  $Co_{1,80}Ni_{1,20}S_4$ ) ou même entre différents cristaux d'une même solution solide (par exemple  $Co_{1,45}Ni_{1,55}S_4$ ) sans que l'on puisse, d'ailleurs, attribuer une symétrie particulière aux thiospinelles normaux et aux thiospinelles inverses : en effet nous avons pu observer par exemple des symétries différentes pour  $Co_{2,08}Cu_{0,92}S_4$  et pour  $Co_{2,23}Cu_{0,77}S_4$  qui sont tous deux des thiospinelles normaux.

Une étude rigoureuse des conditions de température, des conditions de formation, des propriétés magnétiques des thiospinelles concernés serait nécessaire à la résolution de ce problème.

## II - 2 - ORBITALES MOLECULAIRES ET REFLECTOMETRIE DE CES SOLUTIONS SOLIDES

Le pouvoir réflecteur des minéraux est fonction du nombre de leurs électrons périphériques susceptibles d'être excités par une onde

lumineuse incidente. Il est ainsi directement lié à la configuration et au remplissage de leurs orbitales moléculaires, orbitales que nous allons étudier.

## II - 2 - a - DESCRIPTION DES ORBITALES MOLECULAIRES

### II - 2 - a - 1 - CONFIGURATIONS ELECTRONIQUES DES CATIONS

Les cations occupant les sites tétraédriques (A) et octaédriques (B) sont, nous l'avons dit, des cations divalents et trivalentes. Les thiospinelles faisant l'objet de cette étude font intervenir les cations suivants : le fer, le cobalt et le nickel à l'état d'oxydation + 2 et + 3, et le cuivre à l'état d'oxydation + 2 ( $\text{Cu}^{3+}$  étant très instable).

Ces éléments appartiennent tous à la première série des éléments de transition. La sous-couche 3 d est donc partiellement emplie pour au moins un de leurs états d'oxydation possibles. Leur configuration électronique est de la forme :

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10-m} 4s^1 \text{ ou } 2$

ou  $(\text{Ar}) 3d^{10-m} 4s^1 \text{ ou } 2$ , (Ar) étant la configuration électronique de l'argon.

Configuration électronique des cations :

: Numéro atomique :	: Élément :	: Configuration électronique de l'atome :	: Etats d'oxydation :	
			: + 2 :	: + 3 :
: 26 :	: Fe :	: (Ar) 3 d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup> :	: (Ar)3d <sup>6</sup> :	: (Ar) 3d <sup>5</sup> :
: 27 :	: Co :	: ( ) 3 d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup> :	: ( )3d <sup>7</sup> :	: ( ) 3d <sup>6</sup> :
: 28 :	: Ni :	: ( ) 3 d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup> :	: ( )3d <sup>8</sup> :	: ( ) 3d <sup>7</sup> :
: 29 :	: Cu :	: ( ) 3 d <sup>10</sup> 4 s <sup>1</sup> :	: ( )3d <sup>9</sup> :	: :

La sous-couche 3d est formée de cinq orbitales. Si l'ion est entouré de ligands, ces cinq orbitales n'ont pas la même énergie :

- en coordination octaédrique les orbitales  $d_z^2$  et  $d_{x^2 - y^2}$  plus proches des orbitales anioniques sont moins stables que les orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  et  $d_{xz}$  (figure 2.15).

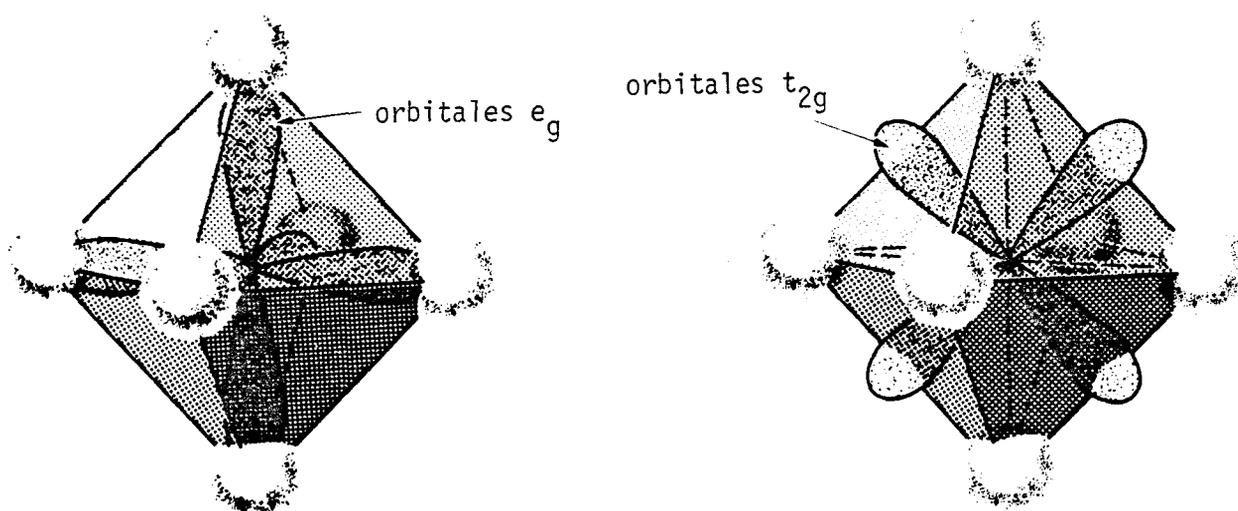


Figure 2.15 : Orbitales  $e_g$  et  $t_{2g}$  en coordination octaédrique avec les anions.

Les orbitales d sont donc divisées en deux sous-niveaux : le sous-niveau supérieur  $e_g$  formé par  $dz^2$  et  $dx^2-y^2$ , et le sous-niveau inférieur  $t_{2g}$  formé par  $dxy$ ,  $dxz$  et  $dyz$ . Un intervalle d'énergie  $\Delta_o$  sépare ces deux sous-niveaux (figure 2.17).

- en coordination tétraédrique (figure 2.16) les orbitales 3d sont également séparées en deux sous-niveaux : le sous-niveau supérieur (le moins stable)  $t_2$  comprenant les orbitales  $dxy$ ,  $dyz$  et  $dxz$  et le sous-niveau e comprenant les orbitales  $dz^2$  et  $dx^2-y^2$ . La différence d'énergie entre ces deux sous-niveaux est notée  $\Delta_t$  (figure 2.17).

L'importance de  $\Delta_o$  et de  $\Delta_t$  repose en particulier sur le mode de remplissage des orbitales 3d par les électrons. En effet ceux-ci ont tendance d'une part à occuper les niveaux d'énergie les plus bas (donc les niveaux les plus stables) et d'autre part, pour un même sous-niveau, à occuper le maximum d'orbitales. Ainsi, en coordinations octaédrique et tétraédrique, un ion peut en théorie acquérir deux types différents de configuration : une configuration dite "low-spin" (L.S.) où les électrons remplissent au maximum les niveaux d'énergie les plus faibles, et une configuration dite "high-spin" (H.S.) où un maximum d'orbitales est occupé.

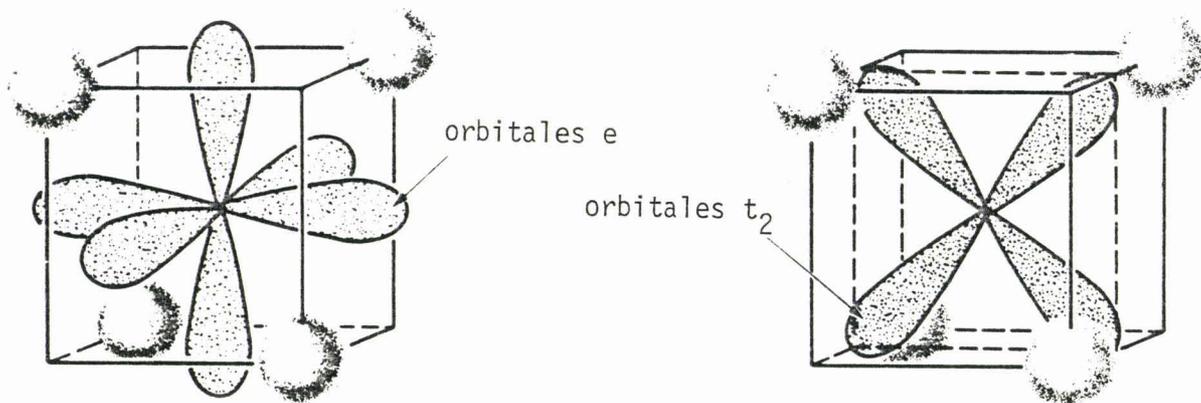


Figure 2.16 : Orbitales e et  $t_2$  en coordination tétraédrique avec les anions.

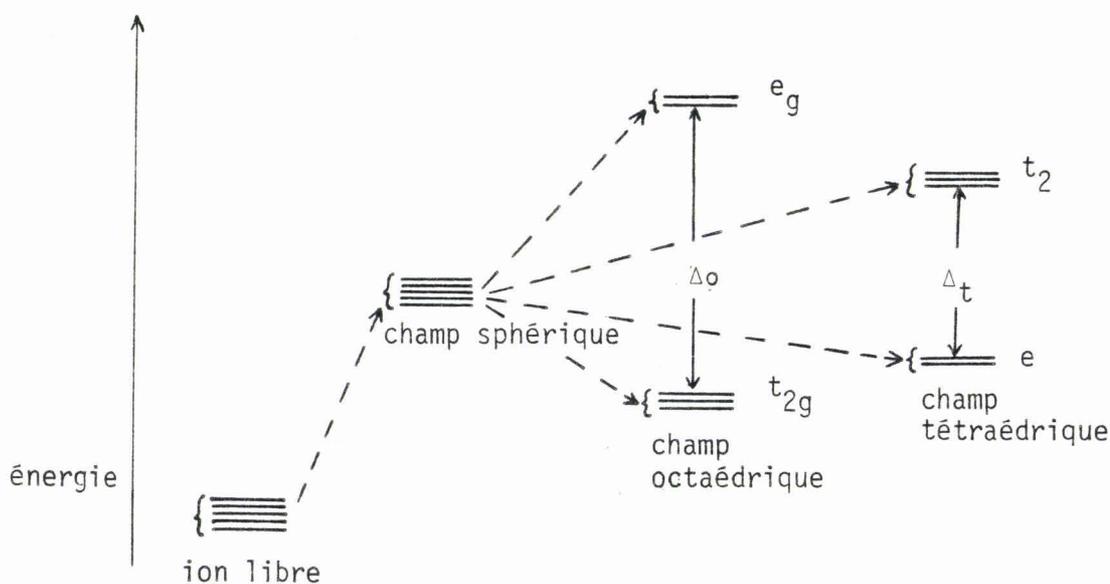


Figure 2.17 : Niveaux énergétiques des cinq orbitales 3d en fonction de leur environnement (d'après Vaughan et Craig, 1978).

Le calcul de l'énergie résultante du niveau 3d (ou C.F.S.E.\* ) et l'étude de l'occupation des orbitales pour chacune de ces

\* C.F.S.E. : crystal field stabilization energy.

configurations (H.S.) et (L.S.) permettent de connaître la répartition préférentielle des cations dans les sites octaédriques ou tétraédriques.

Ainsi  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{3+}$  "low-spin" et  $Fe^{2+}$  "low-spin" sont particulièrement stables en coordination octaédrique ;  $Ni^{3+}$  et  $Co^{2+}$  par contre sont particulièrement stables en site tétraédrique ; d'autre part  $Fe^{3+}$  "high-spin" est plus stable que  $Fe^{3+}$  "low-spin".

Cette étude permet de déterminer le caractère "normal" ou "inverse" des solutions solides étudiées ; ainsi, d'après Vaughan and al. (1971) :

- la linnaeite est un spinelle normal de formule  $Co^{2+}(Co^{3+})_2S_4$ , avec  $Co^{2+}$  en site tétraédrique et  $Co^{3+}$  "low-spin" en site octaédrique.

- la carrollite est également (d'après De Jong et Hoog, 1928) un spinelle normal, de formule  $Cu^{2+}(Co^{3+})_2S_4$  avec  $Cu^{2+}$  en site tétraédrique et  $Co^{3+}$  "low-spin" en site octaédrique.

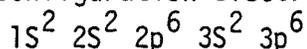
- la polydymite est un spinelle inverse de formule  $Ni^{3+}(Ni^{2+}, Ni^{3+})_2S_4$ .

- enfin la violarite est également un spinelle inverse de formule  $Ni^{3+}(Fe^{2+}, Ni^{3+})_2S_4$  avec  $Fe^{2+}$  "low-spin" en site octaédrique.

## II - 2 - a - 2 - CONFIGURATION ELECTRONIQUE DES ANIONS (OU LIGANDS)

Ces ligands sont constitués d'ions soufre à l'état d'oxydation - 2 ( $S^{2-}$ ). Nous avons vu que chacun de ces ions est lié, dans la structure du thiospinelle, à quatre cations (figure 2.5).

La configuration électronique des anions  $S^{2-}$  peut s'écrire :



Les orbitales 3 S et 3 p vont former quatre orbitales hybrides  $Sp^3$  de la forme :



Ces quatre orbitales, de même énergie, vont induire des liaisons dirigées selon les hauteurs d'un tétraèdre.

## II - 2 - a - 3 - ORBITALES MOLECULAIRES DES THIOSPINELLES

Nous avons vu que les configurations électroniques des cations sont différentes dans un environnement tétraédrique ou octaédrique. La liaison cation-soufre est donc fonction de cet environnement.

. Dans les sites octaédriques (B) les orbitales 4 S, 4 p et eg de 3d du cation forment avec les orbitales  $Sp^3$  du soufre des orbitales moléculaires liantes  $\sigma_B$  stables et des orbitales moléculaires antiliantes  $\sigma_B^*$  instables.

Les orbitales  $t_{2g}$  emplies restent non liantes, ou forment des orbitales moléculaires  $\pi_B$  par recouvrement d'orbitales du soufre.

. Dans les sites tétraédriques (A) les orbitales 4 S, 4 p et  $t_2$  de 3d du cation forment avec les orbitales  $Sp^3$  des anions des orbitales  $\sigma_A$  liantes et  $\sigma_A^*$  antiliantes.

Les orbitales e de 3d restent non liantes.

$\sigma_A$  et  $\sigma_B$  forment une partie de la bande de valence tandis que  $\sigma_A^*$  et  $\sigma_B^*$  contenant les orbitales  $e_g^*$  et  $t_2^*$  appartiennent à la bande de conduction.

Selon Vaughan and al. (1971) ces niveaux  $\sigma_A^*$  et  $\sigma_B^*$  peuvent ou non être séparés suivant la nature des cations occupant les sites A et B et suivant la longueur de la liaison métal-soufre. En effet les niveaux 3d ne sont pas saturés ; lorsque le numéro atomique augmente, ces niveaux se combinent. Ainsi les niveaux  $t_{2g}$  et e sont abaissés dans la bande de valence, et il peut y avoir interaction entre les niveaux  $\sigma_A^*$  et  $\sigma_B^*$ .

Si ces niveaux  $\sigma_A^*$  et  $\sigma_B^*$  sont séparés par un intervalle d'énergie, le thiospinelle est semiconducteur ; les électrons 3d ont tendance à être localisés et le minéral est ferro-, antiferro- ou ferromagnétique.

Par contre si les bandes  $\sigma_A^*$  et  $\sigma_B^*$  se recouvrent, les électrons 3d sont mis en commun : il y a interaction entre les sites tétraédriques et octaédriques. Ces thiospinelles possèdent une conductivité électrique élevée et sont Pauli-paramagnétiques.

Ce modèle des orbitales moléculaires est illustré dans le cas de la linnaeite par la figure 2.18.

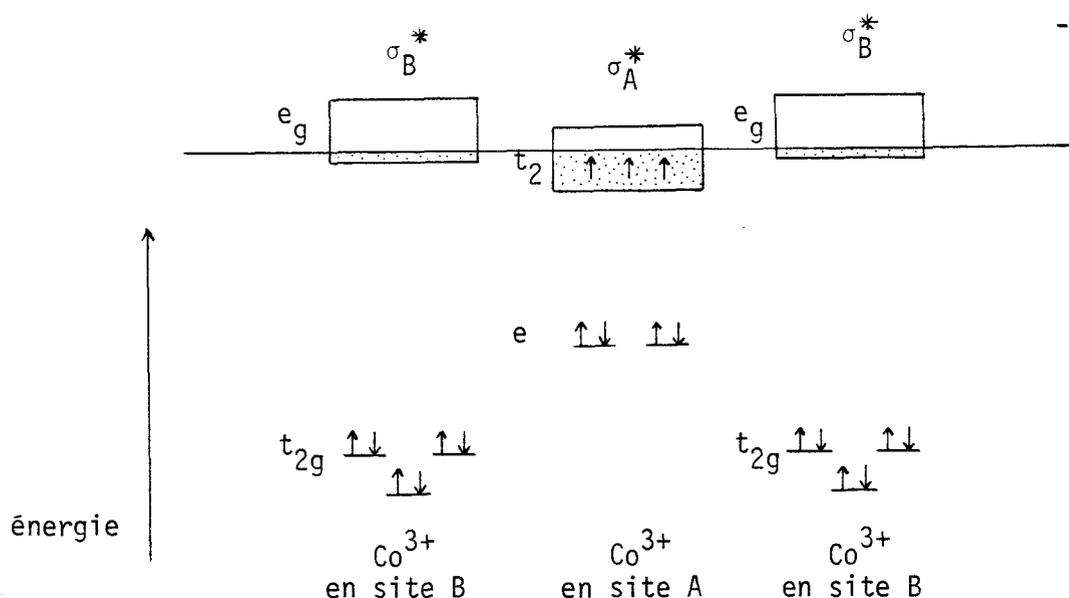


Figure 2.18 : Schéma des niveaux énergétiques des orbitales 3d dans  $\text{Co}_3\text{S}_4$  (d'après Goodenough, 1967, 1969).

Nous pouvons voir sur ce schéma que les niveaux  $\sigma_A^*$  et  $\sigma_B^*$  se recouvrent. En effet la linnaeite est Pauli-paramagnétique, de même que la carrollite, la siegenite et la violarite.

En site octaédrique les six électrons de  $\text{Co}^{3+}$  emplissent les orbitales non liantes  $t_{2g}$ .

En site octaédrique les orbitales  $e$  restent également non liantes et sont occupées par quatre électrons. Les trois autres électrons 3d de  $\text{Co}^{2+}$  occupent les niveaux  $t_2^*$ .

Les orbitales  $e_g^*$  et  $t_2^*$  de  $\sigma_A^*$  et  $\sigma_B^*$  forment des bandes étroites sous la bande de conduction principale, qui est vide. Ces bandes peuvent se recouvrir pour former une bande large, notée  $\sigma^*$ , dans laquelle trois électrons 3d sont totalement délocalisés. De cette délocalisation résulte une interaction entre les ions cobalt en coordinations octaédrique et tétraédrique.

La substitution du cobalt par le nickel conduit à une augmentation des électrons 3d dans la bande  $\pi$  de trois électrons pour  $\text{Co}_3\text{S}_4$  à  $(3+x)$  électrons pour  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{S}_4$ . Ainsi dans le cas de  $\text{Ni}_3\text{S}_4$  (Polydymite) la bande  $\sigma^*$  renferme six électrons. Le niveau de Fermi est plus élevé mais la structure reste celle décrite pour  $\text{Co}_3\text{S}_4$ . Ceci explique l'existence d'une solution solide continue entre la linnaeite ( $\text{Co}_3\text{S}_4$ ), la siegenite  $(\text{Co}, \text{Ni})_3\text{S}_4$  et la polydymite ( $\text{Ni}_3\text{S}_4$ ).

Nous pouvons de même expliquer l'existence d'une solution solide continue entre la linnaeite et la carrollite ( $\text{CuCo}_2\text{S}_4$ ) dont la bande  $\sigma^*$  contient  $(3+2x)$ , donc cinq électrons, et entre la polydymite et la violarite ( $\text{FeNi}_2\text{S}_4$ )

où la présence de fer provoque la diminution du nombre d'électrons dans la bande  $\sigma^*$  de 6 à 4.

## II - 2 - b - ETUDE DU POUVOIR REFLECTEUR DES THIOSPINELLES

### II - 2 - b - 1 - PRINCIPE

La réflectométrie consiste théoriquement à mesurer le rapport entre l'intensité lumineuse incidente et celle réfléchi par un échantillon. Elle dépend de la configuration électronique de cet échantillon : en effet le faisceau incident excite des électrons périphériques par absorption d'une certaine quantité d'énergie. En retournant sur leur niveau initial, ces électrons provoquent l'émission d'un rayonnement visible dont nous mesurons l'intensité : c'est le faisceau réfléchi par l'échantillon \*. Il y a donc exactement correspondance entre rayonnements absorbé et réfléchi. Ceux-ci sont fonction d'une part du nombre d'électrons susceptibles d'être excités par les photons incidents, d'autre part du nombre de niveaux énergétiques libres et proches du niveau de Fermi (niveaux d'excitation des électrons).

Nous avons vu dans le paragraphe I - 2 - 3 - a, que les solutions solides étudiées possèdent une conductivité électrique élevée ; ils ont donc un comportement métallique. Il n'existe pas d'intervalle énergétique (ou bande interdite) entre la bande de valence et les niveaux inférieurs de la bande de conduction. Le pouvoir réflecteur de ces minéraux est donc élevé.

### II - 2 - b - 2 - MESURE DE LA REFLECTANCE - CONDITIONS EXPERIMENTALES

La réflectance, ou pouvoir réflecteur d'un échantillon est, nous l'avons dit, mesurée par le rapport des intensités lumineuses reçue ( $I_o$ ) et réfléchi ( $I_r$ ) par cet échantillon.

$$R = \frac{I_r}{I_o}$$

\* Il découle de cette explication que les mesures doivent se faire en lumière monochromatique.

Mais il n'est pas possible de mesurer l'intensité lumineuse du faisceau incident. Nous devons donc avoir recours à une méthode de calcul indirect de R en utilisant un corps (l'étalon) dont le pouvoir réflecteur  $R_E$  est parfaitement connu. Nous avons alors :

$$R = R_E \times \frac{I_r}{I_E}$$

$I_E$  est l'intensité lumineuse réfléchie par cet étalon.

Le faisceau incident est polarisé rectilignement ; lorsque l'incidence est normale et que le minéral est isotrope (c'est le cas des thio-spinelles), le faisceau réfléchi est lui-même polarisé rectilignement. L'intensité réfléchie par cet échantillon ne varie alors ni selon l'orientation de la surface polie par rapport aux axes de symétrie du cristal lorsque l'on fait tourner la platine du microscope, ni lorsque la direction de polarisation du faisceau incident varie. L'expérimentateur a donc tout intérêt à travailler en incidence normale ; pour réaliser cette condition, les sections polies de l'échantillon et de l'étalon doivent être parfaitement orthogonalisées grâce à une surplatine.

Cependant, en raison des conditions de surface de nos échantillons (très petites et parfois poreuses) nous avons dû utiliser un objectif de grossissement assez fort ( $\times 45$ ) ; cet objectif, s'il nous a permis d'effectuer des mesures sur des surfaces réduites (de diamètre compris entre 7 et 12  $\mu\text{m}$ ), ne nous permet plus de considérer que l'incidence est normale. Nous devons donc mesurer les intensités réfléchies par l'échantillon pour deux directions perpendiculaires du polariseur puis d'en faire la moyenne.

Afin d'améliorer la précision sur R, le pouvoir réflecteur de l'étalon doit être proche de celui de l'échantillon étudié. Pour nos thio-spinelles nous avons donc utilisé un étalon constitué de carbure de tungstène (WC) dont le pouvoir réflecteur est, dans l'air, voisin de 45 %.

Comme nous l'avons vu, un pouvoir réflecteur est défini pour une longueur d'onde donnée. Nous devons donc travailler en lumière monochromatique. Ainsi entre la source de lumière blanche et le microscope nous avons placé un filtre interférentiel qui permet de faire varier la longueur d'onde incidente avec une grande précision ( $\Delta\lambda \approx 4\text{nm}$ ). Nous avons ainsi mesuré l'évolution des pouvoirs réflecteurs de nos solutions solides en fonction de la longueur d'onde entre 500 et 680 nm.

## II - 2 - b - 3 - RESULTATS

Nous n'avons pu réaliser de mesures sur la solution solide de composition  $\text{Co}_3\text{S}_4$ . Nous avons vu en effet dans la première partie de ce mémoire, que ce minéral synthétisé est associé à un autre sulfure, la cattiérite ( $\text{CoS}_2$ ).

Les mesures réalisées pour chacune des autres solutions solides ont été reportées dans le tableau 2.19.

L'évolution de ces valeurs du pouvoir réflecteur en fonction de la longueur d'onde et de la composition chimique des thio-spinelles est illustrée par la figure 2.20.

Bien que les nombreuses courbes représentées sur cette figure se recoupent parfois, nous pouvons cependant noter :

- une augmentation nette du pouvoir réflecteur des solutions solides en fonction de la longueur d'onde.
- une variation du pouvoir réflecteur selon la composition chimique du thiospinelle, particulièrement nette pour une longueur d'onde voisine de 600 nm (bande de longueurs d'onde pour laquelle les intensités réfléchies sont les plus élevées, donc la précision de mesure la plus grande. Les valeurs obtenues à 600 nm ont été reportées sur la figure 2.21.
- cette diminution du pouvoir réflecteur est plus nette pour les solutions solides renfermant du cuivre. En effet les solutions solides de composition  $\text{Co}_{2,75}\text{Cu}_{0,25}\text{S}_4$  et  $\text{Co}_{2,76}\text{Ni}_{0,24}\text{S}_4$  ont respectivement un pouvoir réflecteur de 45,3 et 52,6 % (pour  $\lambda = 600$  nm).
- enfin la substitution du nickel par le fer semble provoquer une augmentation du pouvoir réflecteur puisque le pouvoir réflecteur de  $\text{Fe}_{0,90}\text{Ni}_{2,10}\text{S}_4$  est de 47,9 %, tandis que celui de  $\text{Co}_{0,49}\text{Ni}_{2,51}\text{S}_4$  (très riche en nickel, et proche de la polydymite  $\text{Ni}_3\text{S}_4$ ) est de 45,0 %.

## II - 2 - b - 4 - DISCUSSION ET INTERPRETATION DE CES RESULTATS

Ces résultats doivent pouvoir être reliés à la configuration électronique des thiospinelles. En effet, nous l'avons dit, le pouvoir réflecteur est fonction du nombre de niveaux énergétiques libres

Composition	$\lambda$ nm									
	500	520	540	560	580	600	620	640	660	680
$Co_{2,08}Cu_{0,92}S_4$	42,8	42,8	42,6	42,4	42,1	42,5	42,8	43,4	44,1	44,9
$Co_{2,23}Cu_{0,77}S_4$	40,6	41,7	42,9	43,8	44,4	44,9	45,3	45,2	45,6	45,0
$Co_{2,52}Cu_{0,48}S_4$	43,0	43,3	43,7	44,3	44,8	45,1	45,5	46,7	46,9	47,9
$Co_{2,75}Cu_{0,25}S_4$	46,0	46,0	45,9	45,2	45,5	45,3	45,5	46,0	46,6	47,7
$Co_{2,76}Ni_{0,24}S_4$	49,4	49,8	50,9	51,5	52,2	52,6	53,5	54,2	55,4	55,5
$Co_{2,54}Ni_{0,46}S_4$	49,3	49,5	50,1	50,4	50,3	51,5	51,6	52,2	53,3	54,6
$Co_{2,31}Ni_{0,69}S_4$	48,9	48,7	48,6	48,5	48,8	49,5	50,7	51,9	53,4	54,4
$Co_{2,01}Ni_{0,99}S_4$	44,4	45,3	46,4	47,0	47,7	48,3	49,2	50,3	50,2	50,8
$Co_{1,80}Ni_{1,20}S_4$	44,1	44,9	45,7	46,6	47,3	47,6	48,7	49,1	49,7	50,3
$Co_{1,45}Ni_{1,55}S_4$	45,2	45,5	46,1	46,4	47,2	47,2	48,4	49,8	51,1	53,0
$Co_{1,31}Ni_{1,69}S_4$	46,0	45,8	45,6	45,7	45,6	46,5	47,2	48,1	49,1	50,4
$Co_{1,04}Ni_{1,96}S_4$	45,3	44,9	45,2	45,3	45,6	46,3	46,9	48,0	49,3	50,1
$Co_{0,77}Ni_{2,23}S_4$	41,9	43,0	43,8	44,7	45,4	46,3	47,0	47,7	48,0	48,7
$Co_{0,49}Ni_{2,51}S_4$	41,7	42,3	43,1	43,8	44,6	45,0	45,8	45,8	46,0	46,0
$Fe_{0,90}Ni_{2,10}S_4$	46,1	45,8	46,1	46,4	47,1	47,9	49,2	50,6	52,1	54,2

Tableau 2. 19 -

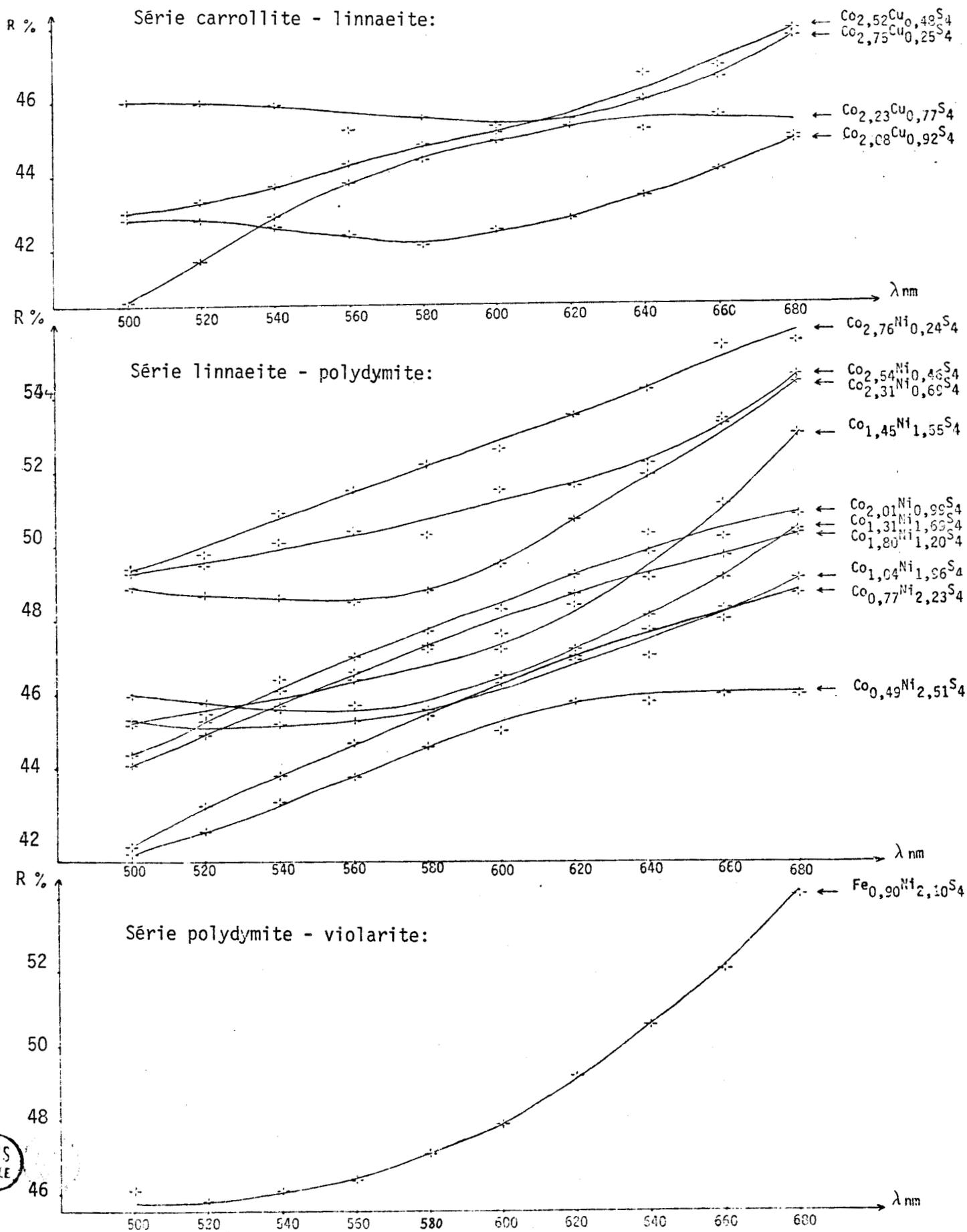
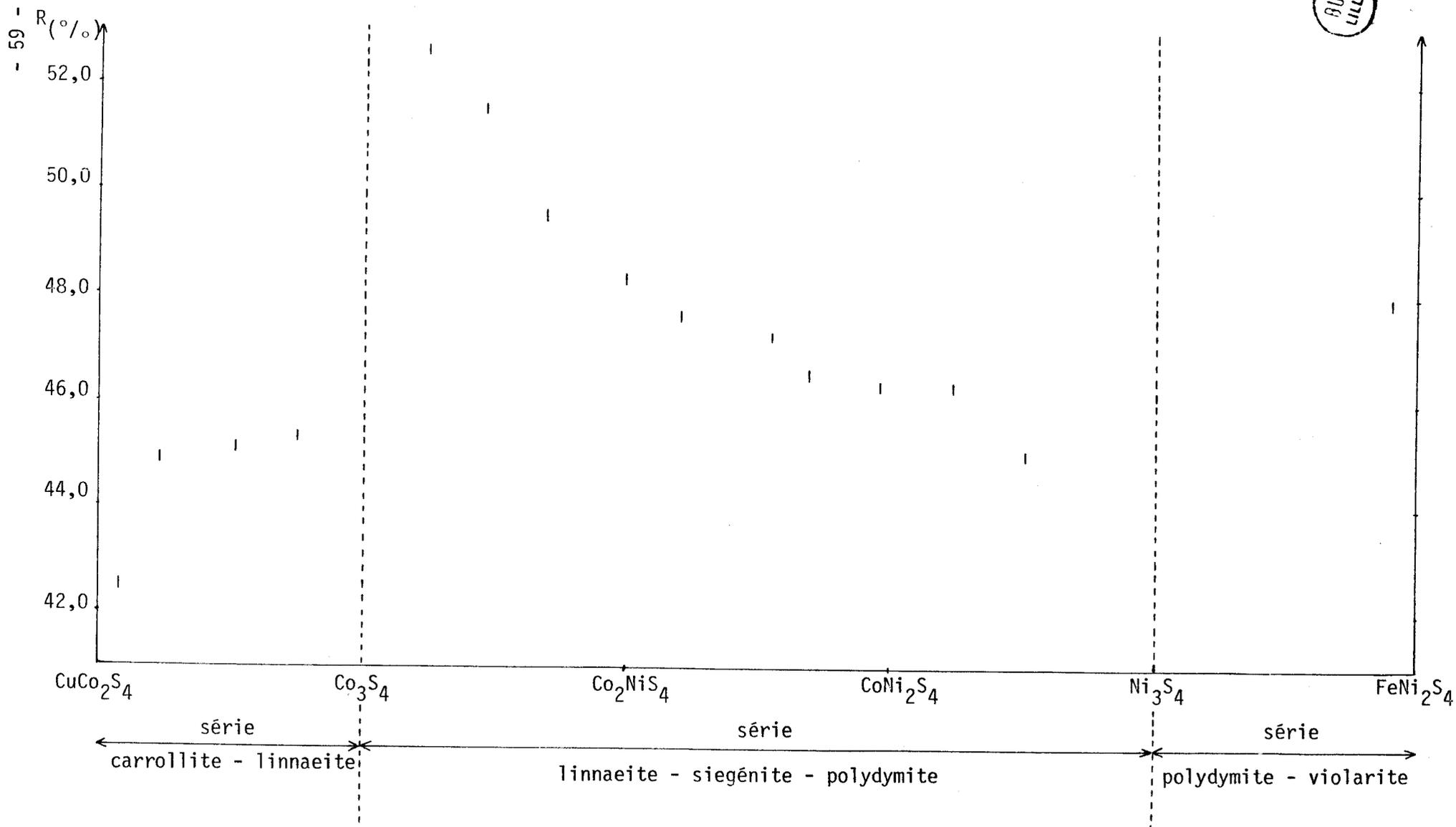


Figure 2.20 - Variation du pouvoir réflecteur des thiospinelles en fonction de la longueur d'onde.

BHS  
LILLE

Figure 2.21 - Variation du pouvoir réflecteur en fonction de la composition chimique du thiospinelle (avec  $\lambda=600\text{nm}$ )



et proches du niveau de Fermi (donc susceptibles de recevoir les électrons excités) et du nombre d'électrons périphériques : c'est-à-dire du nombre effectif d'électrons libres ( $n_{\text{eff}}$ ).

Burns and Vaughan (1970) ont montré que chez les disulfures ce nombre  $n_{\text{eff}}$  diminue de  $\text{FeS}_2$  à  $\text{CoS}_2$ ,  $\text{NiS}_2$  puis  $\text{CuS}_2$ , parallèlement à une diminution du nombre de niveaux antiliants libres, et du pouvoir réflecteur de ces minéraux.

Vaughan and al. (1971) constatent que ce nombre d'électrons libres n'a pas été calculé pour les thiospinelles. Mais, par analogie avec les disulfures, ils pensent que l'augmentation du nombre d'électrons contenus dans les niveaux antiliants doit entraîner une diminution du nombre d'électrons libres, et donc du pouvoir réflecteur. Celui-ci doit donc décroître de  $\text{Co}_3\text{S}_4$  à  $\text{CuCo}_2\text{S}_4$ , de  $\text{Co}_3\text{S}_4$  à  $\text{Ni}_3\text{S}_4$  et de  $\text{FeNi}_2\text{S}_4$  à  $\text{Ni}_3\text{S}_4$ , ce que confirment leurs données. Citons en effet les valeurs du pouvoir réflecteur de ces thiospinelles retenus par ces auteurs :

COMPOSITION	NOMBRE D'ELECTRONS DANS LES NIVEAUX ANTILIANIS:	POUVOIR REFLECTEUR (%) $\lambda = 589 \text{ nm}$
$\text{Cu Co}_2\text{S}_4$	5	44,5 (a)
$\text{Co}_3\text{S}_4$	3	46,5 - 50,5
$(\text{Co, Ni})_3\text{S}_4$	4-5	46,3 - 46,9 (b)
$\text{Ni}_3\text{S}_4$	6	42,8
$\text{FeNi}_2\text{S}_4$	4	44,3 - 45,3

(a) d'après M<sup>C</sup> Leod et Chamberlain (1968)

(b) d'après Petruk et al. (1969)

Les résultats obtenus avec les thiospinelles que nous avons synthétisés sont tout à fait en accord avec ces données, puisque dans la série  $\text{Co}_3\text{S}_4 - \text{CuCo}_2\text{S}_4$  le pouvoir réflecteur que nous avons mesuré décroît avec la substitution du cobalt par le cuivre, qu'elle décroît également entre  $\text{Co}_3\text{S}_4$  et  $\text{Ni}_3\text{S}_4$  (avec la substitution du cobalt par le nickel) et que la substitution du nickel par le fer tend à

augmenter le pouvoir réflecteur du minéral : en effet le pouvoir réflecteur de  $\text{Fe}_{0,90}\text{Ni}_{2,10}\text{S}_4$  (47,9 % avec  $\lambda = 600 \text{ nm}$ ) est élevé par rapport à celui de  $\text{Co}_{0,49}\text{Ni}_{2,51}\text{S}_4$  (45,8 %), thiospinelle riche en nickel.

Considérons d'autre part, les valeurs du pouvoir réflecteur de deux solutions solides particulières :  $\text{Co}_{2,75}\text{Cu}_{0,25}\text{S}_4$  ( $R = 45,3 \%$  avec  $\lambda = 600 \text{ nm}$ ) et  $\text{Co}_{2,76}\text{Ni}_{0,24}\text{S}_4$  ( $R = 52,6 \%$ ). Ces deux thiospinelles renferment à peu près le même pourcentage atomique de cobalt, c'est-à-dire  $(3 - x) \text{ Co}$  avec  $x \approx 0,25$ . Une substitution équivalente du cobalt par le cuivre ou par le nickel conduit donc à des valeurs très différentes du pouvoir réflecteur : il est nettement inférieur chez le thiospinelle renfermant du cuivre.

Ceci peut s'expliquer : nous avons vu (au paragraphe II - 2 - a - 3) que la substitution du cobalt par le nickel fait passer le nombre d'électrons contenus dans  $\sigma^*$  de 3 pour  $\text{Co}_3\text{S}_4$  à  $(3 + x)$  pour  $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{S}_4$ . La substitution du cobalt par le cuivre fait passer ce nombre de 3 à  $(3 + 2x)$  pour  $\text{Co}_{3-x}\text{Cu}_x\text{S}_4$ ; la diminution du nombre effectif d'électrons libres ( $n_{\text{eff.}}$ ) doit donc être plus forte lors de la substitution du cobalt par le cuivre. Dans le cas particulier où la valeur de  $x$  est la même pour ces deux types de substitution, le pouvoir réflecteur du thiospinelle renfermant du cuivre doit être le plus faible. C'est précisément ce que nous avons pu observer à partir des thiospinelles que nous avons synthétisées.

De même puisque le numéro atomique du fer est inférieur à celui du cobalt, le pouvoir réflecteur doit augmenter plus rapidement par substitution du nickel par le fer. C'est ce que nous observons : à  $\lambda = 600 \text{ nm}$ , le pouvoir réflecteur est de 47,9 % pour  $\text{Fe}_{0,90}\text{Ni}_{2,10}\text{S}_4$  (ou  $x = 0,90$ ) ; il est de 46,3 % pour  $\text{Co}_{1,04}\text{Ni}_{1,96}\text{S}_4$  (avec  $x$  égal à 1,04).

## II - 3 - ETUDE EN SPECTROSCOPIE RAMAN DES SOLUTIONS SOLIDES

La spectroscopie Raman met en évidence des modes de vibration au sein d'assemblages polyatomiques du minéral. Une étude des modes de vibration liés à la structure des thiospinelles est donc indispensable : cette étude nous permet en effet d'attribuer les modes de vibration susceptibles d'être actifs en spectroscopie Raman, et d'en connaître le nombre.

II - 3 - a - ETUDE THEORIQUE

α - Principe de l'effet Raman

Lorsque des photons d'énergie  $h\nu_0$  interagissent avec des molécules (ou édifices polyatomiques), il y a effet Raman si les photons diffusés par ces molécules possèdent une énergie  $h\nu$  différente de celle des photons incidents ( $\nu \neq \nu_0$ ). Les différents modes de diffusion possibles des photons sont schématisés par la figure 2.22.

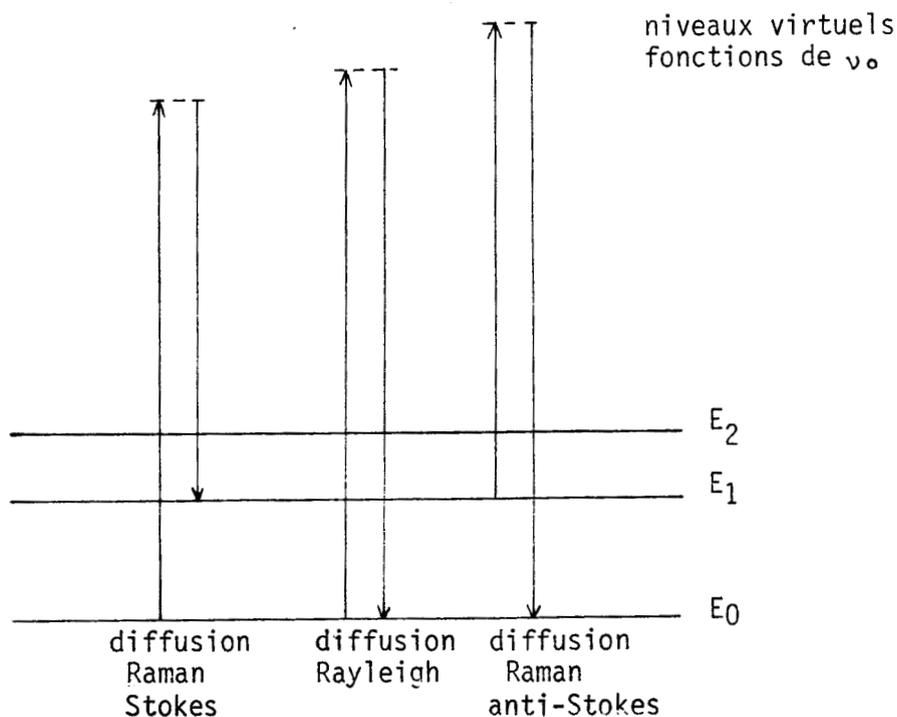


Figure 2.22 : Interprétation mécanique de la diffusion Raman (d'après P. Dhamelincourt, Thèse - 1979).

a) Les photons diffusés ont même énergie que les photons incidents ( $h\nu = h\nu_0$ ) : c'est le cas de la diffusion Rayleigh. Cette diffusion est très intense.

b) Les photons diffusés possèdent une énergie plus faible que les photons incidents ( $h \nu' = h (\nu_0 - \nu)$ ) dans le cas de la diffusion Raman Stokes. Ceci se produit lorsque les molécules, se trouvant dans un état fondamental (ou non excité), captent une partie de l'énergie  $h \nu_0$  qu'elles reçoivent pour parvenir à un état excité. Cette fréquence  $\nu$  correspond à un mode de vibration de la molécule.

c) Enfin dans le cas de la diffusion Raman anti-stokes les photons diffusés possèdent une énergie  $h \nu'$  supérieure à  $h \nu_0$  telle que  $h \nu' = h (\nu_0 + \nu)$ . Ce type de diffusion se produit si les molécules cèdent une énergie  $h \nu$  aux photons incidents en passant d'un état excité à un état fondamental. Cette fréquence  $\nu$  correspond (comme dans le cas de la diffusion Raman Stokes) à un mode de vibration de la molécule.

Le nombre de molécules se trouvant à un état fondamental est généralement beaucoup plus élevé ; ainsi, la diffusion Raman Stokes est plus intense que la diffusion Raman anti-Stokes, et elle diminue évidemment quand augmente la température.

### β) Allure générale des spectres Raman

Les spectres Raman enregistrés photoélectriquement donnent l'intensité diffusée par l'échantillon en fonction du nombre d'onde. Ils sont constitués, comme le montre la figure 2.21, d'une raie principale très intense formée par les réflexions ainsi que par la diffusion Rayleigh, et de raies d'intensités nettement plus faibles, situées de part et d'autre de la raie principale, dues aux diffusions Raman Stokes et anti-Stokes. Les raies Raman anti-Stokes sont symétriques par rapport à la raie principale des raies Raman Stokes, mais d'intensités beaucoup plus faibles. Nous nous contenterons donc d'enregistrer la diffusion Raman Stokes et utiliserons une échelle en nombre d'onde (le zéro correspond à la diffusion sans changement de longueur d'onde).

D'autres raies, moins intenses en général, peuvent apparaître. Ces raies sont dues à des effets secondaires : vibrations harmoniques (ou de second ordre), somme ou différence de deux vibrations dites "fondamentales" ou de premier ordre...

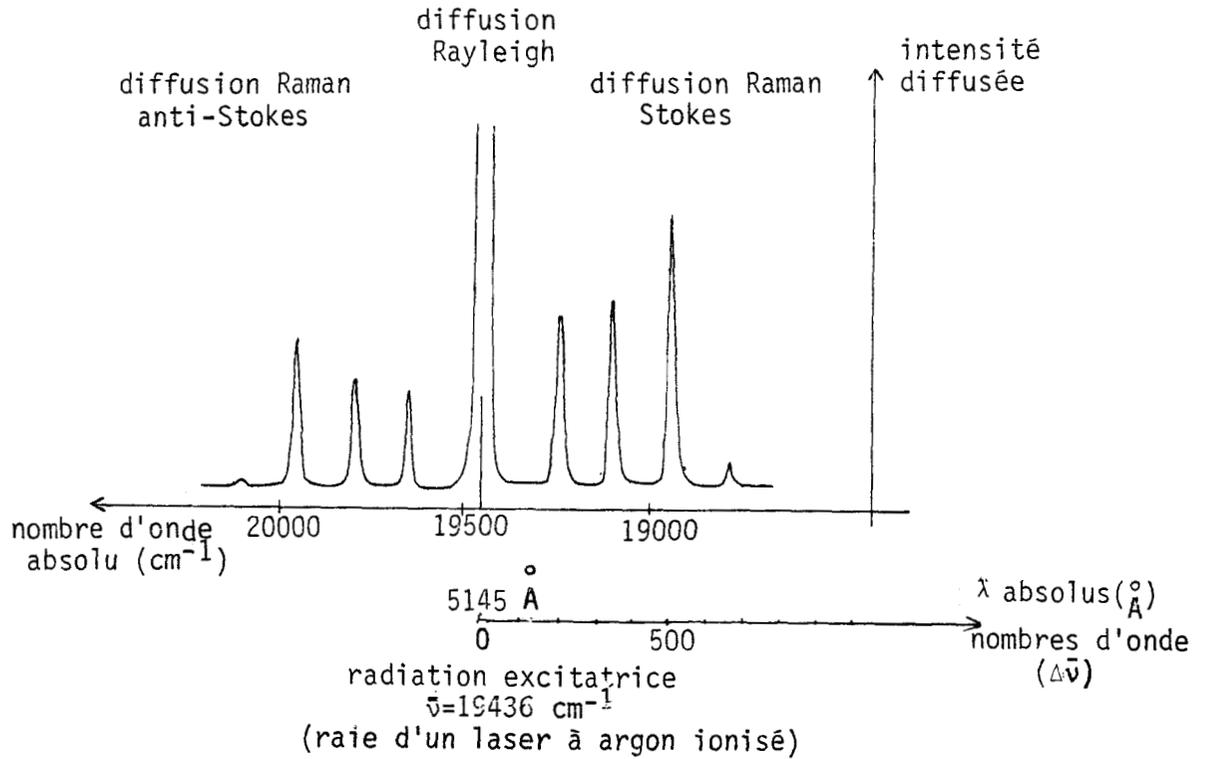


Figure 2.23 : Présentation d'un spectre Raman (d'après P.Dhamelincourt, Thèse - 1979).

γ) Dénombrement des modes de vibration de la structure des thiospinelles

D'après l'étude des thiospinelles que nous avons réalisée en microscopie électronique, quatre groupes spaciaux peuvent être envisagés pour la structure de ces minéraux :  $Fd3m (O_h^7)$ ,  $Fm3m (O_h^5)$ ,  $F_{43m} (T_d^2)$  et  $F_{432} (O^3)$ . Ces groupes spaciaux appartiennent aux trois classes de symétrie suivantes :  $m3m (O_h)$ ,  $43m (Td)$  et  $432 (O)$ . Les tables de caractères nous donnent les types de symétrie (ou représentations irréductibles) correspondant à chacune de ces classes :

Classe de symétrie	Types de symétrie
$O_h$	$A_{1g}-A_{2g}-E_g-T_{1g}-T_{2g}-A_{1u}-A_{2u}-E_u-T_{1u}-T_{2u}$
$T_d$	$A_1-A_2-E-T_1-T_2$
$O$	$A_1-A_2-E-T_1-T_2$

Pour une classe donnée, la contribution des différents ions de la structure à chacun de ces types de symétrie est fonction du degré de liberté de l'ion par rapport au type de symétrie.

Ainsi à la classe de symétrie  $O_h$  sont associés les modes de vibration suivants :

$$\Gamma_{\text{vib}} = A_{1g} + E_g + T_{1g} + 3T_{2g} + 2A_{2u} + 2E_u + 5T_{1u} + 2T_{2u}$$

Seuls les modes  $T_{1u}$  font intervenir tous les types d'ions de la structure (d'après Boldish and White, 1977).

Deux types de modes de vibration peuvent être distingués :

- les modes internes (i) dus aux déformations internes de l'assemblage polyatomique. Ces modes ont des fréquences élevées puisque les atomes sont fortement liés.

- les modes externes dus aux déplacements mutuels de ces assemblages. Ils sont caractéristiques de la symétrie et de la composition du motif cristallin. Ils comprennent les oscillations de translation (T) et de rotation (R).

Le dénombrement des modes de vibration actifs en Raman pour une classe de symétrie particulière peut être déterminé à partir d'un tenseur de polarisabilité. En effet, un champ électrique  $\vec{E}$  (associé par exemple à un faisceau lumineux de fréquence  $\nu$ ) arrivant sur une molécule (ou un édifice polyatomique) provoque l'apparition d'un dipôle  $\vec{\mu}$  tel que  $\vec{\mu} = \alpha \vec{E}$  ( $\alpha$  = Polarisation de la molécule).

$$\text{Or } |\vec{E}| = E_0 \cos 2\pi\nu t \text{ d'où } |\vec{\mu}| = \alpha E_0 \cos 2\pi\nu t$$

Si à cette molécule est associé un mouvement de vibration de fréquence  $\nu'$ , sa polarisabilité devient :  $\alpha = \alpha_0 + \beta \cos 2\pi\nu' t$ .

$\beta$  = facteur de variation de la polarisabilité en fonction de  $\nu'$ . Le dipôle  $\mu$  devient alors :

$$|\vec{\mu}| = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu t + 1/2 \beta E_0 \left[ \cos 2\pi(\nu - \nu')t + \cos 2\pi(\nu + \nu')t \right]$$

Diffusion Rayleigh	Diffusion Raman Stokes	Diffusion Raman anti-Stokes
-----------------------	---------------------------	--------------------------------

Si le dipôle  $\vec{\mu}$  est parallèle à  $\vec{E}$ , il se définit comme précédemment par un scalaire ( $\vec{\mu} = \alpha \vec{E}$ ). Par contre si  $\vec{\mu}$  et  $\vec{E}$  ne sont plus parallèles,  $|\vec{\mu}|$  est alors défini par une série de trois équations :

$$\begin{aligned}\mu_x &= \alpha_{xx} E_x + \alpha_{xy} E_y + \alpha_{xz} E_z \\ \mu_y &= \alpha_{yx} E_x + \alpha_{yy} E_y + \alpha_{yz} E_z \\ \mu_z &= \alpha_{zx} E_x + \alpha_{zy} E_y + \alpha_{zz} E_z\end{aligned}$$

x, y et z sont les trois axes de coordonnées fixés dans la molécule. Le tenseur de polarisabilité est de la forme :

$$\begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix}$$

Ce tenseur est ici symétrique : il ne possède donc dans le cas le plus général que six composantes indépendantes. Ce nombre peut être réduit en raison de la symétrie du groupe d'espace auquel est rattachée la molécule.

Les tables de caractères nous indiquent pour chaque groupe d'espace, les modes pouvant, en théorie, être actifs en diffusion Raman.

Ainsi, pour un groupe d'espace donné, à un mode (tel que  $A_1, A_2 \dots$ ) correspond une raie Raman si au moins une composante de  $\alpha$  appartient à la même représentation que ce mode.

Afin de simplifier l'analyse des résultats obtenus en spectroscopie Raman nous allons former la conjecture que nos thiospinelles sont rattachés à la classe de symétrie  $O_h^*$ . Dans ce cas, cinq modes de vibration sont susceptibles d'effet Raman :

$$\Gamma_{\text{Raman}} = A_{1g} + E_g + 3T_{2g}$$

Les modes  $A_{1g}$  et  $E_g$  sont des modes internes dus à un mouvement d'élongation de la sous-structure de l'anion : lors de la vibration  $A_{1g}$  chaque anion subit un même déplacement suivant  $[111]$ . Deux modes  $T_{2g}$  sont également des modes internes ; le troisième mode  $T_{2g}$ , est un mode externe de translation. L'un de ces modes  $T_{2g}$  est dû au mouvement des cations A (en site tétraédrique), et les deux autres au mouvement des anions (d'après Boldich and White, 1977).

\* Shimizu et al. (1975) ont de même interprété les spectres Raman, obtenus avec  $CdIn_2S_4$ , sur la base de la symétrie  $O_h^*$ , alors que la symétrie de ce minéral est  $T_d$  ou  $T$  à température ambiante.

Les fréquences de ces vibrations dépendent évidemment de la nature des ions présents, et des forces de liaisons qui unissent ces ions.

## II - 3 - b - ETUDE EXPERIMENTALE

### $\alpha$ - Appareillage

Pour réaliser cette étude nous avons utilisé une microsonde Laser à effet Raman : MOLE\*. La figure 2.24 illustre le schéma optique de cette microsonde.

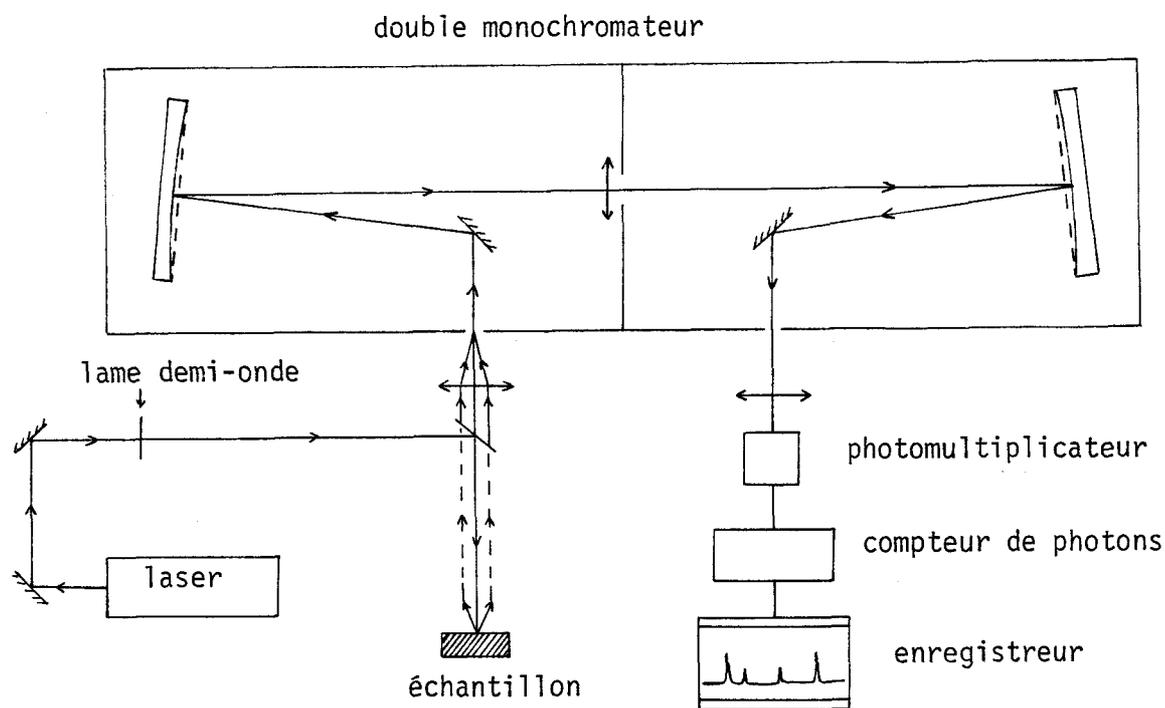


Figure 2.24 : Schéma optique simplifié de la microsonde Raman fonctionnant en mode spectre (d'après P. Dhamelincourt, 1979).

L'échantillon à analyser est placé sur une platine d'un microscope optique classique.

A la sortie du laser est placé un filtre interférentiel afin d'éliminer les raies non stimulées émises par le plasma ; le faisceau incident est donc cohérent, monochromatique, et polarisé rectilignement grâce aux deux fenêtres à l'incidence Brewsterienne fermant le tube laser (une lame demi-onde permet de faire tourner le plan de polarisation).

\* MOLE : Molecular Optical Laser Examiner.

Le microscope permet de focaliser ce faisceau incident sur l'échantillon. Un double monochromateur, relié à un photomultiplicateur couplé à un compteur de photons suivi d'un enregistreur permet d'analyser les rayonnements diffusés par l'échantillon.

Cette étude a été réalisée à température ordinaire avec comme source un laser à argon ionisé émettant la longueur d'onde 514,5 nm.

### $\beta$ - Echantillons

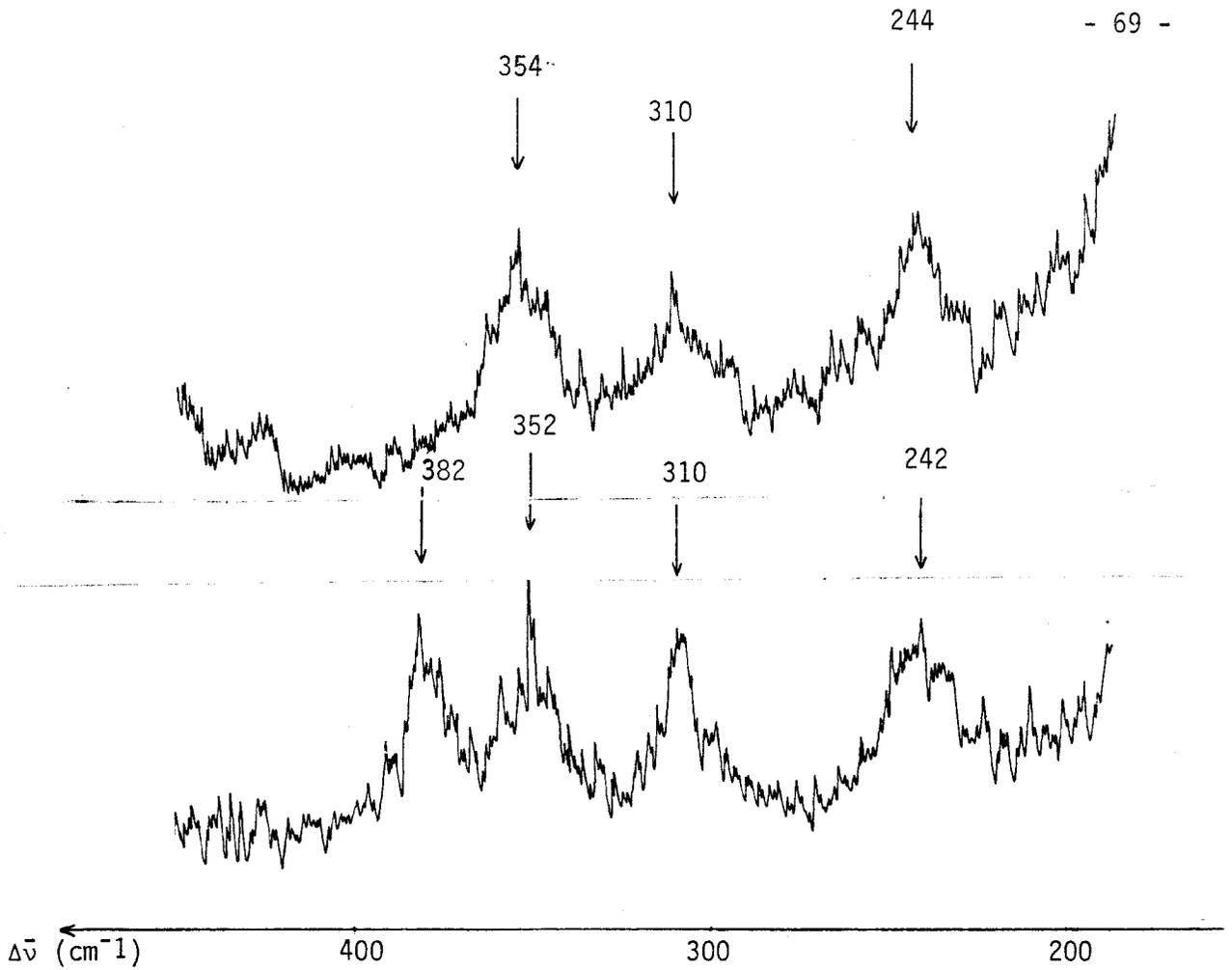
La microsonde Raman laser permet l'étude d'échantillon de dimension réduite, jusqu'à 1  $\mu\text{m}$  de diamètre (ce qui correspond à la dimension du faisceau). La profondeur analysée est de un à quelques  $\mu\text{m}$ . Ainsi les minéraux peuvent-ils être étudiés sous forme de poudre ou de monocristaux.

D'autre part la puissance du faisceau au niveau de l'échantillon est faible. Comprise, lors de cette étude, entre 250 et 300 mW à la sortie du laser elle est ensuite fortement affaiblie par le montage optique. L'échantillon ne subit donc ni destruction ni contamination.

### $\alpha$ - Etude en spectroscopie Raman des solutions solides

En raison de l'intensité très élevée de la radiation excitatrice due au fort pouvoir réflecteur des échantillons, les vibrations de nombre Raman inférieur à 200  $\text{cm}^{-1}$  n'ont pu être enregistrées.

Les figures 2.25 nous donnent deux exemples caractéristiques des spectres obtenus à partir de poudres finement cristallisées des solutions solides. Les raies obtenues sont souvent larges et peu intenses ; leurs positions variant peu d'une solution solide à une autre, nous les avons classées selon l'ordre de grandeur des valeurs des nombres d'onde (notes de  $\bar{\nu}_1$  à  $\bar{\nu}_5$ ) dans les cinq colonnes du tableau 2.26.



Figures 2.25 : Spectres Raman réalisés avec la solution solide de composition  $\text{Co}_{2,52}\text{Cu}_{0,48}\text{S}_4$  (a) et la solution solide de composition  $\text{Co}_{2,01}\text{Ni}_{0,99}\text{S}_4$  (b).

		Raie n°	1	2	3	4	5
		$\Delta \bar{\nu} \pm 1 \text{cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_1$	$\bar{\nu}_2$	$\bar{\nu}_3$	$\bar{\nu}_4$	$\bar{\nu}_5$
Composition							
% atomique Cu/Co	$\text{Co}_{2,52}\text{Cu}_{0,48}\text{S}_4$			354	310	244	
	$\text{Co}_{2,23}\text{Cu}_{0,77}\text{S}_4$			352	308	244	
% atomique Ni/Co	$\text{Co}_{2,54}\text{Ni}_{0,46}\text{S}_4$			355	313	242	
	$\text{Co}_{2,01}\text{Ni}_{0,99}\text{S}_4$	382	352	310	242		
	$\text{Co}_{1,80}\text{Ni}_{1,20}\text{S}_4$	384	351	308	250	234	
	$\text{Co}_{1,45}\text{Ni}_{1,55}\text{S}_4$	384	354	308	257		
	$\text{Co}_{1,31}\text{Ni}_{1,69}\text{S}_4$	382	354	309			
	$\text{Co}_{1,04}\text{Ni}_{1,96}\text{S}_4$	388	354	308			

Tableau 2.26 : Raies observées (notées en nombre d'onde  $\bar{\nu}$ ) pour chaque thiospinelle étudié.



La raie numéro 1 (de nombre d'onde  $\bar{\nu}_1$ ) n'apparaît pas sur les spectres des trois premières solutions solides étudiées. Par contre, les raies numéros 2 et 3 (de nombre d'onde  $\bar{\nu}_2$  et  $\bar{\nu}_3$ ) sont présentes sur tous les spectres. La raie numéro 4 n'apparaît pas sur les deux derniers spectres. Enfin la raie numéro 5 n'est présente que sur le spectre de  $\text{Co}_{1,80}\text{Ni}_{1,20}\text{S}_4$ .

D'autre part les résultats regroupés dans ce tableau 2.26 ne nous permettent pas d'établir une relation entre les variations de fréquence des raies d'une solution solide à une autre et l'évolution de la composition chimique de ces solutions solides.

Nous pouvons cependant essayer d'attribuer ces raies, à partir de la bibliographie, à des modes de vibration particuliers. Brüesch and D'Ambrogio (1972) d'une part et Shimizu and al. (1974) d'autre part ont étudié respectivement les thiospinelles de composition  $\text{CdCr}_2\text{S}_4$  et  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  en spectroscopie Raman. Les raies obtenues ont été attribuées par ces auteurs, dans l'hypothèse d'une symétrie  $O_h^7(\text{Fd}3\text{m})$ , aux modes de vibration suivants :

	$\text{CdCr}_2\text{S}_4$	$\text{CdIn}_2\text{S}_4$
Mode de vibration		
$A_{1g} (i)$	394	366
$E_g (i)$	256	185
$T_{2g} (i)$	351	312
$T_{2g} (i)$	280	247
$T_{2g} (T)$	101	93

Nous pouvons constater que les positions des raies de  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  sont plus faibles que celles de  $\text{CdCr}_2\text{S}_4$ . Ces deux minéraux ont même symétrie, il semble donc que seule la substitution du chrome par l'indium (dont le numéro atomique est beaucoup plus élevé) entraîne une diminution du nombre d'onde de

chacune des vibrations. Il convient donc de comparer les spectres des thio-spinelles étudiés avec celui de  $\text{CdCr}_2\text{S}_4$  plutôt qu'avec celui de  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$ .

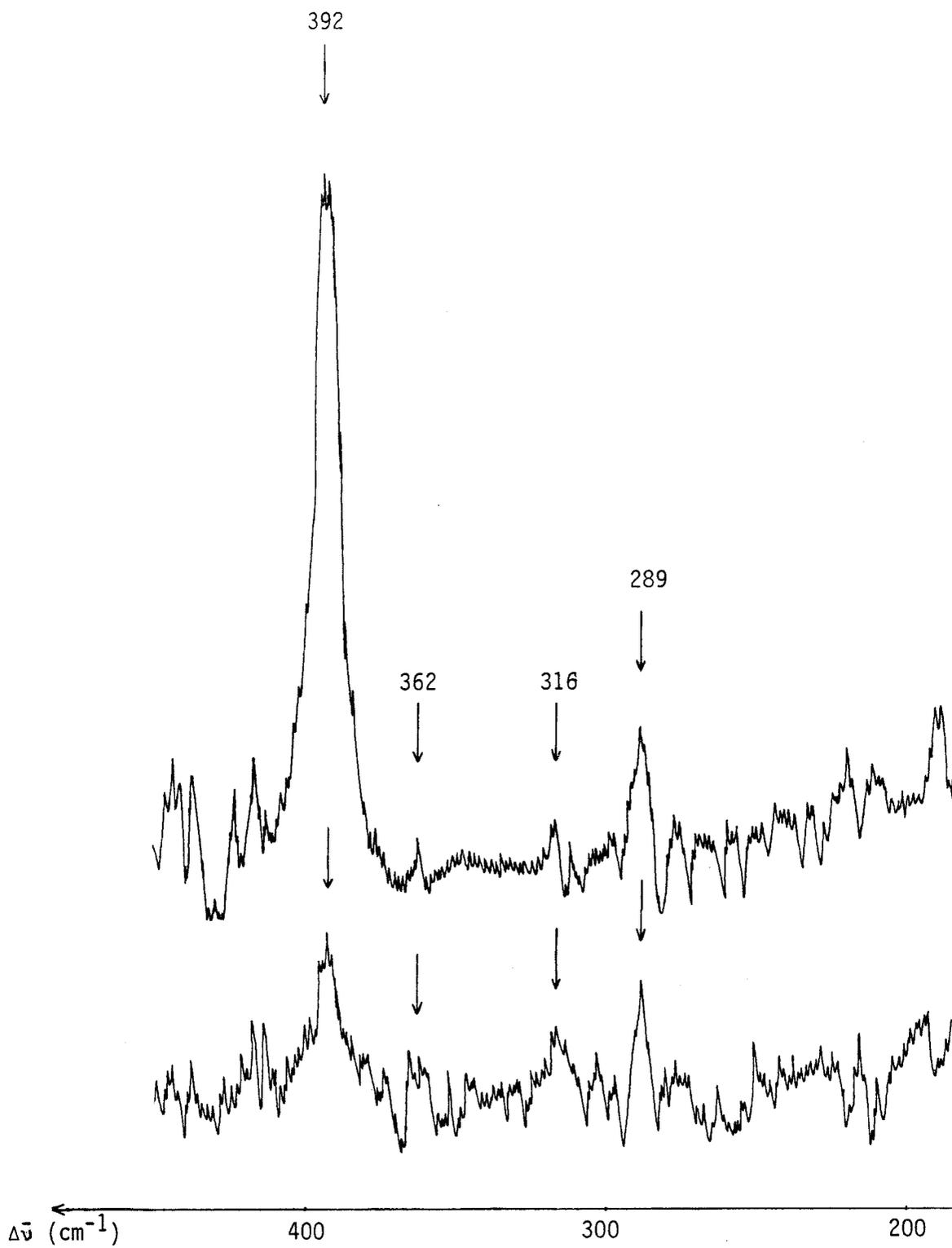
Cette hypothèse nous permet de penser que les raies numéros 1, 4 et 2 des solutions solides étudiées sont dues respectivement au mode de vibration  $A_{1g}(i)$ , à  $E_g(i)$ , et au premier mode de vibration  $T_{2g}(i)$ . Restent les raies numéros 3 et 5 : cette dernière ne peut être attribuée au second mode de vibration  $T_{2g}(i)$  car sa fréquence serait alors plus élevée (ou le nombre d'onde plus faible) que celle obtenue avec  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  (ce qui contredit notre hypothèse de départ). Cette raie n'apparaissant que sur un seul spectre, elle pourrait résulter d'une vibration due à des effets secondaires. Par contre, il se peut que les raies numéro 3 (de nombre d'onde  $\bar{\nu}_3$ ) soient, elles, dues à ce mode de vibration interne  $T_{2g}$  dont la fréquence serait alors légèrement plus faible pour nos solutions solides que pour  $\text{CdCr}_2\text{S}_4$  ( $\bar{\nu}_3 \approx 310 \text{ cm}^{-1}$  et  $\bar{\nu}(T_{2g}(i)) = 280 \text{ cm}^{-1}$  chez  $\text{CdCr}_2\text{S}_4$ ).

Par ailleurs l'étude en spectroscopie Raman de cristaux provenant de la synthèse de  $\text{Co}_3\text{S}_4$  est intéressante (ces cristaux sont, nous l'avons vu, constitués principalement de cattierite ( $\text{CoS}_2$ ) entourée de linnaeite) : l'étude de l'un de ces cristaux nous a permis d'obtenir les spectres représentés sur les figures 2.27. Ces deux spectres ont été enregistrés dans les mêmes conditions si ce n'est que la direction de polarisation du faisceau incident a été modifiée par rotation de  $45^\circ$  de la lame demi-onde avant l'enregistrement du second spectre.

Formons la conjecture que les raies de ces spectres dont les positions sont proches des raies obtenues précédemment pour les autres solutions solides sont dues aux modes de vibration de  $\text{Co}_3\text{S}_4$ . Ces raies sont au nombre de quatre, situées à  $\bar{\nu} = 392, 362, 316$  et  $289 \text{ cm}^{-1}$ .

Comparons ces valeurs de  $\bar{\nu}$  à celles obtenues par exemple avec la solution solide de composition  $\text{Co}_{2,01}\text{Ni}_{0,99}\text{S}_4$  (dont le spectre présente les raies numéros 1, 2, 3 et 4).

Raie n°	$\text{Co}_{2,01}\text{Ni}_{0,99}\text{S}_4$	$\text{Co}_3\text{S}_4$ (?)
1	382	392
2	352	362
3	310	316
4	240	289



Figures 2.27



Les positions de ces quatre raies de  $\text{Co}_3\text{S}_4$  sont toutes légèrement supérieures (en nombre d'onde) à celles des autres solutions solides. La substitution du nickel ou du cuivre par le cobalt tendrait ainsi à augmenter les fréquences des vibrations. Ceci nous semble logique parce que le cobalt est plus léger que le nickel ou le cuivre.

D'autre part l'intensité de la raie située à  $392 \text{ cm}^{-1}$  (voir figure 2.26) varie de façon importante en fonction de la direction de polarisation du faisceau incident. Une raie de ce type ne peut être due qu'à un mode de vibration parfaitement symétrique, tel que  $A_{1g}$ . Ceci expliquerait le fait que cette raie n'apparaisse pas sur les spectres des trois premières solutions solides étudiées.

En résumé nous pensons que les raies obtenues lors de l'étude de nos solutions solides peuvent être attribuées aux modes de vibration suivants :

Mode de vibration	$\Delta \bar{\nu} \text{ cm}^{-1}$	Composition du thiospinelle
$A_{1g} (i)$	$\bar{\nu}_1 \approx 384$	$(\text{Co}, \text{Ni})_3 \text{S}_4$ ou $(\text{Co}, \text{Cu})_3 \text{S}_4$ ; $\text{Co}_3\text{S}_4 (?)$
$E_g (i)$	$\bar{\nu}_4 \approx 245$	
$T_{2g} (i)$	$\bar{\nu}_2 \approx 352$	
$T_{2g} (i)$	$\bar{\nu}_3 \approx 310$	

La fréquence du mode externe de translation  $T_{2g}$  étant faible ( $\bar{\nu}(T_{2g}(T)) = 101$  et  $93 \text{ cm}^{-1}$  chez  $\text{CdCr}_2\text{S}_4$  et  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$ ), ce mode n'a pu être enregistré sur nos spectres.



## CONCLUSION

Afin de tenter de relier variation de la composition chimique et propriétés physiques des thiospinelles naturels, nous avons réalisé la synthèse de certains de ces minéraux en nous attachant :

- à ne substituer que deux métaux à la fois ;
- à effectuer ces substitutions dans des proportions régulières.

Nous avons ainsi obtenu des cristaux appartenant aux séries continues de solutions solides suivantes :

- .  $\text{Cu Co}_2 \text{S}_4$  (Carrollite) -  $\text{Co}_3 \text{S}_4$  (Linnaeite)
- .  $\text{Co}_3 \text{S}_4$  -  $(\text{Co, Ni})_3 \text{S}_4$  (Siegenite) -  $\text{Ni}_3 \text{S}_4$  (Polydymite)
- .  $\text{Ni}_3 \text{S}_4$  -  $\text{Fe Ni}_2 \text{S}_4$  (Violarite)

Ce sont ces minéraux que nous avons étudiés :

- La radiocristallographie nous a permis de vérifier leur mode de réseau (cubique F) et de constater une évolution de paramètre de la maille en fonction de la composition chimique : celui-ci, compris entre 9,350 et 9,440 Å, augmente par substitution :

- . du cobalt par le nickel ou le cuivre ;
- . du fer par le nickel.

Il est plus grand quand s'élève le numéro atomique des cations contenus dans la maille.

- La diffraction électronique a confirmé cette évolution du paramètre et nous a permis d'attribuer aux cristaux étudiés différents groupes spatiaux :

- .  $F_{d3m}$  pour les uns ;
- .  $F_{m3m}$   $F_{432}$  ou  $F_{\bar{4}3m}$  pour les autres.

Cette variation du groupe spatial n'est pas due uniquement à une variation de composition chimique. Une étude plus systématique devrait permettre de mettre en évidence l'influence d'autres facteurs (tels que la température ou les conditions de synthèse...).

- La mesure du pouvoir réflecteur des cristaux a permis de mettre en relation leur composition chimique et leur pouvoir réflecteur : ce dernier diminue (pour une longueur d'onde incidente donnée) par substitution du cobalt par le nickel ou le cuivre ; du fer par le nickel ; c'est-à-dire par substitution de cations de numéros atomiques plus élevés.

Cette relation a pu être expliquée : en effet, la configuration des orbitales moléculaires est la même pour tous ces minéraux ; la substitution de cations

dont le numéro atomique est plus élevé entraîne simplement une augmentation du nombre d'électrons occupant les niveaux énergétiques antiliants, donc une diminution du pouvoir réflecteur du minéral.

- Enfin la spectroscopie Raman a permis de mettre en évidence des modes de vibration des cristaux. Nous avons pu remarquer que leurs fréquences sont très proches pour différentes solutions solides, mais avons pu proposer une attribution de ces modes de vibration ; en particulier l'observation d'une variation importante de l'intensité de la raie de fréquence la plus élevée nous permet de penser qu'elle est due à un mode de vibration  $A_{1g}$  totalement symétrique.

Toutes ces propriétés et leurs variations, mises en évidence sur des cristaux synthétiques, peuvent être étendues aux minéraux naturels et permettre par là-même une meilleure connaissance minéralogique des thiospinnelles.

PLANCHES PHOTOGRAPHIQUES

Ces photographies ont été réalisées au microscope à balayage sur des cristaux de linnaeite ( $\text{Co}_3\text{S}_4$ ).

Photo n° 1 (x1500)

Photo n° 2 (x1200)

forme:  $\{111\} + \{hk0\}$

Photo n° 3 (x500)

forme:  $\{100\} + \{111\} + \{hk0\}$

Photo n° 4 (x1500)

accolements: cristaux de forme  $\{100\}$  et  $\{hk0\} + \{111\}$

Photo n° 5 (x1200)

forme:  $\{hk0\} + \{111\} + \{100\}$

Photo n° 6 (x1200)

formes:  $\{111\}$  et  $\{100\} + \{111\}$

Photo n° 1

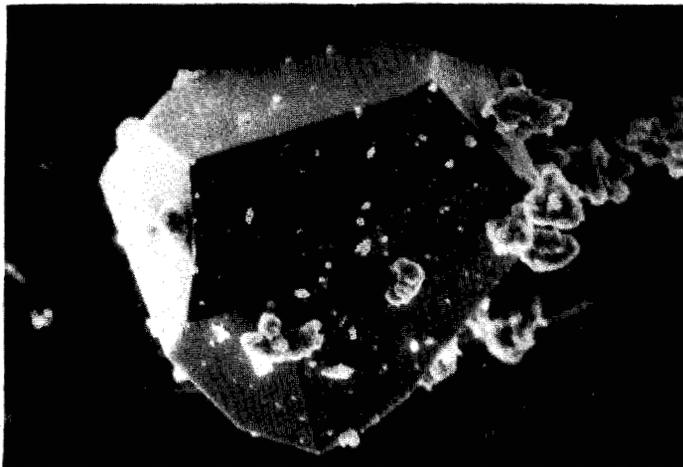
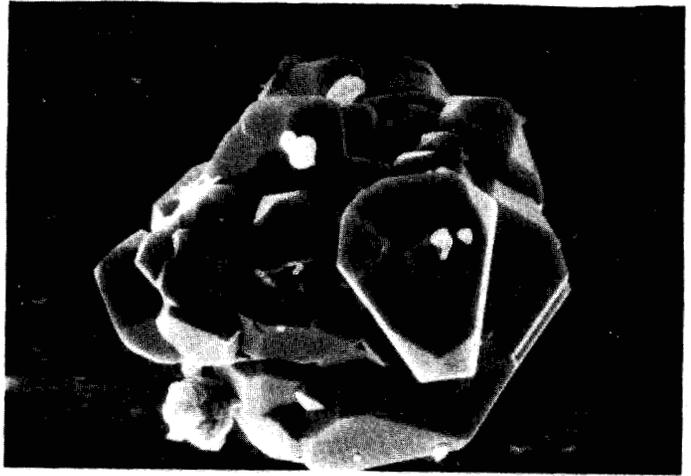
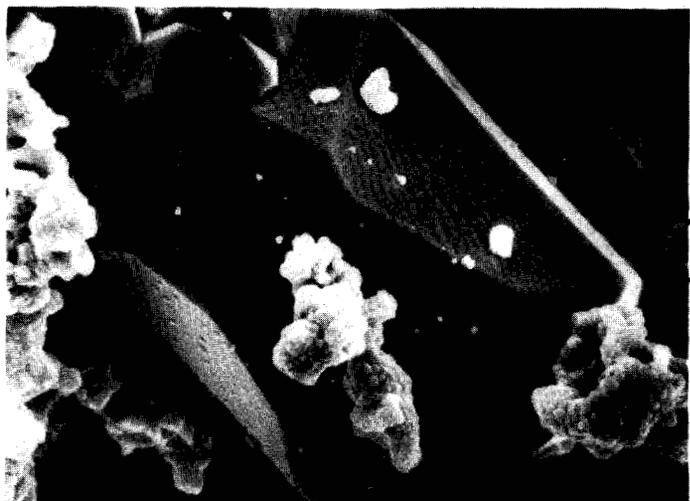


Photo n° 2

Photo n° 3



BUS  
LILLE

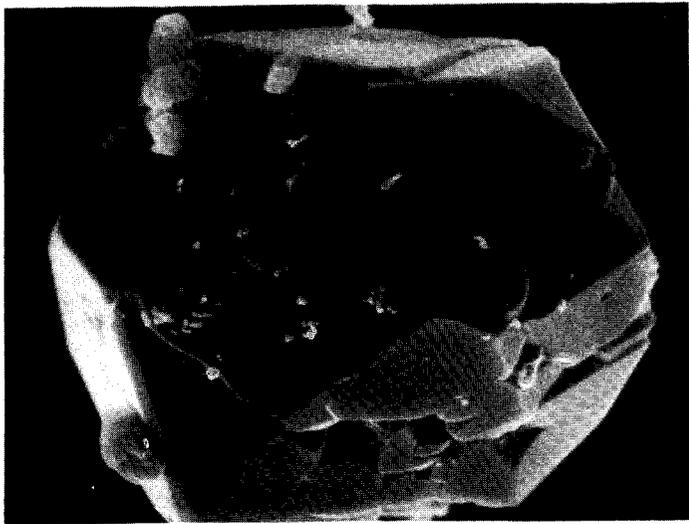


Photo n° 4

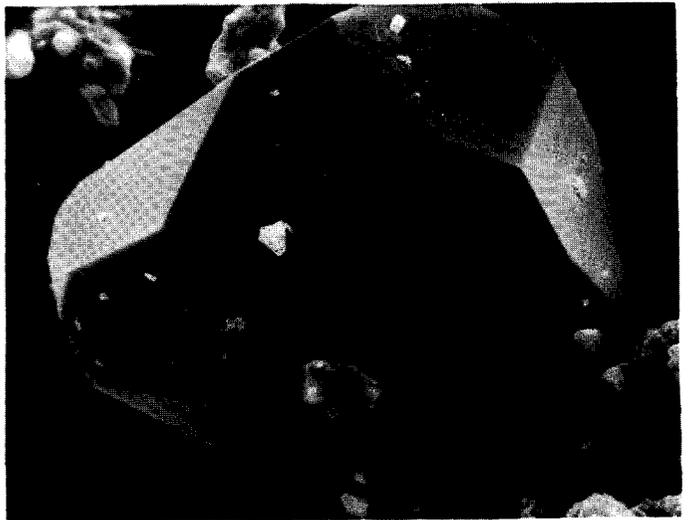


Photo n° 5

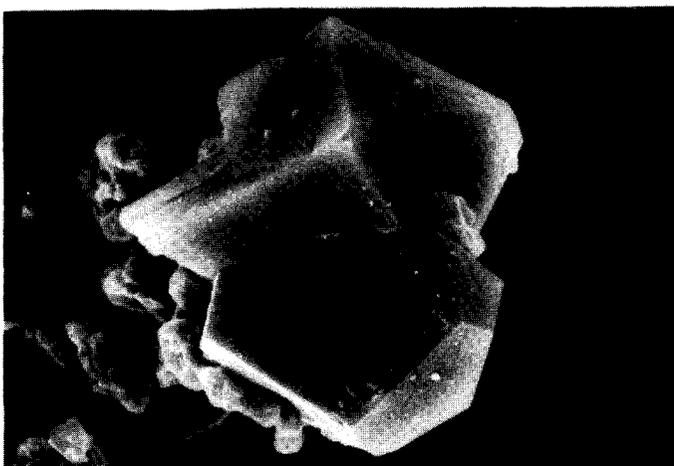


Photo n° 6



BIBLIOGRAPHIE

- BERRY, L.G. and MASON, B. (1959). - Mineralogy : Concepts - Descriptions - Determinations, Ed. J. GUILLULY and A.O. WOODFORD.
- BOLDISH, S.I. and WHITE, W.B. (1977). - Vibrational spectra of rare earth thiospinels, in *The Rare Earth in Modern Science and Technology*, edited by G.J. McCarthy and J.J. Rhyne, Plenum Press.
- BRUESCH, P. and D'AMBROGIO, F. (1972). - Lattice Dynamics and Magnetic Ordering in the Chalcogenide Spinel  $CdCr_2S_4$  and  $CdCr_2Se_4$ , *Phys. State Sol. (b)*, 50, 513.
- BRUHAT, G. (1965). - Cours de physique générale - Optique. Masson and Cie, Editeurs.
- BURNS, R.G. (1970). - Mineralogical Applications of Crystal Field Theory. Cambridge University Press.
- BURNS, R.G. and VAUGHAN, D.J. (1970). - Interpretation of the reflectivity behaviour of ore minerals. *Am. Min.*, 55, 1576-1586.
- CAYE, R. (1972). - La mesure de la réflectance et de la microdureté. *Publication interne* - B.R.G.M. - Orléans.
- CLARK, A.H. (1974). - Hypogene and Supergene Cobalt-Copper Sulfides, Carrizal Alto, Atacama, Chile. *Am. Min.*, 59, 302-306.
- CRAIG, J.R. (1971). - Violarite stability relations. *Am. Min.*, 56, 1303-1311.
- CRAIG, J.R. and CARPENTER, A.B. (1977). - Fletcherite,  $Cu(Ni, Co)_2S_4$ , a New Thiospinel from the Virburnum Trend (New Lead Belt), Missouri. *Econ. Geol.*, 72, 480-486.
- CRAIG, J.R., VAUGHAN, D.G. and HIGGINS, J.B. (1979). - The Cu - Co - S system and mineral association of the carrollite  $CuCo_2S_4$  - linnaeite  $Co_3S_4$  series. *Econ. Geol.*, 74, 657-671.
- CRAIG, J.R. and SCOTT, S.D. (1974). - Sulphide phase equilibria, in *Sulfide Mineralogy, Short Course Notes*, vol. 1, november 1974, pp. CS1 à 109.

- DELHAYE, M. and DHAMELINCOURT, P. (1975). - Raman Microprobe and Microscope with Laser excitation. *J. of Raman Spectroscopy*, 3, 33-43.
- DHAMELINCOURT, P. (1979). - Etude et réalisation d'une microsonde moléculaire à effet Raman. Quelques domaines d'interprétation. Thèse d'Etat, Lille.
- DHAMELINCOURT, P. (1979). - Developments and applications of the MOLE Laser Raman Microprobe. Dale E. Newbury, Ed., Microbeam Analysis.
- EBERHART, J.P. (1976). - Méthodes physiques d'étude des Minéraux et des Matériaux Solides, Doin Editeurs.
- GOODENOUGH, J.B. (1969). - Descriptions of outer d. electrons in thiospinels. *Journ. Phys. Chem. Solids*, 30, 261-280.
- GRIFFITH, W.P. (1975). - Raman Spectroscopy of Terrestrial Minerals, in Infrared and Raman Spectroscopy of Lunar and Terrestrial Minerals, edited by Clarence Karr, J.R., Academic Press.
- GRIMES, N.W. (1973). - Antiferroelectricity among compounds with spinel structure *J. Phys. C : Solid State Phys.*, 6, L 78.
- HERPIN, A. (1968). - Théorie du magnétisme. P.U.F. Paris.
- HIGGINS, J.B., SPEER, J.A. and CRAIG, J.R. (1975). - A note on thiospinel space group assignement. *Phil. Mag.*, 32, 683-685.
- HILL, R.J., CRAIG, J.R. and GIBBS, G.V. (1978). - Cation ordering in the tetrahedral sites of the thiospinel  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$  (Indite). *J. Phys. Chem. Solids*, 39, 1105-1111.
- HWANG, L., HEUER, A.H. and MITCHELL, T.E. (1973). - On the space group of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinel. *Phil. Mag.*, 28, 241.
- KEOWN, S.R., ANDREWS, K.W. and DYSON, D.J. (1967). - Interpretation of Electron Diffraction Patterns. HILGER and WATTS LTD, London.

- KULLERUD, G. and YUND, R.A. (1962). - The Ni-S System and Related Minerals. *Journal of Petrology*, 3, n° 1, février.
- LAMPRECHT, G. (1978). - Phasengleichgewichte im System Co - Ni - S unterhalb 1000° C. *N. Jb. Miner. Mh.*, H.4, 176-191, Stuttgart.
- LASSERRE, A. et al. (1975). - Diffraction des électrons. Méthodes pratiques d'interprétation de diagrammes, édité par L. LAFOURCADE et J.A. de SAJA, S.F.M.E.
- PASCAL, Nouveau Traité de Chimie Minérale, 13, 1092-1093.
- PAUWELS, L.J. (1970). - Energy Level Diagrams of the "NiA<sub>S</sub>"-, "Pyrite"-and "Spinel". Type Sulfides of Fe, Co and Ni, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 79, 549-566.
- PHILIPSBORN Von, H. (1974). - Zur Kristallchemie von sulfid and selenid Spinellen. *Fortschrift Mineralogie*, 51, 201-239.
- POULET, H. et MATHIEU, J.P. (1970). - Spectres de vibration et symétrie des cristaux. GORDON and BREACH, Science Publishers, INC.
- PREWITT, C.T. and RAJAMANI, V. (1974). - Electron Interactions and Chemical Bonding in Sulfides, in Sulfide Mineralogy, Short Course Notes, 1, November, PR 1 à 41.
- ROSENQVIST, T. (1954). - A Thermodynamic Study of the Iron, Cobalt and Nickel Sulfides. *J. of the Iron and Steel Institute*, London, 176, 37-57.
- SCOTT, S.D. (1974). - Experimental Methods in Sulfide Synthesis, in Sulfide Mineralogy, Short Course Notes, 1, November, S 1 à 38.
- SHIMIZU, H., OHBAYASHI, Y., YAMAMOTO, K. and ABE, K. (1975). - Lattice vibrations in Spinel - Type CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, *J. Phys. Soc. Japan*, 38, 750-754.
- VAUGHAN, D.J. (1978). - The interpretation and prediction of the properties of opaque minerals from crystal chemical models. *Bull. Mineral.*, 101, 484-497.

VAUGHAN, D.J., BURNS R.G. and BURNS, V.M. (1971). - Geochemistry and bonding of thiospinel minerals. *Geoch. Cosmochim. Acta*, 35, 365-381.

VAUGHAN, D.J. and CRAIG, J.R. (1978). - Mineral chemistry of metal sulfides. Cambridge University Press.

En terminant ce mémoire je tiens à remercier les personnes qui me font l'honneur de participer à ce jury.

A Monsieur Jean PROUVOST qui m'a accueilli dans le laboratoire de Minéralogie j'exprime ici toute ma gratitude.

Je remercie Bernard MAITTE d'avoir accepté de diriger ce travail. Ses fructueux conseils et sa disponibilité m'ont apporté une aide considérable.

A Monsieur Jean BILLARD dont les conseils me furent très profitables je tiens à exprimer toute ma reconnaissance.

Monsieur Louis PONSOLLE m'a initié aux techniques de la microdiffraction. Qu'il soit assuré de toute ma gratitude.

Madame Colette MAUREL m'a enseigné les méthodes de synthèse des thiospinelles. Je la remercie vivement de cette aide précieuse qu'elle m'a apportée.

Je remercie également Monsieur François-Xavier DELOYE qui a bien voulu accepter de juger ce travail.

Je tiens d'autre part à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur A. BEUGNIES qui m'a initié aux techniques de la microscopie à reflexion ainsi qu'à Monsieur B. CERVELLE pour l'aide appréciable qu'il a bien voulu m'apporter.

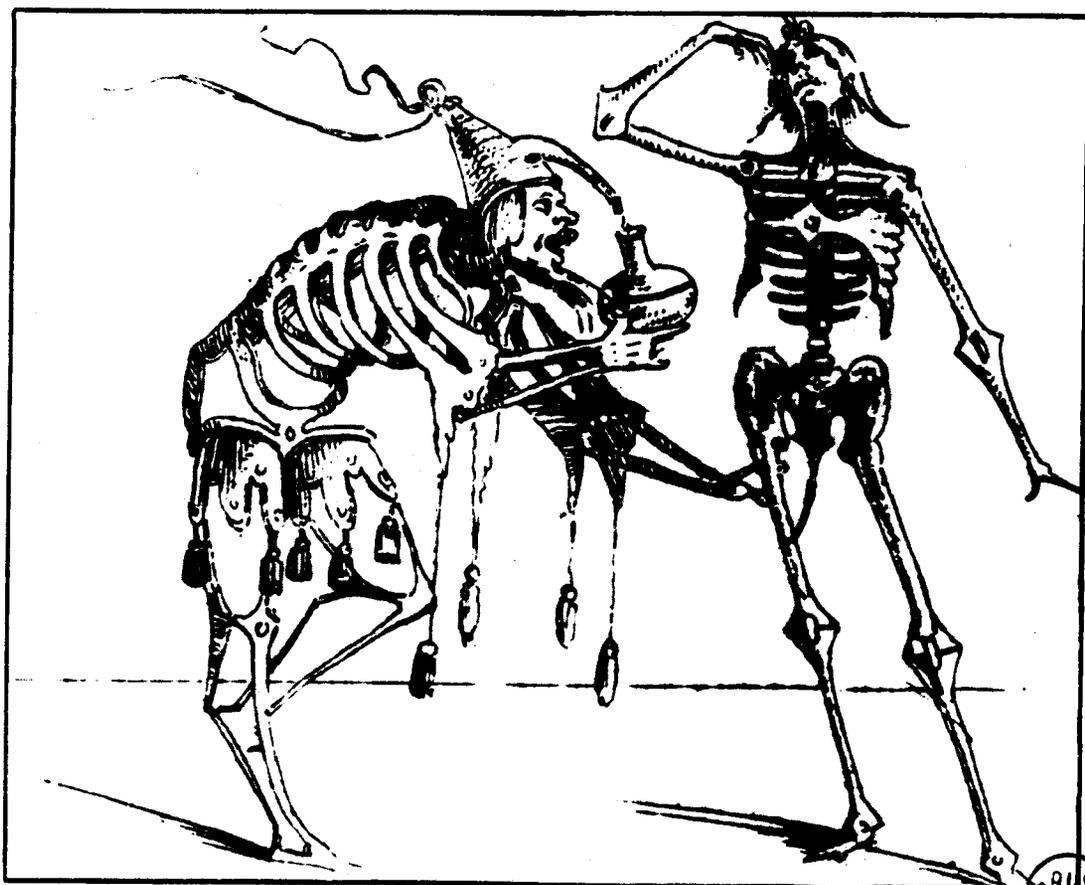
Je dois à Monsieur Le MAGUER les analyses élémentaires de mes échantillons à la microsonde de Castaing. Monsieur Paul DHAMELINCOURT a bien voulu relire les pages de ce mémoire concernant la spectroscopie Raman ; ses nombreux conseils me furent très profitables. Qu'ils soient assurés de toute ma gratitude.

J'adresse mes remerciements à Monsieur LAUREYNS (Laboratoire de Spectroscopie Infrarouge et Raman), Monsieur SOULESTIN (Laboratoire des Stases Anisotropes), Madame GOUET (Laboratoire de Minéralogie - Cristallographie - Paris VI) et Mademoiselle CANDILIER (Laboratoire de Paléobotanique) pour leur patience et pour l'aide précieuse qu'ils m'ont apportée.

Pendant ce travail j'ai bénéficié des fructueux conseils de Jean-Marie MALEZIEUX et de la compétence de Jean-Pierre LECLERCQ qui en particulier a réalisé le montage des fours de synthèse. Je les en remercie vivement.

Le travail dactylographique est dû à Madame Martine DERACHE et Mademoiselle Christine MULIER, les planches photographiques à Monsieur Jean CARPENTIER. Je les remercie du soin qu'ils ont apporté à la réalisation de ce mémoire et de la grande disponibilité dont ils ont su faire preuve.

Je remercie enfin Madame BREBION et le personnel du service de photocopie de l'U.E.R. de Physique qui ont permis la reproduction de cette thèse.



BUS  
LILLE