

50376  
1987  
289

50376  
1987  
289

N° d'Ordre : 183



**THESE**

présentée à

**L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS**

*pour obtenir le titre de*

**DOCTEUR**

**Mention : SPECTROCHIMIE**

*par*

**Alian WANG**

**APPLICATION DE LA MICROSPECTROMETRIE RAMAN A L'ETUDE  
DE QUELQUES PROBLEMES INTERESSANT LE DOMAINE DE LA GEOLOGIE**

**Soutenue le 3 Décembre 1987 devant la Commission d'Examen**

**Membres du Jury : MM. M. DELHAYE, Président  
G. TURRELL, Rapporteur  
J. DUBESSY, Rapporteur  
J. PAQUET, Examinateur  
P. DHAMELINCOURT, Examinateur**

*A ma Patrie*

*A l'Amitié Franco-Chinoise*

*A ma Mère et à mon Mari, sans leur compréhension et leurs encouragements,  
ce travail n'aurait pu être achevé*

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman de Lille dans le cadre d'une coopération scientifique entre le Centre National de la Recherche Scientifique français et le Ministère des Sciences Géologiques de Chine.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur M. DELHAYE, Directeur d'institut au CNRS pour son accueil chaleureux lors de ma venue au LASIR et pour le soutien qu'il a toujours manifesté pour mon travail. Je le remercie vivement d'avoir accepté de présider mon jury de thèse, apportant ainsi à ce travail la caution de sa haute autorité scientifique .

Je remercie également Monsieur J. CORSET, Directeur du laboratoire pour l'intérêt qu'il a manifesté pour ce travail .

Je suis particulièrement reconnaissante à Madame M.C. et Monsieur P. DHAMELINCOURT pour l'accueil qu'ils m'ont réservé lors de mon arrivée à Lille et pour toute l'aide qu'ils m'ont constamment apportée dans la résolution des problèmes de la vie courante.

Monsieur P.DHAMELINCOURT, Professeur à l'IUT de Lille, initiateur de ce travail, m'a fait bénéficier de sa compétence dans le domaine de la microanalyse par spectrométrie Raman . Je lui exprime ma profonde gratitude pour les longues et fructueuses discussions que j'ai eues avec lui et pour l'expérience que j'ai ainsi acquise dans ce domaine .

Une partie de ce travail a été réalisée au Centre de Recherches sur la Géologie de l'Uranium (CREGU) de Nancy ainsi qu'au Centre de Recherches sur la Synthèse et Chimie des Minéraux (CRSC) à Orléans . Que toutes les personnes qui m'ont aidée lors de ces stages trouvent ici l'expression de mon amicale reconnaissance .

*Monsieur J. DUBESSY, Chargé de Recherches au CREGU, et Monsieur G.TURRELL, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois, ont accepté de juger ce travail . Je les remercie vivement de l'honneur qu'ils me font de participer à ce jury et pour le précieux concours qu'ils m'ont apporté, chacun en ce qui les concerne dans l'analyse des problèmes géochimiques et le calcul des champs de force .*

*Monsieur J. PAQUET, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois a bien voulu participer à ce jury, je le remercie d'avoir ainsi exprimé son intérêt pour ce travail .*

*Mesdames C. DESCAMPS et G. PETIT ont grandement contribué à la réalisation matérielle de ce mémoire, qu'elles en soient vivement remerciées, ainsi que pour l'amitié qu'elles m'ont toujours manifestée .*

*J'associe à ces remerciements les Chercheurs et les Techniciens du laboratoire pour leur aide amicale .*

*Je remercie les Sociétés DILOR et BRUKER pour m'avoir permis d'effectuer en leur laboratoire d'application des mesures en microspectrométrie Raman multicanale et microspectrométrie infrarouge .*

*Enfin, je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur et Madame VANDEWEGHE pour la gentillesse avec laquelle ils m'ont fait partager leur vie de famille .*

**SOMMAIRE**

<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>8</b>
---------------------------	----------

**CHAPITRE I : THEORIE DE L'EFFET RAMAN ET SPECTRES DE VIBRATION DES CRISTAUX**

<i>I.1.- Traitement classique de la théorie de l'effet Raman.....</i>	<i>12</i>
<i>I.2.- Traitement en mécanique quantique de l'effet Raman.....</i>	<i>15</i>
<i>I.3.- Application de la théorie des groupes à l'analyse des spectres de vibration .....</i>	<i>19</i>
<i>I.4.- Détermination des champs de force par la méthode F.G. .....</i>	<i>23</i>

**CHAPITRE II : INSTRUMENTATION EN SPECTROMETRIE RAMAN**

<i>II.1.- Spectromètres conventionnels et microspectromètres .....</i>	<i>27</i>
<i>II.2.- Microspectromètres Raman à détection mono- et multicanale.....</i>	<i>28</i>
<i>II.3.- Calibration des instruments.....</i>	<i>31</i>
<i>II.3.1. Calibration des instruments en nombre d'onde.....</i>	<i>31</i>
<i>II.3.2. Calibration de la réponse des instruments .....</i>	<i>31</i>
<i>II.3.3. Fonction d'appareil des instruments.....</i>	<i>33</i>
<i>II.3.4. Traitement informatique des spectres.....</i>	<i>34</i>

**CHAPITRE III : QUELQUES APPLICATIONS INTERESSANT LE DOMAINE DE LA GEOLOGIE**

<i>III.1.- Application à l'analyse des structures cristallines et à la caractérisation des minéraux en relation avec les processus de diagénèse et métallogénèse .....</i>	<i>43</i>
<i>III.1.1. Contribution de la microspectrométrie Raman à l'analyse de la distribution des cations dans les minéraux amphiboles.....</i>	<i>43</i>

1) Introduction .....	43
2) Occupation des sites et spectre des ions hydroxyles .....	44
3) Analyse du spectre de vibration .....	44
4) Spectre Raman des amphiboles à température ambiante.....	44
5) Détermination de l'occupation des sites M(1) et M(3) à partir des spectres Raman .....	45
6) Spectres Raman à basse température de la Cummingtonite.....	46
7) Calcul du champ de force local des vibrateurs (OH) <sup>-</sup> de la Cummingtonite .....	46
8) Modèle d'interaction cation-ions (OH) <sup>-</sup> pour la Cummingtonite .....	47
9) Evolution du spectre des groupes hydroxyles avec la température .....	48
10) Conclusion .....	48
III.1.2. Caractérisation de composés carbonés altérés originaire... gisement d'Uranium.....	50
1) Introduction .....	50
2) Caractérisation de l'altération progressive des échantillons de carbone .....	50
3) Analyse de la nature de défauts observés à la surface des composés carbonés .....	52
4) Remarques sur la méthodologie à utiliser lors de l'analyse d'échantillons carbonés naturels .....	53
5) Conclusion .....	54
III.1.3. Caractérisation par spectrométrie vibrationnelle de pyropes en relation avec leur origine géographique .....	55
1) Introduction .....	55
2) Spectres Raman des pyropes .....	55
3) Résultats et discussion .....	56
4) Mesures complémentaires en diffraction des Rayons X, microsonde électronique et microspectrométrie infrarouge .....	57
5) Conclusion .....	58

<i>III.2.- Application de la microspectrométrie Raman à l'analyse de divers problèmes intéressant les sciences de la terre .....</i>	59
<i>    III.2.1. Application à l'analyse d'inclusions intraminérales .....</i>	59
<i>    III.2.2. Identification d'inclusions solides dans les diamants.....</i>	62
<i>    III.2.3. Application à la micropaléontologie .....</i>	66
<b>CONCLUSION .....</b>	68
<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	69
<b>ANNEXE I : RAMAN MICROSCOPIC ANALYSIS OF THE CATION DISTRIBUTION IN AMPHIBOLES</b>	
<i>    Introduction .....</i>	74
<i>    I. Theoritical analysis .....</i>	75
<i>        I.1. Factor-group analysis .....</i>	76
<i>        I.2. Site-occupancy formula .....</i>	77
<i>    II. Experiments and results .....</i>	80
<i>    III. Conclusion .....</i>	83
<i>    Figure captions .....</i>	85
<i>    Table captions .....</i>	92
<b>ANNEXE II : INFRARED AND LOW-TEMPERATURE MICRO-RAMAN SPECTRA OF THE OH STRETCHING VIBRATIONS IN CUMMINGTONITE</b>	
<i>    Introduction .....</i>	100
<i>    I. Theoritical analysis .....</i>	102
<i>    II. Experiments and results .....</i>	104

<i>II.1. Low-temperature experiments .....</i>	104
<i>II.2. Observed spectra and force constants .....</i>	105
 <i>III. Discussion .....</i>	
<i>Conclusion .....</i>	107
 <i>Figure and table captions .....</i>	109

**ANNEXE III : CHARACTERIZATION OF THE ALTERED GRAPHITE IN AN URANIUM  
DEPOSIT BY MICRO-RAMAN SPECTROSCOPY AND OTHER METHODS**

<i>Introduction .....</i>	121
 <i>Experimental procedure .....</i>	
<i>Sample preparation and observation .....</i>	122
<i>Sample holder for micro-Raman measurements .....</i>	122
<i>Raman measurements .....</i>	123
<i>X-Ray diffraction .....</i>	123
<i>Transmission electron microscopy .....</i>	124
<i>Methodological study of graphite compounds by micro-Raman spectrometry .....</i>	124
 <i>Geological setting and description of the natural samples.....</i>	
<i>Geological setting .....</i>	127
<i>Petrographic observation of the samples .....</i>	127
 <i>Characterization of the progressive modification of the structure of graphite</i>	128
<i>X-Ray study .....</i>	128
<i>Raman spectroscopy .....</i>	128
<i>TEM results .....</i>	130
<i>Interprétation of the Raman spectra .....</i>	131

<i>Observation of surface defects .....</i>	132
<i>Conclusion .....</i>	134
<i>Figure and table captions .....</i>	137

**ANNEXE IV : CHARACTERIZATION OF PYROPSES WITH DIFFERENT GEOLOGICAL  
OCCURRENCE BY VIBRATIONAL SPECTROSCOPY, EMP AND XRD  
TECHNIQUES**

<i>Introduction .....</i>	153
<i>Analysis of normal vibration mode and assignement .....</i>	154
<i>Instruments and experiments .....</i>	155
<i>Results of Raman measurements .....</i>	157
<i>Results of EMP, XRD and IR measurements .....</i>	161
<i>Conclusion .....</i>	162
<i>Figure captions .....</i>	164
<i>Table captions .....</i>	172

INTRODUCTION

Quand un faisceau de lumière monochromatique pénètre un milieu matériel, il peut être transmis, réfléchi, absorbé ou diffusé par celui-ci. Lors de la diffusion, la majeure partie de la lumière est émise avec la même fréquence que la radiation incidente (diffusion Rayleigh). Seule une très faible partie de la lumière est émise avec une fréquence ( $\gamma_d$ ) différente de celle de la radiation incidente ( $\gamma_0$ )  
 $\gamma_d = \gamma_0 \pm \gamma_m$  (diffusion Raman).

Les différentes valeurs de  $\gamma_m$  correspondent aux transitions vibrationnelles et rotationnelles du système moléculaire étudié. Le plus souvent, la lumière diffusée par effet Raman présente des propriétés de polarisation différentes de celle de la radiation incidente et fonction de la direction d'observation.

Ce phénomène de diffusion de la lumière avec changement de fréquence est appelé diffusion Raman, du nom du chercheur indien C.V. Raman qui l'observa pour la première fois en 1928 lors d'expériences effectuées sur des liquides. A la même époque, le même phénomène fut observé pour des cristaux par deux chercheurs soviétiques Landsberg et Mandelstam.

Du fait de la richesse des informations obtenues au niveau de la composition et de la structure moléculaire des matériaux étudiés, l'effet Raman fut rapidement et intensément utilisé les premières années après sa découverte dans divers domaines de recherche.

Cependant la faible intensité de la lumière diffusée avec changement de fréquence et l'absence de sources adéquates (monochromaticité, grande luminosité, polarisation parfaite) firent que la spectrométrie Raman, d'utilisation souvent mal commode, fut progressivement abandonnée au profit de la spectrométrie infrarouge pour laquelle on disposa rapidement d'instruments "presse bouton".

Heureusement, l'apparition des sources Laser dans les années 60 fit que la spectrométrie Raman connut rapidement un regain d'intérêt, bien que les propriétés inhérentes à ce type de source (cohérence du faisceau en particulier) ne furent pas immédiatement mises en application. Néanmoins l'analyse de la diffusion Raman des cristaux en lumière polarisée était devenue particulièrement

aisée et de nombreux minéraux furent étudiés de cette manière [1-26].

*Finalement avec l'amélioration des instruments dans les années 70 et la disponibilité des sources Laser émettant dans tout le domaine du visible, la technique de spectrométrie Raman n'exigea plus d'avoir des échantillons de volume important et optiquement propre, pour être utilisée. De très nombreux spectres furent publiés dans la littérature [27-51] qui pouvaient, tout comme les spectres infrarouges, servir à identifier les minéraux à partir de poudre polycristalline ou de cristaux de taille millimétrique.*

*C'est en 1974 que deux groupes de chercheurs (M. DELHAYE et P. DHAMELINCOURT en France, G.J. ROSASCO et E. ETZ aux U.S.A.) mirent au point, de façon indépendante, la technique de microspectrométrie. Cette dernière combine essentiellement les techniques de microscopie optique et de spectrométrie Raman [52-55]. L'apparition de cette nouvelle technique d'analyse ponctuelle et non destructive ouvrit presque immédiatement un large champ d'applications dans le domaine de la géologie.*

*La microanalyse moléculaire d'échantillons géologiques hétérogènes avec une résolution spatiale analogue à celle de la microsonde électronique ( $\sim 1\mu\text{m}$ ), outil largement utilisé par les géologues, était devenue possible sans préparation spéciale. L'analyse des différentes formes d'échantillon couramment rencontrées dans le domaine géologique (fragments ou sections polies de roche, particules de minéraux) est en effet directe.*

*De plus, un grand nombre d'échantillons qui jusque là étaient inexploitables en spectrométrie Raman conventionnelle du fait de leur fluorescence masquant la diffusion Raman, peuvent être maintenant analysés. En effet, l'émission de fluorescence des échantillons géologiques naturels est essentiellement due à la présence d'impuretés fluorescentes qui sont très souvent distribuées de façon inhomogène. L'analyse ponctuelle de l'échantillon permet alors de choisir une zone pour laquelle l'émission de fluorescence est faible voire nulle [56,57].*

*Enfin, il est désormais prouvé, selon des travaux récents de G. TURRELL et coll. [58-59] qu'il est possible d'effectuer des mesures de polarisation correctes à partir d'échantillons de taille microscopique.*

L'un des premiers domaines de la géologie où la microspectrométrie Raman a été appliquée avec succès est l'analyse *in situ* ponctuelle et non destructive des inclusions intraminérales [60-75]. Les inclusions que l'on trouve dans la plupart des minéraux sont en effet les témoins de la génèse des roches. L'analyse de leur contenu fournit de précieux renseignements. La composition chimique des fluides métallogéniques, les conditions thermo-barométriques sous lesquelles se sont déroulés les processus diagéniques peuvent être atteints. Aussi ces inclusions ont-elles fait l'objet de nombreuses études.

La technique couramment utilisée est l'observation à l'aide d'un microscope équipé d'une platine à température variable, des changements de phase des fluides inclus. L'utilisation de diagrammes P, T, composition, correspondant aux fluides inclus permet d'évaluer cette dernière [76]. La détermination exacte de la composition ne peut s'effectuer qu'en employant des techniques quantitatives telles que la chromatographie en phase gaz et la spectrométrie de masse. Cependant ces techniques sont destructives et demandent une quantité d'échantillon importante pour être mises en jeu. La procédure usuellement employée est la décrépitation du minéral avec recueil des fluides inclus afin que le volume d'échantillon soit suffisant pour permettre les analyses. Le résultat de ces analyses porte donc généralement sur un ensemble de fluides provenant de plusieurs milliers d'inclusion dont l'époque et le processus de formation peuvent être très différents. Ce dernier point fait que la validité des résultats obtenus par ces techniques destructives est souvent mise en doute.

La technique idéale, en fait, doit être non destructive et ponctuelle afin de pouvoir analyser individuellement les inclusions appartenant à une même génération. La microspectrométrie Raman est, de par la méthodologie analytique employée, parfaitement adaptée à l'analyse des inclusions intraminérales. Elle permet l'obtention directe des fractions molaires des fluides constituant la phase gaz [60,64,66] et l'identification des espèces moléculaires dissoutes dans la phase liquide [62,63], ainsi que des phases solides [60,74,75].

De réels progrès ont été accomplis dans l'analyse des inclusions fluides grâce à la microspectrométrie Raman. Cette technique est d'ailleurs à l'origine d'un véritable renouveau dans l'étude des inclusions intraminérales.

*La microspectrométrie Raman a également été utilisée pour différencier en micropaléontologie les différentes espèces compte-tenu de la nature de leur squelette calcaire. L'identification au niveau de la cellule unique, plutôt que sur un broyat incluant de nombreuses cellules permet de classer avec précision les espèces rares et de préciser les conditions géologiques de formation de leur squelette calcaire [77,78,79].*

*En pétrologie, la microspectrométrie Raman permet l'analyse directe des sections polies des roches. D'un emploi plus commode que la microsonde électronique, cette technique est tout particulièrement efficace pour l'identification des variétés polymorphes, et pour distinguer entre phases vitreuses et cristallines. Elle permet de mieux comprendre l'évolution des roches (étude du métamorphisme, des roches magmatiques, des phénomènes d'altération, ... ) [80-83].*

*En conclusion, depuis sa création la microspectrométrie Raman s'est avérée être une technique extrêmement puissante pour l'étude *in situ* des échantillons géologiques inhomogènes et nous pensons que son utilisation ne fera que croître dans les années futures.*

*Le travail présenté dans ce mémoire a pour but de montrer l'intérêt que peut avoir la microspectrométrie Raman pour résoudre certains problèmes intéressant le domaine de la géologie.*

CHAPITRE I

**THEORIE DE L'EFFET RAMAN  
ET SPECTRES DE VIBRATION DES CRISTAUX**

Le développement de la théorie de l'effet Raman n'entre pas dans le cadre de ce travail, cependant ce mémoire étant destiné à être lu par des spécialistes des Sciences de la Terre, nous nous proposons d'exposer les principaux fondements nécessaires à l'interprétation des spectres de vibration obtenus [84-87].

### I.1. TRAITEMENT CLASSIQUE DE LA THEORIE DE L'EFFET RAMAN

Sous l'influence d'un champ électrique  $E$ , le déplacement des atomes et la distorsion des nuages électroniques dans une molécule polyatomique font apparaître un moment dipolaire induit  $P$  de la forme

$$\vec{P} = \vec{P}^{(1)} + \vec{P}^{(2)} + \vec{P}^{(3)} + \dots \quad (I-1)$$

avec  $\vec{P}^{(1)} = \alpha \cdot \vec{E}$  (I-2)

$$\vec{P}^{(2)} = \beta \cdot \overleftrightarrow{\vec{E}} \quad (I-3)$$

$$\vec{P}^{(3)} = \gamma \cdot \overrightarrow{\vec{E}} \quad (I-4)$$

$\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  représentent respectivement la polarisabilité moléculaire, la super polarisabilité moléculaire et super polarisabilité moléculaire du second ordre.

Dans les conditions expérimentales normales les valeurs de  $\beta$  et  $\gamma$  sont négligeables devant celle de  $\alpha$  et l'effet Raman est essentiellement dû à la polarisabilité moléculaire .

Cette dernière valeur variant selon l'orientation de la molécule dans le champ électrique, on peut décrire cette propriété par un tenseur symétrique du deuxième ordre comportant 6 composantes indépendantes

$$[\alpha] = \begin{matrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{matrix} \quad (I-5)$$

puisque  $\alpha_{yx} = \alpha_{xy}$     $\alpha_{zx} = \alpha_{xz}$  et    $\alpha_{zy} = \alpha_{yz}$  (I-6)

Les valeurs relatives de ces composantes sont uniquement fonction de la constitution du système moléculaire.

Lorsque la molécule vibre librement, chaque composante du tenseur peut être développé en série de Taylor en fonction des coordonnées normales de vibration  $Q$

$$\alpha_{ij} = (\alpha_{ij})_0 + \sum_k \left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k / 1/2 \sum_{k,l} \left( \frac{\partial^2 \alpha_{ij}}{\partial Q_k \partial Q_l} \right)_0 Q_k Q_l + \dots \quad (I-7)$$

$(\alpha_{ij})_0$  est la valeur de la composante  $\alpha_{ij}$  lorsque la molécule est au repos,  $Q_k, Q_l \dots$  sont les coordonnées normales décrivant les modes normaux de vibration de fréquence  $\omega_k, \omega_l \dots$

Si on fait l'approximation que la molécule est un système oscillatoire harmonique, on peut retenir que les deux premiers termes du développement pour chaque composante et écrire :

$$[\alpha_k] = [\alpha_0] + [\alpha'_k] Q_k \quad (I-8)$$

où  $[\alpha_0]$  est un tenseur de composantes  $(\alpha_{ij})_0$  et  $[\alpha'_k]$  est le tenseur de polarisabilité dérivé dont les composantes sont les dérivées premières de  $\alpha_{ij}$  par rapport aux coordonnées normales de vibration  $Q_k$ .

Toujours en considérant l'approximation harmonique on peut écrire les coordonnées normales sous la forme :

$$Q_k = Q_{k0} \cos (\omega_k t + \delta_k) \quad (I-9)$$

Sous l'influence du champ électrique

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos \omega_0 t \quad (I-10)$$

de la radiation incidente, le moment dipolaire induit dans la molécule aura pour expression :

$$\begin{aligned}
\vec{P}^{(1)} &= ([\alpha_o] + [\alpha'_k] Q_{k_0} \cos(\omega_k^t + \delta_k)) \vec{E}_o \cos \omega_o^t \\
&= [\alpha_o] \vec{E}_o \cos \omega_o^t + \\
&\quad 1/2Q_{k_0} [\alpha'_k] \vec{E}_o \cos [(\omega_o - \omega_k)t + \delta_k] + \\
&\quad 1/2Q_{k_0} [\alpha'_k] \vec{E}_o \cos [(\omega_o + \omega_k)t + \delta_k] \\
&= \vec{P}^{(1)}(\omega_o) + \vec{P}^{(1)}(\omega_o - \omega_k) + \vec{P}^{(1)}(\omega_o + \omega_k) \tag{I-11}
\end{aligned}$$

Le moment dipolaire induit possède trois composantes qui correspondent aux deux phénomènes fondamentaux de la diffusion de la lumière par un milieu matériel.

Le terme  $\vec{P}^{(1)}(\omega_o)$  correspond à la diffusion sans changement de fréquence encore appelée diffusion Rayleigh.

Les termes  $\vec{P}^{(1)}(\omega_o - \omega_k)$  et  $\vec{P}^{(1)}(\omega_o + \omega_k)$  correspondent à la diffusion de la lumière avec changement de fréquence encore appelée diffusion Raman (composante Stokes et antiStokes).

Si on considère maintenant les composantes du vecteur moment dipolaire induit selon les trois axes de référence

$$\begin{aligned}
P_{x_0}^{(1)}(\omega_o \pm \omega_k) &= [(\alpha'_{xx})_k E_{x_0} + (\alpha'_{xy})_k E_{y_0} + (\alpha'_{xz})_k E_{z_0}] Q_{k_0} \\
P_{y_0}^{(1)}(\omega_o \pm \omega_k) &= [(\alpha'_{yx})_k E_{x_0} + (\alpha'_{yy})_k E_{y_0} + (\alpha'_{yz})_k E_{z_0}] Q_{k_0} \tag{I.12} \\
P_{z_0}^{(1)}(\omega_o \pm \omega_k) &= [(\alpha'_{zx})_k E_{x_0} + (\alpha'_{zy})_k E_{y_0} + (\alpha'_{zz})_k E_{z_0}] Q_{k_0}
\end{aligned}$$

On voit immédiatement que la diffusion Raman est uniquement fonction des composantes du tenseur de polarisabilité dérivé et de la direction du vecteur champ électrique incident. En conséquence, les propriétés de la diffusion Raman seront souvent très différentes de celles de la diffusion Rayleigh, les tenseurs  $[\alpha_o]$  et  $[\alpha'_k]$  ayant des formes différentes.

Ce traitement classique de la diffusion fait apparaître clairement les caractères particuliers de la diffusion Raman (changement de fréquence, propriétés de polarisation).

A partir des équations (I-11, I-12), on peut également déduire les règles de sélection concernant l'activité d'un mode de vibration en diffusion Raman. En effet  $[\alpha'_k]$  doit posséder au moins une composante non nulle pour que  $P^{(1)}(\omega_0 + \omega_k)$  soit différent de zéro.

Théoriquement, on peut déduire l'existence des composantes non nulles en étudiant le mouvement des atomes pour un mode de vibration particulier  $Q_k$  mais en pratique cette méthode est très difficile à employer pour les molécules compliquées. Heureusement une méthode très élégante fondée sur les propriétés de symétrie de l'édifice polyatomique considéré permet de parvenir aisément à ce résultat. C'est la théorie des groupes.

## I.2. TRAITEMENT EN MECANIQUE QUANTIQUE DE L'EFFET RAMAN

L'énergie d'un système moléculaire étant quantifié, l'interaction d'un tel système avec des photons peut donner lieu à plusieurs transitions énergétiques.

On peut alors utiliser la méthode qui consiste à étudier la perturbation du système moléculaire induite par la radiation incidente.

Aux états discrets d'énergie sont associés des fonctions d'onde dépendant des coordonnées d'espace et de temps du système moléculaire considéré.

Pour un système non perturbé, on peut écrire :

$$\Psi_i^{(0)} = \psi_i e^{-i\omega_i t} \quad (I-13)$$

Après perturbation, on peut développer les fonctions d'onde en séries

$$\Psi'_i = \Psi_i^{(0)} + \Psi_i^{(1)} + \Psi_i^{(2)} \quad (I-14)$$

où  $\Psi_i^{(1)}$ ,  $\Psi_i^{(2)}$  représentent les perturbations au premier ordre, second ordre ...

On peut alors écrire le moment de transition du dipole électrique induit lors de la transition entre les états  $i$  et  $f$

$$[\vec{P}]_{fi} = \langle \Psi_f | \vec{P} | \Psi_i \rangle \quad (I-15)$$

$$\vec{P} = \sum_j e_j \vec{r}_j \quad (I-16)$$

représente le vecteur moment dipolaire du système global ( $e_j$  et  $\vec{r}_j$  étant respectivement la charge et vecteur position de la  $j$ ème particule du système).

En combinant les expressions (I-14) et (I-15), on constate que  $[\vec{P}]_{fi}$  possède également plusieurs composantes

$$[\vec{P}]_{fi} = [\vec{P}^{(0)}]_{fi} + [\vec{P}^{(1)}]_{fi} + [\vec{P}^{(2)}]_{fi} + \dots \quad (I-17)$$

$$\text{ou } [\vec{P}^{(0)}]_{fi} = \langle \Psi_f^{(0)} | \vec{P} | \Psi_i^{(0)} \rangle \quad (I-18)$$

$$[\vec{P}^{(0)}]_{fi} = \langle \Psi_f^{(1)} | \vec{P} | \Psi_i^{(0)} \rangle + \langle \Psi_f^{(0)} | \vec{P} | \Psi_i^{(1)} \rangle \quad (I-19)$$

$$[\vec{P}^{(2)}]_{fi} = \langle \Psi_f^{(1)} | \vec{P} | \Psi_i^{(1)} \rangle + \langle \Psi_f^{(2)} | \vec{P} | \Psi_i^{(0)} \rangle + \langle \Psi_f^{(0)} | \vec{P} | \Psi_f^{(2)} \rangle \quad (I-20)$$

La première composante est liée à l'absorption alors que la seconde composante est liée aux processus de diffusion Rayleigh et Raman. Comme précédemment, la troisième composante est liée aux processus hyperRayleigh et hyperRaman.

Si on considère une perturbation du premier ordre induite par le champ électrique de la radiation incidente, on peut écrire la fonction d'onde correspondant à l'état  $i$  du système

$$\Psi'_i = \Psi_i^{(0)} + \Psi_i^{(1)} = \Psi_i^{(0)} + \sum_r a_{ir} \Psi_r^{(0)} \quad (I-21)$$

où  $r$  décrit tous les états du système perturbé sauf  $i$ .

L'hamiltonien du système s'écrit :

$$\begin{aligned} H' &= - \vec{P} \cdot \vec{E} \\ &= - \vec{P} \cdot [\tilde{E}_o \exp(-i\omega_o t) + \tilde{E}_o^* \exp(i\omega_o t)] \quad (I-22) \end{aligned}$$

Les coefficients  $a_{ir}$  correspondant à la perturbation ont pour expression :

$$a_{ir} = - \frac{i}{\hbar} \langle \psi_r^{(0)} | H | \psi_i^{(0)} \rangle \quad (I-23)$$

En combinant les expressions (I-21, I-22, I-23), on obtient finalement :

$$\begin{aligned} \langle \vec{P} \rangle_{fi}^{(1)} &= \frac{1}{\hbar} \sum_r \left[ \frac{(\vec{P})_{fr} \cdot \tilde{E}_o}{(\omega_{rf} + \omega_o)} \langle \vec{P} \rangle_{ri} + \frac{(\vec{P})_{fr} (\vec{P})_{ri} \cdot \tilde{E}_o^*}{(\omega_{ri} - \omega_o)} \right] \exp(-i(\omega_o - \omega_{fi})t) \\ &\quad + \frac{1}{\hbar} \sum_r \left[ \frac{(\vec{P})_{fr} \cdot \tilde{E}_o^*}{(\omega_{rf} - \omega_o)} \langle \vec{P} \rangle_{ri} + \frac{(\vec{P})_{fr} (\vec{P})_{ri} \cdot \tilde{E}_o}{(\omega_{ri} + \omega_o)} \right] \exp(i(\omega_o + \omega_{fi})t) \quad (I-24) \end{aligned}$$

$$\text{où } \omega_{ri} = \omega_r - \omega_i \text{ etc...} \quad (I-25)$$

$$\langle \vec{P} \rangle_{ri} = \langle \psi_r | \vec{P} | \psi_i \rangle \text{ etc...} \quad (I-26)$$

Les moments de transition correspondant au premier terme de l'équation (I-24) ne peuvent être réels, donc conduirent à une émission de radiation que si la condition suivante est satisfaite

$$\omega_o - \omega_{fi} > 0 \quad (I-27)$$

Cette condition correspond aux diffusions Rayleigh ( $\omega_{fi} = 0$  donc  $\omega_i = \omega_f$ ), Raman antiStokes ( $\omega_{fi} < 0$  donc  $\omega_f < \omega_i$ ) et Raman Stokes ( $\omega_{fi} > 0$  donc  $\omega_f > \omega_i$ ). Elle impose également que  $\omega_0 > \omega_{fi}$  donc que l'énergie du photon perturbateur (incident) soit très supérieure à l'écart entre les niveaux  $\omega_f$  et  $\omega_i$ . Lorsque la radiation excitatrice est dans le domaine du visible, cette condition est toujours réalisée.

Le second terme de l'équation (I-24) concerne les transitions à partir d'états électroniques excités et ne sera pas discuté.

Les moments réels de transition correspondant au premier terme de l'équation (I-24) peuvent s'écrire

$$[\tilde{P}^{(1)}]_{fi} = [\tilde{P}_0^{(1)}]_{fi} \exp[-i(\omega_0 - \omega_{fi})t] + [\tilde{P}^{(1)*}]_{fi} \exp[i(\omega_0 - \omega_{fi})t] \quad (I-28)$$

$$\text{où } [\tilde{P}_0^{(1)}]_{fi} = \frac{1}{\hbar} \sum_r \left[ \frac{(\tilde{P}_{fr}^{(P)} \cdot \tilde{E}_o^{(P)})_{ri}}{(\omega_{rf} + \omega_o)} + \frac{(\tilde{P}_{fr}^{(P)*} \cdot \tilde{E}_o^{(P)*})_{ri}}{(\omega_{ri} - \omega_o)} \right] \quad (I-29)$$

et  $[\tilde{P}_0]_{fi}^*$  son conjugué. Le symbole  $[P]$  rend compte de la pluralité de la fonction d'onde.

L'équation (I-29) peut être réarrangée pour faire apparaître les composantes du moment de transition selon un système d'axes de référence

$$[\tilde{P}]_{ri} \cdot \tilde{E}_o = [\tilde{P}_x]_{ri} \tilde{E}_{x_o} + [\tilde{P}_y]_{ri} \tilde{E}_{y_o} + [\tilde{P}_z]_{ri} \tilde{E}_{z_o} \quad (I-30)$$

Ainsi la composante du moment de transition selon l'axe  $x$  s'écrira

$$[\tilde{\alpha}_{xj}]_{fi} = \sum_j [\tilde{\alpha}_{xj}]_{fi} \tilde{E}_{j_o}, \quad j = x, y, z \quad (I-31)$$

$$[\tilde{\alpha}_{xj}]_{fi}^* = \sum_j [\tilde{\alpha}_{xj}]_{fi}^* \tilde{E}_{j_o}^* \quad (I-32)$$

$$\text{où } [\tilde{\alpha}_{xj}]_{fi} = \frac{1}{\hbar} \sum_r \left[ \frac{(\tilde{P}_j)_{fr} (\tilde{P}_x)_{ri}}{(\omega_{rf} + \omega_o)} + \frac{(\tilde{P}_x)_{fr} (\tilde{P}_j)_{ri}}{(\omega_{ri} - \omega_o)} \right] \quad (I-33)$$

$$[\tilde{\alpha}_{xj}]_{fi}^* = \frac{1}{\hbar} \sum_r \left[ \frac{(\tilde{P}_j)_{ir} (\tilde{P}_x)_{rf}}{(\omega_{rf} + \omega_o)} + \frac{(\tilde{P}_j)_{ir} (\tilde{P}_x)_{rf}}{(\omega_{ri} - \omega_o)} \right] \quad (I-34)$$

Ces relations montrent que la polarisabilité moléculaire  $\alpha$  est, comme pour le traitement en mécanique classique, une grandeur tensorielle.

Selon Placzek [88], ce tenseur ne sera symétrique que si les conditions suivantes sont satisfaites.

- L'énergie  $\hbar\omega_0$  des photons incidents doit être grande comparée aux transitions énergétiques  $\hbar\omega_{fi}$  mises en jeu, mais plus petite que l'écart entre deux niveaux électroniques.

- L'état électronique fondamental doit en général être non dégénéré.
- Les perturbations induites par un champ magnétique doivent être négligeables.

En général, en spectrométrie Raman conventionnelle (effet Raman spontané) et en particulier dans toutes nos expériences, ces conditions sont satisfaites.

### I.3. APPLICATION DE LA THEORIE DE GROUPE A L'ANALYSE DES SPECTRES DE VIBRATION

Les propriétés de symétrie permettent de classer les molécules ou les cristaux dans un petit nombre de "groupes ponctuels".

Toutes les propriétés utiles de ces groupes sont contenues dans des tables de caractères.

Un calcul simple, ne faisant intervenir que le nombre d'atomes inchangés au cours d'une opération de symétrie et l'angle associé à chaque opération, permet de déterminer pour chaque système moléculaire :

- le nombre total  $n_j$  de mode de vibration et leur espèce  $\Gamma_j$
- l'activité IR ou Raman des modes correspondant à une espèce donnée.

$$n_j = \frac{1}{H} \sum_k g_k \chi(R_k) x_j(R_k) \quad (I-35)$$

où  $H$  est l'ordre du groupe ponctuel auquel appartient le système,  $g_k$  est le nombre d'éléments de symétrie dans la classe  $k$  du groupe.  $\chi(R_k)$  est obtenu par la relation

$$\chi(R_k) = \omega_R (\pm 1 \pm 2 \cos \phi) \quad (I-36)$$

où  $\omega_R$  est le nombre d'atome laissé invariant lorsque l'on applique une opération de symétrie particulière  $R$  et  $\phi$  l'angle de rotation associé à cette opération.  $x_j(R_k)$  est directement lu dans la table de caractères ainsi que l'activité infrarouge ou Raman des différents modes [85-86].

Cette méthode s'applique encore au classement des modes de vibration dans les cristaux mais son emploi est plus compliqué. Une méthode beaucoup plus simple peut être utilisée lorsque l'on connaît parfaitement la maille cristalline. Cette

dernière connue sous le nom de méthode de corrélation permet de déduire les modes de vibration d'un cristal à partir de ceux de l'édifice polyatomique libre et de la connaissance de la symétrie que possèdent les différents atomes dans le réseau cristallin [85-86].

Par exemple, les amphiboles monocliniques de formule générale  $[M(3) M(1)_2 M(2)_2 M(4)_2 (Si_4 O_{11})_2 (OH)_2]$  appartiennent au groupe d'espace  $C_{2h}^3$  avec une molécule par maille ( $Z=1$ ). L'analyse en rayons X indique que les cations  $M(3)$  sont situés dans des sites de symétrie  $C_{2h}$  alors que les cations  $M(1)$ ,  $M(2)$  et  $M(4)$  occupent des sites de symétrie  $C_2$ .

Les centres de gravité des ions  $(Si_4 O_{11})^{4-}$  et  $(OH^-)$  étant situés dans des sites de symétrie  $C_s$ , ces derniers possèdent également la symétrie de site  $C_s$ .

Le déplacement des atomes se faisant autour de leur position d'équilibre, on déduit de façon simple les modes de vibration à l'aide de la méthode suivante : Pour les cations  $M(1)$ ,  $M(2)$  et  $M(4)$ , on obtient :



$N=2$	$Groupe de site$	$Groupe facteur$	
$f^\gamma$	$T^\gamma$	$C_{2h}$	$a_\zeta$
2	1(Tz)	A	
4	2(Tx, Ty)	B	

$$\frac{\Gamma_{trans}}{\Gamma_{trans}} = \frac{\Gamma_{trans}}{\Gamma_{trans}} = \frac{\Gamma_{trans}}{\Gamma_{trans}} = A_g + 2 B_g + A_u + 2 B_u \quad (I-37)$$

De façon similaire pour le cation  $M(3)$ , on obtient

$$\frac{\Gamma_{trans}}{\Gamma_{trans}} = A_u + 2 B_u \quad (I-38)$$

Pour les ions polyatomiques  $(Si_4O_{11})^{4-}$  et  $(OH)^-$  on doit maintenant considérer aussi bien les vibrations internes que les mouvements de translation et de libration pour déduire les modes de vibrations correspondant du réseau cristallin.

$N=2$	<i>Groupe de site</i>	<i>Groupe facteur</i>		
$f^\gamma$	$R^\gamma$	$C_s$	$C_{2h}$	$a \zeta$
2	$1(Rz)$	$A'$	$A_g$	1
4	$2(Rx, Ry)$	$A''$	$B_g$ $A_u$ $B_u$	2 2 1



$$\Gamma_{lib}^{(Si_4O_{11})^{4-}} = A_g + 2B_g + 2A_u + B_u \quad (I-39)$$

ainsi que

$$\Gamma_{lib}^{(OH)^+} = A_g + B_g + A_u + B_u \quad (I-40)$$

$$\Gamma_{trans}^{(OH)^+} = \Gamma_{trans}^{(Si_4O_{11})^{4-}} = 2A_g + B_g + A_u + 2B_u \quad (I-41)$$

En utilisant la méthode décrite précédemment (I-35, I-36) pour les édifices polyatomiques isolés, il vient pour les ions  $(Si_4O_{11})^{4-}$  et  $(OH)^-$

$$\Gamma_{vib}^{(Si_4O_{11})^{4-}} = 20A' + 19A'' \quad (I-42)$$

$$\begin{matrix} OH^- \\ \Gamma \\ vib \end{matrix} = \Sigma^+ \quad (I-43)$$

Le tableau de corrélation (Table 3,4, annexe I) pour ces ions permet de déterminer pour le réseau cristallin

$$\begin{matrix} (Si_4O_{11})^{4-} \\ \Gamma_{inter} \end{matrix} = 20 A_g + 19 B_g + 19 A_u + 20 B_u \quad (I-44)$$

$$\begin{matrix} (OH)^- \\ \Gamma_{inter} \end{matrix} = A_g + B_u \quad (I-45)$$

En conclusion, la méthode de corrélation est d'un grand intérêt car

- pour les modes internes, elle permet de rapprocher immédiatement le spectre du cristal de celui des ions polyatomiques ou molécules qui le constituent,
- pour les modes externes, elle permet de connaître la direction des déplacements des édifices mono ou polyatomiques (mode de translation) ainsi que les axes autour desquels pivotent les édifices polyatomiques (modes de libration) (Table 2, annexe I).

Finalement la théorie des groupes permet également de connaître la forme des tenseurs de polarisabilité pour les différents modes d'un groupe de point donné. Par exemple pour le groupe  $S_4$ , les tenseurs de polarisabilité ont la forme :

$$\begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix} \quad \text{pour l'espèce } A$$

$$\begin{pmatrix} c & d & 0 \\ d & -c & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{pour l'espèce } B$$

$$\begin{pmatrix} o & o & e \\ o & o & f \\ e & f & o \end{pmatrix} \text{ et } \begin{pmatrix} o & o & -f \\ o & o & e \\ -f & e & o \end{pmatrix} \quad \text{pour les espèces } E$$

De cette manière, par des mesures de polarisation effectuées sur des monocristaux orientés, il est aisément d'attribuer les modes de vibration du cristal.

On utilise pour cela la notation de Porto [84] qui permet de connaître quelle composante du tenseur de polarisabilité va contribuer à l'intensité de la raie Raman dans une configuration d'analyse en lumière polarisée donnée (Fig. 2, annexe III).

Par exemple, la configuration  $Z(XY)\bar{Z}$  où  $Z$  représente la direction du vecteur champ électrique incident,  $Y$  représente la direction d'un analyseur placé sur le faisceau de lumière diffusée et  $\bar{Z}$  représente la direction d'analyse de la lumière diffusée ne permettra d'observer que les raies d'espèces  $B$  et  $E$  pour lesquelles les composantes  $\alpha_{XY}$  du tenseur ne sont pas nulles. Par contre, dans la configuration  $Z(YY)\bar{Z}$  on observe que les raies d'espèces  $A$  et  $B$ .

Lorsque l'orientation des cristaux n'est pas connue précisément, il est souvent possible d'attribuer tout au moins partiellement les modes de vibration en observant la variation relative de leur intensité en fonction de la direction de polarisation de la radiation incidente.

#### I.4. DETERMINATION DES CHAMPS DE FORCE PAR LA METHODE F.G.

A partir de ce qui a été dit précédemment, il est clair que la théorie des groupes est d'une grande utilité pour classer les modes de vibrations d'un cristal et déduire leur activité en diffusion Raman et absorption infrarouge. Cependant elle ne permet pas le calcul *ab initio* des fréquences des modes de vibrations ou la détermination des champs de force à partir des raies observées. On utilise généralement pour cela la méthode F.G. qui permet une analyse en coordonnées normales des mouvements de vibration d'un cristal.

Cette méthode est basée sur le principe qu'un édifice moléculaire peut être considéré comme un système dans lequel chaque atome effectue de petits

déplacements autour de sa position d'équilibre. L'énergie cinétique du système peut s'exprimer par la relation :

$$T = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N m_{\alpha} \left( \left( \frac{d\Delta x_{\alpha}}{dt} \right)^2 + \left( \frac{d\Delta y_{\alpha}}{dt} \right)^2 + \left( \frac{d\Delta z_{\alpha}}{dt} \right)^2 \right) \quad (I-46)$$

dans lequel  $N$  représente le nombre total d'atomes  $m_{\alpha}$  et  $\Delta x_{\alpha}, \Delta y_{\alpha}, \Delta z_{\alpha}$  représentent respectivement la masse du  $\alpha$ ème atome et ses déplacements autour de sa position d'équilibre.

Les coordonnées de déplacement des atomes sont alors définies par les relations

$$q_{\alpha} = m_{\alpha}^{1/2} \Delta x_{\alpha}, \quad q_{N+\alpha} = m_{\alpha}^{1/2} \Delta y_{\alpha}, \quad q_{2N+\alpha} = m_{\alpha}^{1/2} \Delta z_{\alpha} \quad (I-47)$$

En général l'approximation harmonique est considérée et l'énergie d'un système comportant  $N$  atomes s'écrit :

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} f_{ij} q_i q_j \quad (I-48)$$

L'équation du mouvement qui en découle est

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial T}{\partial q_j} \right) + \frac{\partial V}{\partial q_j} = 0, \quad j = 1 \dots 3N \quad (I-49)$$

soit en introduisant les expressions des énergies cinétique et potentielle

$$q_j + \sum_{i=1}^{3N} f_{ij} q_i = 0, \quad j = 1 \dots 3N \quad (I-50)$$

Cette équation admet comme solution générale

$$q_i = A_i \cos(\lambda_i^{1/2} t + \varepsilon), \quad i = 1 \dots 3N \quad (I-51)$$

Les longueurs d'onde peuvent être déterminées en résolvant l'équation séculaire

$$\sum_{i=1}^{3N} (f_{ij} - \delta_{ij} \lambda_i) A_i = 0, \quad j = 1 \dots 3N \quad (I-52)$$

soit

$$\begin{vmatrix} f_{11} - \lambda_K & f_{12} & \dots & f_{13N} \\ f_{21} & f_{22} - \lambda_K & & f_{23N} \\ \cdot & & & \\ \cdot & & & \\ f_{3N1} & f_{3N2} & & f_{3N3N} - \lambda_K \end{vmatrix} = 0 \quad (I-53)$$

Les  $3N$  valeurs de  $\lambda_K$  ainsi obtenues encore appelées valeurs propres correspondent aux  $3N$  modes de vibration du cristal (incluant les modes acoustiques).

A chaque valeur propre  $\lambda_K$  est associée une suite de valeurs  $A_{ik}$  :  
Soit en faisant apparaître les amplitudes de vibration :

$$l_{ik} = A_{ik}/(\sum_i (A_{ik})^2)^{1/2} = A_{ik}/H_k \quad (I-54)$$

$$q_i = l_{ik} H_k \cos(\frac{1}{k} t + \phi), \quad i = 1 \dots 3N \quad (I-55)$$

$Q_k$  est la coordonnée normale décrivant le  $K$ ème mode de vibration.

Ainsi si les constantes de forces  $f_{ij}$  décrivant l'énergie potentielle du système sont connues, il est possible de calculer à priori les fréquences des différents modes de vibration du cristal. Cependant, on opère généralement de façon inverse : à partir des fréquences de vibrations observées, on détermine un jeu de constantes de force pour le cristal ou la molécule isolée.

La méthode la plus utilisée et la plus efficace pour ce faire est la méthode G.F. Elle fut appliquée pour la première fois aux cristaux moléculaires par Shimanouchi [89] et généralisée par Piseri [90].

Les énergies potentielles et cinétiques sont respectivement exprimées sous formes matricielles (matrice  $F$  des énergies potentielles et matrice  $G$  des énergies cinétiques), dans le système des coordonnées normales.

La résolution du déterminant séculaire conduit à

$$|GF - E\lambda| = 0 \quad (I-56)$$

où  $E$  est une matrice unitaire.

Généralement la détermination des éléments de la matrice  $F$  est faite par itérations, les écarts de fréquences entre valeurs observées et calculées permettant de corriger progressivement ces éléments jusqu'à obtenir un accord satisfaisant.

CHAPITRE II

**INSTRUMENTATION EN SPECTROMETRIE RAMAN**

## II.1.- SPECTROMETRES CONVENTIONNELS ET MICROSPECTROMETRES

La réalisation d'instrument pour la microspectrométrie Raman est basée sur le fait qu'il est possible de focaliser un faisceau laser à la limite de diffraction permise par l'ouverture des optiques utilisées, soit moins d'un micron dans le domaine du visible . L'obtention de spectres Raman à partir de micro volumes d'échantillon permet ainsi d'obtenir des informations d'ordre moléculaire, que jusqu'ici, il n'était pas possible d'atteindre par les méthodes de microanalyse élémentaires (microsonde électronique par exemple) .

Ce type d'instrument est l'aboutissement de progrès constants réalisés depuis de très nombreuses années dans le domaine de la spectrométrie conventionnelle . Considérons un échantillon éclairé par une source Laser . Celui-ci se comporte comme une source dont la luminance  $E_r$  (W/Sr) est égale à :

$$E_r = N \sigma_\lambda I_0 \quad (II-1)$$

à la longueur d'onde  $\lambda$  pour une raie Raman émise de longueur d'onde  $\lambda$  . Dans cette expression :

$N$  représente le nombre total de molécules dans le volume d'échantillon éclairé  
 $\sigma_\lambda$  est la section efficace de diffusion Raman ( $\text{cm}^2\text{-Sr}^{-1}\text{ mole}^{-1}$ )

$I_0$  est l'irradiance Laser ( $\text{W cm}^{-2}$ ) au niveau de l'échantillon.

Considérons maintenant un détecteur (associé au spectromètre) utilisé en comptage de photons ; le bruit d'un tel détecteur est déterminé par la statistique de Poisson et le signal Raman ne sera observé que si l'inégalité suivante est respectée

$$K_e E_r t = R_r t \geq 2 [(R_B + R_N) t]^{1/2} \quad (II-2)$$

$R_r = K_e E_r$  est le nombre de photons Raman par seconde atteignant la photocathode du détecteur

$$K_e = \Omega T_\lambda S_\lambda \quad (II-3)$$

est un facteur instrumental qui tient compte de l'angle solide sous lequel la lumière diffusée est recueillie, de la transmission globale  $T_\lambda$  de l'instrument et de la sensibilité du détecteur  $S_\lambda$  à la longueur d'onde  $\lambda$  .

$R_N$  est le "bruit noir" du détecteur (nombre de photons par seconde) qui est essentiellement dû à l'émission thermoélectronique de la photocathode .

$R_B$  est le "bruit de photon" qui dépend du nombre de photons atteignant la photocathode (Raman, lumière parasite, fluorescence). Plusieurs solutions peuvent être adoptées pour augmenter  $K_e$ ,  $E_r$  et diminuer  $R_N$  et  $R_B$ .

Dans les spectromètres Raman conventionnels ; l'utilisation de détecteurs refroidis et de double ou triple monochromateurs à très faible taux de lumière parasite permet de diminuer notablement  $R_N$  et  $R_B$ . L'utilisation de platines porte-échantillon bien conçues permet d'améliorer le rendement de collection de la lumière diffusée (angle de collection 12°).

En microspectrométrie Raman, les mêmes moyens peuvent être employés pour diminuer  $R_N$  et  $R_B$ . Cependant, le signal émis par l'échantillon diminue très rapidement lorsque l'on analyse des microvolumes d'échantillon (diminution de N).

Pour compenser cette diminution de la luminance de la source Raman au niveau du détecteur, on ne peut agir que sur les grandeurs  $I_0$  et  $\Omega$ . On est vite parvenu à la conclusion que l'augmentation simultanée de  $I_0$  et  $\Omega$  imposait d'utiliser des objectifs de microscope à grande ouverture numérique. En effet, l'utilisation de tels objectifs permet à la fois d'accroître  $I_0$  et  $\Omega$  par des facteurs respectifs de l'ordre de 1000 et plusieurs dizaines. Ainsi les microspectromètres Raman sont réalisés par association d'un microscope optique et d'un spectromètre Raman performant (Fig.II.1). Il est encore possible de diminuer  $R_B$  en effectuant un filtrage spatial de la source Raman dans l'espace image de l'optique de collection, c'est à dire de mettre un diaphragme dans le plan image de l'objectif de microscope en service dont le rôle est d'éliminer toute source de lumière ne provenant pas de la zone où est focalisée la source Laser (diffusion par la lame séparatrice, l'objectif, les optiques de couplage etc...). Ce filtrage est essentiel dans le cas où l'on étudie des substances incluses dans un matériau (inclusions intraminérales en géologie par exemple).

## II.2. MICROSPECTROMETRES RAMAN A DETECTION MONO ET MULTICANALE

Pour nos applications dans le domaine de la géologie deux types d'instruments ont été utilisés :

\* La MOLE [53] commercialisée par Jobin Yvon qui est essentiellement un microspectromètre Raman à détection monocanale.

\* Le MICRONDIL 28 [54] commercialisé par la société DILOR qui est un microspectromètre à détection multicanale .

En fonction de leurs caractéristiques propres nous avons utilisé ces instruments pour analyser des problèmes différents . L'instrument MOLE est un microspectromètre à balayage pour lequel l'exploration du domaine spectral analysé est séquentielle c'est à dire que le détecteur voit successivement les différents éléments spectraux. Si on considère que le domaine spectral à analyser comporte  $N$  éléments spectraux, les  $(N-1)$  éléments spectraux présents au niveau de la fente de sortie du spectromètre sont perdus pendant que le détecteur analyse un élément particulier . Pendant le temps global d'analyse, la perte globale d'information est  $N(N-1)$ . Pour des échantillons peu diffusants cette perte d'information ne peut être compensée que par l'accumulation d'un grand nombre de spectres, ce qui signifie des temps d'acquisition qui peuvent être extrêmement longs (plusieurs heures) . Cependant, la résolution spectrale des spectromètres à balayage n'étant pas limitée par la structure du détecteur, ceux-ci seront préférentiellement utilisés lorsqu'il est exigé une grande résolution spectrale dans un large domaine spectral .

Lorsque l'on utilise un détecteur multicanal, il n'y a pas de perte d'information . Ainsi, par rapport à la détection monocanale, pour un même temps d'acquisition le gain en rapport signal/bruit est  $\sqrt{N}$ , ou encore pour un même rapport signal/bruit le gain en temps d'acquisition est  $N$  . Cependant, la structure discrète du détecteur fait que la résolution spectrale est limitée par la dimension de chaque élément de détection . On ne peut donc obtenir une résolution spectrale élevée que pour un faible domaine de nombre d'onde . De même la réponse des éléments de détection est telle que la fonction d'appareil réelle n'est pas tout à fait la fonction rectangle caractéristique du spectrographe. Ceci peut être une source de difficultés lorsque l'on a besoin du profil réel des bandes (lors de l'utilisation d'un programme informatique de décomposition de bandes par exemple) .

Pour résumer, de par leurs caractéristiques l'utilisation des spectromètres à détection monocanale ou multicanale doit être choisie en fonction des problèmes étudiés . Une des tendances actuelle de l'instrumentation en spectrométrie Raman est de fabriquer des appareils ayant cette double fonction (MICRONDIL 28, OMARS 89 Dilor ou MOLE S 3000 Jobin Yvon) .

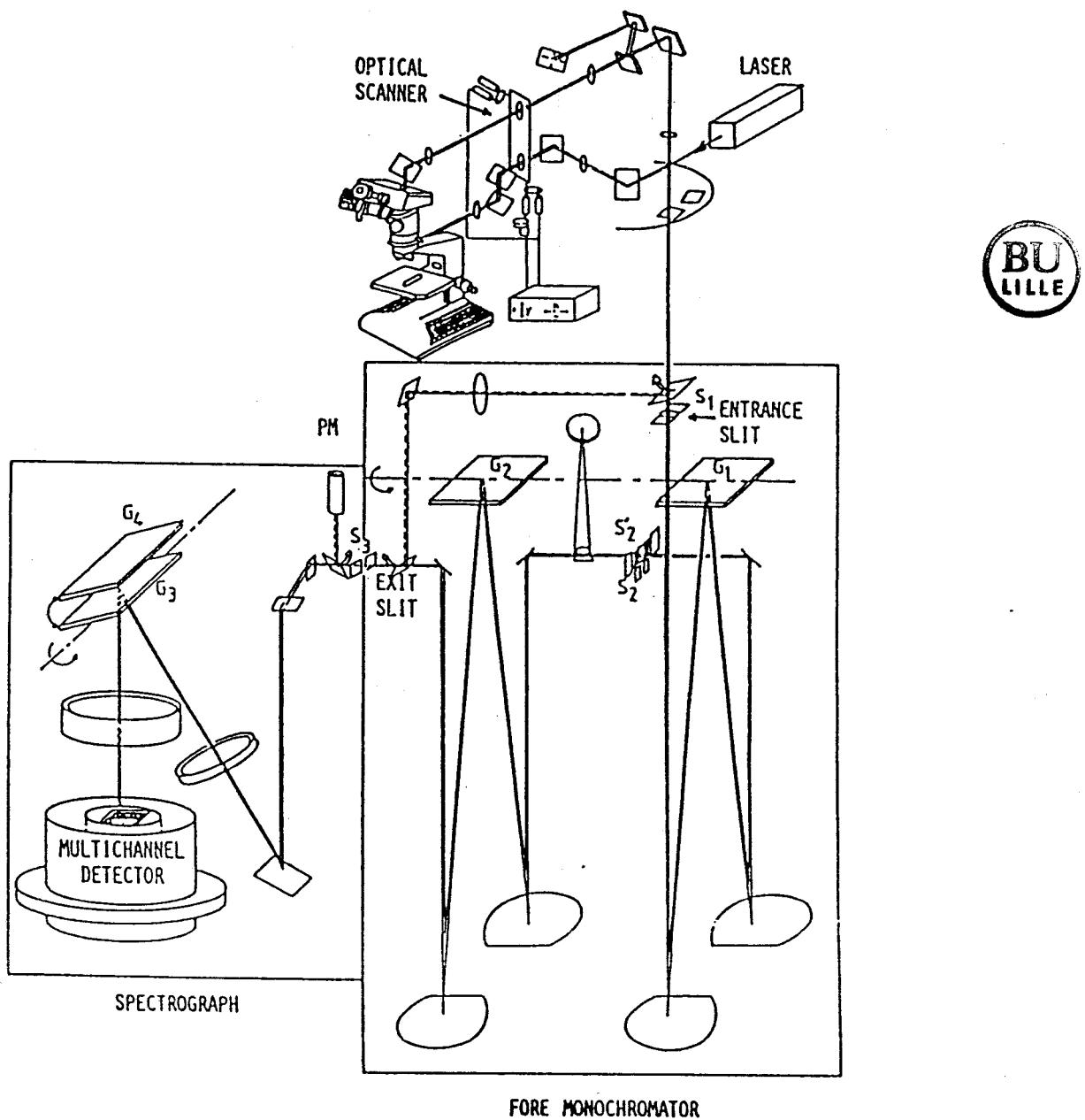


Figure II-1 . Diagram of the multichannel Raman microprobe

Nous avons donc utilisé la microspectrométrie multicanale chaque fois que l'échantillon analysé était faiblement diffusant ou fragile ou qu'il était nécessaire d'effectuer un grand nombre d'analyses successives (spectres du second ordre des carbones, carbones amorphes thermosensibles, inclusions fluides à faible densité en  $\text{CO}_2$  etc ...).

### II.3.- CALIBRATION DES INSTRUMENTS

Un spectre Raman traduit la distribution d'intensité de la lumière diffusée par un échantillon en fonction de la longueur d'onde . Le résultat obtenu dépend de plusieurs facteurs expérimentaux qu'il faut bien maîtriser lorsque l'on veut faire une exploitation quantitative des spectres . Parmi ceux-ci on peut citer la géométrie de diffusion adoptée (diffusion à  $90^\circ$ , rétrodiffusion), l'excitation et l'analyse en lumière naturelle ou polarisée, la réponse de l'instrument (volume analysé, calibration en nombre d'onde, réponse spectrale, fonction d'appareil, etc...) . Enfin la nature même des échantillons est également à considérer . Des procédures de calibration doivent alors être adoptées pour éliminer l'influence des facteurs instrumentaux et si possible qui prennent en compte la nature de l'échantillon.

#### *II.3.1. Calibration des instruments en nombre d'onde*

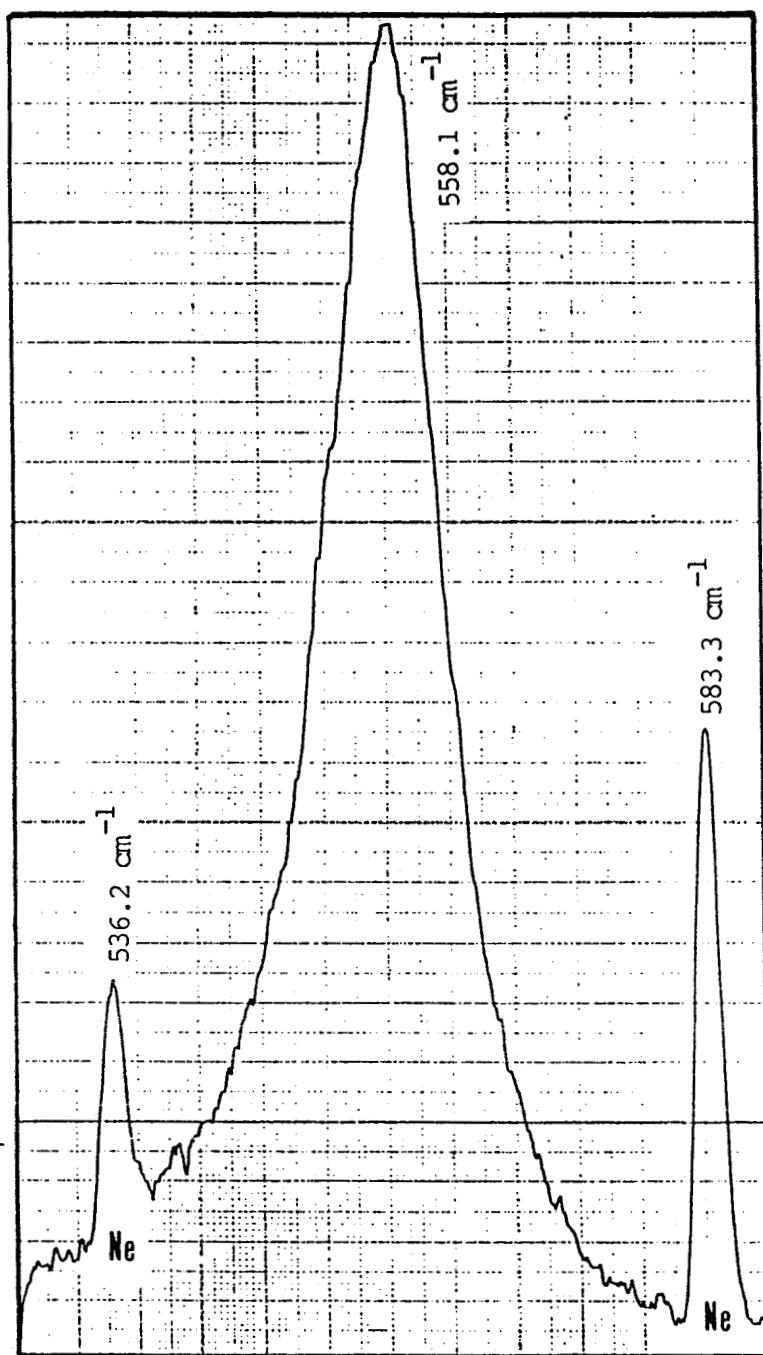
Lors de l'analyse d'échantillons géologiques, on est souvent amené à mesurer de faibles glissements en nombre d'onde des raies Raman (variation de composition, de la densité etc...) ou encore à mesurer avec précision les nombres d'onde de certaines raies (calculs de champ de force, d'interactions moléculaires ...).

Les erreurs que l'on peut commettre sur la position des raies ont deux origines principales :

\* les mesures se font dans l'air et non dans le vide et l'on doit tenir compte de l'indice de réfraction de l'air . On peut aisément calculer la valeur réelle des nombres d'onde Raman en utilisant la formule suivante :

$$\bar{\nu}_R^V = \bar{\nu}_R^A + (\bar{\nu}_0 - \bar{\nu}_R^A) \quad (II-4)$$

$\bar{\nu}_R^V$  et  $\bar{\nu}_R^A$  représentent les valeurs respectives des nombres d'onde Raman vrai et mesuré dans l'air .



BU  
LILLE

Figure II-2 . Calibration of the band position of a pyrope sample by the standard lines of a Neon lamp

$\delta\bar{\nu}_0$  et  $\delta\bar{\nu}_R$  sont les corrections à apporter sur les valeurs des nombres d'onde de la radiation excitatrice et la diffusion Raman lorsque l'on passe du vide à l'air .

Dans les conditions standards de température et de pression, l'écart peut atteindre environ  $1 \text{ cm}^{-1}$  pour la raie de vibration de l'hydrogène à  $4280 \text{ cm}^{-1}$ . Cette correction n'est en pratique généralement jamais faite .

L'erreur la plus importante commise sur la lecture des nombres d'onde est essentiellement due à l'instrument lui-même . Sur les spectromètres à balayage et spectrographes munis d'une barre cosécante l'écart observé provient à la fois d'un mauvais réglage de cette dernière et de l'erreur sur l'évaluation exacte, par les codeurs numériques utilisés, de l'amplitude du déplacement du galet entraînant la rotation de la barre.

La méthode de calibration la plus usitée pour tenir compte de l'erreur due à l'instrument consiste à enregistrer pour le domaine spectral analysé les raies émises par le plasma de la source Laser [91,92] ou par une lampe spectrale à basse pression, raies qui sont connues avec précision [93,94] .

### II.3.2. Calibration de la réponse des instruments

La mesure exacte de l'intensité des raies est souvent requise lorsque la spectrométrie Raman est utilisée en analyse quantitative (détermination de la composition moléculaire d'un échantillon hétérogène) ou encore pour déterminer les valeurs numériques des éléments des tenseurs de diffusion Raman . La mesure exacte des intensités absolues est toujours très difficile car il faut tenir compte à la fois de la réponse spectrale des instruments (sensibilité relative en fonction de la longueur d'onde) et de la fonction d'appareil qui modifie de façon notable le profil et l'intensité des raies analysées (voir II.3.3) . Aussi, généralement on se contente de mesurer les intensités relatives des raies Raman .

La réponse spectrale des instruments dépend de beaucoup de facteurs dont les principaux sont l'efficience spectrale des réseaux de diffraction et la réponse du détecteur . En microspectrométrie Raman il faut également tenir compte de la réponse spectrale du séparateur de faisceaux et de l'ouverture numérique des objectifs de microscope lorsque l'on effectue des mesures de polarisation [59] . Une

source calibrée en intensité et polarisée successivement selon deux directions (ou aux traits du réseau) peut être utilisée pour tracer les courbes de réponse spectrale de l'instrument . Enfin lorsque l'on utilise des détecteurs multicanaux, il faut également prendre en compte la sensibilité relative des éléments de détection (une même image spectrale focalisée au centre ou sur les bords d'un détecteur peut ne pas donner un signal de même intensité) . Cette erreur peut être corrigée par l'informatiche associée au système de détection multicanal utilisé .

Enfin la nature de l'échantillon doit dans certains cas être prise en compte En effet l'équation donnant l'intensité d'une raie Raman fait intervenir la section efficace de diffusion Raman . Or cette dernière grandeur, spécifique de l'échantillon varie lorsque celui-ci se trouve sous différents états (gaz, liquide, solide) . Lorsque la phase analysée de l'échantillon est unique (phase gaz des inclusions intra minérales par exemple) la section efficace de diffusion Raman est encore fonction de la densité (pression) du fluide . Aussi certains auteurs [95] ont proposé de ne pas se servir des sections efficaces données dans la littérature mais plutôt d'utiliser des échantillons standards dont les caractéristiques (composition, densité...) ont été déterminées avec précision . Cette dernière technique, quand son utilisation est possible, présente l'avantage de prendre simultanément en compte les facteurs liés à la nature de l'échantillon et ceux liés aux instruments .

### **II.3.3. Fonction d'appareil des instruments**

En géologie, on est parfois amené à estimer la pression d'un gaz régnant à l'intérieur d'une inclusion fluide en utilisant la largeur des raies . Il faut alors prendre garde au fait que l'analyse d'une source par un instrument aussi parfait soit-il conduit à un spectre enregistré pour lequel le profil et l'intensité des bandes ont été modifiés par la fonction d'appareil de l'instrument . Cette dernière peut être déterminée théoriquement en fonction des paramètres optiques et mécaniques de l'instrument (longueurs focales des objectifs et collimateur, pas du réseau de diffraction utilisé, angles entre faisceaux ...) . Cependant on préfère enregistrer la fonction d'appareil en utilisant une raie fine émise par une lampe spectrale basse pression (source Hg par exemple) . La perturbation apportée au profil d'une raie Raman sera évidemment d'autant plus faible que la fonction d'appareil sera plus étroite (ouverture des fentes fines) .

Cependant l'énergie transmise par un monochromateur étant fonction de l'ouverture des fentes, un compromis doit être adopté selon la nature de l'échantillon. Une autre méthode, lorsque les échantillons sont peu diffusants, consiste à utiliser des ouvertures de fentes nécessaires à l'obtention d'un bon rapport signal sur bruit et à calculer la largeur vraie de la raie, connaissant la largeur de la fonction d'appareil. Ceci suppose évidemment que l'on connaisse le profil des raies Raman qui sont émises par l'échantillon. On utilise généralement le profil théorique Lorentzien que l'on décrit par la fonction :

$$x(v - v_0) = \frac{1}{1 + \left(\frac{v - v_0}{A}\right)^2} \quad (II-5)$$

correspondant à une largeur de raie égale à  $2A$ . Lorsque cette raie est enregistrée en utilisant un spectromètre à balayage, la fonction d'appareil, triangulaire, est décrite par la fonction

$$Y(v - v') = \begin{cases} \frac{h}{B} [(v' + B) - v] & \text{si } v > v' \\ \frac{h}{B} [v - (v' - B)] & \text{si } v < v' \end{cases} \quad (II-6)$$

$h$  et  $B$  étant respectivement la hauteur et la largeur de la fonction d'appareil.

Le profil apparent donné par l'instrument, produit de convolution du profil Lorentzien par la fonction d'appareil peut s'écrire :

$$I(X, A, B) = \frac{\int_{X-B}^{X+B} Y(X') x(X') dX'}{\int_{X-B}^{X+B} Y(X') dX'} \quad (II-7)$$

où  $X' = v - v_0$  et  $X = v' - v_0$  (Fig.II.3).

Le dénominateur correspond à une normalisation de l'intensité quelque soit

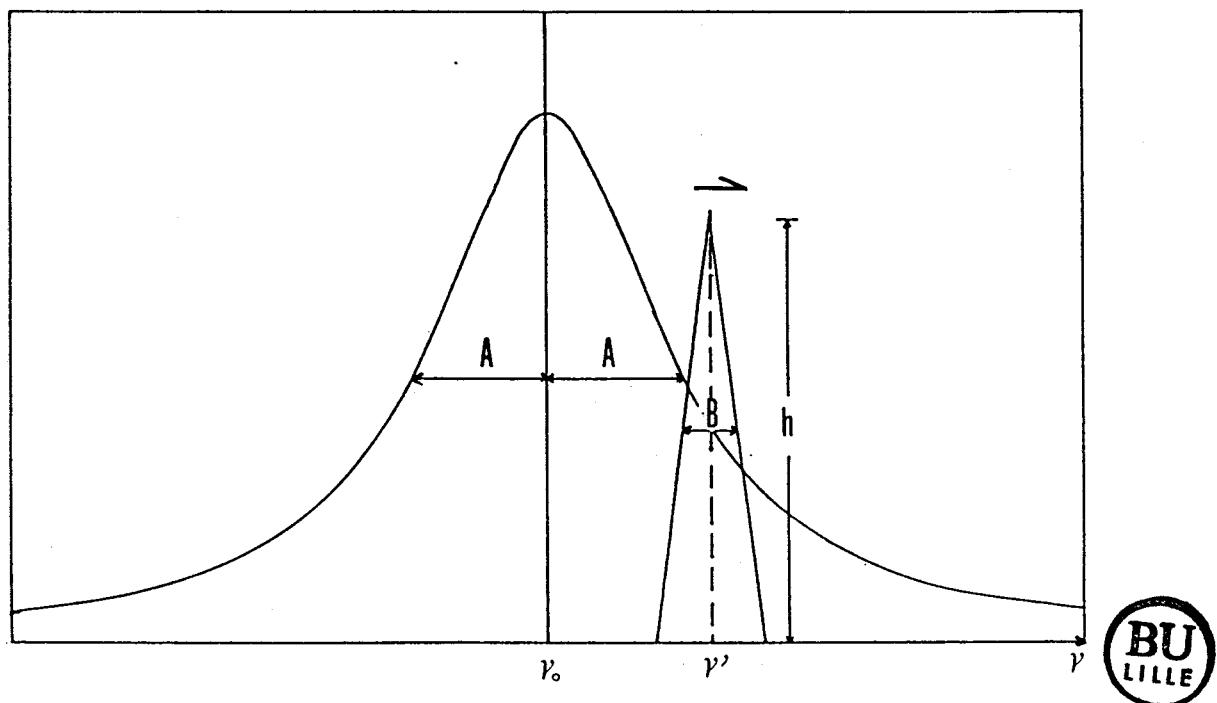


Figure II-3 . Raman band with a Lorentz profile analysed by the triangle slit function of a scanning spectrometer.

BU  
LILLE

la hauteur de la fonction d'appareil . Après intégration on trouve :

$$I(X, A, B) = \frac{A}{B^2} \left[ X \left( \operatorname{tg}^{-1} \frac{X+B}{A} + \operatorname{tg}^{-1} \frac{X-B}{A} \right) + B \left[ \left( \operatorname{tg}^{-1} \frac{X+B}{A} - \operatorname{tg}^{-1} \frac{X-B}{A} \right) \right] \right. \\ \left. - \frac{A}{2} \ln \left[ \frac{\left( 1 + \left( \frac{X+B}{A} \right)^2 \right) \left( 1 + \left( \frac{X-B}{A} \right)^2 \right)}{\left( 1 + \left( \frac{X}{A} \right)^2 \right)^2} \right] \right] \quad (II-8)$$

La figure II.4 montre la modification du profil d'une raie de largeur  $2 \text{ cm}^{-1}$  en fonction de la résolution spectrale du spectromètre utilisé (de  $0,5$  à  $3 \text{ cm}^{-1}$ ) .

La figure II.5 montre que l'on passe progressivement d'un profil lorentzien à un profil gaussien .

L'utilisation de programme informatique simple permet de calculer les largeurs vraies en fonction de la largeur de raie mesurée et de la résolution spectrale de l'instrument .

Le même calcul peut être repris si les fentes d'entrée et de sortie du spectromètre ne sont plus identiques . La fonction de l'appareil est alors trapézoïdale.

Lorsque l'on utilise un spectrographe, la fonction d'appareil théorique est un rectangle . Le calcul conduit à

$$I(X, A, C) = \frac{A}{C} \left\{ \operatorname{tg}^{-1} \left( \frac{X + \frac{C}{2}}{A} \right) - \operatorname{tg}^{-1} \left( \frac{X - \frac{C}{2}}{A} \right) \right\} \quad (II-9)$$

On montre aisément que cette fonction d'appareil modifie moins le profil des raies enregistrées (Fig.II.6) . Cependant, en raison de la structure du détecteur la fonction d'appareil réelle s'approche d'un trapèze dont la largeur des bases est très voisine et on peut se servir avec une bonne approximation de la fonction rectangle .

Sur les Fig.II.7 et II.8, sont résumés l'influence des différentes fonctions d'appareil sur le profil des raies enregistrées par un instrument donné .

Enfin toutes ces considérations restent bien sur valables lorsque l'on utilise un spectromètre infrarouge dispersif .

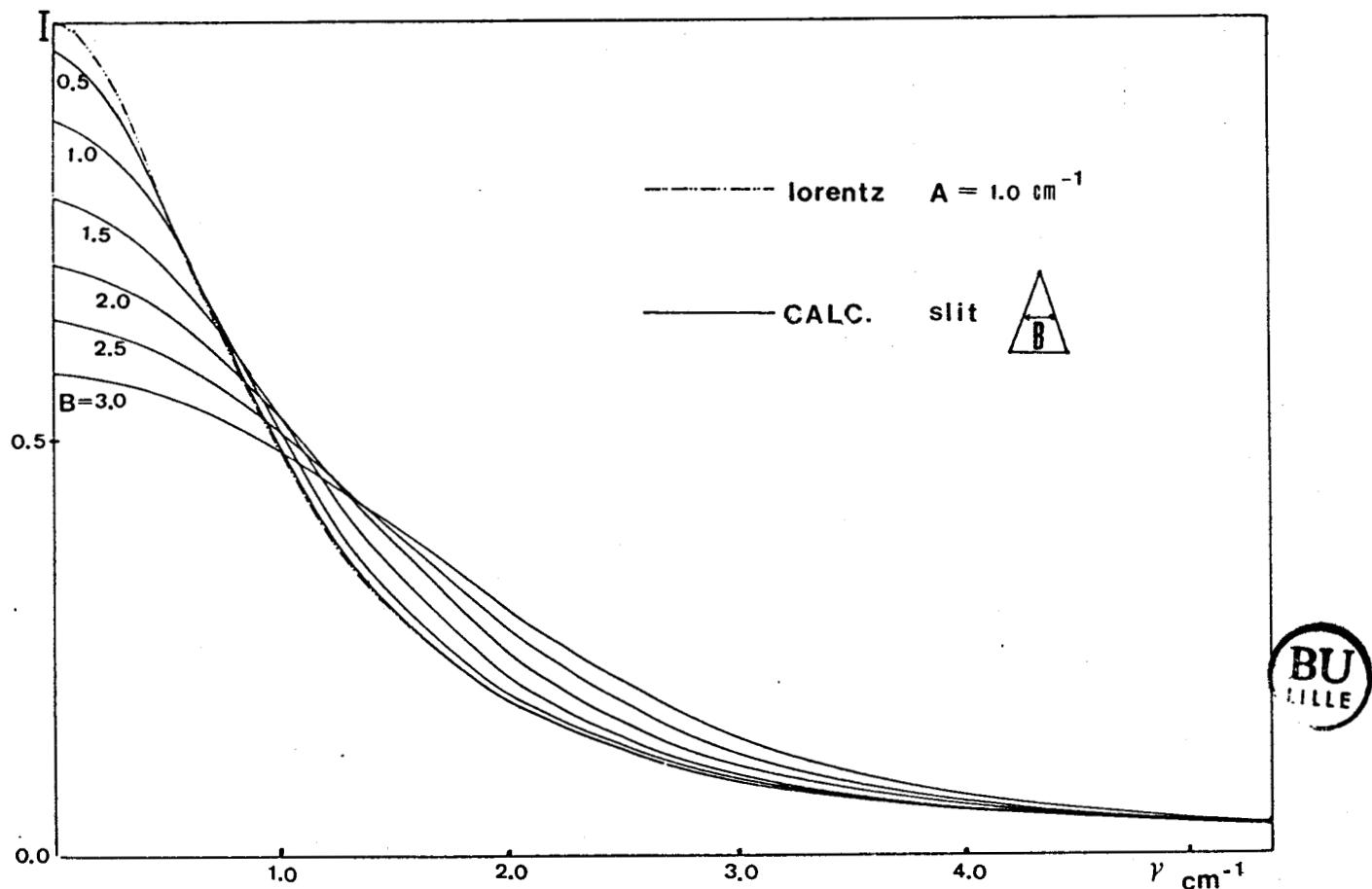
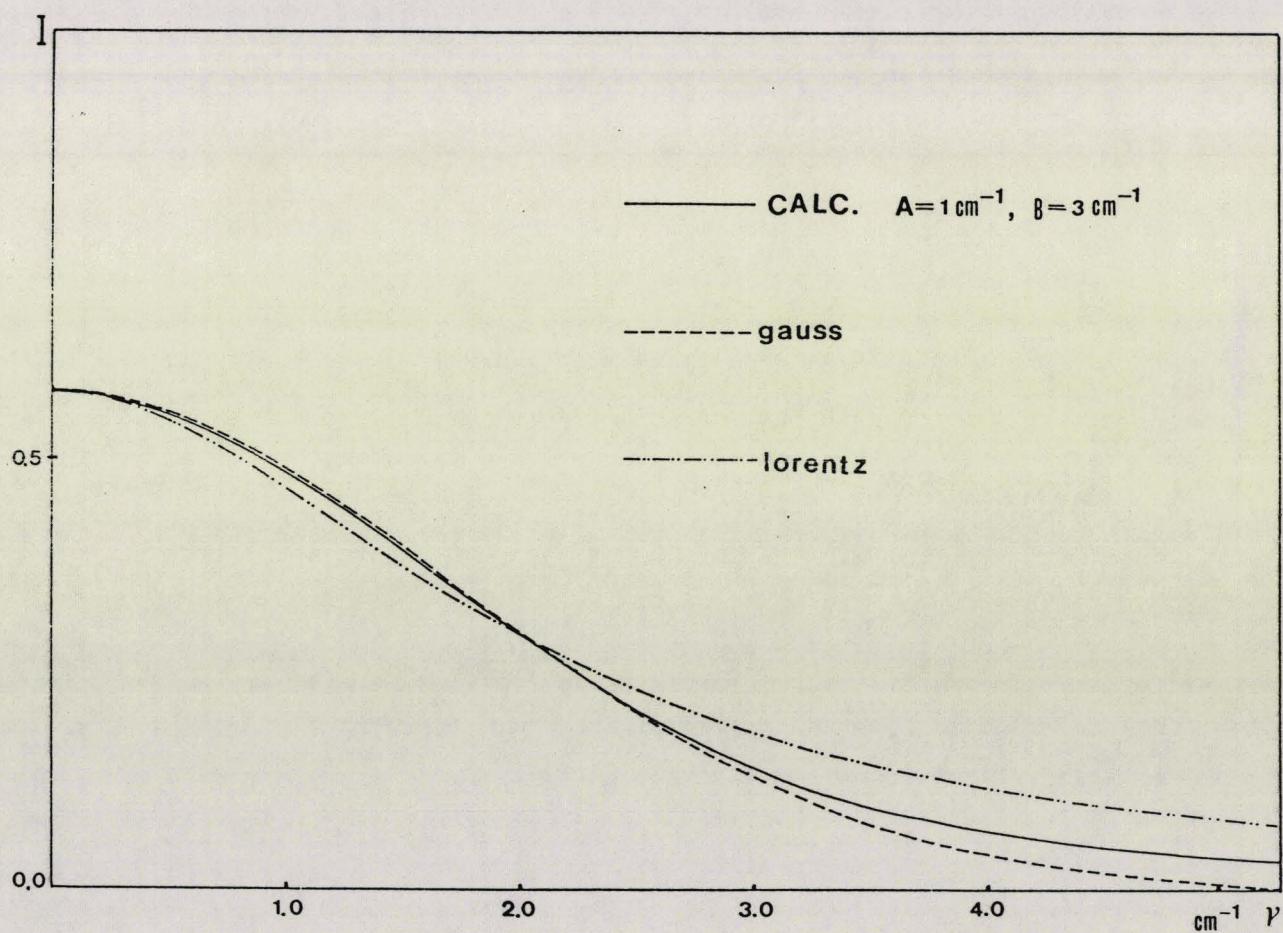
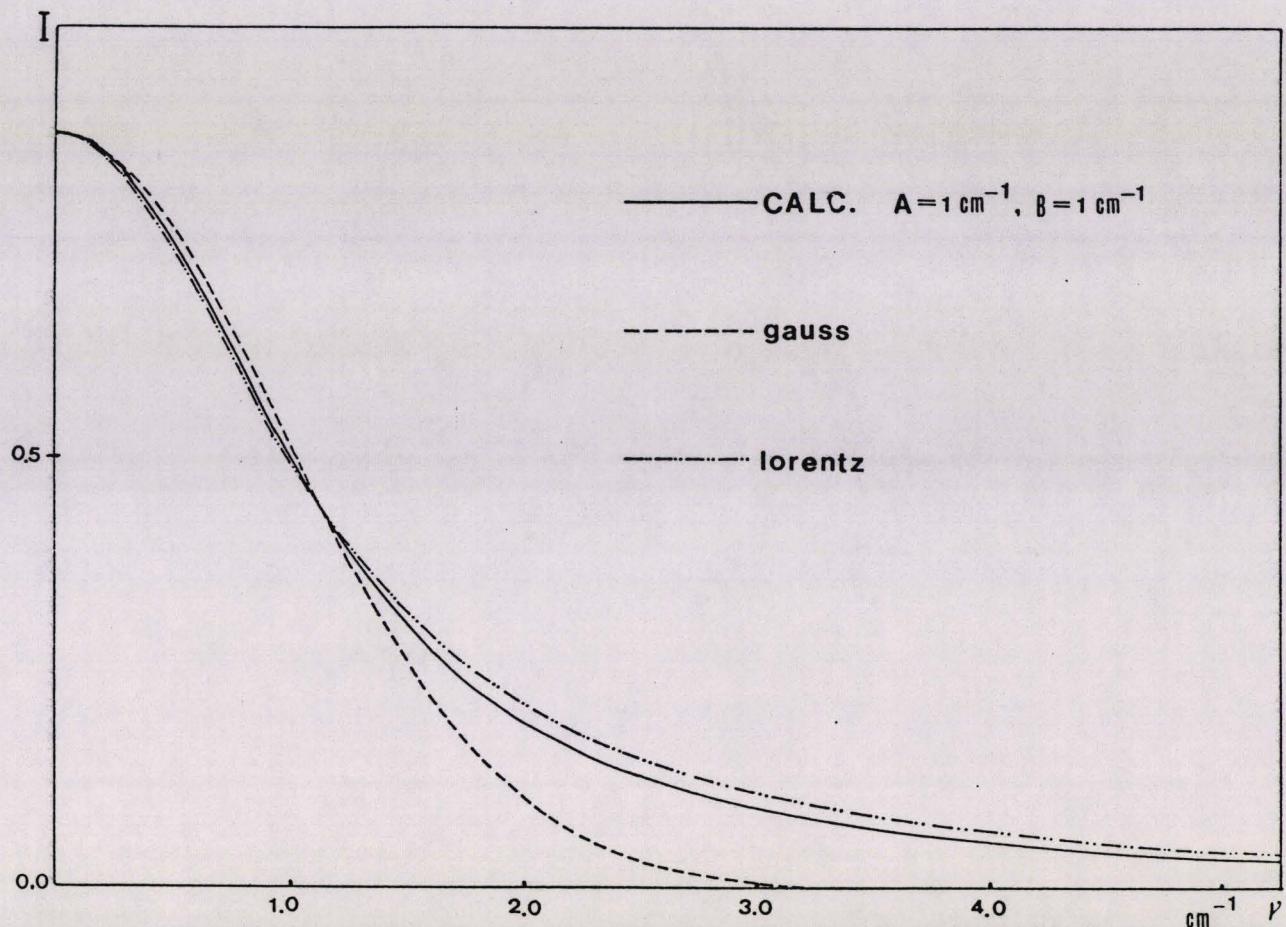


Figure II-4 . Calculated band profile as a function of the instrument spectral resolution--triangle slit function.



BU  
LILLE

Figure II-5 . Change of the band profile ( from Lorentz to Gauss ) with the increase of the instrument spectral resolution--

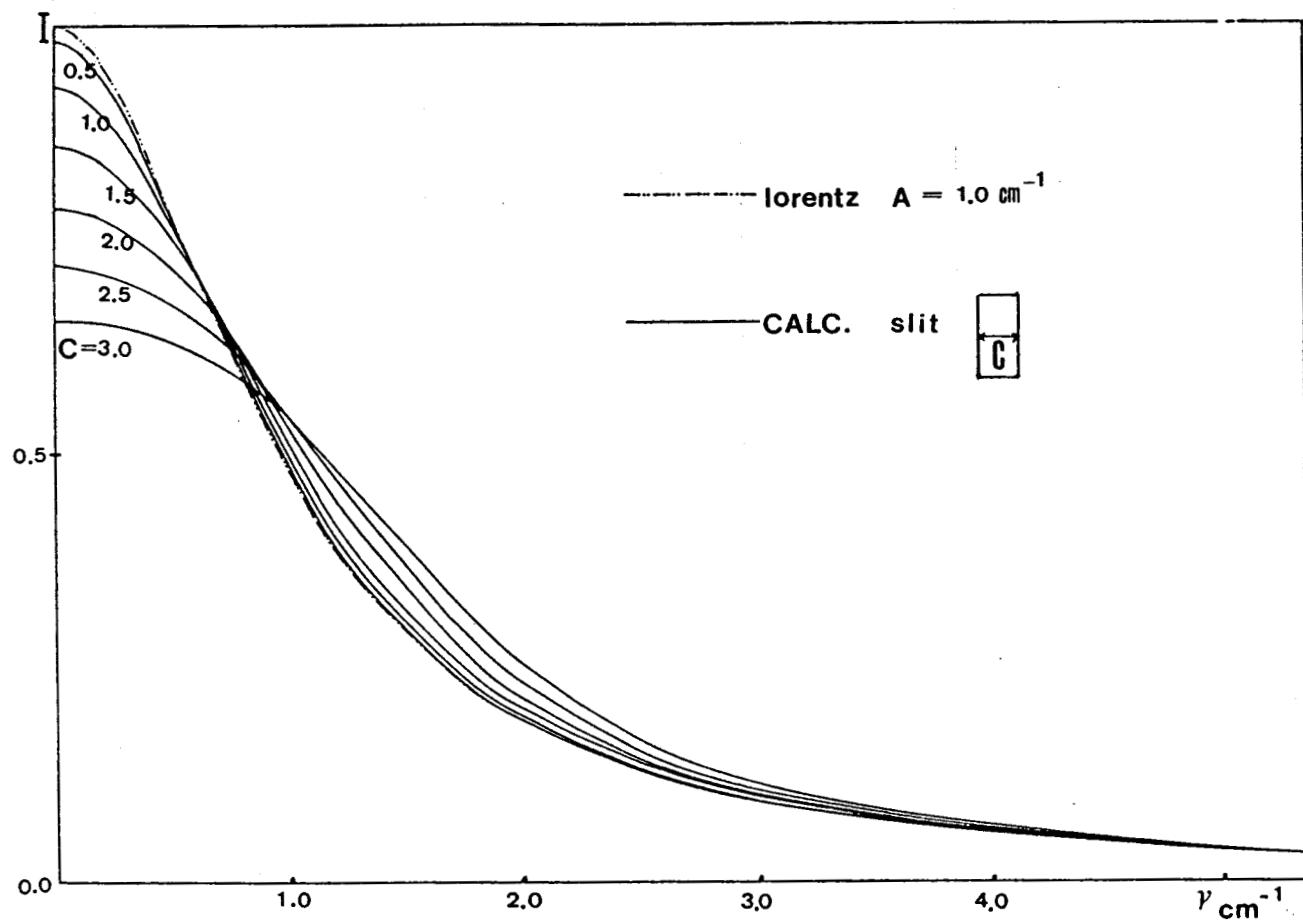


Figure II-6 . Calculated band profile as a function of the instrument spectral resolution-rectangle slit function.

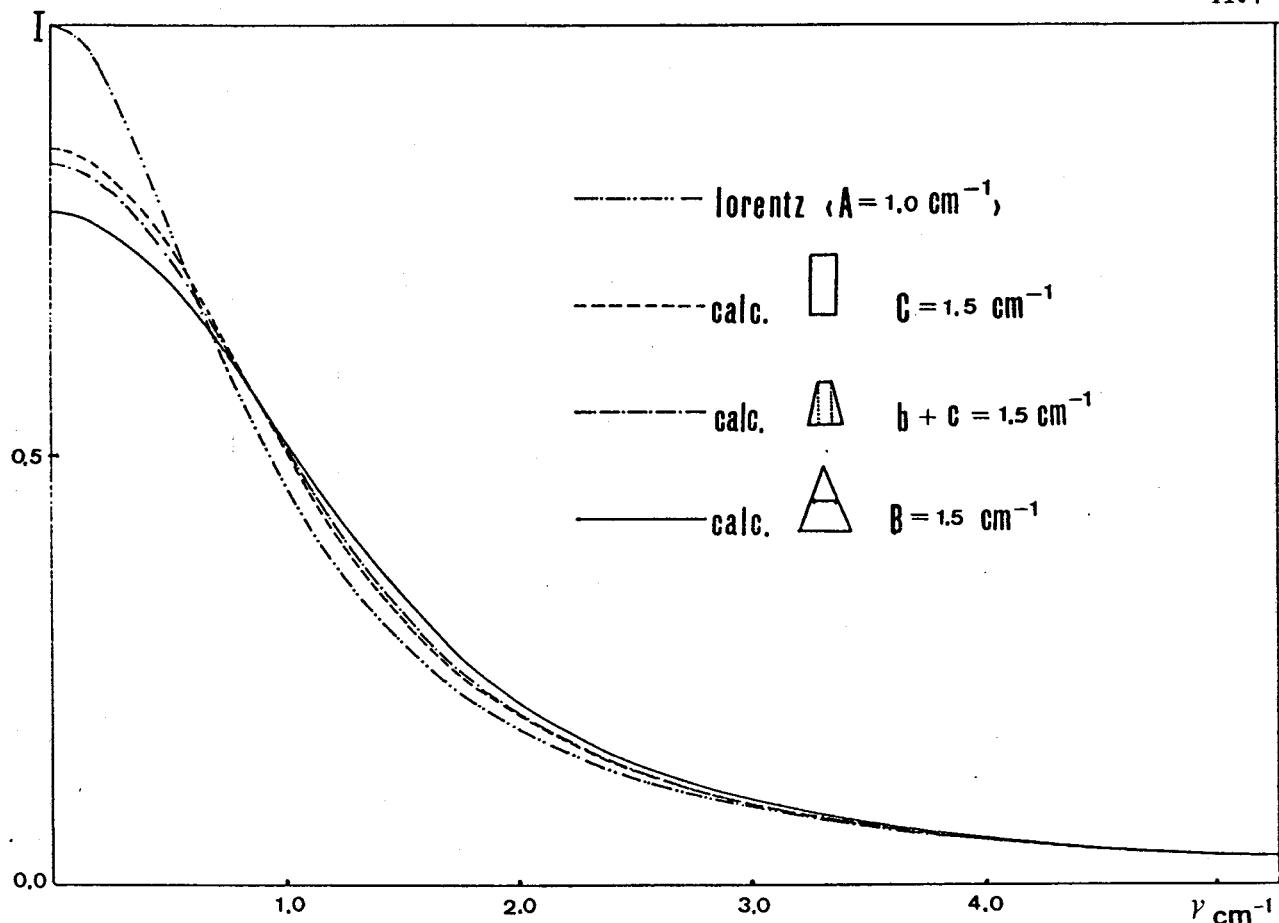


figure II-7 . Comparision between calculated band profiles for different slit function.

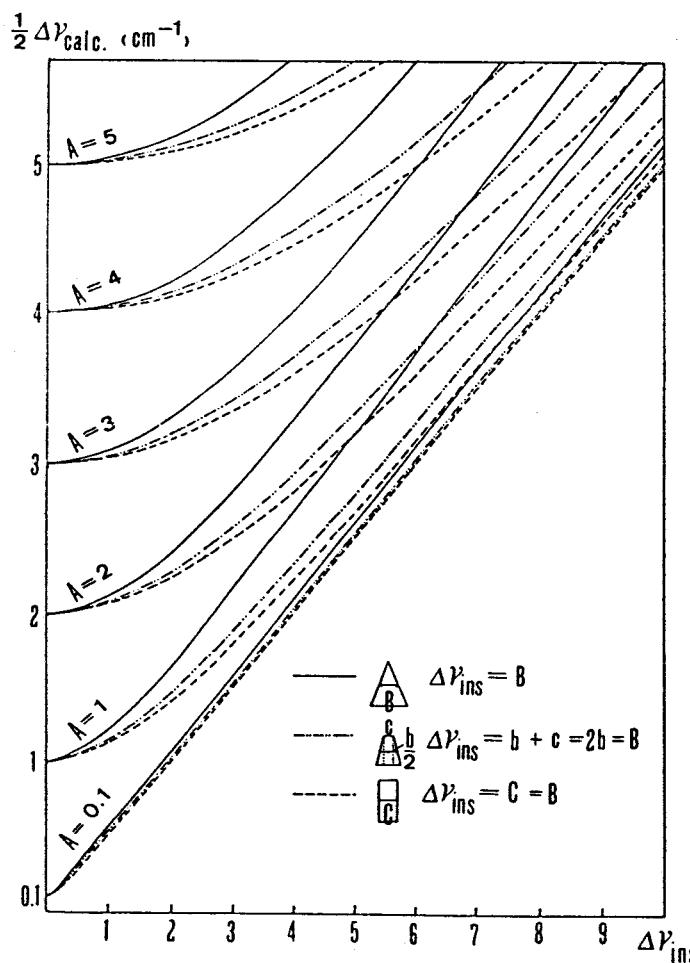


Figure II-8 . Calculated bandwidth as a function of the instrument spectral resolutions and the slit function.

#### **II.3.4. Traitement informatique des spectres**

*Lorsque la structure des bandes est complexe, il est souvent nécessaire d'effectuer un traitement informatique des spectres dont le but est de décomposer cette bande complexe en bandes élémentaires . Dans ce but les spectres enregistrés sur disquette peuvent être transférées sur un miniordinateur type MINI 6 (Société Bull). Ceux-ci après un éventuel traitement préliminaire (correction de ligne de base, lissage) sont décomposés par un programme informatique mis au point au laboratoire [96] en composantes élémentaires dont on peut ajuster le profil, la position et l'intensité jusqu'à obtenir un spectre synthétique le plus proche possible du spectre réel .*

CHAPITRE III

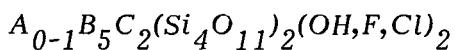
**QUELQUES APPLICATIONS INTERESSANT LE DOMAINE DE LA GEOLOGIE**

### **III.1. APPLICATION A L'ANALYSE DES STRUCTURES CRISTALLINES ET A LA CARACTERISATION DES MINERAUX EN RELATION AVEC LES PROCESSUS DE DIAGENESE ET METALLOGENÈSE**

#### **III.1.1. Contribution de la microspectrométrie Raman à l'analyse de la distribution des cations dans les minéraux amphiboles.**

##### **1) Introduction**

*Les minéraux amphiboles font partie des silicates en chaîne dont la formule peut être schématisée comme suit :*



*Les chaînes sont constituées de tétraèdres  $SiO_4$  connectés par deux de leurs sommets. Dans le réseau cristallin, les doubles chaînes forment plusieurs types de sites polyédriques notés M(1), M(2), M(3) et M(4). Les trois premiers sont des octaèdres quasi-réguliers. Ils sont occupés par les cations de type C ( $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ , ...). Les sites M(4) qui sont des dodécaèdres irréguliers sont occupés par les cations de type B plus gros ( $Ca^{2+}$  ...). Les espaces les plus importants laissés entre les doubles chaînes sont occupés par les cations volumineux de type A ( $Na^+$ ,  $K^+$ , ...). Certains de ces espaces peuvent rester inoccupés (Fig. 1, Annexe I). Sur la seule base d'une analyse élémentaire, l'occupation des sites ne peut être déduite qu'à partir de la formule théorique et en utilisant certaines règles empiriques de distribution des cations dans les divers sites cristallographiques.*

*Ces vingt dernières années, plusieurs méthodes spectroscopiques ont été utilisées pour tenter de résoudre ce problème. En particulier, la spectroscopie Mössbauer a été utilisée pour déterminer la distribution exacte des ions  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  dans les sites cristallographiques des amphiboles. La spectroscopie d'absorption infrarouge quant à elle, a permis d'obtenir des renseignements complémentaires sur l'occupation des sites M(1) et M(3). Le travail décrit ici représente la première tentative d'utilisation de la microspectrométrie Raman pour étudier la distribution des cations dans les amphiboles.*

## 2) Occupation des sites et spectre des ions hydroxyles

*La structure cristalline des amphiboles déterminée par Rayons X montre que chaque groupement OH<sup>-</sup> est situé approximativement sur l'axe ternaire d'une figure géométrique formée par deux sites M(1) et un site M(3) (Fig. 3. Annexe I). Il est donc clair que les diverses possibilités de distribution des cations de type C dans ces sites vont modifier les forces d'interaction entre ces cations et les groupements hydroxyles. Le résultat de ces différentes interactions est qu'au lieu d'observer une bande unique due au mode d'élongation des ions OH<sup>-</sup>, on doit s'attendre à observer plusieurs composantes dans le domaine 3600-3700cm<sup>-1</sup>. Le nombre des composantes et leur intensité relative peut d'ailleurs être prédit en considérant les diverses substitutions possibles pour les cations sur les sites M(1) et M(3) selon que le système est binaire, ternaire ou quaternaire (2, 3 ou 4 cations différents) (voir Table 5, annexe I). La comparaison du nombre de composantes observées et leur intensité relative sur les spectres enregistrés avec celle prédicta par ce calcul doit permettre de remonter à l'occupation exacte des sites pour les cations.*

## 3) Analyse du spectre de vibration

*L'analyse en groupe facteur montre que les ions OH<sup>-</sup> pour un groupe d'espace monoclinique possèdent deux modes fondamentaux de vibration dus à l'effet de couplage (Davydov splitting)*

$$\Gamma_v = A_g + B_u$$

*qui correspondent respectivement au couplage en phase et en opposition de phase des vibrations d'élongation des ions OH<sup>-</sup>. Le nombre de composantes observées sera donc le même pour la diffusion Raman ou l'absorption I.R. (Table 2 - Annexe I).*

## 4) Spectre Raman des amphiboles à température ambiante

*Les spectres Raman de cinq amphiboles ont été enregistrés respectivement dans les domaines spectraux 3500-3800 cm<sup>-1</sup> (vibrations OH<sup>-</sup>) et 1200-100 cm<sup>-1</sup> (modes internes (Si<sub>4</sub>O<sub>11</sub>) et modes externes). Ces régions spectrales ont été enregistrées pour deux configurations différentes de la polarisation, permettant ainsi de distinguer entre les modes A<sub>g</sub> et B<sub>g</sub> (Fig. 5, 6, Annexe I).*

Dans la région des vibrateurs hydroxyles, tous ces modes ont la même symétrie  $A_g$  et leur intensité varie de la même manière lorsque l'on change la direction du vecteur champ électrique incident. Ainsi il est possible d'utiliser les intensités relatives de ces bandes comme données pour la détermination de l'occupation des sites et ceci quelle que soit l'orientation du microcrystal par rapport au vecteur champ électrique incident (Fig. 7, Annexe I).

### 5) Détermination de l'occupation des sites M(1) et M(3) à partir des spectres Raman

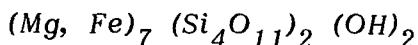
Les bandes Raman obtenues ont d'abord été décomposées à l'aide d'un traitement informatique en composantes simples. On constate immédiatement, pour chaque échantillon, que le nombre de composantes observées est beaucoup plus faible que celui prévu en fonction de l'occupation des sites bien que les spectres Raman soient mieux résolus que les spectres infrarouges correspondants donnés dans la littérature. Il est donc impossible de déterminer l'état exact d'occupation pour chaque site pris individuellement. Par contre, l'occupation globale des sites [M(1) + M(3)] est obtenue avec une bonne précision.

Cependant, en faisant quelques approximations il est possible d'estimer l'occupation individuelle des sites M(1) et M(3) à partir des spectres enregistrés (Table 8 - Annexe I). Lorsque l'on compare, pour la plus simple des amphiboles : la Cummingtonite, les résultats calculés avec ceux obtenus par méthode graphique en introduisant les mêmes intensités relatives (Fig. 4 - Annexe I), on constate immédiatement que les résultats sont entachés d'une certaine erreur. Il faut donc impérativement, pour obtenir une meilleure précision, observer toutes les composantes prévues par le calcul théorique.

La résolution spectrale de l'instrument, étant déjà plus petite que la largeur naturelle des raies, nous avons donc pensé à refroidir les échantillons afin d'affiner la largeur des raies. Pour cette étude, nous avons choisi la Cummingtonite qui est le plus simple des systèmes (système binaire).

### 6) Spectres Raman à basse température de la Cummingtonite

La Cummingtonite représente un des éléments centraux dans la série des amphiboles ferro-magnésiennes. Sa formule générale est la suivante :



Au niveau de l'occupation des sites M(1) et M(3), c'est un système binaire ( $Mg^{2+}, Fe^{2+}$ ).

En se référant au Tableau 5 de l'Annexe I, les deux cations peuvent se distribuer de 6 manières différentes sur les sites M(1) et M(3). Théoriquement on doit donc s'attendre à observer 6 bandes OH (notées A, B', B'', C', C'' et D) aussi bien dans les spectres Raman qu'infrarouges. On n'observe en fait que 4 bandes, les composantes B', B'' et C', C'' n'étant pas résolues. Ceci est dû au fait que les différences dans la structure cristalline pour les configurations B', B'' et C', C'' sont très faibles.

Une platine réfrigérante Linkam a donc été utilisée pour obtenir les spectres Raman à basse température (stabilisation des températures à  $\pm 1^\circ C$ ). Les spectres Raman pour les deux régions spectrales intéressantes  $3700-3600 \text{ cm}^{-1}$  et  $1200-100 \text{ cm}^{-1}$  ont été enregistrés pour les températures : +20, -50, -120, -160, -180, -190°C.

Si on observe bien l'affinement attendu pour les raies dans le domaine des vibrations fondamentales Si-O (mode  $A_g$  à  $670 \text{ cm}^{-1}$  par exemple, voir Figure 2, Annexe II) on observe au contraire une augmentation de la largeur des raies dans le domaine des vibrateurs  $OH^-$  (voir Fig. 3 - Annexe II).

### 7) Calcul du champ de force local des vibrateurs $OH^-$ de la Cummingtonite

Les modes de vibration des ions  $OH^-$   $A_g$  et  $B_u$  (III.1.1.3) sont respectivement actifs en diffusion Raman et en absorption infrarouge. Si l'on dispose des fréquences de vibration exactes déterminées par spectrométrie Raman et infrarouge, on est donc capable de calculer le champ de force local pour les ions  $OH^-$ .

En utilisant la méthode des matrices de Wilson [87] on trouve que les deux constantes de force pour les vibrateurs  $OH^-$  sont égales à :

$$f = \frac{2\pi^2 C^2}{\mu_H + \mu_O} \left( \frac{\nu_{OH^-}^2}{R} + \frac{\nu_{OH^-}^2}{IR} \right)$$

constante de force principale (élongation des liaisons  $OH^-$ )

$$f' = \frac{2\pi^2 C^2}{\mu_H + \mu_O} \left( \frac{\nu_{OH^-}^2}{R} - \frac{\nu_{OH^-}^2}{IR} \right)$$

constante de couplage entre 2 vibrateurs  $OH^-$

$\mu_H$  et  $\mu_O$  sont respectivement les inverses des masses des atomes d'hydrogène et d'oxygène.

Les fréquences des raies Raman et infrarouge obtenues à partir d'un même microcristal de Cummingtonite conduisent aux quatre couples de valeurs ( $f, f'$ ) pour les quatre configurations du système (A, B, C, D) où  $B=B'+B''$  et  $C=C'+C''$ .

En portant ces valeurs en fonction de l'électronégativité des cations (Fig. 4 - Annexe II), on constate que, si la variation de  $f$  est monotone, celle de  $f'$  est complexe.

### 8) Modèle d'interaction cations-ions $OH^-$ pour la Cummingtonite

Afin de tenter d'expliquer, d'une part le comportement anormal des largeurs de raies à basse température et d'autre part la variation complexe de la constante d'interaction, nous avons élaboré un modèle simple d'interaction dynamique cations-ions  $OH^-$  à partir des données cristallographiques obtenues en Rayons X pour la Cummingtonite [98]. Pour élaborer le modèle d'interaction, nous prenons comme hypothèse que les groupements hydroxyles :

-sont des vibrateurs harmoniques pour lesquels la constante de force d'élongation est inversement proportionnelle de la distance interatomique  $L_{OH}$

-sont des dipôles oscillants isolés et donc que la constante de force d'interaction  $f'$  est proportionnelle à  $\frac{1}{(L_{OH}-L_{OH})^3}$  où  $L_{OH-OH}$  représente la distance entre deux groupements hydroxyles.

Ainsi dans ce modèle, les seuls paramètres qui sont pris en compte sont les modifications apportées à  $L_{OH}$  et  $L_{OH-OH}$  par la substitution des cations sur les sites M(1) et M(3). Enfin, nous avons considéré que ces modifications sont essentiellement dues à l'électronégativité des cations entrant dans les sites et négligé les autres facteurs pouvant jouer sur  $L_{OH}$  et  $L_{OH-OH}$ . Nous sommes partis des résultats de la structure cristalline pour la Cummingtonite, établis par Ghose [98] pour calculer les distances  $L_{OH}$  et  $L_{OH-OH}$  et afin de simuler l'évolution du système, nous avons choisi un paramètre  $d$  qui représente les déplacements possibles de l'atome d'oxygène en fonction des diverses possibilités d'occupation des sites (électronégativité différente). L'augmentation de  $d$  traduit une interaction cation-groupement hydroxyle accrue.

Sur la figure 8 - Annexe II, sont comparées les valeurs de  $f$  et  $f'$  obtenues expérimentalement avec les valeurs de  $h_{oi}$  et  $L_{oi-oi}$

Cette figure montre que les évolutions sont identiques.

### 9) Evolution du spectre des groupements hydroxyles avec la température

Lorsque l'on abaisse la température, la maille cristalline se contracte, ce qui a pour effet d'augmenter les interactions cations-groupements hydroxyles, ce que l'on peut simuler par l'augmentation du paramètre  $d$ . On constate immédiatement que les distances  $h_{oi}$  pour toutes les composantes du spectre (donc les constantes de forces  $f$ ) augmentent. En particulier, les composantes B', B'' et C', C'' se séparent. Cependant, cette séparation des bandes B', B'' et C', C'' reste inférieure aux largeurs naturelles de celles-ci et expérimentalement cet effet doit se traduire par un élargissement des composantes B et C, élargissement effectivement observé.

### 10) Conclusion

Ce travail montre que l'utilisation de la microspectrométrie Raman a permis pour la première fois, d'obtenir des spectres de minéraux amphiboles exempts de fluorescence. Ces spectres sont de bonne qualité et la décomposition en composantes élémentaires de la région spectrale correspondant aux vibrateurs hydroxyle nous a permis de déterminer avec une bonne précision l'occupation globale des sites (M(1) + M(3)) par les divers cations.

*L'analyse de l'interaction des cations avec les groupements hydroxyles montre que la détermination de l'occupation de chaque site pris individuellement exige la résolution des spectres en toutes ses composantes. Un essai à basse température a donc été réalisé sur la Cummingtonite afin d'affiner la largeur naturelle des composantes.*

*L'élargissement anormal observé pour les composantes B et C du spectre des hydroxyles ainsi que la variation complexe de la constante d'interaction  $f'$  nous a conduit à élaborer un modèle dynamique simple d'interaction cation-groupe  $\text{OH}^-$ . Ce modèle, basé sur l'influence prépondérante de l'électronégativité des cations permet d'expliquer l'évolution des spectres observée expérimentalement.*

### **III.1.2. Caractérisation de composés carbonés altérés originaires d'un gisement d'uranium**

#### **1) Introduction**

*Les composés carbonés naturels plus ou moins structurés sont abondants dans les roches. Leur stade ultime d'organisation est le graphite parfait. La connaissance de l'état d'organisation de ces composés est un paramètre important car il renseigne sur la nature de la matière organique qui est à l'origine de leur formation, son histoire thermique et sur les processus d'altération qu'elle a pu subir. Aussi des méthodes analytiques telles que la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à transmission (TEM), la mesure des réflectances et des propriétés magnétiques, la microscopie Raman ont-elles été abondamment utilisées ces dernières années. Cette dernière technique, en particulier, est parfaitement bien adaptée au problème car elle fournit directement des informations sur l'ordre structural du squelette carboné des matériaux graphitiques.*

*Dans ce travail, la microspectrométrie Raman a été appliquée à une série d'échantillons en provenance d'un gisement d'uranium pour lesquels on met en évidence une désorganisation progressive du réseau graphitique. D'autres analyses par diffraction des rayons X et microscopie électronique sont venues compléter nos mesures. Un des points importants de ce travail est la mise en évidence de défauts en forme de cratère observés à la surface du matériau carboné provenant de l'échantillon le plus proche du gisement d'uranium.*

#### **2) Caractérisation de l'altération progressive des échantillons de carbone**

*Les échantillons qui contiennent du graphite proviennent d'un socle archéen qui est la roche haute d'un gisement d'uranium de type discordance situé au Saskatchewan (Canada). Une série homogène de gneiss riches en graphite a été échantillonnée à partir des zones altérées minéralisées en uranium depuis la discordance jusqu'au socle non altéré.*

*Le métamorphisme est le même pour les sept échantillons choisis. Ceux-ci ont été prélevés à des endroits de plus en plus éloignés du gisement uranifère et notés A, B, ... en fonction de leur position (A étant le plus proche). L'observation*

sous microscope des échantillons, montre que les veines de carbone sont d'autant plus déformées (avec parfois des inclusions de matériau argileux) que celles-ci sont proches du gisement. Les propriétés optiques du carbone sont également modifiées (décroissance du pouvoir réflecteur et de l'anisotropie optique).

Les spectres Raman du premier ordre des matériaux carbonés ont été enregistrés en utilisant le microspectromètre MOLE du C.R.E.G.U. à Nancy. Un glissement en fréquence et un élargissement de la bande correspondant au mode  $E_{2g}$  du graphite située vers  $1580\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique de l'apparition d'un désordre dans le réseau graphitique, sont systématiquement observés (Fig. 4, Annexe III) quand on passe de l'échantillon G à l'échantillon A. Pour ce dernier, on observe l'apparition de la bande à  $1350\text{ cm}^{-1}$  caractéristique d'un désordre plus important. Ces résultats montrent qu'il y a apparition d'un désordre dans la structure graphitique des composés analysés d'autant plus important que ceux-ci sont proches du gisement. Cependant le spectre du premier ordre des carbones renseigne peu sur l'ordre tridimensionnel des composés carbonés et il est difficile à ce stade d'émettre une hypothèse quant à la nature des défauts.

Afin de préciser ce point, nous avons enregistré le spectre Raman du second ordre de ces matériaux. Celui-ci étant d'intensité beaucoup plus faible, nous avons utilisé un microspectromètre à détection multicanale (MICRODIL 28) plus sensible.

Tous les spectres enregistrés (Fig. 5, Annexe III) présentent une bande vers  $2700\text{ cm}^{-1}$  qui est double. Si on se referre aux travaux de Lespade [99], ceux-ci indiquent que pour les sept échantillons, la structure tridimensionnelle est conservée. Une analyse fine des spectres à l'aide du programme de décomposition montre que l'écart en fréquence et l'intensité relative des composantes varient progressivement ce qui permet de classer à nouveau les échantillons en fonction de leur état d'organisation.

Le spectre du premier ordre étant peu affecté, ceci permet de conclure que le désordre progressif apparaissant dans les matériaux est essentiellement dû à des défauts dans l'empilement des plans graphitiques.

Ceci est confirmé par des mesures complémentaires en microscopie électronique à transmission (TEM). L'image du réseau, en haute résolution, montre

que la distance moyenne entre les plans aromatiques passe de 3,3 à 3,8 Å pour l'échantillon le plus proche du gisement (Fig. 7, Annexe III). Par contre, les distances entre atomes de carbone dans les plans graphitiques mesurées à partir des clichés de diffraction des électrons, ne présentent aucune variation significative (Fig. 8, Annexe III).

Enfin, les images obtenues au TEM montrent que la désorganisation des plans graphitiques n'est pas homogène. En particulier, celle-ci est toujours plus importante sur les bords qu'au centre des échantillons.

En conclusion, les analyses effectuées au TEM confirment les mesures faites au microspectromètre Raman. Une désorganisation progressive apparaît bien qu'elle reste faible.

### **3) Analyse de la nature des défauts observés à la surface des composés carbonés**

Deux types de défauts ont été observés à la surface des composés carbonés (Fig. 2. (c)(d), Annexe III). Lors de l'examen sous microscope, le premier type de défaut s'observe sous la forme de franges de diffraction d'égale épaisseur. Dans ces zones, le spectre Raman du premier ordre fait apparaître la bande à  $1350 \text{ cm}^{-1}$ . Nous attribuons ce type de défaut à des irrégularités de surface dont l'amplitude est de l'ordre de la longueur d'onde dans le domaine du visible (environ 0,5 μm). L'autre type de défaut se manifeste sous la forme de cratères dont le diamètre et la profondeur sont très variables.

Lorsque l'on fait l'analyse de la répartition de leur diamètre, on trouve deux maxima situés vers 1μm et 8μm (Fig. 12, Annexe III). Ces cratères se rejoignent souvent ou s'interpénètrent, des "ponts" les reliant entre-eux. Ils sont parfois rangés selon une ligne droite (Fig. 11, Annexe III).

L'analyse par microspectrométrie Raman multicanale a permis de montrer que le centre des cratères était constitué de carbone complètement amorphe (vitreux), alors que le bord était constitué d'un matériau graphitique très désorganisé (Figure 9, Annexe III). Ces résultats ont été également confirmés par des analyses au microscope électronique à transmission, les clichés de diffraction électronique confirmant la présence d'un matériau amorphe au centre et très désorganisé sur les bords (Figure 10, Annexe III).

*Les images TEM à haute résolution obtenues sur les bords de cratère montrent une distorsion importante des plans graphitiques avec une grande augmentation de la distance interplan ( $4,4 \text{ \AA}$ ).*

*Toutes ces observations indiquent qu'au niveau des cratères, le matériau carboné a subi un processus de destructuration très important.*

*Si on considère maintenant que ces cratères sont observés dans l'échantillon A uniquement (prélévé à proximité du gisement) et compte-tenu de leur morphologie, nous proposons comme explication à l'existence de ces défauts l'endommagement du matériau carboné par des particules ou atomes résultant d'un processus de fission naturel de l'uranium 235.*

#### **4) Remarques sur la méthodologie à utiliser lors de l'analyse d'échantillons carbonés naturels**

*Les sections de roche polies sur leurs deux faces sont très souvent directement utilisées en microspectrométrie Raman car elles ont été préparées pour l'observation en microscopie optique. Cependant de nombreux auteurs ont attiré l'attention sur la modification de l'ordre structural en surface des matériaux carbonés induit par le processus de polissage des échantillons.*

Afin de vérifier ceci, nous avons inclu un cristal de graphite parfait (ne présentant pas de bande à  $1350 \text{ cm}^{-1}$ ) dans une résine thermodurcissable et poli cet échantillon de la même façon que pour préparer les sections polies de roche. Après polissage le spectre obtenu montre clairement l'apparition d'une bande à  $1350 \text{ cm}^{-1}$  indiquant ainsi une destructuration du matériau induit par le polissage. Il faut donc être particulièrement prudent lorsque l'on utilise les sections polies de roche pour des études d'ordre-désordre de matériaux carbonés naturels et il est souvent préférable d'utiliser une autre méthode de préparation des échantillons. Certains de nos échantillons se présentaient sous forme d'écailles de faible épaisseur.

Afin d'étudier les effets de l'orientation de ces écailles par rapport à l'axe du faisceau laser d'excitation, nous avons monté celles-ci sur un support tournant qui permettait de faire varier l'angle  $\theta$  entre l'axe cristallographique C des échantillons et le faisceau laser.

Les spectres enregistrés pour des angles  $\theta$  variant de  $0^\circ$  à  $90^\circ$  montrent que le rapport d'intensité  $\frac{I_{1350}}{I_{1580}}$  décroît fortement lorsque l'angle  $\theta$  augmente (Fig. 1 - Annexe III).

### 5) Conclusion

Ce travail nous a permis de mieux comprendre la structure de matériaux carbonés naturels prélevés près d'un gisement d'uranium.

Nous avons mis en évidence un phénomène de destructuration progressif du réseau carboné de ces matériaux qui est directement corrélé avec la proximité de ceux-ci par rapport au gisement. Cette destructuration reste toutefois très limitée. Lors de l'analyse de matériaux carbonés, échantillonnés sous forme d'écailles, nous avons pu mettre en évidence deux types de défauts de surface. Tout particulièrement un des types de défauts, qui se présente sous forme de cratères, correspond à un matériau graphitique très désorganisé. Nous attribuons cette désorganisation importante à un endommagement du matériau carboné par les particules issues d'une fission naturelle de l'uranium 235.

Enfin, nous attirons particulièrement l'attention sur les problèmes liés à l'échantillonnage (orientation, polissage) quand on veut utiliser la microspectrométrie Raman pour effectuer des mesures d'ordre structural sur les matériaux carbonés.

### **III.1.3. Caractérisation par spectrométrie vibrationnelle de pyropes en relation avec leur origine géographique**

#### **1) Introduction**

Les pyropes sont des minéraux courants que l'on rencontre dans beaucoup de types de roche . Leur composition et leur structure sont en relation étroite avec les conditions locales de formation des roches (température, pression, composition chimique des fluides minéralisateurs etc...) .

Aussi, les caractéristiques des pyropes sont souvent utilisées comme indicateur pour la formation d'un certain type de roche (Kimberlites par exemple) . En ce qui concerne ce dernier type de roche, l'identification de l'origine (Kimberlite ou non) était jusqu'ici réalisée à partir de la mesure de la teneur en chrome des pyropes déterminée par microsonde électronique ou par voie chimique . La diffraction des rayons X, la mesure de l'indice de réfraction, la densité et la couleur sont des données qui ont été également utilisées . Récemment, des techniques spectroscopiques ont été employées . Les résultats préliminaires obtenus montrent qu'elles peuvent également fournir des informations intéressantes quant à l'origine des pyropes .

Le travail décrit ici présente les résultats d'une étude par spectrométrie vibrationnelle des modifications de la structure des pyropes en relation avec leur origine géographique . Pour chaque échantillon, une particule de dimensions égales à quelques dizaines de microns a été sélectionnée pour obtenir le spectre Raman à l'aide du microspectromètre MOLE .

Des mesures complémentaires en diffraction des rayons X, microsonde électronique et microspectrométrie infrarouge ont ensuite été réalisées sur la même particule pour chacun des échantillons sélectionnés, le but de ce travail étant finalement de déterminer s'il était possible d'utiliser la microspectrométrie Raman comme technique unique pour préciser l'origine géographique des pyropes . En effet, cette dernière technique étant rapide et simple d'utilisation, pourrait être utilisée en analyse de routine pour déterminer la localisation de gisements de diamant .

#### **2) Spectres Raman des pyropes**

Le pyrope est un orthosilicate dont la formule s'écrit :  $A_3B_2(SiO_4)_3$

où A peut être  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  ...  
et B peut être  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  ,...

C'est un cristal cubique appartenant au groupe d'espace  $Ia3d$  (groupe de point isomorphe :  $O_h^{10}$ ) . L'analyse en groupe facteur montre que l'on doit s'attendre à observer 25 modes actifs en Raman et 17 modes actifs en infrarouge (Table I, annexe IV).

Cependant les spectres Raman des pyropes montrent généralement trois bandes intenses situées vers 920, 560 et  $360\text{ cm}^{-1}$  à côté de quelques bandes faiblement intenses (Fig.5, Annexe IV) . Nous attribuons le faible nombre de bandes observées aux faibles interactions qui existent entre les groupements ( $SiO_4^{4-}$ ) dans le réseau cristallin . Ainsi de nombreux modes, prévus par l'analyse en groupe facteur et dus à des effets de couplage, ne sont pas séparables . A partir de mesures de polarisation effectuées en modifiant la direction du vecteur champ électrique incident (Fig.2, Annexe IV), nous attribuons les trois bandes intenses observées sur les spectres Raman aux modes  $\nu_1(A)$  et  $\nu_2(A)$  des groupements  $SiO_4^{4-}$  et à un mode de libration  $R_z(A)$ .

Sur cette figure, on observe aussi que la raie attribuable au mode  $R_z$  a un comportement légèrement différent des deux autres raies . Ainsi, une configuration de polarisation unique doit être adoptée si l'on veut utiliser l'intensité des raies.

Une autre constatation importante est que le maximum d'intensité des raies est toujours observé pour une même direction du vecteur champ électrique incident quelque soit l'orientation des particules de pyrope analysées . Nous montrons en nous basant sur les travaux théoriques réalisés par G. TURRELL [58] sur la polarisation en microspectrométrie (équations (1)-(7), Annexe IV) que, pour des cristaux cubiques, l'intensité des raies d'espèce A est indépendante de l'orientation des cristallites analysées . Ce point est très important car il montre que l'on peut utiliser le rapport d'intensité des raies d'espèce A en tant que paramètre et ceci quelque soit l'orientation de l'échantillon .

### 3) Résultats et discussion

Les mesures en microspectrométrie Raman ont été effectuées sur 14 échantillons de pyrope d'origine géographique différente . On constate immédiatement qu'il existe des différences significatives entre les échantillons dont l'origine est ou non la Kimberlite .

*Les spectres des pyropes en provenance de la Kimberlite présentent des caractéristiques bien précises (Fig.5, Annexe IV) :*

\* *Les raies sont élargies, leur profil perturbé et leur intensité relative est modifiée (Fig.4, Annexe IV) .*

\* *De légers glissements en fréquence sont observés pour les modes A et des bandes faibles ainsi que des épaulements apparaissent (Fig.3, Annexe IV) .*

*Si on se réfère aux travaux de BRAWER [97], toutes ces observations sont indicatives d'une vitrification partielle du réseau cristallin . Le spectre Raman en effet, est très sensible à l'ordre à longue distance dans le réseau cristallin et l'apparition d'irrégularités dans la position des atomes d'une maille à l'autre (vitrification partielle) conduit à une modification importante des tenseurs de polarisabilité (voir équations (8)-(11), Annexe IV) . Cette modification est la cause principale des variations d'intensité observées . Celles-ci peuvent donc être utilisées pour caractériser l'origine des pyropes . Le glissement de fréquence observé est attribué quant à lui à la substitution des cations  $Al^{3+}$  par  $Cr^{3+}$  dans le réseau cristallin, l'interaction de ces derniers avec les groupements  $SiO_4^{4-}$  étant plus importante .*

#### **4) Mesures complémentaires en diffraction des Rayons X, microsonde électrique et microspectromètre infrarouge**

*Des analyses effectuées sur les mêmes particules montrent :*

\* *un accroissement du paramètre de maille en relation avec le taux de substitution de  $Al^{3+}$  par  $Cr^{3+}$  et  $Mg^{2+}$  par  $Fe^{2+}$  (Fig.6 et 7, Annexe IV) confirmant ainsi que la modification du paramètre de maille est directement liée à la substitution des cations dans le réseau cristallin des pyropes*

\* *Un effet de couplage moins important décelé sur les spectres infrarouges (Fig.8, Annexe IV), pour la série de pyropes provenant de la Kimberlite . Ce phénomène qui confirme les observations faites en spectrométrie Raman, est attribuable à la désorganisation partielle du réseau cristallin (vitrification partielle) .*

### 5) Conclusion

Ce travail nous a permis de préciser les paramètres essentiels liés à l'origine géographique des échantillons de pyrope .

A côté de la teneur plus élevée en chrome bien connue et utilisée depuis longtemps, nous avons mis en évidence des modifications caractéristiques des spectres de vibration des pyropes que nous attribuons à une vitrification partielle de ces matériaux . Cette vitrification est explicable par les conditions thermobarométriques existant lors de la formation de la Kimberlite . Nous montrons ainsi que l'analyse précise des spectres obtenus par la seule technique de microspectrométrie Raman pourrait être utilisée comme méthode de routine pour déterminer l'origine des pyropes analysés (Kimberlite ou non) .

### **III.2.- APPLICATION DE LA MICROSPECTROMETRIE RAMAN A L'ANALYSE DE PROBLEMES DIVERS INTERESSANT LES SCIENCES DE LA TERRE**

#### **III.2.1. Application à l'analyse des inclusions intraminérales**

*Les inclusions fluides sont le témoin de la génèse des roches . La caractérisation des fluides piégés (fluide minéralisateur précurseur) permet de retrouver l'histoire géothermique et géochimique des processus de diagénèse et métallogénèse .*

*A partir des températures de transition de phase des fluides inclus il est possible de déduire, en utilisant les lois thermodynamiques, la salinité, la densité, la pression du fluide minéralisateur ainsi que la profondeur à laquelle s'est opérée cette minéralisation . De même, les valeurs du pH, de la fugacité de l'oxygène, de la pression partielle en CO<sub>2</sub> peuvent être calculées si on connaît la composition chimique des constituants de l'inclusion .*

*Enfin, lorsqu'il est possible d'effectuer une analyse isotopique du carbone, on peut généralement déterminer l'origine géochimique des fluides . C'est pourquoi, ces vingt dernières années, l'étude des inclusions fluides a pris une extension considérable . Dans ce domaine la microspectrométrie Raman s'est rapidement avérée une méthode de choix pour déterminer la composition chimique des constituants d'une inclusion fluide . En particulier, cette technique est devenue une méthode de routine pour l'analyse quantitative des phases gazeuses et l'identification des phases solides.*

Dans ce travail, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à deux problèmes de métallogénèse . Le premier problème concerne l'analyse d'inclusions fluides en provenance d'un gisement de tungstène-étain situé au sud de la Chine (Fig.III.1) . L'analyse par microspectrométrie Raman de ces inclusions indique la présence de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et H<sub>2</sub>S dans la phase gaz . Nous montrons que l'évolution des proportions relatives de ces constituants est liée à la situation géographique des échantillons prélevés, situation qui correspond à différentes périodes et types de minéralisation . Le tableau III.1 compare les résultats obtenus sur ces inclusions par microthermométrie et microspectrométrie Raman . A partir de ces résultats il est possible de déterminer pour chaque inclusion les isochores du système, la fugacité de l'oxygène et celle du soufre .



Figure III-1. Photograph of DA-CHANG fluid inclusions.



Table III-1. The results of measurements and calculations for DA-CHANG fluid inclusions.

SAMPLE	INCLUSION	MICROTHERMOMETRIC MEASUREMENT				RAMAN MEASUREMENT			CALCULATION					
		temperature of phase transition ( °C)				molecular fraction ( % )			total composition of inclusion ( % )				density of inclusion (g/cm <sup>3</sup> )	
		T <sub>h</sub> <sup>CO<sub>2</sub></sup>	T <sub>f</sub> <sup>CO<sub>2</sub></sup>	T <sub>f</sub> <sup>cla.</sup>	T <sub>f</sub> <sup>ice</sup>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub> O	NaCl	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> S	
MANG-9	B1	29.3	-56.6	8.8		94.816	3.804	1.380	59.471		38.501	1.488	0.540	0.511
	B2	29.6	-56.5	5.0	-8.6	97.621	2.379		57.138	2.493	39.428	0.941		0.531
	B3	29.7	-56.4	4.4		98.413	1.587		39.931		59.131	0.938		0.456
CHANG-3	A1	30.4	-57.0			94.270	2.516	3.214	77.198		21.600	0.528	0.674	0.656
	A2	30.4	-57.0	10.1	-1.4	87.575	3.797	8.629	57.036	0.431	37.376	1.581	3.577	0.541
CHANG-16/Q1	A1	22.9	-57.2	1.2		92.706	5.392	1.902	90.489		8.943	0.421	0.148	0.718
	A3	28.3	-57.4	8.1		93.554	4.836	1.610	74.289		24.158	1.167	0.388	0.528
	A5	29.4	-57.3		-1.8	94.216	4.486	1.298	90.181	0.873	8.536	0.317	0.092	0.838
	A9	25.5	-56.8	7.7		96.644	1.092	2.265	90.131		9.599	0.088	0.182	0.726
CHANG-16/Q3	A1	25.5	-56.7	9.0		92.485	3.838	3.677	59.707		37.342	1.507	1.444	0.510
	A6	20.0	-56.6	9.0	-3.0	89.908	3.233	6.859	91.778	1.468	6.267	0.156	0.331	0.805
	A7	25.3	-56.6	12.0	-3.0	91.190	6.348	2.462	92.905	1.486	5.232	0.271	0.105	0.908
	A8	23.1	-56.8	10.1	-3.2	87.217	7.541	5.242	68.381	1.165	26.696	2.217	1.541	0.600
JIAN-1	A1	30.4	-56.5	9.2		100			77.250		22.751			0.812
	B1	29.4	-56.6	8.9	-4.3	98.758	1.242		85.242	1.934	12.693	0.131		0.799
	B2	29.9	-56.6	9.3	-4.3	98.531		1.460	85.243	1.934	12.669		0.155	0.801
F-1	B1	30.3	-56.7	10.4		98.414	1.586		92.292		7.648	0.602		0.876
	B2	29.4	-56.8			98.188		1.812	91.515		8.401		0.083	0.893
	A5	20.5	-57.3			98.575	0.569	0.855	83.960		1015.855	0.062	0.093	0.915

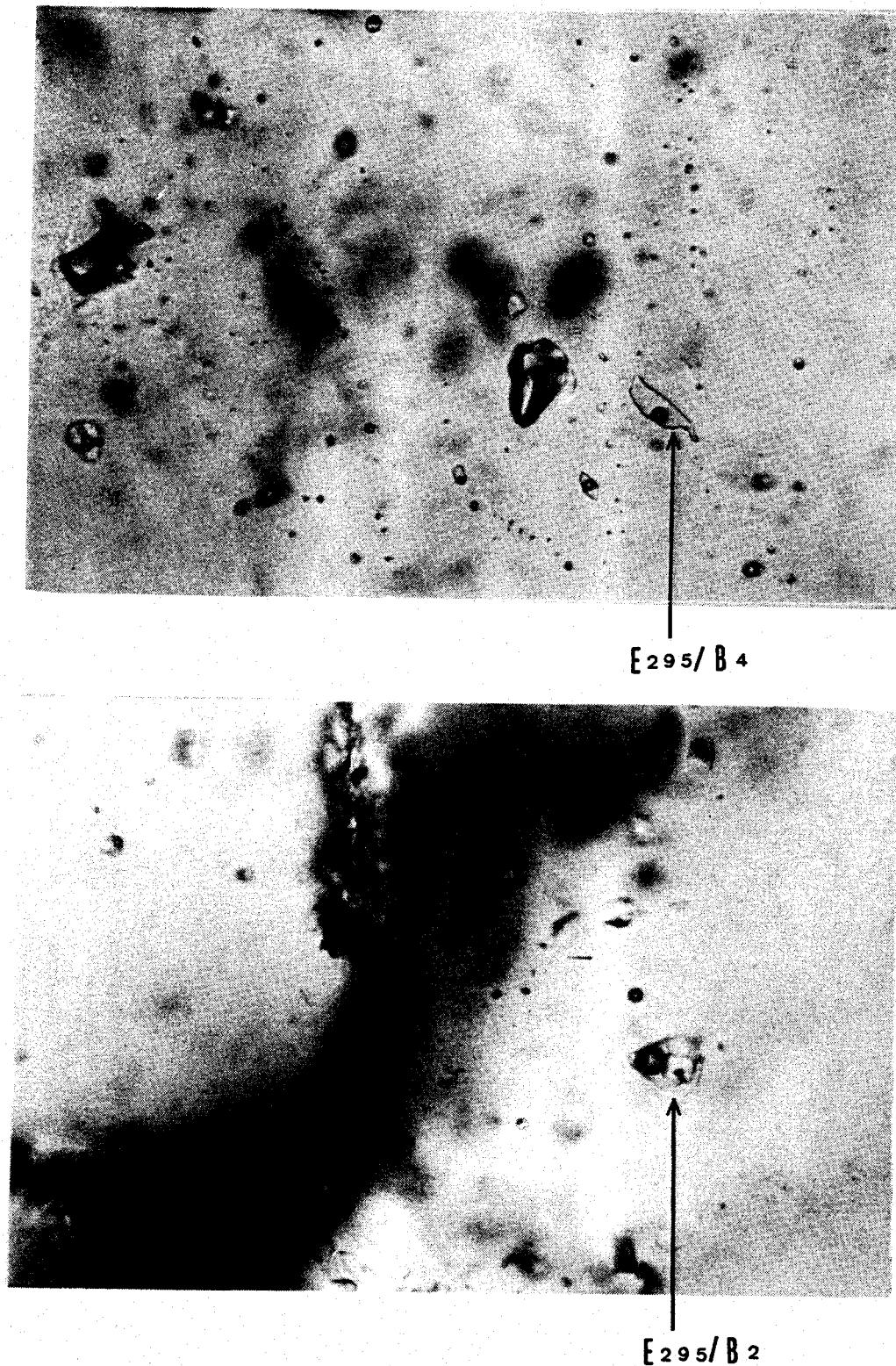
Le second problème concerne l'analyse d'inclusions fluides en provenance d'un gisement de porphirines cuivreuses (Fig.III-2). Dans la phase gaz, nous identifions seulement le CO<sub>2</sub>, (les autres fluides s'il existent étant en dessous de la limite de détection de la technique). Il est particulièrement intéressant de noter que ce fluide n'avait pas été détecté par microthermométrie, sans doute à cause de sa trop faible densité. Cependant les raies Raman du CO<sub>2</sub> sont encore observées avec un bon rapport signal/bruit (Fig.III-3). La densité de CO<sub>2</sub> est généralement obtenue à partir de la température d'homogénéisation en phase gaz ou liquide. Mais lorsque la densité est trop faible, cette homogénéisation n'est plus observée et la microthermométrie ne peut plus être utilisée. Or il est bien connu que le nombre d'onde des raies Raman du CO<sub>2</sub> (raies en résonance de Fermi) est très sensible à la densité du fluide. Ainsi, à partir d'une courbe d'étalonnage donnant la position de la raie observée vers 1388 cm<sup>-1</sup> en fonction de la densité, courbe que l'on réalise à partir d'inclusions de densité connue (Fig.III-4), la microspectrométrie Raman peut être utilisée comme une technique d'analyse très sensible des inclusions fluides à basse densité en CO<sub>2</sub>. Pour cette étude, les raies d'émission du plasma ont été utilisées pour la calibration en nombre d'onde de l'instrument. On peut faire de même à partir de la raie du CO<sub>2</sub> située vers 1286 cm<sup>-1</sup> qui est d'avantage sensible aux variations de densité. Cependant, cette dernière est d'intensité moitié environ de celle située vers 1386 cm<sup>-1</sup> et son usage n'est plus possible lorsque la densité du fluide devient trop faible.

Dans le cas des porphirines cuivreuses, cette technique nous a permis de montrer que l'existence de CO<sub>2</sub> et sa densité étaient étroitement liées à l'origine géographique des inclusions. Le gaz carbonique est inexistant hors des zones de minéralisation, rare au niveau de la zone de contact et toujours présent dans la zone de minéralisation avec une densité variable. Il semble donc que l'élimination de CO<sub>2</sub> du fluide minéralisateur, joue un rôle très important dans la précipitation des porphirines cuivreuses.

Une analyse plus complète de ces résultats, en relation avec les processus de métallogénèse, est en cours.

### **III.2.2. Identification d'inclusions solides dans les diamants**

Les inclusions solides à l'intérieur de cinq échantillons de diamants naturels (Fig.III.5) ont été analysées par microspectrométrie Raman dans le but de les identifier. Deux analyses ont donné une réponse positive (Fig.III-6a) et permis d'identifier les



BU  
LILLE

Figure III-2. Fluid inclusions of YU-LONG having low CO<sub>2</sub> density  
(undetected by microthermometry) .

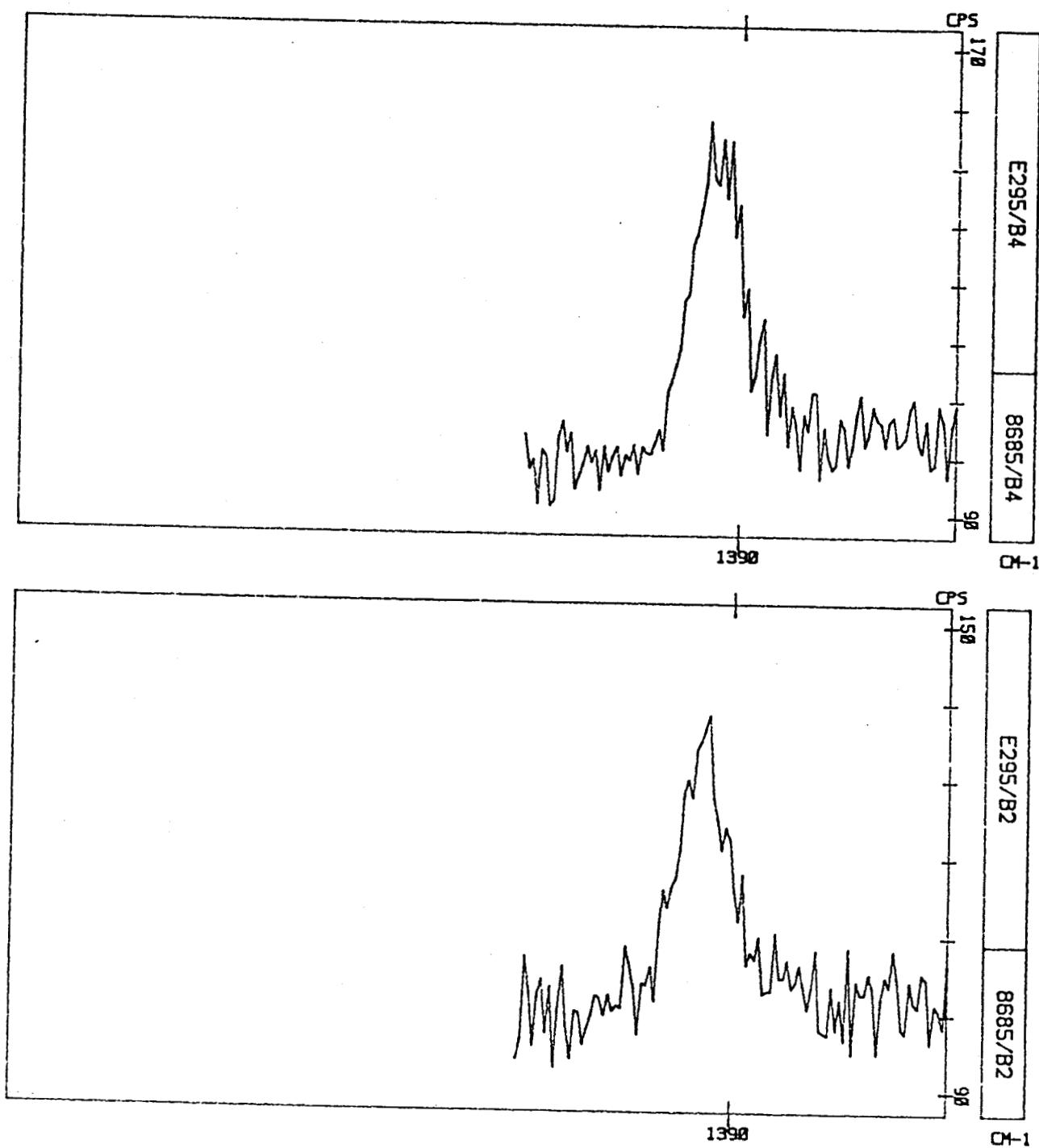


Figure III-3. Raman spectra of YU-LONG inclusions.

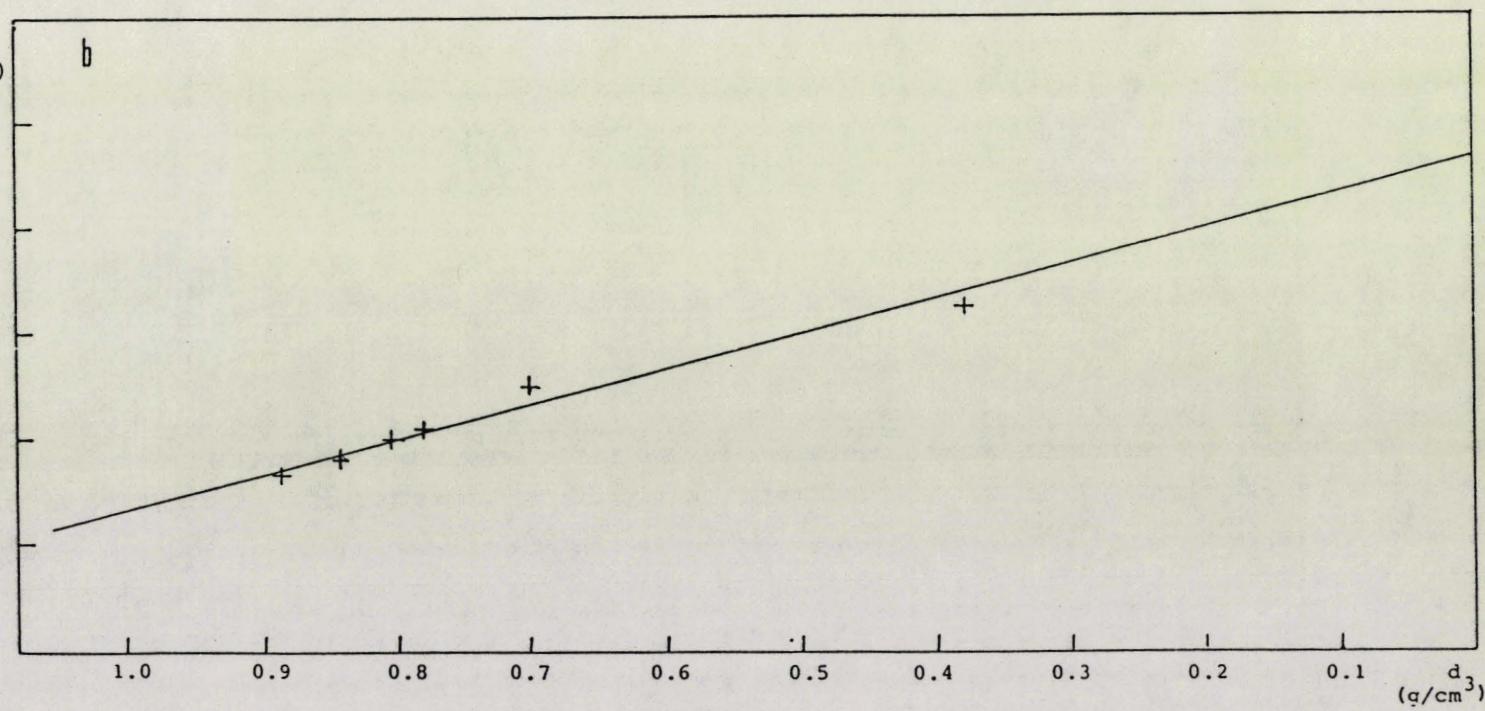
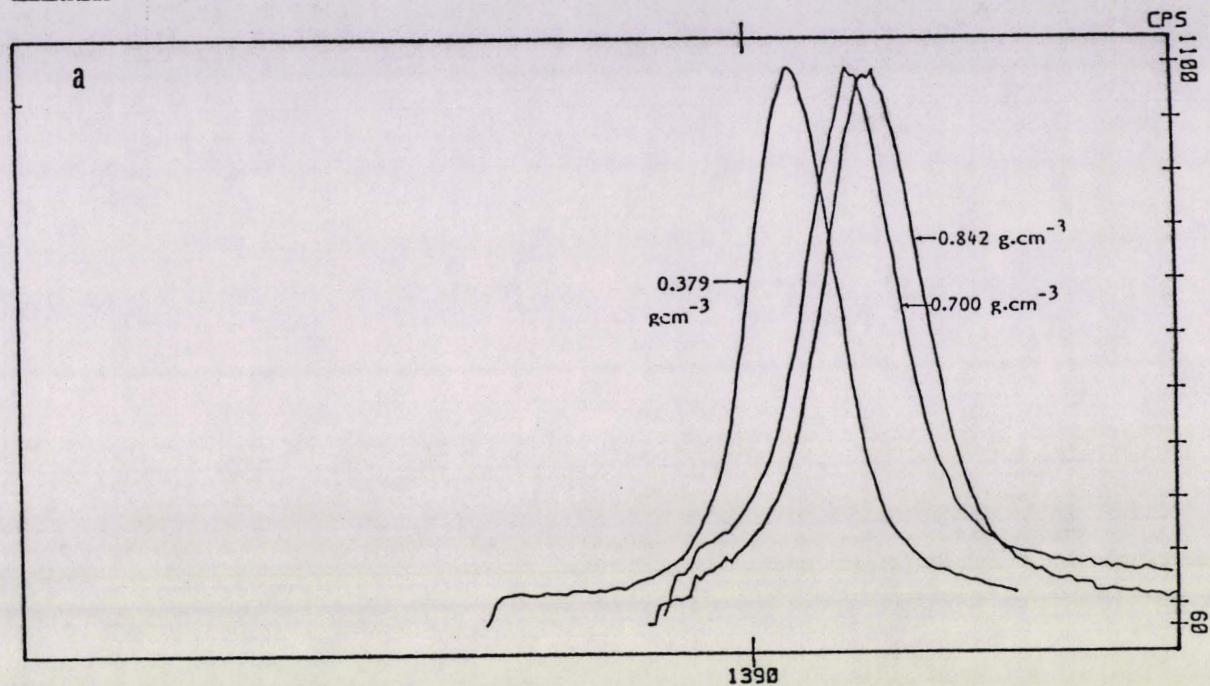


Figure III-4. Correlation between the  $\text{CO}_2$  density and Raman band position:  
a). Raman spectra of  $\text{CO}_2$  inclusions with different density.

*inclusions comme étant de la forstérite. Une détermination précise (calibration par rapport aux raies émises par une lampe spectrale au Ne) du nombre d'onde de la bande de plus forte intensité a été faite . En se référant aux travaux de F. GUYOT [43] on trouve que la teneur en fer et magnésium, exprimée par le rapport Fe/(Fe+Mg), est pratiquement identique (respectivement 0,060 et 0,065) pour les deux inclusions. Du graphite a été également identifié en inclusion dans un des échantillons de diamant (Fig.III-6b) .*

*Les inclusions dans deux échantillons de diamant n'ont pu être identifiées bien qu'elles soient clairement visibles au microscope optique . Nous attribuons cet échec, d'une part à une émission de fluorescence non négligeable de la matrice, d'autre part à la trop grande profondeur des inclusions . En effet, l'utilisation d'un objectif à sec pour analyser des matériaux d'indice aussi élevé entraîne l'apparition d'une aberration sphérique importante qui diminue considérablement l'irradiance au niveau des inclusions . Nous proposons, pour des analyses analogues ultérieures, l'utilisation d'un objectif à immersion à huile d'indice élevé . Le choix de l'huile reste cependant délicat car elle doit avoir des fenêtres d'émission suffisamment importantes et être non fluorescente .*

### *III.2.3. Application à la micro-paléontologie*

*Des essais ont été pratiqués afin de déterminer la composition chimique de deux échantillons d'algues fossilisées . Un foraminifère (*Evolutononion Shamxieuse Wang*) et un Ostracoda (*Limnocythere*) (Fig.III-7) . Les spectres Raman montrent que ces deux animaux possèdent une coquille de calcite, (la distinction calcite-aragonite étant immédiate) .*

*Pour conclure, ces études ponctuelles montrent que la microspectrométrie Raman peut être utilisée dans un grand nombre de domaines intéressant les sciences de la terre .*



BU  
LILLE

FIG.III - 5 : *Photographs of the inclusions  
in diamonds : a) b) : forsterite  
c) : graphite*

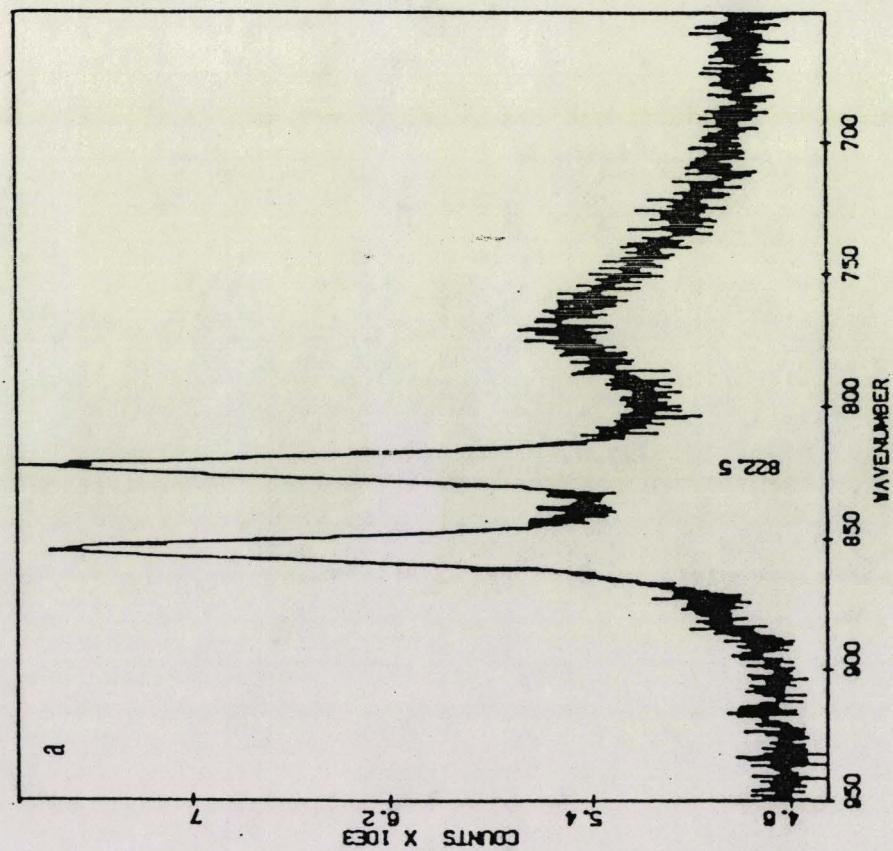
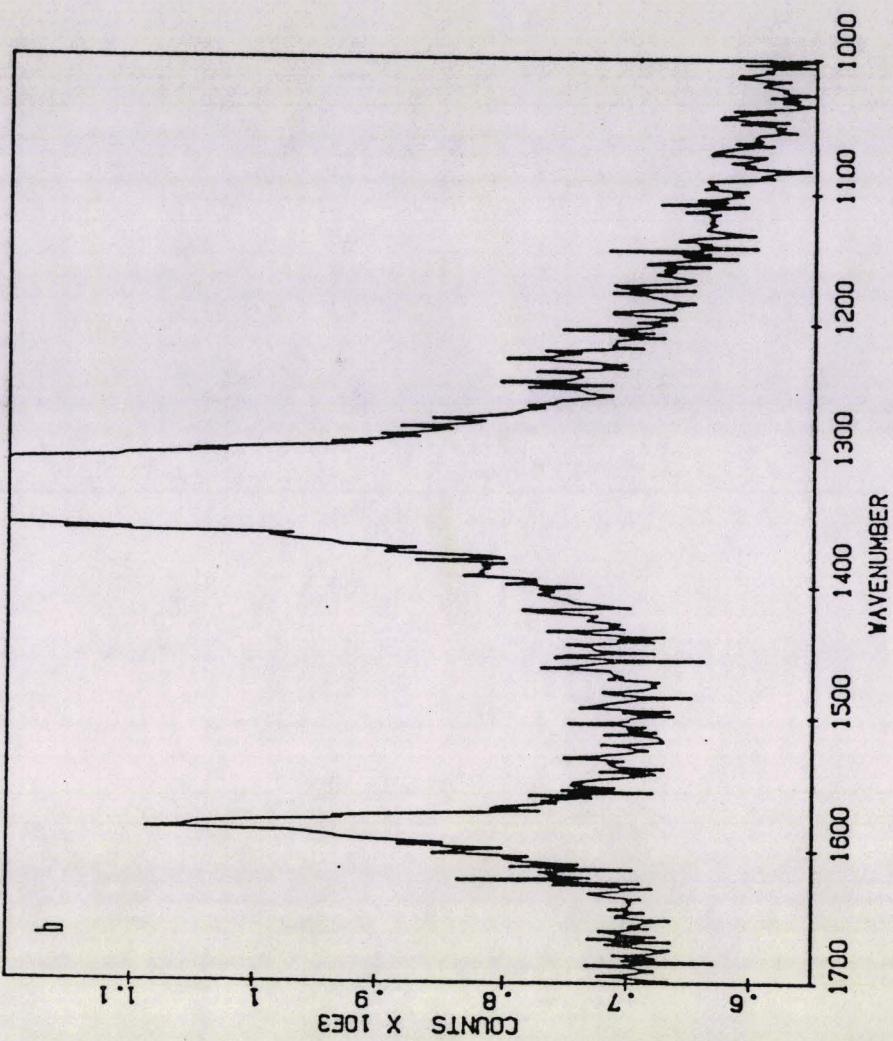


Figure III-6. Raman spectra of the inclusions in diamonds:

- a) • Forsterite
- b) • Graphite



BU  
LILLE

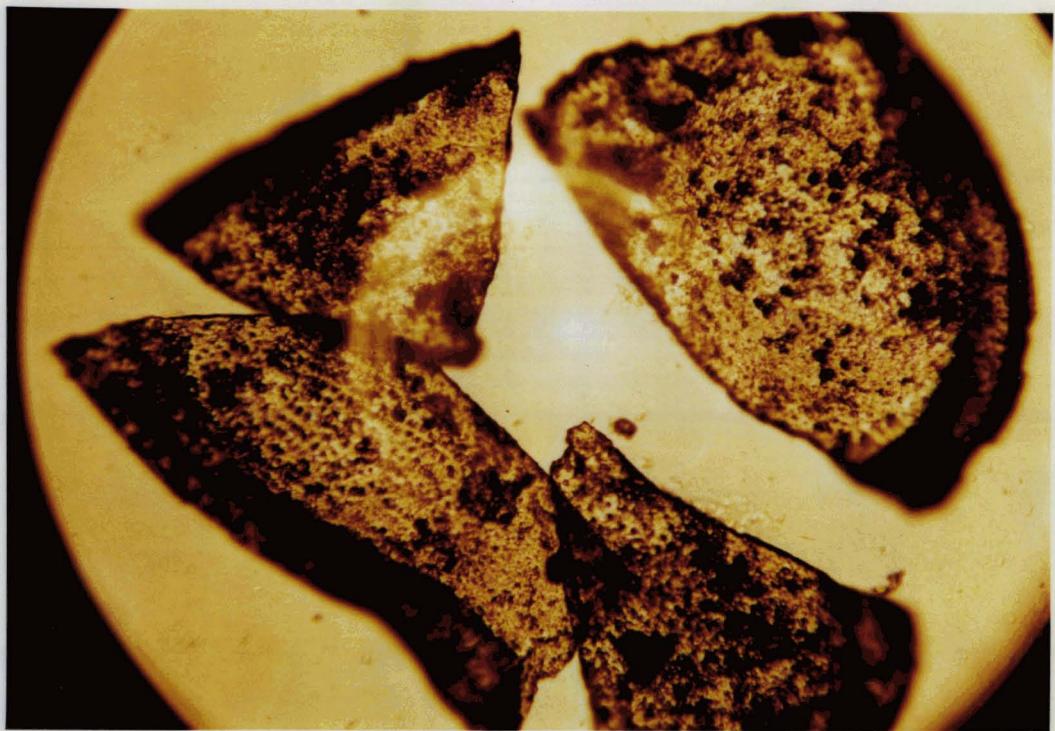


FIG.III-7 : Photograp of Ostracoda (*Limnocythere*)

## **CONCLUSION**

La microspectrométrie Raman s'est avérée particulièrement efficace pour étudier divers problèmes intéressant le domaine de la géologie . Nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux problèmes concernant la structure cristalline et la caractérisation des minéraux en relation avec les processus de diagénèse et métallogénèse .

Nous avons consacré la première partie de ce travail à l'étude de la distribution des cations dans les amphiboles . Nous avons montré pour la première fois qu'il était possible d'utiliser les résultats obtenus en microspectrométrie Raman et microspectrométrie infrarouge d'absorption sur un même microcristal de Cummingtonite pour déterminer les valeurs des constantes de force des vibrateurs hydroxyles . Nous avons élaboré un modèle simple d'interaction cations-groupes hydroxyles qui permet d'expliquer le comportement anormal des spectres (élargissement des raies dans le domaine  $3500-3800 \text{ cm}^{-1}$  à basse température), ainsi que le comportement de la constante de force de couplage  $f'$  avec l'électronégativité des cations .

Dans une seconde partie, nous avons étudié l'ordre structural du squelette carboné d'une série de composés graphitiques originaires d'un dépôt uranifère . Des défauts en forme de cratères ont été observés pour la première fois et étudiés par plusieurs techniques : micro-Raman, TEM, XRD, SEM et OM . Ces études nous ont permis d'avancer l'hypothèse que ces défauts sont dus à l'endommagement du matériau carboné par des particules ou atomes issus d'une fission naturelle de l'uranium .

Dans une troisième partie, nous avons effectué une étude détaillée de la modification du spectre des pyropes en relation avec leur origine géologique (Kimberlite ou non) . Nous montrons que la microspectrométrie Raman utilisée seule pourrait être une méthode de routine pour distinguer l'origine géologique des pyropes .

Enfin, l'analyse de quelques inclusions fluides carboniques de basse densité, d'inclusions solides dans des diamants ou encore du test des foraminifères montre que la microspectrométrie Raman trouve un très large domaine d'application en géologie, aussi bien pour des études à caractère fondamental que pratique .

BIBLIOGRAPHIE

- 1 S.P.S. PORTO and J.F. SCOTT, *Phys. Rev.*, 157, 716 (1967)
- 2 S.P.S. PORTO, J.A. GIORDMAINE and T.C. DAMEN, *Phys. Rev.*, 147, 608(1966)
- 3 I. RICHMAN, *J. Opt. Soc. Am.*, 56, 1589 (1966)
- 4 J.F. SCOTT and S.P.S. PORTO, *Phys. Rev.*, 161, 903 (1967)
- 5 T.R. GILSON and P.J. HENDRA, "Laser Raman Spectroscopy" (Wiley, London, 1970)
- 6 J.B. HOPKINS, *J. Appl. Phys.*, 59, 1103 (1986)
- 7 S. ALVAREZ, *J. Mol. Struc.*, 130, 235 (1985)
- 8 E.H. APPELMOEN, *Spectrochimica Acta*, 41A, 1295 (1986)
- 9 T. YAMANAKA , *Phys. Chem. Minerals*, 13, 156 (1986)
- 10 J. GOUTERON , *J. Solid State Chemistry*, 38, 288 (1981)
- 11 P. TARE, *Bull. Mineral.*, 107, 745 (1984)
- 12 H.D. LUTZ, *J. Raman Spectrosc.*, 15, 336 (1984)
- 13 K. KITAHAMA , *J. Chem. Phys.*, 84, 720 (1985)
- 14 M. AKAOGI, *Am. Miner.*, 69, 499 (1984)
- 15 H.C. GUPTA, *Solid State Communications*, 52, 359 (1984)
- 16 G.P. JOHARI, *J. Chem. Phys.*, 80, 5163 (1984)
- 17 B.C. CORNILSON, *J. Mol. Struc.*, 117, 1 (1984)
- 18 E.D. GRAVE, *Phys. Chem. Mineral.*,11, 85 (1983)
- 19 H. VOGT, *J. Phys. Chem. Solids*, 44, 869 (1983)
- 20 H. KOMURA, *J. Raman Spectrosc.*, 14, 330 (1983)
- 21 R. COUTY , *Phys. Chem. Mineral.*, 10, 89 (1983)
- 22 M.A. ISMAIL, *J. Mol. Struc.*, 79, 349 (1982)
- 23 G.J. ROSASCO, *Appl. Spectrosc.*, 34, 140 (1980)
- 24 V. RIVES-ARNAU, *Spec. Lett.*, 12, 733 (1979)
- 25 F. MESEROLE, *Spectrochimica Acta*, 30 A, 2179 (1974)
- 26 K. IRISHI, *Phys. Chem. Miner.*, 4, 341 (1979)
- 27 J.H. HIBBEN, "The Raman Effects and its Chemical Applications" (Reinhold, New York, 1939)
- 28 R. FORNERIS, *Am. Miner.*,54, 1062 (1969)
- 29 W.P. GRIFFITH, *J. Chem. Soc., (A)*, 1372 (1969)

- 30      W.P. GRIFFITH, *Nature, Lond.*, 224, 264 (1969)
- 31      W.P. GRIFFITH, *J. Chem. Soc. (A)*, 286 (1970)
- 32      M. HASS and G.B.B. SUTHERLAND, *Proc. R. Soc.*, 236 A, 427 (1956)
- 33      L.C. KRAVITZ, J.D. KINGSLEY and E.L. ELKIN, *J. Chem. Phys.*, 49, 4600 (1986)
- 34      R.K. MOORE, W.B. WHITE and T.V. LEVY, *Am. Miner.*, 56, 54 (1971)
- 35      W.G. NILSON and J.G. SKINNER, *J. Chem. Phys.*, 48, 2240 (1968)
- 36      W.P. GRIFFITH, in "The Infrared Spectra of Minerals" (Ed. by V.C. FARMER), Chapter 8, pp.119 (Mineralogical Society, London, 1974)
- 37      M.C. TOBIN, "Laser Raman Spectroscopy", vol. 35 (Ed. by P.J. ELVING and I.M. KOLTHOFF), *Chemical Analysis, a series of Monographs on Analytical Chemistry and its Application* (Wiley-Interscience, New York, 1971)
- 38      S.D. ROSS, "Inorganic Infrared and Raman Spectra", (McGraw Hill, London, 1972)
- 39      R.S. TOBIAS, "Applications of Raman Spectroscopy to Inorganic Chemistry" in "The Raman Effect", vol. 2, (Ed. by A. ANDERSON) (Marcel Dekker, New York, 1973)
- 40      K.H. MICHAELIAN, *Canada J. Chem.*, 64, 285 (1986)
- 41      R.G. HERMAN, in "Advances in Materials Characterization II", (Ed. by R.L. SNYDER, 1985)
- 42      E.SALJE, *Phys. Chem. Minerals*, 13, 340 (1986)
- 43      F. GUYOT, *Phys. Chem. Minerals*, 13, 91 (1986)
- 44      E.S. ETZ, "Microbeam Analysis", (Ed. by J.T.ARMSTRONG) pp.60 , (San Fransisco Press 1985)
- 45      B. VELDE, *J. Geophys. Research*, 90, 3675 (1985)
- 46      P. LESPADE, *Carbon*, 22, 375 (1984)
- 47      E.J. BARAN, *Spectroscopy Letters*, 17, 827 (1984)
- 48      C. TCHOURBAR, *Bull. Mineral.*, 38, 404 (1980)
- 49      S.K. SHARMA, *Am. Miner.*, 68, 1113 (1985)
- 50      W.P. GRIFFITH, in "Infrared and Raman Spectroscopy of Lunar and Terrestrial Minerals", (Ed. by C. KASS, Jr., pp. 299, Academic Press, New York, 1975)
- 51      W.B. WHITE, in "Infrared and Raman Spectroscopy of Lunar and Terrestrial Minerals", ed. by C. KARR Jr., pp. 325 (Academic Press, New York, 1975)
- 52      M. DELHAYE and P. DHAMELINCOURT, *J. Raman Spectrosc.*, 3, 33 (1975)
- 53      P. DHAMELINCOURT, *Anal. Chem.*, 51, 414 A (1979)
- 54      M. DELHAYE in "Microbeam Analysis" (Ed. by K. HEINRICH, pp. 275, San Fransisco Press Inc., San Francisco, 1982)

- 55 G.J. ROSASCO et al., *Appl. Spectrosc.*, 29, 396 (1975)
- 56 M.E. ANDERSEN and R.Z. MUGGLI, *Anal. Chem.*, 53, 1772 (1981)
- 57 B.W. COOK and G.D. OGILVIE in "Microbeam Analysis" (Ed. by K.F.J. HEINRICH pp. 294, San Francisco Press Inc., San Francisco, 1982)
- 58 G. TURRELL, *J. Raman Spectrosc.*, 14, 103 (1984)
- 59 C. BREMARD et al., *Appl. Spectrosc.*, 39, 1036 (1985)
- 60 P. DHAMELINCOURT et al., *Bull. Mineral.*, 102, 600 (1979)
- 61 J. DUBESSY, *Bull. Mineral.*, 107, 155 (1984)
- 62 J. DUBESSY et al., *Chem. Geol.*, 37, 137 (1982)
- 63 J. DUBESSY et al., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47, 1 (1983)
- 64 J. DUBESSY et al., *Bull. Mineral.*, 107, 189 (1984)
- 65 K.J. DEAN, *J. Raman Spectrosc.*, 14, 639 (1983)
- 66 D.E. DILLER, *Appl. Spectrosc.*, 34, 411 (1980)
- 67 Chemical Geology, 37, 1-213 (1982)
- 68 *Bull. Mineral.*, n°2 (1984)
- 69 K. BURLINSON, *J. Geochim. Exploration*, 19, 319 (1983)
- 70 G. GIULIANI, *Mineral. Deposita*, 19, 193 (1984)
- 71 T. ANDERSEN et al., *Contrib. Mineral. Petrol.*, 88, 372 (1984)
- 72 R.L. RUDNICK, *Contrib. Mineral. Petrol.*, 88, 399 (1984)
- 73 J.D. PASTERIS, *Economic Geology*, 81, 915 (1986)
- 74 M.L. DELE et al., *Rev. Gemnologie*, 63, 11 (1984)
- 75 M.L. DELE et al., *Rev. Gemnologie*, 64, 13 (1984)
- 76 E. ROEDDER, "Fluid Inclusion", *Reviews in Mineralogy*, Vol. 12, 644 p
- 77 H.D. PFLUG et al., *Actualité Chimique*, Avril 1980, p.29
- 78 M.T. VENEC-PEYRE and H. JAESCHKE-BOYER, *L'Actualité Chimique*, Avril, 1980, p. 32
- 79 M.T. VENEC-PEYRE et al., *C.R. Acad. Sc. Paris*, 288, Série D (1979)
- 80 H. BOYER, in "Microbeam Analysis", (1984)
- 81 A. SOBOLEV et al., *C.R. Acad. Sc. Paris*, 296, Série II (1983)
- 82 N. METRICH and P. DHAMELINCOURT, *C.R. Acad. Sc. Paris*, 298, Série II (1984)
- 83 B.O. MYSEN et al., *Amer. Mineral.*, 65, 690 (1980)
- 84 D.A. LONG, "Raman Spectroscopy", Mc Graw Hill (1977)
- 85 W.G. FATELEY et al., "Infrared and Raman Selectron rules for Molecular and Lattice Vibrations : The Correlation Method", John Wiley & Sons Inc., New York (1972)

- 86 G. TURRELL, "Infrared and Raman Spectra of Crystals", Academic Press, London (1972)
- 87 E.B. WILSON et al., "Molecular Vibrations", McGraw Hill, London (1955)
- 88 G. PLACZEK, in "Handbuch der Radiologie", vol.VI, 2 (Ed. E. Marx), pp.205-374, Akademische Verlag, Leipzig (1934)
- 89 T. SHIMANOUCHI et al., J. Chem. Phys., 35, 1597 (1961)
- 90 L. PISERI et al., J. Mol. Spectrosc., 26, 254 (1968)
- 91 N.C. CRAIG and I.W. LEVIN, Appl. Spectrosc., 33, 475 (1979)
- 92 C. JULIEN and C. HIRLIMANN, J. Raman Spectrosc., 9, 62 (1980)
- 93 S.B. KIM et al., Appl. Spectrosc., 40, 412 (1986)
- 94 R. SAVOIE and M. PIGEON-GOSSELIN, Canadian J. Spectrosc., 28, 133 (1983)
- 95 J.D. PASTERIS et al., submitted to Geochim. Cosmochim. Acta (1987)
- 96 A. MITERMITE, Communication privée (1983)
- 97 S. BRAWER, Phys. Rev., B 11(8), 3173 (1975)
- 98 S. GHOSE, Acta Cryst., 14, 622 (1961)
- 99 P. LESPADE, Ph.D. Thesis, Bordeaux (1982)

ANNEXE I

**RAMAN MICROSPECTROSCOPIC ANALYSIS  
OF THE CATION DISTRIBUTION IN AMPHIBOLES**

**RAMAN MICROSPECTROSCOPIC ANALYSIS OF THE CATION  
DISTRIBUTION IN AMPHIBOLES**

**A. WANG<sup>\*</sup>, P. DHAMELINCOURT<sup>\*\*</sup>, G. TURRELL<sup>\*\*</sup>**

**\*Laboratory of physical Mineralogy, Chinese Academy of Geological Sciences  
Beijing, China.**

**\*\* Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman, CNRS (LP. 2641)  
Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois, Bât. C.5  
59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France.**

**ABSTRACT**

The first attempt to determine the cation distributions in amphiboles by Raman microspectroscopy is described. The Raman spectra of five amphibole samples were obtained. It was observed that the Raman bands of the OH stretching modes were narrower than the corresponding infrared bands previously reported. However, even with the use of the most sophisticated Raman instruments, it was not possible to distinguish the bands due to the different cation arrangements of one particular configuration. Nevertheless, the experimental results and the theoretical analysis developed here allowed approximate calculations of the site occupancies to be made for four samples. These results yield a better understanding of the problems involved in the determination of the cation distributions in amphiboles with the use of vibrational spectroscopic methods.

**INDEX HEADINGS**

*Raman microspectroscopy - Amphiboles - Cation distribution*

## INTRODUCTION

The distribution of cations in the amphiboles is a problem of particular interest to mineralogists. However, on the basis of the results of elemental analysis the site occupancy can only be inferred from the theoretical structural formula for the amphibole and the application of certain empirical rules for the distribution of the cations among the various crystallographic sites. The true cation distributions in these minerals have not been susceptible to direct measurement.

In the past twenty years spectroscopic methods have entered the mineralogical field and developed very rapidly in certain applications. It is now possible to measure at least partially the true site occupancy in amphiboles having simple compositions, with the use of Mössbauer, infrared and electron absorption spectroscopies. The combined results of the application of these techniques and elemental analysis allows the problem of cation distribution in some of the amphiboles to be resolved.

The early application of Mössbauer spectroscopy in this area was made by Bancroft, et al. [1,2] and this subject is still attracting the interest of many Mössbauer spectroscopists [3]. Through the analysis of quadrupole splitting this method can distinguish quantitatively between the M(4) and M(1), M(2) and M(3) site occupancy by the  $Fe^{2+}$  and  $Fe^{3+}$  cations in most amphiboles. However, because of the crystallographic similarity of the M(1), M(2) and M(3) sites, the corresponding doublets cannot be resolved. Thus, it is difficult to obtain useful information on the occupancy of these sites with the Mössbauer technique.

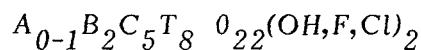
On the other hand the study by infrared spectroscopy of the OH stretching vibrations of many amphiboles offers very interesting complementary information on the M(1) and M(3) site occupancies. In particular, Burns [4,5,6], Strens [7,8] and Law [9,3] et al., have reported very valuable results in this domain. In the amphibole lattice, the OH groups lie on O(3) sites ; their nearest neighbors are one M(3) site and two M(1) sites. Thus, the OH groups interact strongly with the cations which occupy these sites. An analysis of the structure of the amphiboles shows that the interaction force field, which has pseudotrigonal symmetry, will change with the cation occupancy of the M(1) and M(3) sites. Therefore, the OH vibrational frequencies provide a direct indication of cation occupancy and, by decomposition of the complex structure of the observed OH bands, it is possible to deduce the M(1) and M(3) site occupancies by the different cations.

Very few Raman spectroscopic investigations of amphiboles have been reported [10,11] and, apparently, no attempts have been made to use the Raman spectra of the OH stretching modes to determine the cation distribution. It should be noted, however, that many amphibole samples exhibit strong fluorescence which generally masks the Raman spectrum ; thus, it is very difficult to obtain good Raman spectra with traditional spectrometers. However, Raman microspectroscopic methods allow a very small area ( $\sim 1\mu\text{m}^2$ ) near the surface of the sample to be chosen. It is often possible to select an area in which fluorescence is minimal [12]. Moreover, the use of signal averaging techniques results in a significant increase in the signal-to-noise ratio. Thus, the spectrum of the OH stretching vibrations, as well as the low-frequency region, can be recorded for many members of the series of amphiboles.

In the present work, five different amphiboles have been investigated by Raman microspectroscopy. The site occupancy has been determined by treating the recorded multicomponent spectra with a decomposition program. A theoretical determination of the expected number of vibrational modes, the occupancy for binary, ternary and quaternary systems, and the segregation parameters has also been carried out.

## I. THEORETICAL ANALYSIS

The formula for the amphiboles can be written



Like all double-chain silicates, these structures consist of pairs of chains parallel to the crystallographic c axis. Each chain is composed of  $\text{SiO}_4$  tetrahedrons connected by their vertices. The nonbridging oxygens (NBO) of these chains form polyhedral spaces for the cations, as shown in Fig. 1. The M(1), M(2) and M(3) sites are nearly regular octahedrons with a coordination number equal to six ; they are often occupied by C cations such as  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ , etc... Generally, the bivalent cations are found to occupy M(1) and/or M(3) sites, while the smaller  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  and  $\text{Ti}^{4+}$  ions, are in M(2) sites. The M(4) sites are distorted dodecahedrons with a coordination number equal to eight. They are often occupied by the larger B cations such as  $\text{Ca}^{2+}$ , although  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , etc... can also enter these sites. The largest sites (A) are always occupied by the largest cations,

such as  $K^+$ ,  $Na^+$ , etc... When there are not enough A cations in the lattice, some of these sites remain empty.

### **Factor-group analysis**

The amphiboles are of two structural types, although most of them belong to the monoclinic system and are of space group  $C2/m$ . The site symmetries of the ions according to the results of X-ray structural refinement are given in Table 1. By assuming that the hydrogen atoms also have  $C_s$  site symmetry, factor-group analysis yields the number and activity of the vibrational modes for this type of amphibole, viz.,

$$\Gamma_{vib} = 30 A_g(R) + 30 B_g(R) + 28 A_u(IR) + 35 B_u(IR)$$

For the infrared-active modes, one  $A_u$  and two  $B_u$  modes arise from the contribution of A cations. If the A sites are empty (as for cummingtonite), the number of infrared-active modes will be reduced to 27  $A_u$  and 33  $B_u$ .

In order to classify these modes by means of the correlation method, it has been assumed that the polyatomic  $OH^-$  and  $Si_4O_{11}^{4-}$  ions have  $C_s$  symmetry in the lattice. The complete results are given in Table 2. Among the 123 vibrational modes there are 43 lattice modes for which the Raman ( $A_g$ ,  $B_g$ )- and infrared ( $A_u$ ,  $B_u$ )- active modes correspond to the in-phase and out-of-phase translational and librational movements, respectively, of the two anion groups and the two cations. The direction of the movements, e.g., the axis along which the ions translate or the axis around which they rotate, are denoted in Table 2 by subscripts which refer to the corresponding number of the lattice mode.

The vibrations corresponding to the internal modes are more difficult to describe. The isolated  $Si_4O_{11}^{4-}$  ions have symmetry  $C_s$ , as shown in Fig. 2 ; thus, according to group theory there are 39 vibrational modes and

$$\Gamma_{vib}(Si_4O_{11}^{4-}) = 20 A' (IR,R) + 19 A'' (IR,R).$$

In the primitive cell of monoclinic amphiboles there are two  $Si_4O_{11}^{4-}$  groups, whose site symmetry is also  $C_s$ . With the use of the correlation method the number

of vibrational modes due to the  $\text{Si}_4\text{O}_{11}^{4-}$  ions can be determined (See Table 3). Thus,

$$\Gamma_{\text{inter.}}(\text{Si}_4\text{O}_{11}^{4-}) = 20 A_g(R) + 19 B_g(R) + 19 A_u(IR) + 20 B_u(IR).$$

For the isolated  $\text{OH}^-$  ions the only vibrational mode is the stretch,  $\Sigma^+$  (point group  $C_{\infty v}$ ). In the primitive cell of monoclinic amphiboles there are two  $\text{OH}^-$  ions, which are surrounded by the cations located in M(1) and M(3) sites. Thus there will be two internal vibrational modes for these ions (See Table 4), and

$$\Gamma_{\text{inter.}}(\text{OH}^-) = A_g(R) + B_u(IR).$$

According to the classification of these modes in the  $C_{2h}$  point group, the  $A_g$  species will correspond to the in-phase stretching motion of two  $\text{OH}^-$  ions within the unit cell, while the  $B_u$  species represents the corresponding out-of-phase one. Consequently, the same number of OH-stretching bands will be observed in the Raman and infrared spectra of amphiboles, although the symmetries of these vibrations are different.

#### Site-occupancy formulas

Figure 3 which shows the local environment of the two  $\text{OH}^-$  ions in the cummingtonite lattice, was drawn following the crystal structure refinement results [13]. By simple geometrical calculation it can be shown that the distances between the oxygen atoms and the M(1) and M(3) positions are almost equal ; thus,

$$L_{\text{O}(3)\text{M}(1)} = L_{\text{O}(3)\text{M}'(1)} = L_{\text{O}'(3)\text{M}(1)} = L_{\text{O}'(3)\text{M}'(1)} = 2.098_1 \text{ \AA}^\circ$$

and

$$L_{\text{O}(3)\text{M}'(3)} = L_{\text{O}'(3)\text{M}(3)} = 2.074_4 \text{ \AA}^\circ$$

On the other hand, according to the results of Burns' work [4], the OH bond is almost perpendicular to the crystallographic axis  $c$  and the angle is equal to  $85 \pm 8^\circ$ . If the length of the OH bond is taken to be  $1 \text{ \AA}$ , as found in many crystallographic references [14], the distances between the hydrogen atoms and the M(1) and M(3) positions can be calculated. These distances are also nearly equal, with :

$$L_{HM(1)} = L_{HM'(1)} = L_{H'M(1)} = L_{H'M'(1)} = 2.7408 \text{ } \overset{\circ}{\text{A}}$$

and

$$L_{HM'(3)} = L_{H'M(3)} = 2.7228 \text{ } \overset{\circ}{\text{A}}$$

Each  $\text{OH}^-$  ion is then located on the approximately ternary axis of a slightly distorted trigonal system. For the  $\text{OH}^-$  ion  $M(1)$  and  $M'(1)$  are still equivalent sites, but the  $M(3)$  site is not. For different distributions of the cations in these three sites, different noncentrosymmetric interaction forces will influence the movement of the  $\text{OH}^-$  ion. The obvious result of this interaction is that several OH stretching vibrational bands will appear in the  $3600-3700 \text{ cm}^{-1}$  region. The multicomponent pattern similar to that observed in the infrared spectra would also be expected in the Raman spectra.

It was mentioned before that the C cations  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , etc..., have the possibility of entering the  $M(1)$  and  $M(3)$  sites. So according to the nature of the cations, and considering all of the possibilities of distributing these cations among the different sites, it is possible to deduce theoretically the number of OH stretching bands which should be observed. For example, four configurations exist for the binary system and eight OH bands are expected to be observed. Similarly, 20 OH bands are predicted for the ternary system, and 42 for the quarternary system. The site occupancy and the related number of OH bonds are given in Table 5.

If it were possible to observe all of these bands, the  $M(1)$  and  $M(3)$  site occupancy for each cation could be calculated, assuming that the transition moment of the OH stretch is independent of the different configurations. The last row of Table 5 is used to obtain the formula for the site occupancy, in which the numbers represent the coefficient of each term in the formula. For example, the  $M(3)$  site occupancy of  $\text{Mg}^{2+}$  for the ternary system is given by :

$$\text{Mg}^{2+}(M(3)) = \mu_3 = (A + 2B'' + C' + 2E'' + G' + 2F)/W,$$

where  $W$  is the sum of all of the OH stretching band intensities. Unfortunately, in infrared and Raman spectroscopy the spectral resolution of the instruments have not attained a level where  $B'$  and  $B''$  bands, and  $C'$  and  $C''$  bands, etc..., can be resolved. Under these conditions only the total occupancy of the  $M(1)$  and  $M(3)$

sites for each cation can be determined. For example, the M(1) and M(3) site occupancy of the  $Fe^{2+}$  for the quaternary system is given by :

$$Fe^{2+}(M(1), M(3)) = 2\phi_1 + \phi_3 = (B + 2C + 3D + F + 2H + I + 2M + O + L + Q)/W.$$

However, the occupancy for each site can be approximated by assuming that  $B'' \approx C''$ ,  $E'' \approx G''$ , etc... As an example, the occupancy of the M(1) site and that of the M(3) site for the binary system are given respectively by :

$$\mu_1 = \frac{2(A+B)}{A+B+C+D} \quad \mu_3 = \frac{A+C}{A+B+C+D}$$

$$\phi_1 = \frac{2(C+D)}{A+B+C+D} \quad \text{and} \quad \phi_3 = \frac{B+D}{A+B+C+D}$$

where  $\mu_i$  is the occupancy of  $Mg^{2+}$  on the M(i) site,  $\phi_i$  is the occupancy of  $Fe^{2+}$  on the M(i) site (also  $\psi_i$  for  $Fe^{3+}$ ,  $\alpha_i$  for  $Al^{3+}$ ), and A, B, C, and D are the relative integrated intensities of the bands corresponding to the A, B, C and D configurations.

In the above discussion the preference of certain cations to occupy a given site has not been considered. If it exists, the situation becomes more complicated, as discussed previously [9, 15]. For a binary system, the simplest case, this preference can be described by introducing the segregation parameters defined by :

$$S_f = \phi_1 - \phi_3$$

$$S_m = \mu_1 - \mu_3$$

The conditions  $\phi_i + \mu_i = 1$  and  $\phi_3 + \mu_3 = 1$  yield the relation  $S_f = -S_m$ . The following set of equations represents another expression for the site occupancy which is equivalent to the last row of Table 5, where  $I_A$ ,  $I_B$ ,  $I_C$  and  $I_D$  are the normalized integrated intensities of the corresponding bands :

$$I_A = \mu_1^2 \mu_3 = (1 - S_f - \phi_3)^2 (1 - \phi_3)$$

$$I_B = \mu_1^2 \phi_3 + 2\mu_1 \phi_1 \mu_3 = (1 - S_f - \phi_3)^2 \phi_3 + 2(1 - S_f - \phi_3)(S_f + \phi_3)(1 - \phi_3)$$

$$I_C = \phi_1^2 \mu_3 + 2\mu_1 \phi_1 \mu_3 = (S_f + \phi_3)^2 (1 - \phi_3) + 2(1 - S_f - \phi_3)(S_f + \phi_3) \phi_3$$

and

$$I_D = \phi_1^2 \phi_3 = (S_f + \phi_3)^2 \phi_3.$$

Figure 4 is the graphical expression for this set of equations, in which the total occupancy of the  $\text{Fe}^{2+}$  cation in the M(1) and M(3) sites is represented by  $T_f$ , an additional parameter. The preferential distribution of cations between the M(1) and M(3) sites can be estimated graphically for the binary system. An attempt has been made to establish similar expressions for ternary and quaternary systems, but the number of variables involved requires multi-dimensional space to represent the results.

## II. EXPERIMENTS AND RESULTS

The five samples which were studied in this work belong to four principal amphibole groups. Their chemical formulas have been determined by elemental analysis (both wet-chemical and electron-microprobe analysis), as shown in Table 6.

The Raman microspectroscopic measurements were performed on the MOLE (Jobin-Yvon, France). Because all of the samples consisted of very small crystals ( $d \sim 30 \mu\text{m}$ ), and some of them had rather high fluorescence levels, a point-illumination mode was used to choose the excited area near the surface of the sample which had the lowest fluorescence. The resulting improved signal-to-noise ratio yielded spectra which were especially valuable for the analysis of the OH bands of the amphiboles. The  $5145 \text{ \AA}$  line of an argon-ion laser was used for excitation and the spectral resolution of the instrument was  $2 \text{ cm}^{-1}$ .

Under these conditions the Raman spectra of five amphibole samples were obtained. In the low-frequency region ( $1200-100 \text{ cm}^{-1}$ ) the spectra corresponding to the  $Z(XX)\bar{Z}$  and  $Z(XY)\bar{Z}$  configurations were measured with the use of a polarization rotator (half-wave plate) and an analyzer. Because of the small size of the samples, they could not be oriented. However, by choosing the direction X of the electric

vector for which the highest intensity was obtained for the symmetric Raman band  $\nu_1(A_g)$  at  $670 \text{ cm}^{-1}$ , it was possible to establish the corresponding relationship between the crystallographic axis of the sample and the laboratory coordinates. It is clear that in each spectrum there are two groups of band whose intensity changes in different ways when the direction of the electric vector is changed from X to Y. Application of the Raman polarizability tensor of the  $C_{2h}$  point group (crystal class)

$$\begin{pmatrix} a & & d \\ & b & \\ d & & c \end{pmatrix} \quad \text{for } A_g \text{ species and}$$

$$\begin{pmatrix} & e & \\ e & & f \\ & f & \end{pmatrix} \quad \text{for } B_u \text{ species}$$



allows the symmetries of the modes corresponding to the principal bands to be distinguished (See Fig. 5). However, it is still difficult to assign all of the bands and even to find enough bands in the spectra to account for the 60 predicted Raman-active modes.

In the spectral region  $3500\text{-}3800 \text{ cm}^{-1}$ , all of the bands which correspond to the stretching of the OH groups of the amphiboles have been recorded (Fig. 6). In order to improve the signal-to-noise ratio in these spectra the averaging of six to nine spectra was systematically made. As indicated above, all of these Raman-active modes have  $A_g$  symmetry. Therefore, when the incident polarization is modified, their intensities should change in the same way, as was verified in the experiments. Thus the relative intensities can serve as the basis for the determination of site occupancy.

After digitalization, the five OH spectral regions were analyzed on a MINI-6 computer with the use of a decomposition program. The program can adjust the profile of the spectral region by changing the proportions of Gaussian and Lorentzian components in the calculated curve. The final results of the calculation are shown in Fig. 7. The assignments were made by reference to the work of Hawthorne [14]. From Table 7, it can be seen that the assignments are reasonable. For the magnesio-hornblend sample the treatment of the spectrum was very

difficult because of the presence of a broad band. After heating the sample at 120°C for 24h. the broad band was still observed. It is apparent, therefore, that this band cannot be assigned to water absorption by the sample and that it is likely to come from the presence of other cations in the M(1) and M(3) sites. As indicated in part I, the entrance of four types of cation leads to 20 different configurations in the M(1) and M(3) sites. If there are five or six types of cation, the number of configurations will increase rapidly and the resulting bands will overlap to yield a large spectral feature. Thus, for these types of amphibole the application of spectroscopic methods has certain limitations.

From the results of the spectral fitting calculations the total occupancy of the M(1) and M(3) sites can be found for each cation, while the occupancy of each site can only be approximately determined, as shown in Table 8. These results indicate that the approximation which was used for determining  $\mu_i, \phi_i$ , etc..., has no influence on the estimation of total occupancy, but small changes in the distributions of each cation in the M(1) and M(3) sites may occur, as shown below.

Cummingtonite is the simplest sample in the series considered here. By neglecting the small amount of  $Fe^{3+}$  in the M(3) site, it can be considered to be a purely binary system. If it is assumed that the  $Fe^{2+}$  and  $Mg^{2+}$  ions are distributed randomly between the M(1) and M(3) sites, the following form of the site occupancy formula of part I can be obtained :

$$T_f = 2\phi_1 + \phi_3 = 1.427, \quad \phi_3 = 0.497.$$

However, if Figure 4 is used to determine the value of  $\phi_3$  graphically in order to place measured values of  $I_A, I_B, I_C$  and  $I_D$  on the curves corresponding to  $S_f = 0$  (random distribution), then the value of  $\phi_3$  which is obtained lies between 0.490 (A,C) and 0.465 (B,D). These results show that the approximations in deducing the cation occupancy for each site introduce some errors into the results.

On the other hand, if preferential cation occupancy of the different sites is considered, then with the use of the normalized values of  $I_A, I_B, I_C$  and  $I_D$ , and the calculated value of  $T_f$ , which is not subject to any approximation, the graphical analysis yields two values of  $S_f$  and, therefore, two sets of site occupancy values  $\mu_1, \mu_3, \phi_1, \phi_3$ . As both solutions seem reasonable, a choice cannot be made.

*It is concluded that within the limitations of the experimental data obtained in this work or with the use of the infrared data given in the literature, the exact values of  $\mu_i$  and  $\phi_i$  are impossible to obtain. The only solution to this problem is in future experiments to resolve the B', B'' and C', C'' spectral components.*

### **III. CONCLUSION**

*This work describes the first attempt to determine cation distributions in amphiboles by Raman microspectroscopy. The Raman spectra which were obtained of the OH stretching region have higher resolution than the infrared spectra reported previously. However, even with the use of the most sophisticated Raman instruments, it was not possible to distinguish the bands due to the different cation arrangements of one particular configuration. Nevertheless, the experimental results, and the theoretical analysis developed in this work provide a better understanding of the problems involved in the determination of the cation distributions in amphiboles with the use of vibrational spectroscopic methods.*

*In future work the separation of the B', B'' and C', C'' band components will be attempted and calculations will be made of the changes in the local force field of the OH groups due to the different cation distributions in the M(1) and M(3) sites. The latter work should lead to a more detailed interpretation of the observed band pattern in the OH stretching region.*

### **ACKNOWLEDGEMENTS**

*This work was carried out in the laboratory of Infrared and Raman Spectrochemistry (L.A.S.I.R. - CNRS (LP. 2641)), France, under a scientific cooperation program between the C.N.R.S. and the Chinese Ministry of Geological Deposites. The authors would like to express their appreciation to GUO LIHE of the Chinese Academy of Geological Sciences for many helpful suggestions and the donation of the amphibole samples. B. DE BETTIGNIES is especially thanked for his development of the band decomposition program. Mrs. WANG would like to express her thanks to her colleagues in the L.A.S.I.R. for their collaboration and kindness during her visit.*

## REFERENCES

1. - G.M. BANCROFT and A.G. MADDOCK, Amer. Mineral., 52, 1009 (1967).
2. - G.M. BANCROFT, "Mössbauer Spectroscopy. An Introduction for Inorganic Chemists and Geochemists" (McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1973).
3. - A.D. LAW, Bull. Mineral. 104, 381, 423 (1981).
4. - R.G. BURNS and R.G.J. STRENS, Science 153, 890 (1966).
5. - R.G. BURNS and F.J. PRENTICE, Amer. Mineral. 53, 770 (1968).
6. - R.G. BURNS and C.J. GREAVES, Amer. Mineral. 56, 2010 (1971).
7. - R.G.J. STRENS, "The Common Chain, Ribbon and Ring Silicates", in "The Infrared Spectra of Minerals", V.C. Farmer, Ed. (Mineralogical Society, London, 1974), pp.305-330.
8. - R.G.J. STRENS, Chem. Comm. 15, 519 (1966).
9. - D.A. LAW, "A model for the Investigation of Hydroxyl Spectra of Amphiboles", in "The Physics and Chemistry of Minerals and Rocks", R.G.J. Strens, Ed. (Wiley, London, 1976), pp.677-686.
- 10 - W.B. WHITE, "Structural Interpretation of Lunar and Terrestrial Minerals by Raman Spectroscopy", in "Infrared and Raman Spectroscopy of Lunar and Terrestrial Minerals", Clarence Karr, Jr., Ed. (Academic Press, Inc., New York, 1975), Chapter 13, pp.325-356.
- 11 - J.J. BLAHA and G.J. ROSASCO, Anal. Chem. 50, 892 (1978).
- 12 - B.W. COOK and G.D. OGILVIE, "Microanalysis of Industrial Polymers by Raman Spectroscopy", in "Microbeam Analysis", K.F.J. Heinrich, Ed. (San Francisco Press, Inc., San Francisco, 1982), pp.294-300.
- 13 - S .GHOSE, Acta Cryst. 14, 622 (1961).
- 14 - F.C. HAWTHORNE, "Amphibole Spectroscopy", in "Reviews in Mineralogy, 9A" D. Veblen, Ed. (Mineralogical Society of America, Washington, 1981) pp. 103-139.
- 15 - E.J.W. WHITTAKER, Phys. Chem. Minerals 4, 1-10 (1979).

Figure 1 : Crystal structure of amphiboles.

Figure 2 : Symmetry of the  $(Si_4O_{11})^{4-}$  ion.

Figure 3 : Local environment of the two  $(OH)^{-}$  ions in the Cummingtonite lattice.

Figure 4 : Calculated correlations between the Raman intensities  $I_A$ ,  $I_B$ ,  $I_C$ ,  $I_D$ , and the occupancy  $\Phi_3$  of  $Fe^{2+}$  on the M(3) site, where  $S_f$  is the segregation parameter.

Figure 5 : Polarized Raman spectra of amphibole samples in the  $1200-100\text{ cm}^{-1}$  region.

Figure 6 : Raman spectra of amphibole samples in the  $3500-3800\text{ cm}^{-1}$  region.

Figure 7 : Results of the decomposition calculation.

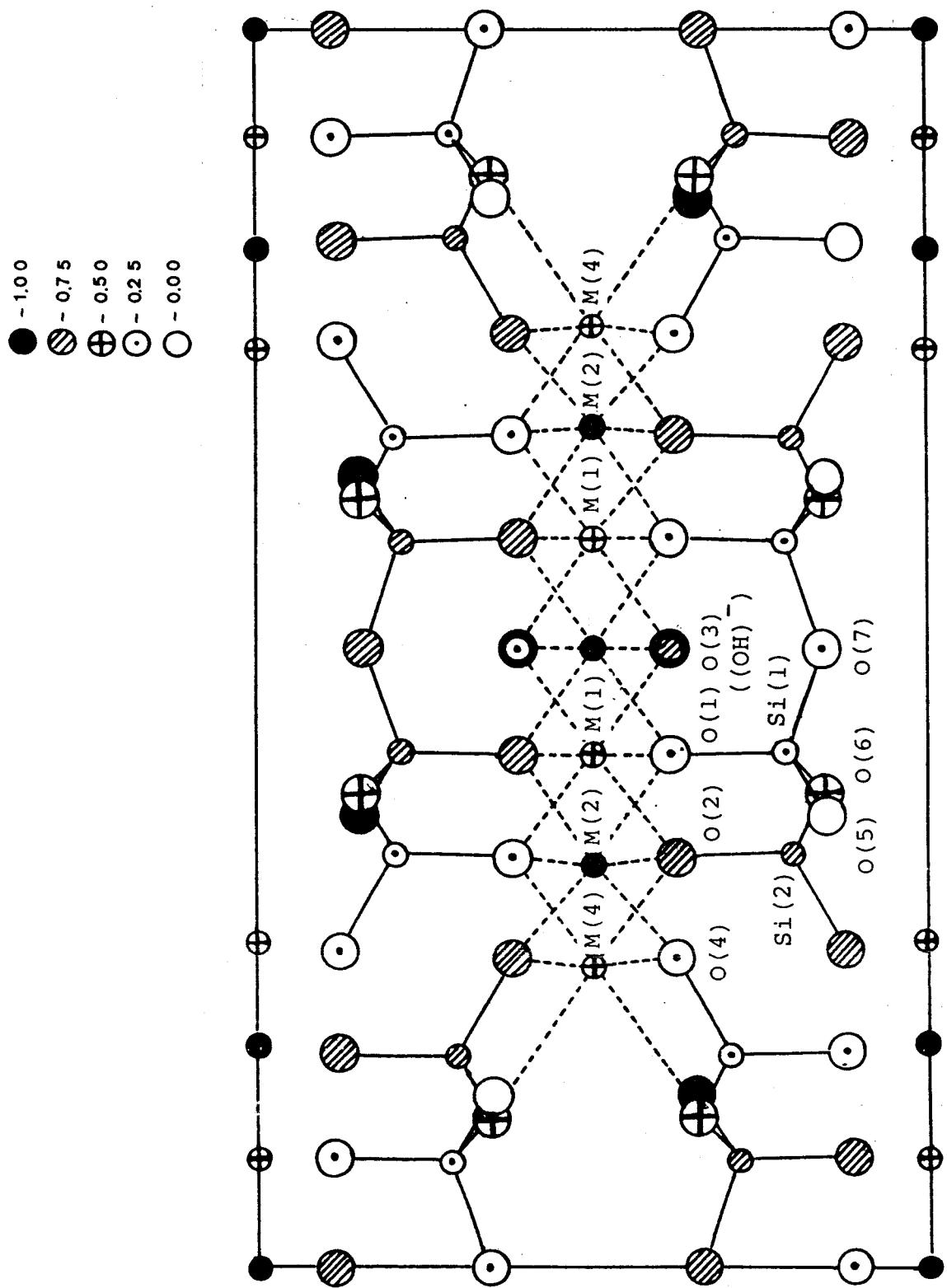


Figure 1. Crystal structure of amphiboles.

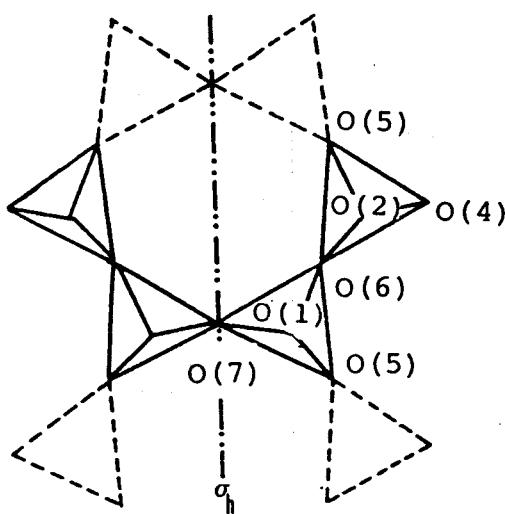


Figure 2. Symmetry of the  $(\text{Si}_4\text{O}_{11})^{4-}$  ion.

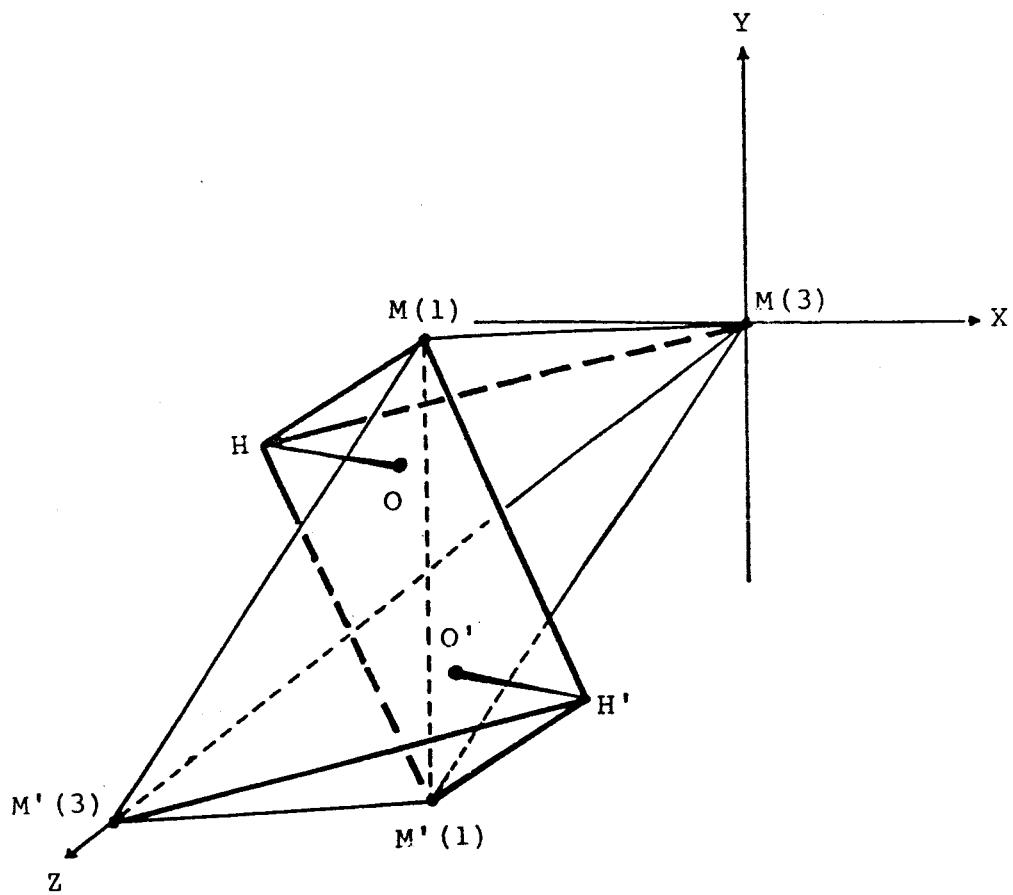


Figure 3 : Local environment of the two  $(\text{OH})^-$  ions in Cummingtonite lattice.

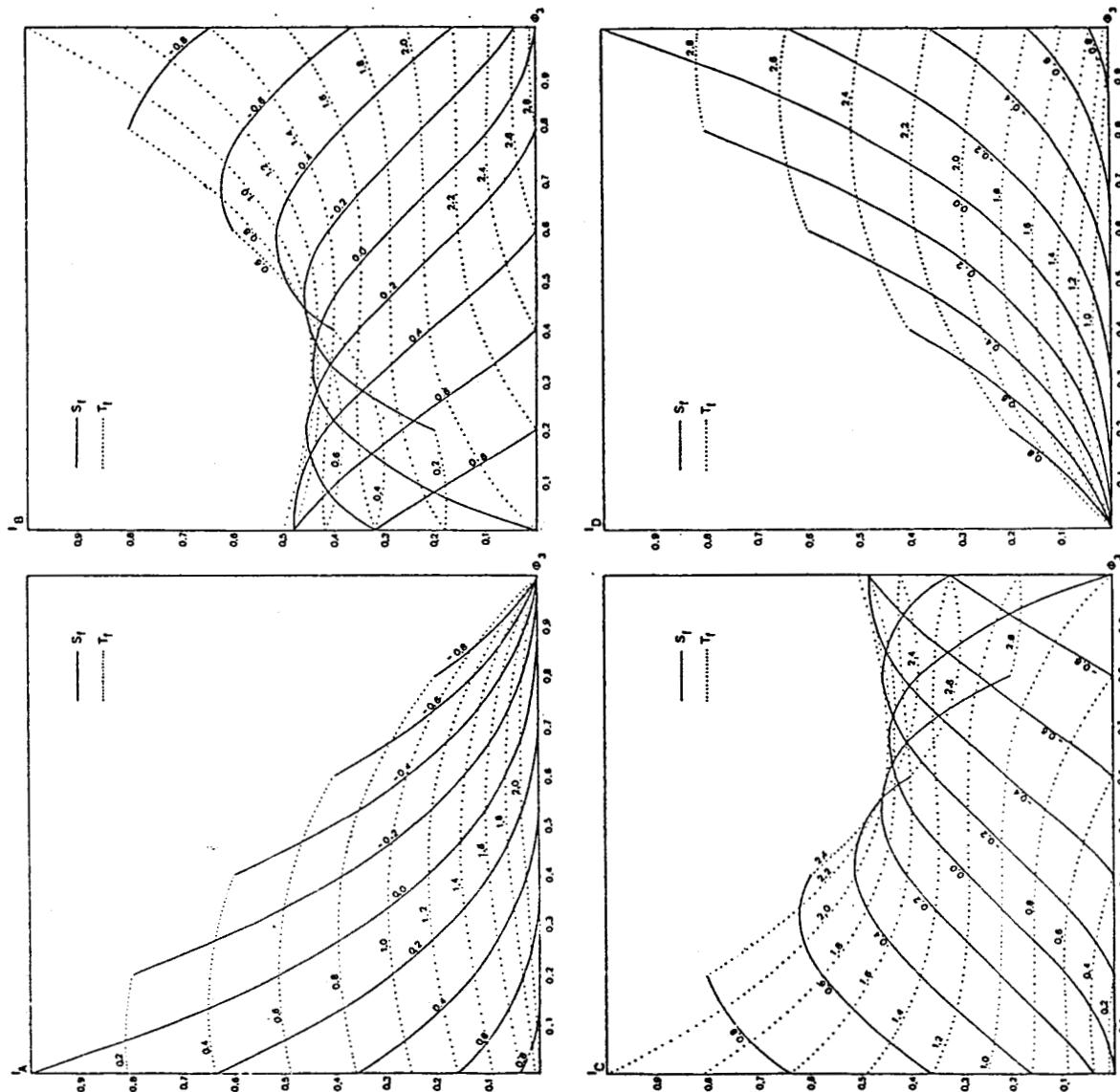


Figure 4. Calculated correlations between the Raman intensities  $I_A$ ,  $I_B$ ,  $I_C$ ,  $I_D$  and the occupancy  $\Phi_3$  of  $Fe^{2+}$  on the  $M(3)$  site, where  $S_f$  is the segregation parameter.

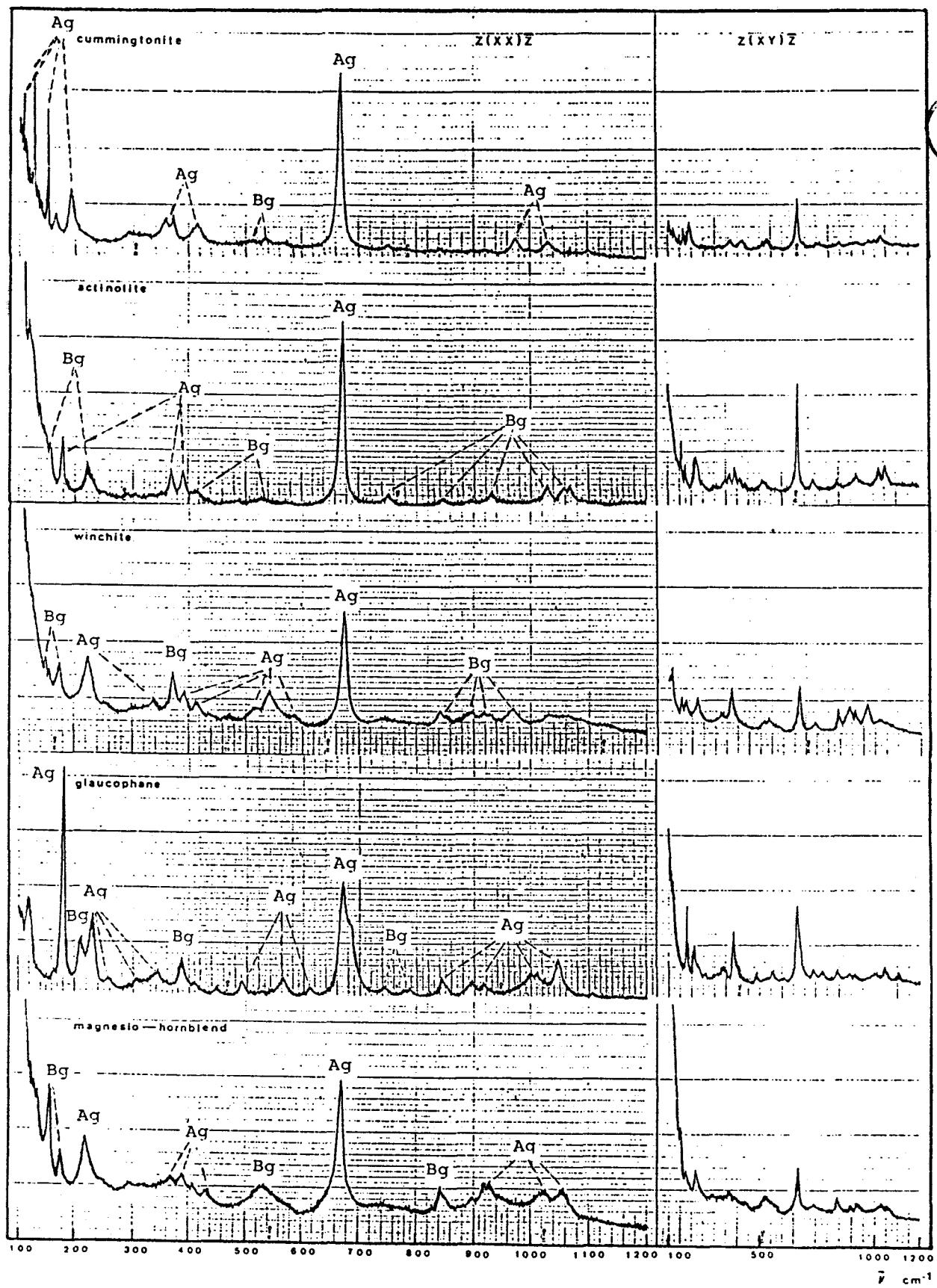
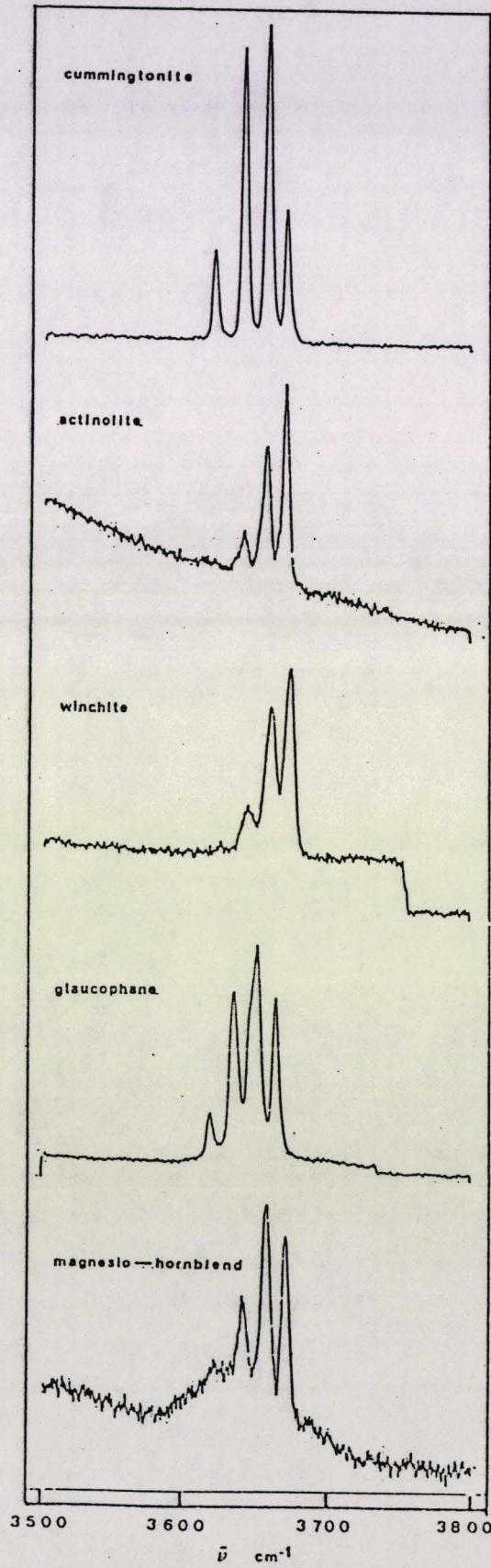


Figure 5 : Polarized Raman spectra of amphibole samples in the  $1200-100 \text{ cm}^{-1}$  region.

Figure 6. Raman spectra of amphibole samples in the  $3500 - 3800 \text{ cm}^{-1}$  region.



BU  
LILLE

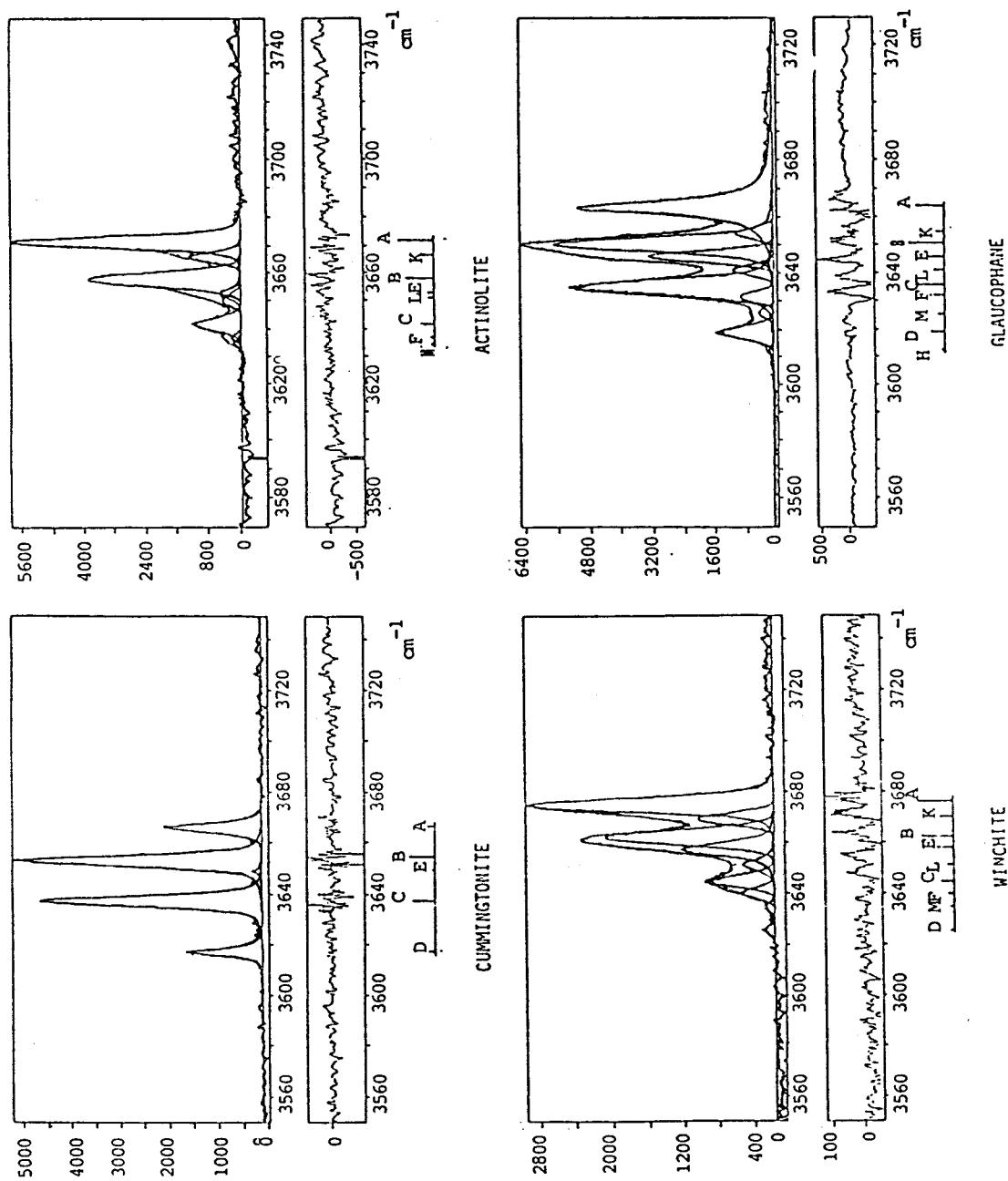


Figure 7. Results of the decomposition calculation.

*Table 1 : Site symmetry in monoclinic amphiboles.*

*Table 2 : Classification of vibrational modes.*

*Table 3 : Internal vibrational modes of the  $(\text{Si}_4\text{O}_{11})^{4-}$  groups.*

*Table 4 : Internal vibrational modes of the  $(\text{OH})^-$  groups.*

*Table 5 : Occupational situation of M(1), M(3) sites.*

*Table 6 : Chemical compositions of the amphiboles samples.*

*Table 7 : Band positions and assignments.*

*Table 8 : Results of the site occupancy calculation.*

Table 1. Site symmetry in monoclinic amphiboles.

IONS	NUMBER	WYCKOFF NOTATION	SITE SYMMETRY
M(1) , M(4)	2	4h	C <sub>2</sub>
M(2)	2	4g	C <sub>2</sub>
	1	2a	C <sub>2h</sub>
M(3)	1	2b	C <sub>2h</sub>
A			
Si(1) , Si(2)	4	8j	C <sub>1</sub>
O(1) , O(2)			
O(4) , O(5) , O(6)	2	8j	C <sub>1</sub>
O(3)((OH) <sup>-</sup> ) , O(7)	2	4i	C <sub>s</sub>



Table 2. Classification of vibrational modes.

	$\Gamma_{\text{trans}}$				$\Gamma_{(\text{OH})^-}$				$\Gamma_{(\text{Si}_4\text{O}_{11})^{4-}}$				
	A	M(3)	M(1)	M(2)	M(4)	trans	rot	vib	trans	rot	vib	$\Gamma_{\text{acoust}}$	$\Gamma_{\text{vib}}$
$A_g(R)$		1 <sub>z</sub>	1 <sub>z</sub>	1 <sub>z</sub>	2 <sub>x,y</sub>	1 <sub>c</sub>	1	2 <sub>x,y</sub>	1 <sub>z</sub>	20		30	
$B_g(R)$		2 <sub>x,y</sub>	2 <sub>x,y</sub>	2 <sub>x,y</sub>	1 <sub>z</sub>	1 <sub>b</sub>			1 <sub>z</sub>	2 <sub>x,y</sub>	19		30
$A_u(\text{IR})$	1 <sub>z</sub>	1 <sub>z</sub>	1 <sub>z</sub>	1 <sub>z</sub>	1 <sub>z</sub>	1 <sub>c</sub>			1 <sub>z</sub>	2 <sub>x,y</sub>	19	1	28
$B_u(\text{IR})$	2 <sub>x,y</sub>	2 <sub>x,y</sub>	2 <sub>x,y</sub>	2 <sub>x,y</sub>	2 <sub>x,y</sub>	1 <sub>b</sub>	1	2 <sub>x,y</sub>	1 <sub>z</sub>	20	2	2	25
TOTAL	3	3	6	6	6	6	4	2	6	6	78	3	123

Table 3. Internal vibrational modes of the  $(\text{Si}_4\text{O}_{11})^{4-}$  groups.

MOLECULAR SYM.		SITE SYM.	FACTOR GROUP SYM.	
	$\text{C}_\infty$	$\xrightarrow{\text{N} = 2}$	$\text{C}_\infty$	$\xrightarrow{\text{C}_{2h}}$
	$t^\nu$	$f^\nu$		$a^\nu$
20	$A'$	40	$A'$	$A_g$ 20
19	$A''$	38	$A'$	$B_g$ 19
				$A_u$ 19
				$B_u$ 20

Table 4. Internal vibrational modes of the  $(\text{OH})^-$  groups.

MOLECULAR SYM.		SITE SYM.	FACTOR GROUP SYM.	
	$\text{C}_{\infty\text{v}}$	$\xrightarrow{\text{N} = 2}$	$\text{C}_\infty$	$\xrightarrow{\text{C}_{2h}}$
	$t^\nu$	$f^\nu$		$a^\nu$
1	$\Sigma^+$	2	$A'$	$A_g$ 1
				$B_u$ 1



Table 5. Occupational situation of M(1), M(3) sites.

STEM	(OH) <sup>-</sup> STRETCHING BAND	CONFIGURATION	OCCUPANCY OF SITE BY CATIONS						
			M(1)	M(3)	Mg <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup>	
BINARY	A	3Mg <sup>2+</sup>	○ ○	○	2	1			
	B	2B' 2B''	○ ○	⊕ ○	2 2	2	2	1	
	C	C' 2C''	⊕ ○	⊕ ○		1	2	2	
	D	3Fe <sup>2+</sup>	⊕ ⊕	⊕			2	1	
TERTIARY	E	E' 2E''	○ ○	⊖ ○	2 2	2		2	1
	G	G' 2G''	⊖ ○	⊖ ○		1		2	2
	F	2F' 2F' 2F' 3	○ ○	⊕ ○	2 2	2	2	2	2
	H	H' 2H''	⊕ ○	⊕ ○			2 2	2	1
QUATERNARY	I	I' 2I''	⊖ ○	⊖ ○	⊕ ○		2	1 2	2
	J	3Fe <sup>3+</sup>	⊖ ○	⊖ ○				2	1
	K	K' 2K''	○ ○	● ○	2 2	2			1
	N	N' 2N'	● ○	● ○		1		2 2	2
	M	M' 2M''	⊕ ○	⊕ ○			2 2	2	1
	O	O' 2O''	● ○	● ○			2	1 2	2
	S	S' 2S''	⊖ ○	⊖ ○				2 2	2
	R	R' 2R''	● ○	● ○				1 2	2
	P	2P' 2P' 2P' 3	○ ○	⊖ ○	2 2	2		2 2	2
	L	2L' 2L' 2L' 3	○ ○	⊕ ○	2 2	2	2		2 2
	Q	2Q' 2Q' 2Q' 3	⊕ ○	⊖ ○		2	2	2 2	2 2
	T	3Al <sup>3+</sup>	● ●	●				2	1

Table 6. Chemical compositions of the amphibole samples.

AMPHIBOLE SAMPLE	CLASSIFICATION	CHEMICAL FORMULA
CUMMINGTONITE	IRON-MAGNESIUM- MANGANESE AMPHIBOLE	(K <sub>0</sub> .0039Na <sub>0</sub> .0148Ca <sub>0</sub> .1507Mn <sub>0</sub> .0622Mg <sub>3</sub> .4478Fe <sub>3</sub> .2852Al <sub>0</sub> .0166Cr <sub>0</sub> .0060Ti <sub>0</sub> .0011) (Al <sub>0</sub> .0122Si <sub>7</sub> .9878) O <sub>22</sub> ( (OH) 1.9855F <sub>0</sub> .0145)
ACTINOLITE	CALCIC AMPHIBOLE	(Na <sub>0</sub> .051Ca <sub>1</sub> .531Mn <sub>0</sub> .094Mg <sub>3</sub> .647Fe <sub>1</sub> .343Al <sub>0</sub> .127) (Al <sub>0</sub> .060Si <sub>7</sub> .940) O <sub>22</sub> ( (OH) 1.989R <sub>0</sub> .011)
WICHITE	SADIC - CALCIC AMPHIBOLE	K <sub>0</sub> .104 (Na <sub>0</sub> .831Ca <sub>1</sub> .247Mg <sub>3</sub> .265Fe <sub>1</sub> .438Al <sub>0</sub> .124) (Al <sub>0</sub> .046Si <sub>7</sub> .954) O <sub>22</sub> ( (OH) 1.784O <sub>0</sub> .216)
GLAUOPHANE	ALKALI AMPHIBOLE	(K <sub>0</sub> .0127Na <sub>0</sub> .0141) (Na <sub>1</sub> .7910Ca <sub>0</sub> .1526Mn <sub>0</sub> .0014Mg <sub>2</sub> .0984Fe <sub>1</sub> .0889Al <sub>1</sub> .8652Cr <sub>0</sub> .0013 Ti <sub>0</sub> .0012) (Al <sub>0</sub> .3040Si <sub>7</sub> .6960) O <sub>22</sub> ( (OH) 1.9905F <sub>0</sub> .0995)
MAGNESIO - HORNBLENDE	CALCIC AMPHIBOLE	(K <sub>0</sub> .147Na <sub>0</sub> .1555) (Na <sub>0</sub> .0831Ca <sub>1</sub> .8875Mn <sub>0</sub> .0356Mg <sub>2</sub> .8198Fe <sub>1</sub> .6928Al <sub>0</sub> .3689Ti <sub>0</sub> .1016 Cr <sub>0</sub> .0107) (Al <sub>0</sub> .9734Si <sub>7</sub> .0266) O <sub>22</sub> ( (OH) 1.9146F <sub>0</sub> .0854)

Table 7. Band positions and assignments.

CONFIGURATION		COMMINGTONITE		ACTINOLITE		WINCHITE		GLAUCOPHANE	
		position		position		position		position	
A	$3\text{Mg}^{2+}$	3665.87	0	3671.10	0	3674.60	0	3663.30	0
B	$2\text{Mg}^{2+}\text{Fe}^{2+}$	3652.90	-13.0	3657.50	-13.6	3661.80	-12.8	3650.40	-12.9
C	$\text{Mg}^{2+}2\text{Fe}^{2+}$	3637.06	-28.8	3641.66	-29.4	3644.90	-29.7	3535.10	-28.2
D	$3\text{Fe}^{2+}$	3616.75	-49.1			3625.50	-49.1	3619.00	-44.3
E	$2\text{Mg}^{2+}\text{Fe}^{3+}$	3648.88	-17.0	3652.30	-18.8	3657.20	-17.4	3646.00	-17.3
F	$\text{Mg}^{2+}\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}$			3636.80	-34.3	3640.10	-34.5	3631.60	-31.7
H	$2\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}$							3612.10	-51.2
K	$2\text{Mg}^{2+}\text{Al}^{3+}$			3665.70	-5.4	3669.00	-5.6	3654.30	-9.0
L	$\text{Mg}^{2+}\text{Fe}^{2+}\text{Al}^{3+}$			3650.50	-20.6	3651.00	-23.6	3641.20	-22.1
M	$2\text{Fe}^{2+}\text{Al}^{3+}$			3634.80	-36.3	3633.90	-40.7	3626.00	-37.3



Table 8. Results of the site occupancy calculation.

	CUMMINGTONITE	ACTINOLITE	WINCHITE	GLAUCOPHANE
$Mg^{2+}$	TOTAL	1.5752	2.2732	2.1839
	$2\mu_1$	1.0746	1.7426	1.7177
	$\mu_3$	0.5006	0.5306	0.4561
$Fe^{2+}$	TOTAL	1.4199	0.5594	0.5050
	$2\varphi_1$	0.9254	0.2279	0.2337
	$\varphi_3$	0.4945	0.3315	0.2714
$Fe^{3+}$	TOTAL	0.0049	0.0498	0.1749
	$2\psi_1$		0.0074	0.0239
	$\psi_3$	0.0049	0.0424	0.1510
$Al^{3+}$	TOTAL		0.1176	0.1326
	$2\xi_1$		0.0222	0.0247
	$\xi_3$		0.0955	0.1115

**ANNEXE II**

**INFRARED AND LOW-TEMPERATURE MICRO-RAMAN SPECTRA  
OF THE OH STRETCHING VIBRATIONS IN CUMMINGTONITE**

**INFRARED AND LOW-TEMPERATURE MICRO-RAMAN SPECTRA  
OF THE OH STRETCHING VIBRATIONS IN CUMMINGTONITE**

A. WANG<sup>(1)(2)</sup>, P. DHAMELINCOURT<sup>(2)</sup> and G. TURRELL<sup>(2)</sup>

**(1) Laboratory of Physical Mineralogy, Academy of Geological Sciences of China  
Beijing, China**

**(2) Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman, CNRS, Université des Sciences  
et Techniques de Lille Flandres Artois, Bât. C5, 59655 VILLENEUVE D'ASCQ  
CEDEX, France**

**ABSTRACT**

A simple structural model is developed of the effect of cation occupancy on the OH-stretching bands of Cummingtonite. The observed broadening of the unresolved Raman bands at low temperatures, as well as the variation in the inter- and intra-ionic force constants of the OH group, are consistent with the model. These results confirm earlier assignments of the vibrational spectra of amphiboles in the OH-stretching region.

**INTRODUCTION**

As pointed out in an earlier publication [1], the cation distribution in amphiboles is a subject that has been of interest to mineralogists for many years. Several spectroscopic methods, such as Mössbauer and electron absorption, as well as infrared and Raman, have proved to be useful in the determination of the site occupancies in many kinds of amphibole. These methods are complementary, although vibrational spectroscopy yields the most direct information concerning M(1) and M(3) site occupancy. However, it has been shown that under normal conditions neither the Raman nor the infrared instruments which are presently available can distinguish between the OH stretching bands predicted from structural considerations, for example, the components B', B'' and C', C'' of binary systems which were defined previously [1].

Thus only the total occupancy of the M(1) and M(3) sites by each cation could be determined from the experimental data. Any estimate of individual M(1) or M(3) site occupancy involved approximations which in certain cases led to inaccuracies.

In the present work a variable temperature microscope stage was used to maintain the microcrystalline samples at constant low temperatures in the range + 20°C to - 190°C during the Raman measurements. The objective of this experiment was to reduce the linewidths of the OH bands in an attempt to resolve the predicted fine structure.

Another question arose in the spectroscopic investigation of cation site occupancy in amphiboles. Namely, it is assumed that the relative intensities of the OH stretching bands in the vibrational spectra provide direct measures of the occupancy of the M(1) and M(3) sites by the various cations [2]. However, the assignments in the band patterns observed in the 3600-3700 cm<sup>-1</sup> region have never been verified; e.g., the effect of cation characteristics such as atomic mass, ionic radius and electronegativity, on the OH stretching frequencies have not been established. In this work the intra- and inter-ionic force constants of the OH groups in the crystal are determined. Because mineralogical samples are generally mixtures of crystals having slightly different compositions, precise measurements of the micro-Raman and micro-infrared spectra were performed on the same single particle of a Cummingtonite sample.

A model is proposed to establish a relationship between the characteristics of the site-occupant cations and the force constants determined from the analysis of the OH spectral patterns. Finally, by the use of this model it is demonstrated that the usual assignments are quite reasonable. Furthermore, the same model provides an explanation for the observed unusual low-temperature behaviors of the OH stretching bands.

#### I.- THEORETICAL ANALYSIS

The space group of Cummingtonite is C2/m=C<sub>2h</sub><sup>3</sup>, with unit-cell parameters  $a = 9.51 \text{ \AA}$ ,  $b = 18.19 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.33 \text{ \AA}$  and  $\beta = 101^\circ 55'$  [3]. As the lattice is monoclinic side-centered, the volume of the unit cell is twice the volume of the primitive cell used in the analysis of vibrational spectra [4]. The composition of the primitive cell can be represented by the formula  $M_7Si_8O_{22}(OH)_2$ . Thus there are 120 degrees of vibrational freedom for the optical modes and the reduced representation has the structure

$$\Gamma_{vib} = 30 A_g + 30 B_g + 27 A_u + 33 B_u$$

These modes can be classified with the help of the correlation method (see [5] and Table II of Ref.1) . The 60 gerade-species modes are Raman-active . In principle, the  $A_g$  and  $B_g$  species vibrations can be distinguished by Raman polarization measurements using the backscattering  $Z(XX)\bar{Z}$  and  $Z(XY)\bar{Z}$  configurations, as the polarizability tensors have the forms

$$\begin{pmatrix} a & b & d \\ d & c \end{pmatrix} \quad \text{for the } A_g \text{ modes}$$

and

$$\begin{pmatrix} e & f \\ e & f \end{pmatrix} \quad \text{for the } B_u \text{ modes}$$

The 60 ungerade-species vibrations are infrared-active ; in principle they can be distinguished with the help of polarized light, as the dipole-moment variations for the  $A_u$ -species vibrations are along the z axis of the crystal . This method has been applied in a study of mica [6] . However, it should be noted that the preparation of suitably oriented micro-samples is often very difficult .

The primitive cell of Cummingtonite contains two OH groups which point toward a central void (Fig.1) . This structure is in good agreement with the recorded infrared spectrum, which clearly shows that there is no hydrogen bonding [2]. In Cummingtonite the M in the general formula represents  $Mg^{2+}$  and  $Fe^{2+}$ , which occupy M(1), M(2), M(3) and M(4) sites . As discussed in the previous article [1], the M(3) and the two M(1) sites form a nearly equilateral triangle around each OH group (Fig.1) . The change in their occupants ( $Mg^{2+}$  or  $Fe^{2+}$ ) with different ionic radius and electronegativity will modify the force field and, therefore, the frequency pattern of the OH stretching modes .

Cummingtonite can be considered to be a binary system . Thus, there are four configurations, and six OH bands (A, B', B'', C', C'' and D) should be observable in the 3600 to  $3700\text{ cm}^{-1}$  region . However, the spectral patterns usually consist of four bands because the bands designated B' and B'', and C' and C'', overlap to give only two bands B and C, respectively . Furthermore, as there are two OH groups in the primitive unit cell, Davydov coupling is permitted . Factor-group analysis (see Table IV of Ref.1) leads to the prediction of two fundamental stretching modes, viz.,

$$\Gamma_{vib} = A_g(R) + B_u(IR)$$

The modes  $A_g$  and  $B_u$  correspond respectively to the in-phase and out-of-phase stretching vibrations of the two OH groups. Therefore, in the Raman and Infrared spectra of Cummingtonite, four analogous spectral patterns (A, B, C, D) are expected to be observed, corresponding to different vibrational species.

The vibrational frequencies of the OH groups can be related to appropriate force constants with the use of the GF matrix method [4]. As the two OH groups have no atom in common, coupling results only from the interaction potential; thus, in terms of the symmetry coordinates

$$S = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}}(\Delta r_1 + \Delta r_2) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(\Delta r_1 - \Delta r_2) \end{pmatrix}$$

the potential energy is given by

$$2V = \tilde{S} F S$$

where  $\tilde{S}$  is the transpose of  $S$  and

$$F = \begin{pmatrix} f + f' & 0 \\ 0 & f-f' \end{pmatrix}$$

with  $f$  and  $f'$  the intra- and inter-OH force constants, respectively.

The kinetic energy of the OH vibrations is given by

$$2T = \tilde{S} G^{-1} S,$$

where  $G$  in terms of symmetry coordinates becomes

$$G = \begin{pmatrix} \mu_O + \mu_H & 0 \\ 0 & \mu_O + \mu_H \end{pmatrix}$$

and  $\mu_O$  and  $\mu_H$  are the reciprocal masses of the oxygen and hydrogen atoms, respectively. The secular determinant, which then takes the form

$$| G F - E\lambda_k | = 0, \quad k = 1, 2$$

leads directly to the relations

$$\lambda_1 = 4 \pi^2 c^2 \tilde{v}_1^2 = (\mu_H + \mu_O)(f + f') \text{ for the } A_g \text{ mode}$$

and

$$\lambda_2 = 4 \pi^2 c^2 \tilde{v}_2^2 = (\mu_H + \mu_O)(f - f') \text{ for the } B_u \text{ mode} ,$$

from which the force constants can be calculated from the observed infrared and Raman frequencies.

## II.- EXPERIMENTS AND RESULTS

### a) Low-temperature experiments

The variable-temperature stage used in this work was a TH600 Heating-Freezing stage developed by Linkan Scientific Instruments (U.K.). The working temperature range was -196°C to +600°C, with 0.1°C as the reading accuracy and  $\pm 0.1^\circ\text{C}$  as the controlled stability. The stage was mounted in the microscope of a micro-Raman spectrometer MOLE (Jobin-Yvon, France). A reservoir of liquid nitrogen fed the freezing stage by means of a temperature-controlled inlet.

The experiments were performed from room temperature down to that of liquid nitrogen. For each temperature the system was allowed to reach equilibrium before the Raman spectra were measured. The OH-stretching region (3600-3700  $\text{cm}^{-1}$ ) was recorded at a number of temperatures from 20°C to -190°C. Spectra in the region 1200-100  $\text{cm}^{-1}$  were also recorded under the same conditions. The results presented in Fig.2 show that in the latter region the fundamental band at  $\sim 670 \text{ cm}^{-1}$  (species  $A_g$ ) exhibits its usual behavior at low temperature, e.g., its line width decreases with decreasing temperature. On the other hand the spectra in the OH-stretching region show that the linewidths of the bands B and C increase signifi-

cantly when the sample temperature decreases to that of liquid nitrogen (Fig.3). The temperature dependence of the A and D bands was difficult to determine, as their intensities were only slightly above the noise level.

### b) Observed spectra and force constants

As pointed out above, the stretching and interaction force constants of the OH groups can be calculated from the frequencies measured in the Raman and infrared spectra. To obtain results which are internally consistent, the Raman and infrared measurements must be performed on the same particle and the frequencies must be measured as accurately as possible. Therefore, in this work several well-formed microcrystals of Cummingtonite were chosen and their infrared spectra were recorded.

An infrared microscope mounted on a Bruker IFS-45 spectrometer was employed. The wavenumber accuracy was better than  $0.1 \text{ cm}^{-1}$ . The Raman spectra were measured on an OMARS 89 multichannel Raman instrument equipped with a microscope (DILOR, France). As the standard lines of a neon lamp were recorded at the same time for calibration, the wavenumbers of the Raman bands could be obtained with the same accuracy. The decomposition of the spectral features was then performed in order to obtain precise wavenumber values for each OH band. These results were then used to calculate the force constants (Table I). The values of the principal constant  $f$  obtained in this work are in good agreement with the results given in the literature for the OH bond. The value of the interaction force constant  $f'$  is about 400 times less than that of  $f$ , a result which would appear to be reasonable for the coupling between the two OH groups.

## III.- DISCUSSION

As shown in Fig.4, the force constant  $f$  decreases monotonically in the order of the configuration A, B, C and D, while the change in  $f'$  is more complex. In order to explain this phenomenon and establish a relation between the spectral data and the characteristics of the occupant cations in the M(1) and M(3) sites, the following model is proposed. The OH group is considered to be an isolated diatomic ion. Its stretching frequency is proportional to  $(f/\mu)^{1/2}$ , where  $\mu$  is the reduced mass.

The force constant  $f$  depends on the distance between the oxygen and hydrogen atoms ( $L_{OH}$ ), which is a function of the cation environment. Thus, from the change in the OH bond length due to the variation of the occupancy situation in the M(1)

and  $M(3)$  sites, the relationship of  $f$  to the properties of the occupant cations can be determined. On the other hand, as each OH group is dipolar, the interaction between the two dipoles in the unit cell is represented by the potential energy  $-p_1 \cdot p_2 / R^3$ , where  $p_i$  is the dipole moment of ion  $i$ . Thus, the relation between the values of  $f'$  and the properties of the occupant cations can also be established as a function of the distance  $R$  ( $L_{OH-OH}$ ) between the two OH groups.

Figure 5 shows the local structure of Cummingtonite in which the distances between the atoms have been calculated on the basis of the results of crystal-structure refinement [3]. In this case of the substitution of a  $Mg^{2+}$  ion by a  $Fe^{2+}$  ion in any  $M(j)$  site, two effects which could induce a change in the OH distance ( $L_{O-H}$ ), as well as that between the two OH groups ( $L_{OH-OH}$ ), must be considered. First, the displacement of the oxygen and hydrogen atoms ("pushing effect") due to the entrance of larger cations into the structure must be considered. This effect will increase the distance  $L_{OH-OH}$  and perhaps  $L_{O-H}$ . The second effect is due to a change in the electronegativity of the occupant ion. When the electronegativity increases, the interaction between the cation in the  $M(j)$  site and the oxygen atom becomes more covalent. As a result, the distance between the oxygen and the cation decreases, while the distance between the hydrogen atom and the cation increases. Therefore, the two distances  $L_{O-H}$  and  $L_{OH-OH}$  are modified. Of these two effects only the second one has a significant influence on  $L_{O-H}$ . It should be noted from the experimental results that it is the principal force constant  $f$ , which is directly related to the distance  $L_{O-H}$ , that exhibits a large variation. Therefore, in a first approximation only the effect of the electronegativity of the cation will be considered.

In order to simplify the model, only the displacement of oxygen atoms is calculated. The vertical distance between the oxygen atom and the line connecting the  $M(1)$  and  $M(1)'$  sites in certain configurations  $i$  ( $i = A, B, \dots$ ) is represented by  $L_{O_i-O_i}/2$ . The vertical distance  $h_{O_i}$  between an oxygen and the  $M(1)$ ,  $M(3)$ ,  $M(1)'$  plane has an inverse behavior with respect to that of  $L_{O-H}$ , e.g., when  $h_{O_i}$  decreases,  $h_{H_i}$  (the distance between an hydrogen and the  $M(1)$ ,  $M(3)$ ,  $M(1)'$  plane) increases and the  $L_{O_i-H_i}$  distance increases. A parameter  $d$  has been chosen which represents the value of the displacement of the oxygen atom in the direction of  $O_i M(j)$ , depending on the substitution, as shown in Fig.6. In the calculation, the value of  $d$  has been stepped from  $0.01 \text{ \AA}$  to  $0.5 \text{ \AA}$ .

In Ghose's work, which is the basis of the following calculation, the sample was assumed to have the composition  $(Mg_{4.05}Fe_{2.50}Mn_{0.17}Ca_{0.35})_2(Si_{7.9}Al_{0.1}O_{22}(OH)_2$ .

Thus, the configuration with the highest probability is  $Mg_2^{2+}Fe^{2+}$ , and the simplest arrangement  $B' - 2Mg^{2+}M(1)Fe^{2+}M(3)$ , which assures the proper crystal symmetry ( $C_{2h}^3$ ), was chosen initially. Figure 7 shows that there are two ways to change the occupancy situation  $B'$  if only one cation is changed at a time. The distances  $h_{O_i}$ ,  $l_{O_i}$  and  $1/2L_{O_i-O_i}$  for each occupancy situation can then be calculated from the formula given in Table II. The results of the calculation are shown in Fig.8 as a function of the parameter  $d$ . They show that the distances  $h_{O_i}$  changes in the same direction as that of the OH stretching force constant  $f$ , while the  $L_{O_i-O_i}$  distances change in the opposite direction to the coupling constant  $f'$ . This calculation then supports the previous assignments, viz., different OH band arise from the different occupancy of cations in  $M(1)$  and  $M(3)$  sites. It also confirms the conclusion that the observed changes in the force constants are mainly due to the different cation electronegativities.

On the other hand, Fig.9 shows that the separations between the  $B'$  and  $B''$  bands and the  $C'$  and  $C''$  bands still increases with an increase in the value of the parameter  $d$ . For small values of  $d$  the bands almost completely overlap; but, when the temperature of the samples decreases, the crystal field becomes stronger.

This effect can be stimulated by increasing the value of  $d$ . Thus, the increasing line widths of the OH bands at lower temperatures can be directly related to the increasing distances between the components  $B'$ ,  $B''$  and  $C'$ ,  $C''$ , even though their bandwidths are decreasing. Nevertheless, the distance between the components remains much smaller than the spectral resolution of the instrument. Even at the lowest temperatures obtainable, the predicted doublets cannot be resolved and the greater separation between the components appears as an apparent increase in the linewidths, in agreement with the experimental observations.

## CONCLUSION

In the work reported in this communication an attempt has been made to resolve the overlapping components of the  $B$  and  $C$  bands of Cummingtonite with the application of low temperature techniques. Earlier assignments of the spectral features have been confirmed with the aid of force-constant calculations. The results have been interpreted on the basis of a simple model, which also accounts for the temperature dependence of the observed band widths.

REFERENCES

- 1 A. WANG , P. DHAMELINCOURT and G. TURRELL ,Submitted to J. Appl. Spectrosc.
- 2 R.G. BURNS and Q.R.G.J. STRENS ,*Science* 153 , 890 (1966)
- 3 S.GHOSE ,*Acta Cryst.* 14, 622 (1961)
- 4 G. TURRELL ,"*Infrared and Raman Spectra of Crystals*" (Academic Press, London, 1972)
- 5 W.G. FATELY, F.R. DOLLISH, N.T. Mc DEVITT and F.F. BENTLEY, "*Infrared and Raman Selection Rules for Molecular and Lattice Vibrations The Correlation Method*" (Wiley -Interscience, New York, 1972)
- 6 W. VEDDER ,*Amer. Mineral.* 49, 736 (1964)

Figure 1:  $(\text{OH})^-$  groups in the primitive cell of Cummingtonite structure

Figure 2: The  $670\text{cm}^{-1}$  band and its bandwidth as a function of temperature

Figure 3: The OH stretching bands and their bandwidth as a function of temperature

Figure 4: The force constants of the OH groups as a function of the M(1) and M(3) cation site configuration

Figure 5: Local structure in the unit cell of Cummingtonite

Figure 6: The calculated distances in the model

Figure 7: Calculation procedure for the different cation configurations on M(1) and M(3) sites

Figure 8: The calculated distances as a function of total electronegativity of the cation configurations, where  $d$  is the displacement parameter

Figure 9: The calculated distance  $h_O^i$  as a function of the parameter  $d$  (simulating the change of temperature)

Table I: Results of the Raman and infrared experiments and the force constant calculation

Table II: Formula for the model calculation

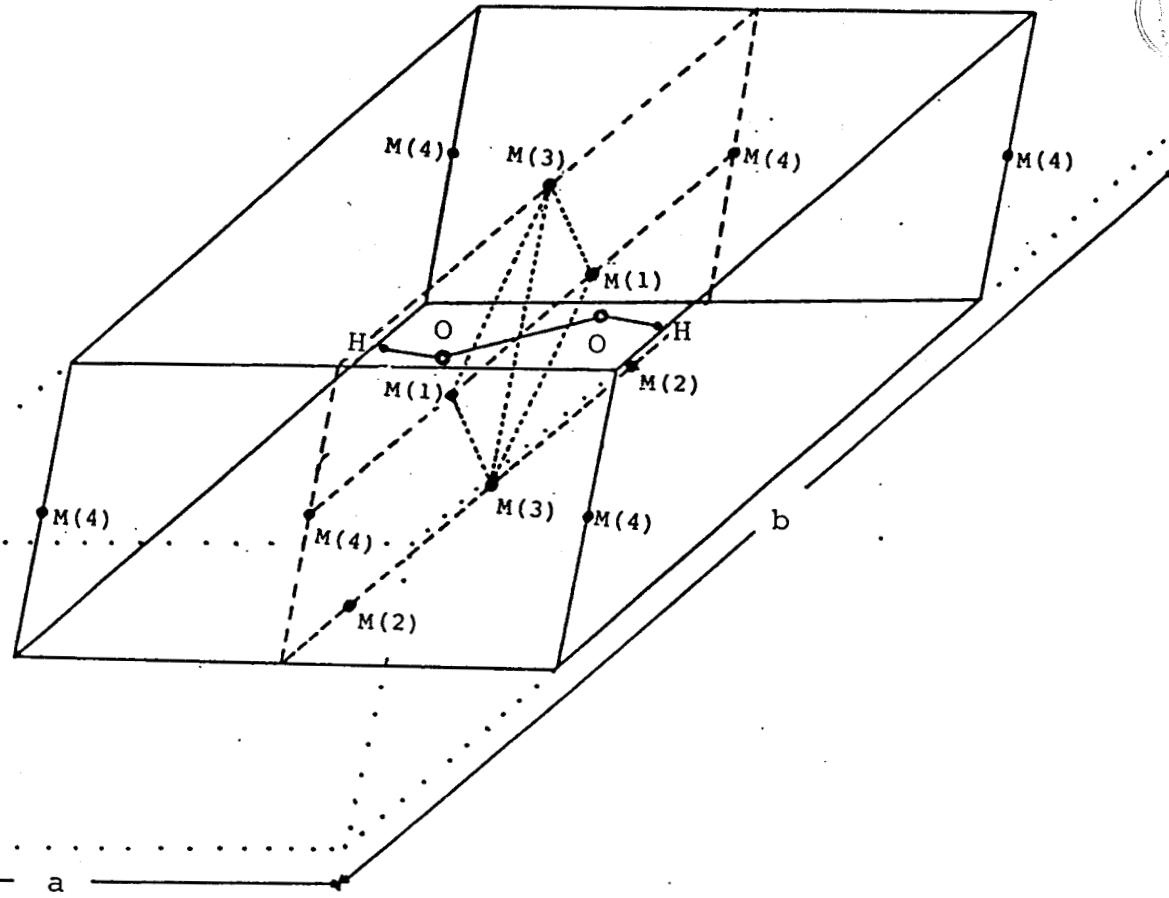


Figure 1:  $(OH)^-$  groups in the primitive cell of Cummingtonite structure

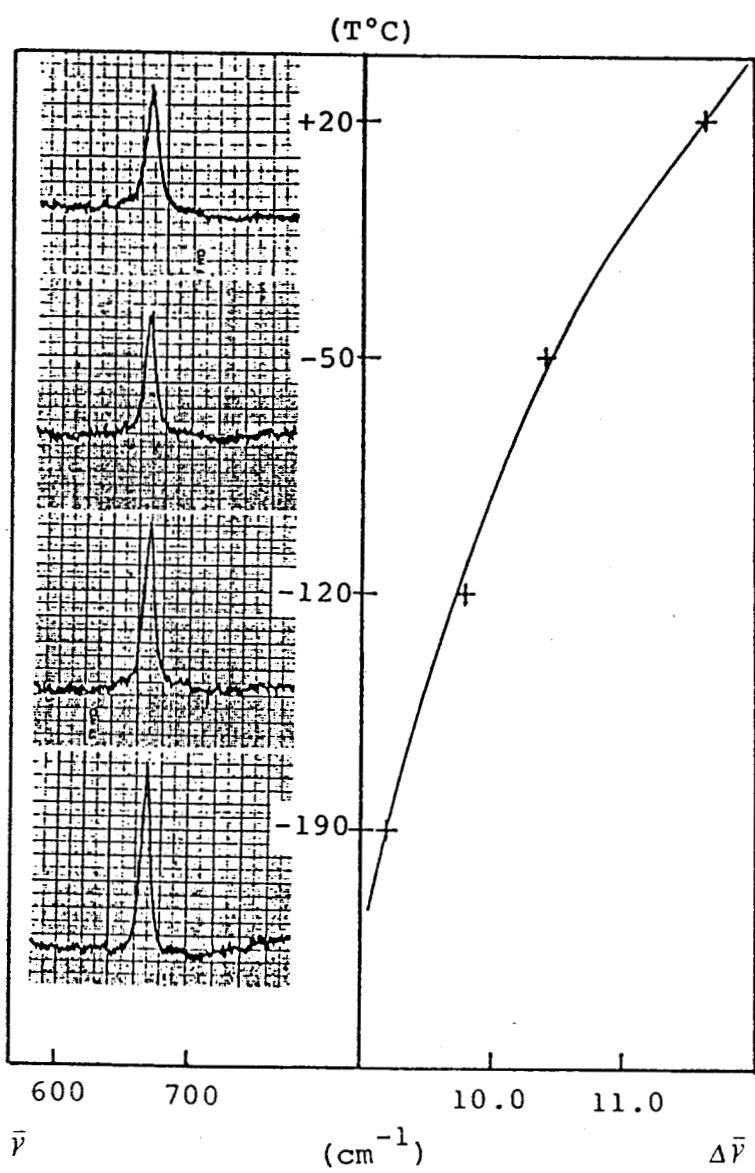


Figure 2: The  $670\text{cm}^{-1}$  band and its bandwidth as a function of temperature

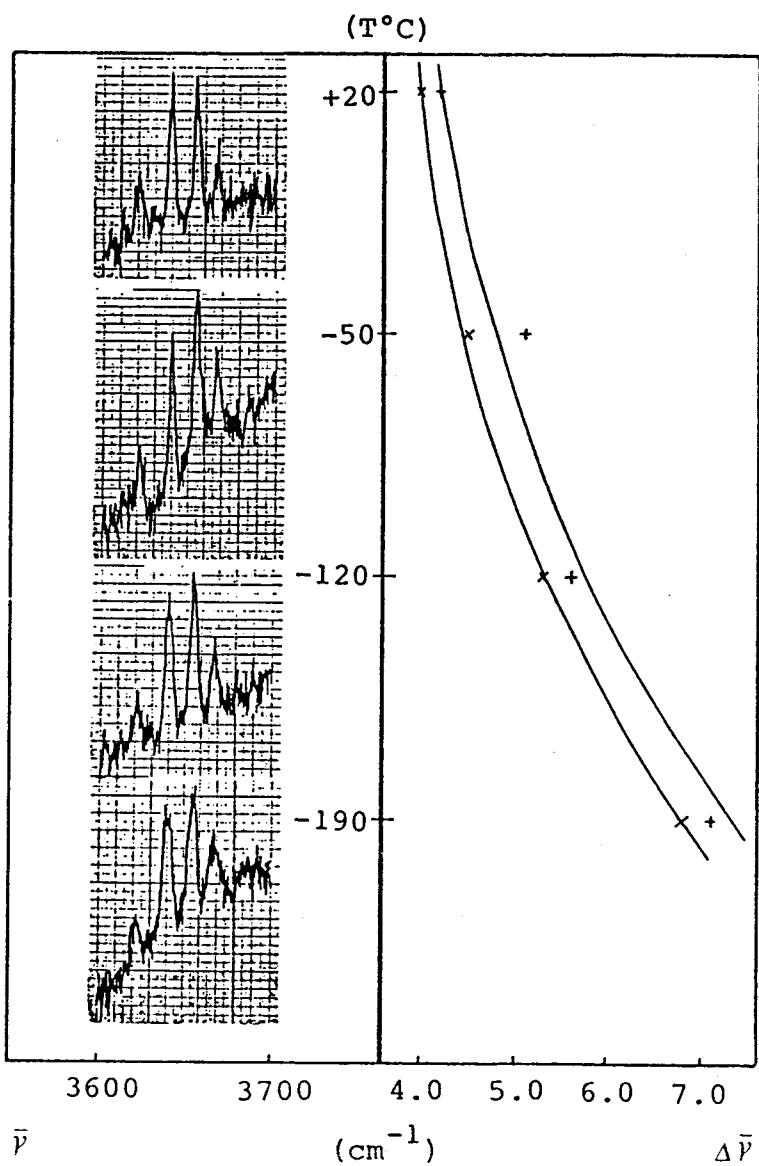


Figure 3: The OH stretching bands and their bandwidth as a function of temperature

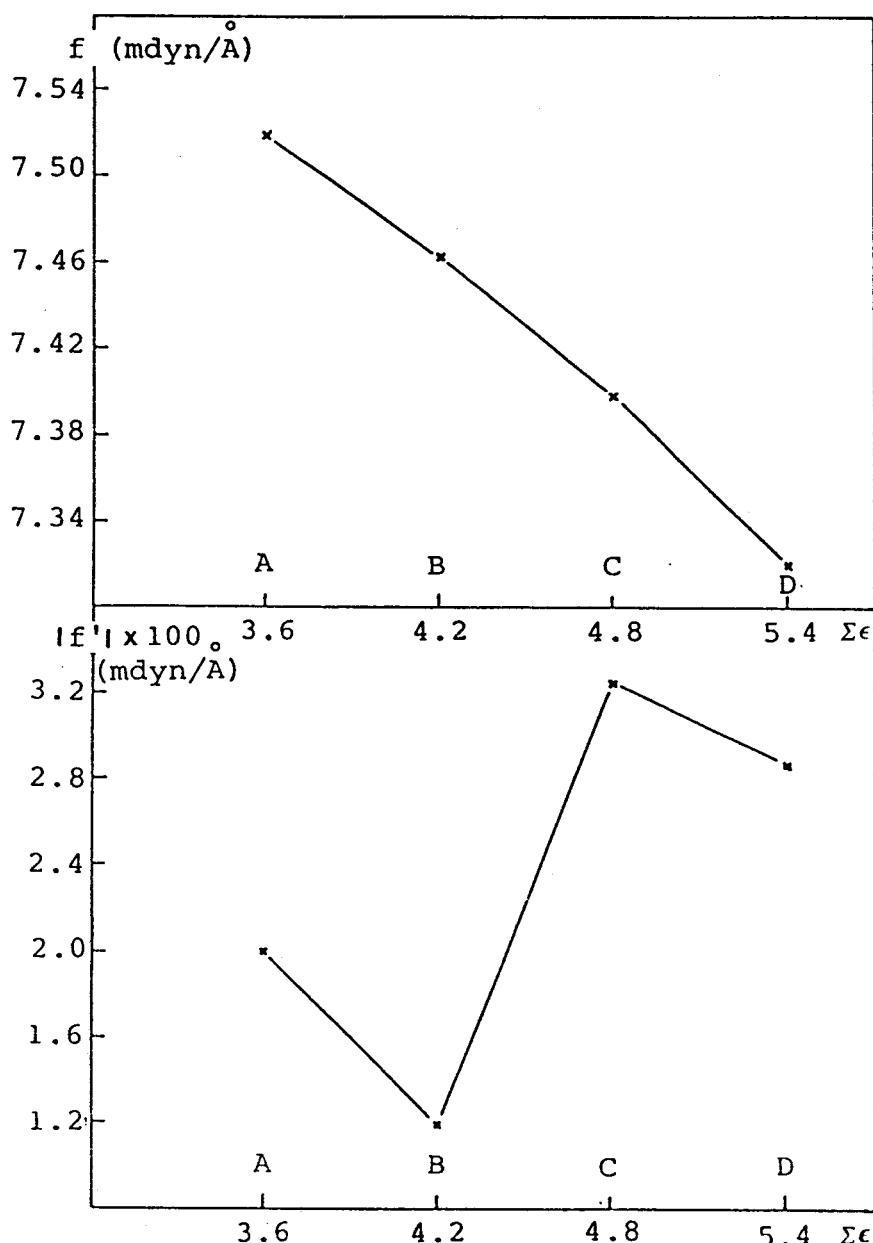


Figure 4: The force constants of the OH groups as a function of the M(1) and M(3) cation site configuration

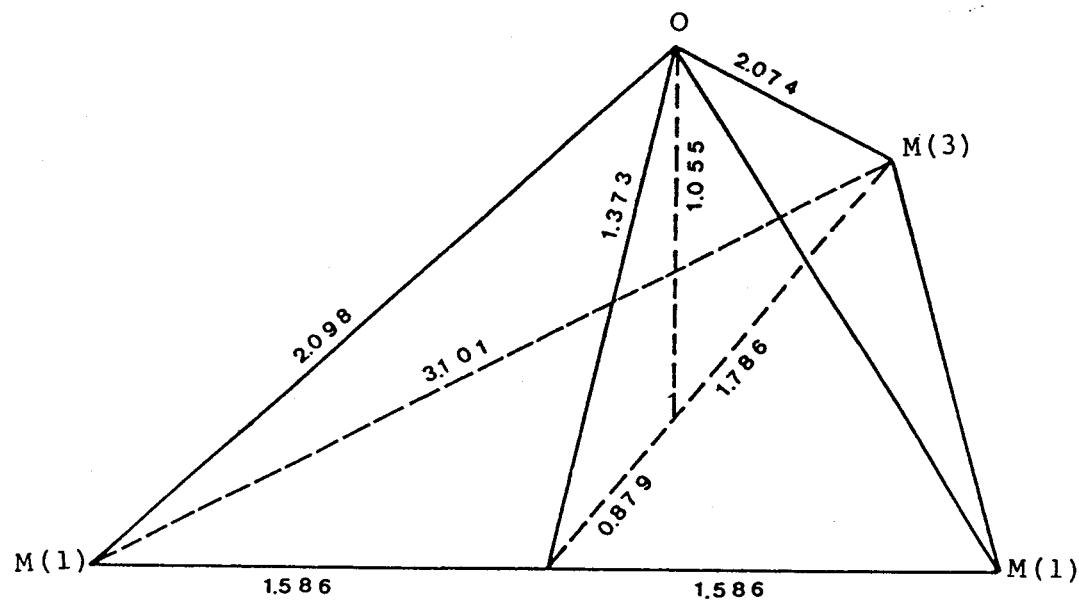


Figure 5: Local structure in the unit cell of Cummingtonite

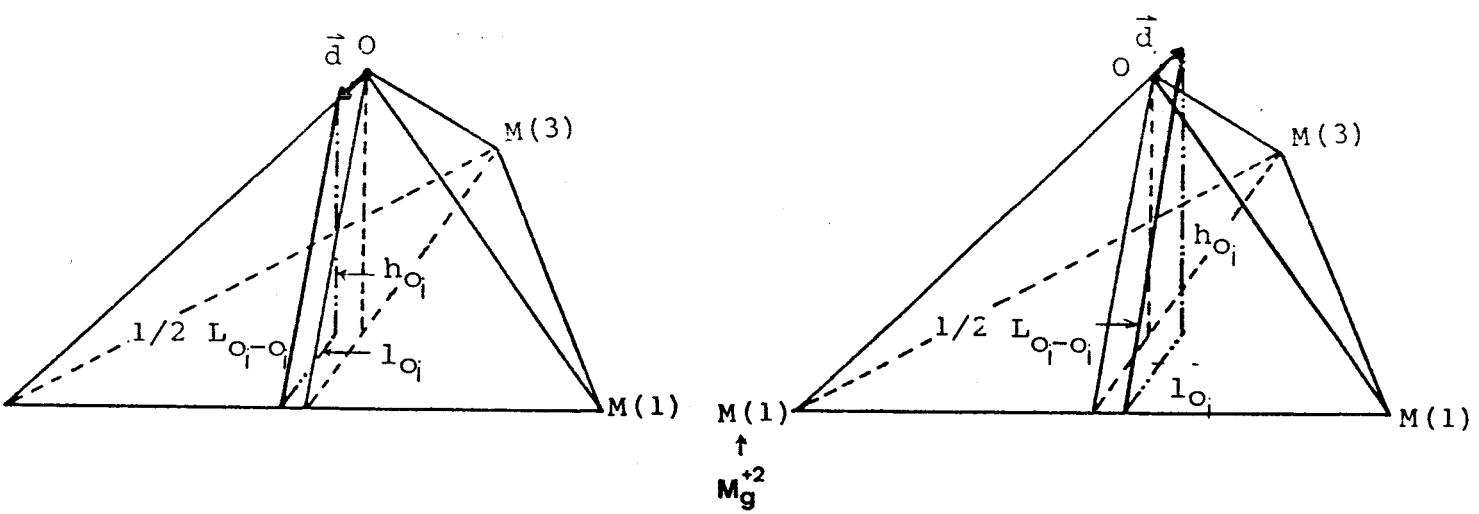


Figure 6: The calculated distances in the model

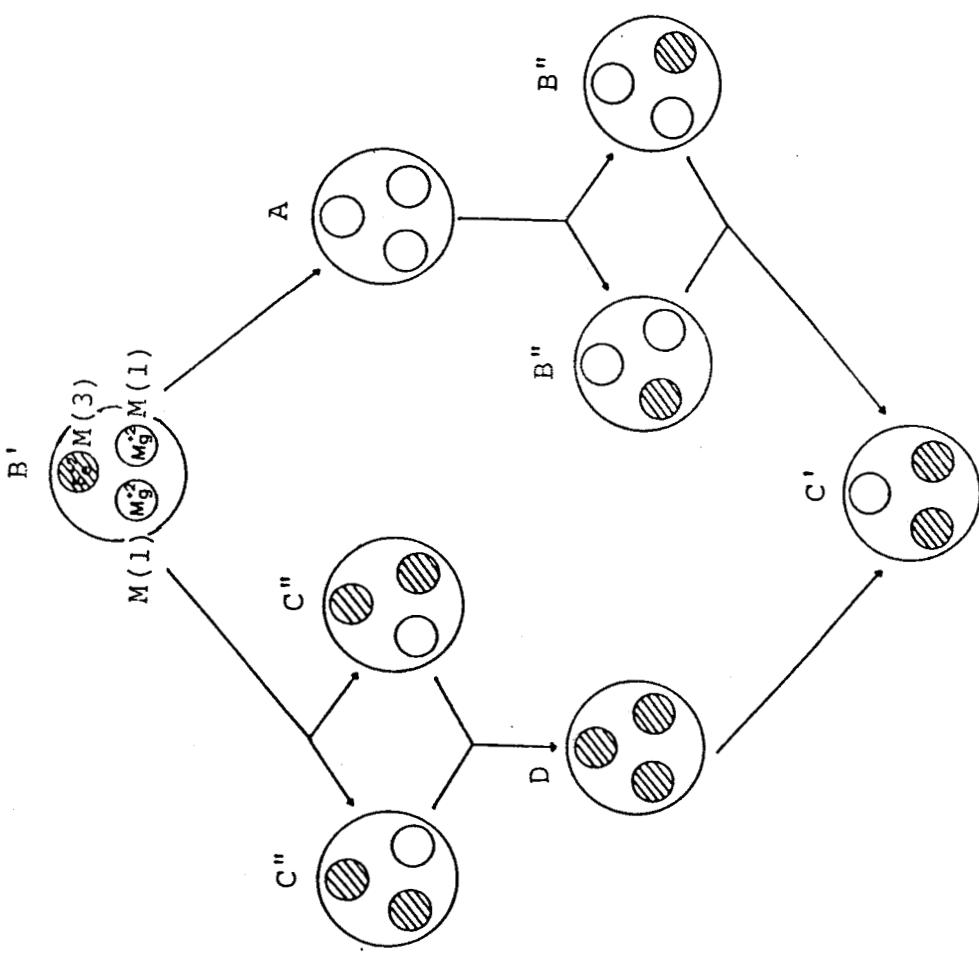


Figure 7: Calculation procedure for the different cation configurations on  $M(1)$  and  $M(3)$  sites

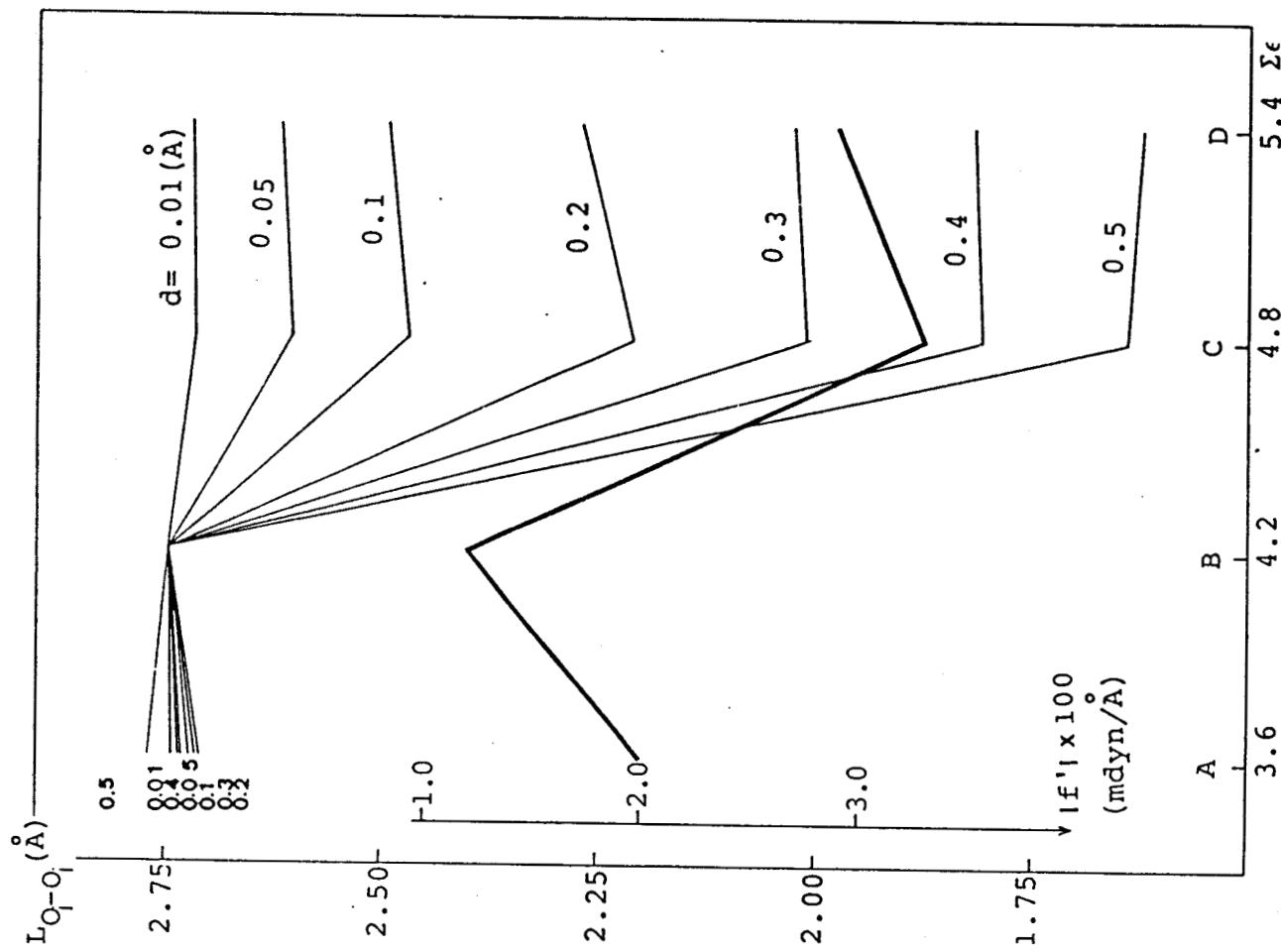
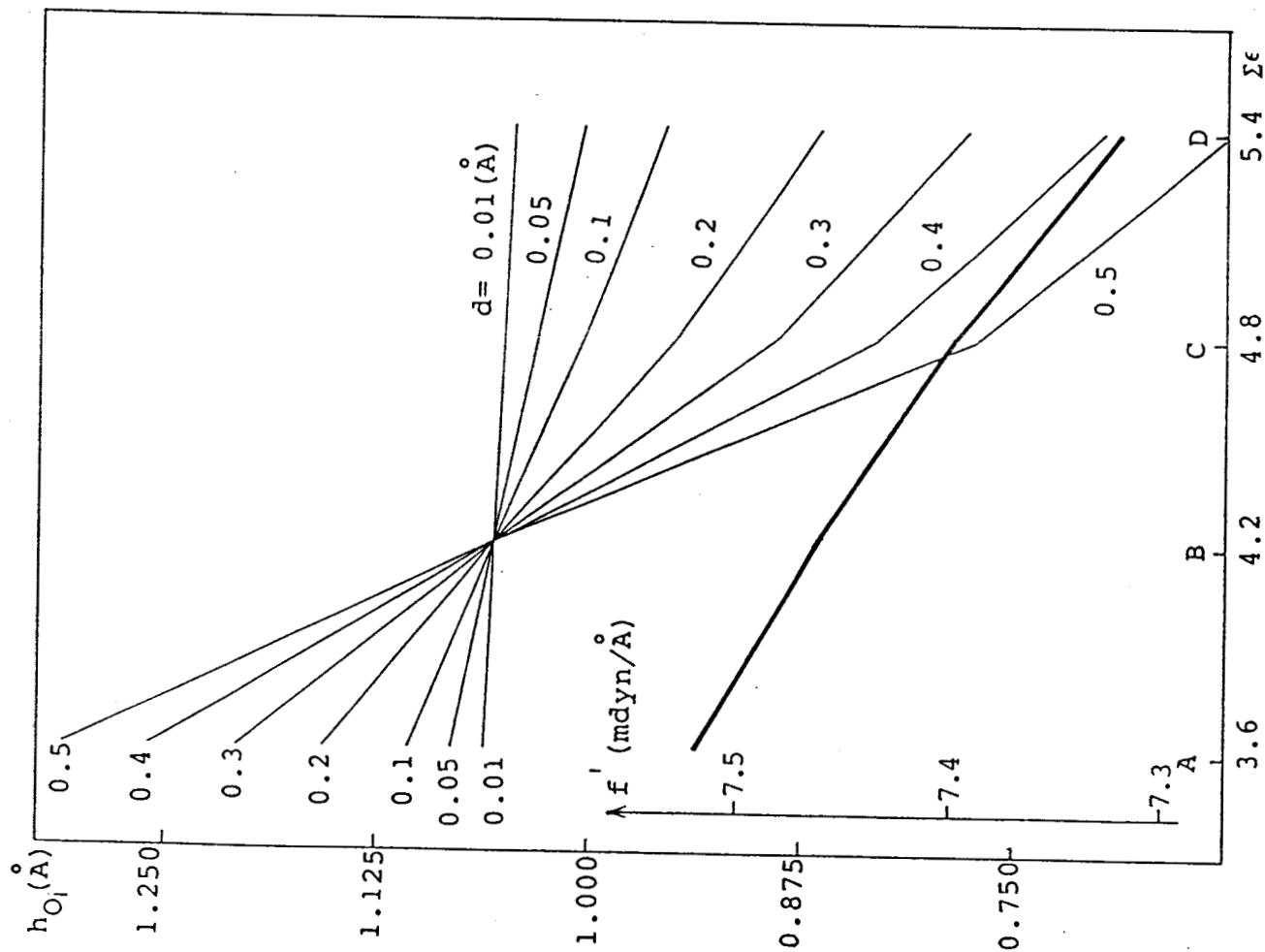


Figure 8: The calculated distances as a function of total electronegativity of the cation configurations, where  $d$  is the displacement parameter

BU  
LLE

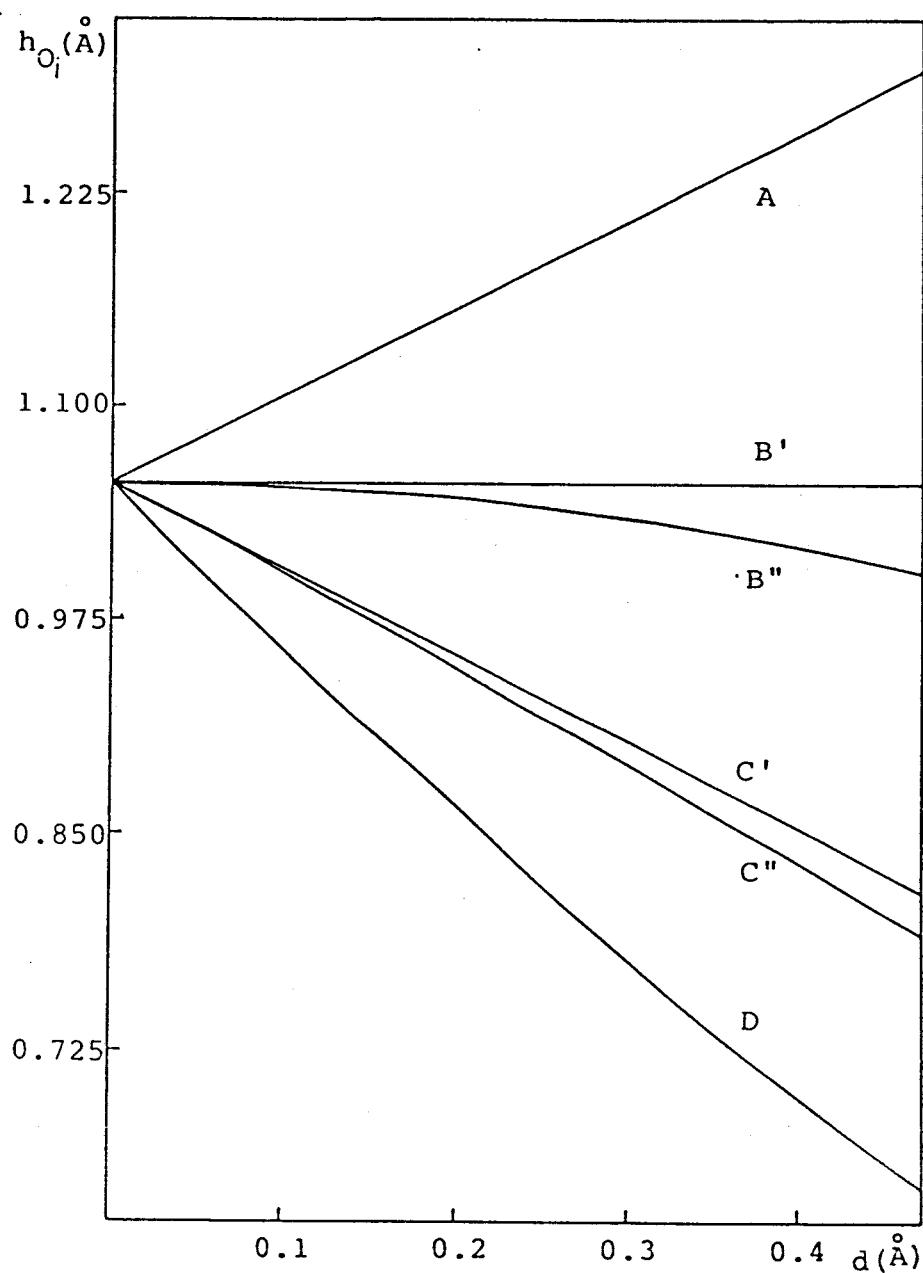


Figure 9: The calculated distance  $h_{O_i}$  as a function of the parameter  $d$   
 ( simulating the change of temperature )



Table I: Results of the Raman and infrared experiments and the force constant calculation

CONFIGURATION	FREQUENCY OF VIBRATIONAL BAND			FORCE CONSTANT		
	$\gamma_{Aq}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\gamma_{Bq}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta\gamma = \gamma_{Aq} - \gamma_{Bq}$ (cm <sup>-1</sup> )	f (m dyne/Å)	f' (m dyne/Å)	f'' (m dyne/Å)
A	3665.92	3665.91	- 0.99	7.5189	- 0.0020	
B	3652.56	3653.14	- 0.58	7.4634	- 0.0012	
C	3636.14	3637.74	- 1.60	7.3985	- 0.0033	
D	3617.19	3618.61	- 1.42	7.3212	- 0.0029	

$$L_{O_i-O_i} = (h_{O_i}^2 + l_{O_i}^2)^{1/2}$$

	B'	A	B''	C'
$h_{O_B'} = 1.055$ $l_{O_B'} = 0.879$	$h_{O_A} = h_{O_B'} + d \sin\theta$ $l_{O_A} = l_{O_B'} - d \cos\theta$	$h_{O_B''} = h_{O_A} - d \sin\alpha$ $l_{O_B''} = l_{O_A} - d \cos\alpha \sin\alpha$	$h_{O_C'} = h_{O_B''} - d \sin\beta$ $l_{O_C'} = l_{O_B''} - d \cos\beta \sin\beta$	$h_{O_B''} = h_{O_B''}$ $l_{O_C'} = l_{O_B''}$
		$\tan \theta = \frac{1.055}{1.786}$	$\tan \alpha = \frac{h_{O_A}}{(l_{O_A}^2 + 1.586^2)^{1/2}}$ $\tan \alpha = \frac{l_{O_A}}{1.586 + d \cos\alpha \cos\alpha}$	$\tan \beta = \frac{h_{O_B''}}{(l_{O_B''}^2 + (1.586+d \cos\alpha \cos\alpha)^2)^{1/2}}$ $\tan \beta = \frac{l_{O_B''}}{1.586+d \cos\alpha \cos\alpha}$
	B'	C''	D	C'
$h_{O_B'} = 1.055$ $l_{O_B'} = 0.879$	$h_{O_C''} = h_{O_B''} - d \sin\gamma$ $l_{O_C''} = l_{O_B''} - d \cos\gamma \sin\gamma$	$h_{O_D} = h_{O_C''} - d \sin\phi$ $l_{O_D} = l_{O_C''} - d \cos\phi \sin\phi$	$h_{O_C'} = h_{O_D} + d \sin\psi$ $l_{O_C'} = l_{O_D} - d \cos\psi \sin\psi$	$h_{O_D} = h_{O_D}$ $l_{O_C'} = l_{O_C''}$

**ANNEXE III**

**CHARACTERIZATION OF THE ALTERATED GRAPHITE IN AN URANIUM  
DEPOSIT BY MICRO-RAMAN SPECTROSCOPY AND OTHER METHODS**

**CHARACTERIZATION OF THE ALTERATED GRAPHITE IN AN URANIUM  
DEPOSIT BY MICRO-RAMAN SPECTROSCOPY AND OTHER METHODS**

**WANG A. (1)(2), DHAMELINCOURT P. (2), DUBESSY J. (4),  
GUERARD D. (3), LANDAIS P. (4), AND ELAURAIN M. (3)**

- (1) *Laboratory of Physical Mineralogy, Academy of Geological Sciences of China, Beijing, China.*
- (2) *L.A.S.I.R. CNRS (LP. 2641), UFR de Chimie, Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois, Bât. C.5, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France.*
- (3) *Laboratoire de Chimie du Solide Minéral, Université de Nancy I, BP. 239 54506 Vandoeuvre les Nancy Cedex, France.*
- (4) *C.R.E.G.U., GS-CNRS CREGU, BP. 23, 54501 Vandoeuvre les Nancy Cedex France.*

**ABSTRACT**

A series of graphitic samples which originate from a Uranium deposit was studied by micro-Raman spectroscopy, XRD, TEM, SEM and OM methods. A small progressive loss of the structural ordering of these samples, especially at the surface, was observed. The first observations and measurements are reported here of the local defects at the surface of the graphite sample - hollow point defects - which were tentatively interpreted as resulting from radiation damage.

A systematic Raman study has been undertaken of the effect of the orientation of graphite crystals with respect to the exciting laser beam, as well as the influence of the sample polishing. It was shown that the usual doubly polished thin rock section is not suitable to be used for the Raman analysis of the structural order of the carbon network in graphitic compounds.

**KEY WORDS**

*Micro-Raman spectroscopy - Structural ordering of graphite - Hollow point defect - Radiation damage.*

**INTRODUCTION**

Carbonaceous compounds are an abundant rock-forming component, graphite being one of the ultimate stages of perfect ordering. The structure of these carbonaceous compounds is an important parameter to know since it depends on the type of the organic matter precursor, its thermal history and the chemical and/or alteration processes [1,2,3]. Therefore, routine methods which can rapidly and pinpointly characterize the structural distortion of this carbonaceous compounds are really required.

Till now, several physical methods have been used in that purpose : X-ray diffraction [4,6], transmission electron microscope [8,9,5], reflectance measurements [6], magnetic properties [7], and Raman spectroscopy, especially micro-Raman spectroscopy. Because it can offer the information about the crystal and lattice structure, it has been currently used for characterizing carbonaceous compounds in

these past few years [10,8,7,5].

For our own experience, the Raman spectra of carbonaceous compounds found in some metamorphic rocks and designated as graphite exhibit in fact a pattern which shows a significant departure from the organization state of a strictly ordered graphite. Landais et al. [11] have found different alteration stages on graphite associated with an uranium deposit. Therefore, the aim of this paper is to have a better understanding of the meaning of the Raman spectrum pattern as a function of the structural order of the carbon network in carbonaceous compounds, by combining the study of same samples by X-ray diffraction (XRD) and mainly transmission electron microscope (TEM). On the other hand, a classical way to study rocks in earth sciences is the observation of doubly polished thin section under optical microscope. Consequently it is important to know the effects of polishing and orientation of imperfect graphitic crystals on the Raman spectrum when thin section are directly used as sample.

## EXPERIMENTAL PROCEDURE

### **Sample preparation and observation**

Doubly polished thin sections are used for reflectance measurements. For Raman, TEM, SEM, and XRD studies, the samples were prepared by first crushing the rock samples in an agate mortar in order to roughly separate the different rock forming minerals and then pouring them into water. This method allows the small graphite leaves to float at the water surface where they are easily removed and selected. No chemical products are used in this process.

Optical microscope observation of samples was carried out either using rock thin sections or free separated micro crystals. Reflectance data were obtained in air using a Carl Zeiss reflection microscope.

### **Sample holder for micro Raman measurements**

In order to study the effect of the orientation of the graphitic crystals on their Raman spectra, a simple stage has been designed to orientate the graphite flakes. These ones are mounted on a glass needle which constitutes the axis of rotation. This holder allows to explore the Raman spectrum as a function of the rotation of

the [001] planes around an unknown  $(h,k,o)$  axis with an accuracy of  $2^\circ$ . The scattering geometry for which the optical axis is parallel to the C axis (perpendicular to the graphite layers) is determined by the observation of the focal region of the laser beam on the surface of the sample. When defocusing slightly the Laser beam by moving the sample in the Z direction, the image of the beam should stay circular. This indicates that the optical axis is perpendicular to the graphite flakes.

### **Raman measurements**

The first order Raman spectra were recorded on a monochannel micro-Raman spectrometer - MOLE [12] manufactured by Jobin Yvon company. The exciting radiation is the 514.5 nm line of an  $\text{Ar}^+$  Laser (2020-Spectra-physics) with about 30mW power on the graphite samples. A long working distance objective (LEITZ UTK 50, 0.63 N.A.) was used in order to accomodate the particular geometry of the sample holder. With this objective, the spacial resolution is about  $1 \mu\text{m}$ . In all the measurements the spectral resolution of the instrument was set at  $7 \text{ cm}^{-1}$ . The wave number accuracy was better than  $0.5 \text{ cm}^{-1}$ . The crystal surface was carefully checked after each recording in order to be sure that no heating damage has been done by the Laser beam. The second order Raman spectrum is much weaker. Therefore a multichannel micro-Raman instrument [13] MICROR 28 manufactured by DILOR company was used in order to obtain a maximum sensitivity. Compared with the monochannel MOLE probe this sensitivity was increased at least by a factor 5. The calibration of the wavenumber was carried out by using the laser plasma lines [14].

### **X-ray diffraction**

Verification of the polycrystalline nature of several samples (Laué diffractograms), lead to use a classical counting diffractometer with a quartz monochromator and a scintillation counter. A molybdenum anticathode ( $K\alpha$ ) was used.

Powder diagrams were recorded on small flakes of graphite. The preferential orientation was minimized in the case of each sample by placing only the finest fraction ( $\phi \sim 100 \mu\text{m}$ ) in the 1mm diameter Lindemann glass tubes.

(00l, 10l) crystallographic planes have been recorded on orientated flakes which were stuck next to each other on a beryllium adhesive robben. By rotating the sample around its axis of rotation which is parallel to the c axis and by correctly positioning it with respect to the incident beam, the usual conditions for studying pyrographite are reproduced [15].

### **Transmission electron microscope**

The TEM measurements were performed on a 200 CX microscope from JEOL company. The highest electric voltage for electron gun is 200 kV and the maximum spatial linear resolution is 1.4 $\text{\AA}$ . For TEM observations, the graphite sample leaves have been slightly ground into small and thin pieces and suspended in n-butanol solvent. After several minutes of ultrasonic treatment, a drop of this suspension is deposited on the copper grid of the sample holder for TEM. Measurements were tentatively performed on non-ground small graphite flakes. However their too large thickness precluded to obtain any significant result. The observation of the ground crystals exhibits some traces of surface defects and of stress strain field. However the electron diffraction and lattice image of the zones with defects or without defects did not show any differences. Therefore this allows to conclude that the slight grinding effect can be considered as negligible. Two or three small leaves of each samples were chosen for taking the photographs of both the grains (40 000 magnification), and crystal lattice image (650 000 magnification). Electron diffractograms were also obtained by choosing an equivalent distance of 166 mm between the sample and the image on the phosphor screen or the film plane.

### **Methodological study of graphitic compounds by micro-Raman spectrometry**

Thin doubly polished section is a usual way for studying rocks in earth sciences. It is also suitable for recording spectra with Raman microprobes. But in graphite crystal, the molecular forces uniting the atoms are of two types. Within the aromatic layers, the carbon atoms are bound by strong covalent force ( $\gamma_0=1.42\text{\AA}$  ;  $f = -8.8 \times 10^5 \text{ dyn/cm}$ ) to preserve the hexagonal array, whilst the bonding between layers (spacing around  $3.4\text{\AA}$   $f'=-5.2 \times 10^3 \text{ dyn/cm}$ ) which are several hundreds times weaker is accomplished by Van der Waals force [16], so that the layers can slide very easily over each other. Therefore damage of the graphite structure is expected to occur during the preparation of thin sections. In addition, the graphite crystals inside a thin section can be randomly orientated. Consequently the orientation and the polishing effects have to be considered separately.

As it will be developped in the next section, the first order Raman spectrum of partly disordered graphite, exhibits a main band around  $1575 \text{ cm}^{-1}$  ( $E_{2g}$ ) typical of the angle changes vibration in the aromatic layer and one around  $1350 \text{ cm}^{-1}$  assigned as a defect band. In the spectrum of a non-perfect synthetic graphite sample (P5), the intensity ratio of the  $E_{2g}$  band to the  $1350 \text{ cm}^{-1}$  band strongly decreases when the angle between the c crystal axis and the optical axis of the laser beam increases from 0 to  $90^\circ$  (figure 1).

By contrast, the position of the bands as well their shape does not change. Even though no absolute intensity measurements have been carried out, it is worth noting that the signal to noise ratio of the  $E_{2g}$  band decreases strongly from  $\theta = 0$  to  $\theta = 90^\circ$ . Whereas it remains roughly constant for the  $1350 \text{ cm}^{-1}$  band. This different angular dependence behaviour could be explained as follow.

The component of the electric field along the optical axis of microprobe can, in a first approximation, be neglected as shown by G. TURRELL (1984) [17]. Therefore if the C axis of the crystal is set parallel to the optical axis of the microscope. The exciting eletric field can be assumed to contain only the components  $E_a$  and  $E_b$ . Consequently, the induced dipole  $\vec{P}$  has the following components :

$$P_a = \alpha_{aa} E_a + \alpha_{ab} E_b$$

$$P_b = \alpha_{ab} E_a + \alpha_{bb} E_b$$

$$P_c = \alpha_{ca} E_a + \alpha_{cb} E_b$$

Since it is  $P_a$  and  $P_b$  components who have the main contribution to the Raman scattering observed along the C axis. Then the observed signal will depend on the  $\alpha_{aa}$ ,  $\alpha_{ab}$  and  $\alpha_{bb}$  components of the polarizability tensor. In the same way, if the Laser beam can be set perpendicular to the C axis and parallel to the a axis, then the observed Raman signal will depend mainly on  $\alpha_{bb}$ ,  $\alpha_{bc}$ , and  $\alpha_{cc}$ . Considering that the  $\alpha_{bc}$ ,  $\alpha_{cc}$  components of the polarizability tensor are zero for  $E_{2g}$  mode of  $D_{6h}$  group :

$$\overline{\alpha}_{abc}^{E_{2g}} = \begin{pmatrix} d & o & o \\ o & -d & o \\ o & o & o \end{pmatrix}; \text{ or } \begin{pmatrix} o & d & o \\ d & o & o \\ o & o & o \end{pmatrix}$$

then the decrease of the signal to noise ratio of  $E_{2g}$  band for  $\theta = 0^\circ$  to  $\theta = 90^\circ$  can be explained. By contrast, using a similar analysis for the  $1350 \text{ cm}^{-1}$  band with the assignment given in the later discussion, one can show that the intensity of this band should stay practically constant when  $\theta$  is changed.

The changes in the intensity ratio of two bands may also be explained by the modification of scattering volume analyzed by the spectrometer. When the laser beam is parallel to the c crystal axis, the penetration depth of the laser beam inside graphite is around some hundreds of angstroms [22]. Considering that, the Raman intensity is intrinsically weaker ( $10^{-6}$  to  $10^{-9}$ ) than the exciting radiation intensity, so the main Raman signal which is collected by the spectrometer will arise from a much smaller thickness. Therefore, the available Raman information comes probably from several tens of aromatic planes, so that it mainly reflects the organizations in the aromatic layer. When the incident beam is parallel to the aromatic layer, the surface of the laser beam at the focused point is around  $1 \mu\text{m}^2$  which corresponds to the excitation of roughly 3000 aromatic planes. This indicates that more information on the third-dimension ordering, about the stacking up of the aromatic layers, can be obtained using this scattering geometry.

The polishing effect was tested on a synthetic HOPG sample which did not exhibit any band of defect whatever the scattering geometry was. Small flakes of this sample were included in a resin and were polished in the same way and during the same time as for the preparation of a thin rock section. After the polishing process, the  $1350 \text{ cm}^{-1}$  band appears in its Raman spectrum. A similar test was carried out on the natural samples described later. The intensity ratio of the  $1350$  and  $E_{2g}$  band obviously increases in the spectra measured from thin sections. Therefore, the polishing process induces the defects into the graphitic structure which confirms the results of Vidano et al. (1978) [18].

This methodological study leads to the conclusion that thin rock sections as prepared for usual petrographic studies cannot be directly used for the characteriza-

tion of the ordering of graphitic compound by Raman spectroscopy. Raman studies have to be carried out on freeflakes, in the  $\theta = 0^\circ$  geometry. However  $\theta = 90^\circ$  geometry is the best way for detecting defects in the stracking of aromatic layers.

### GEOLOGICAL SETTING AND DESCRIPTION OF THE NATURAL SAMPLES

#### *Geological setting*

The graphite bearing samples come from an archean basement which is the host-rock of an unconformity related uranium deposit from Saskatchewan (Canada). An homogeneous series of graphite rich gneisses has been sampled from the altered zones hosting the uranium mineralization near the unconformity down to the unaltered basement. All the samples have undergone the same metamorphic history before the alteration process. Further information on the nature, origin and geochemistry of the basement alteration can be obtained in the reference [19]. Seven samples have been collected at the following distances from the lower boundary of the major uranium concentration : A = 1m, B = 5m, C = 19m, D = 40m, E = 64m, F = 70m, G = 84m.

#### *Petrographic observation of the samples*

Several alteration features concerning the shape, the surface and the reflectance of the graphite flakes can be observed undes an optical microscope. In unaltered facies (sample G), graphite leaves exhibit straight crystal veins and clear boundaries (figure 2a). Near the uranium ore (sample A), graphite flakes are frequently broken and clay minerals are observed inside the aromatic layer stacks (figure 2b). Correlatively, the maximal reflectance of graphite moves from 20-22 in non-altered (sample G) to 14-16 in sample A. Then the reflectance anisotropy drastically decreases from roughly 15 in sample G to 5 in sample A [11]. The evolution from sample G to sample A displays opposite characteristics to those of the classical trend for the graphitization of carbonaceous materiel.

Two kinds of defects are observed on the surface of graphite flakes : interference zones (figure 2c) and hollow points (figure 2d). The interference zones exist in almost all the samples, but the frequency of their occurences increases from sample G to A. There is ne obvious regularity in the size of these zones. This phenomenon probably reflects slight irregular changes of the crystal surface whose

size is in the order of the wavelength of the visible light (- 5 000 Å°). The hollow points are observed only on the surface of sample A. Their size is very variable : it ranges between some micrometers to several hundreds of angstroms as it will be shown in the scanning electron microscope study. Often small and large hollow points coexist and sometimes connect each other to form a line or a group. In sample A, hollow points are also present in the interference zones.

The characterization of the structure of graphite by Raman and TEM is first made on the parts of the flakes which do not exhibit such modification and then on these surface defects.

#### CHARACTERIZATION OF THE PROGRESSIVE STRUCTURE MODIFICATION OF GRAPHITE

##### X-ray study

Two samples (A and G) were studied and the results are summarized in Table 1 and Figure 3. The powder diffractograms are identical to those of good natural graphites : the peaks are narrow and the ratios of intensities are correct. The presence of a small proportion of the rhombohedral phase is clearly distinguishable. The OOl (2,4,6) reflections allow to detect small sample to sample differences in interplanar distances  $d(l)$  and crystallite dimensions along c axis ( $L_c$ ).

The small differences can be seen on Fig. 3 which shows the 006 reflection for the 2 examined samples. Recording the intensity distribution along the (10l) planes confirms the results obtained using powder diagrams and shows the absence of any random translation between the carbon aromatic planes.

##### Raman spectroscopy

Vibrational analysis indicates that the perfect graphite lattice which display a crystal symmetry  $D_{6h}^4$  has nine vibrational modes [16, 20, 21, 22].

$$\Gamma_{\text{vib}} = 2B_{1g}(\text{IN}) + E_{2g}(\text{R}) + A_{2u}(\text{IR}) + E_{1u}(\text{IR})$$

By comparing with the results of a vibrational analysis given for a two-dimentional layer model :

$$\Gamma_{\text{vib}} = B_{1g}(\text{IN}) + E_{2g}(R)$$

it can be found that one of two Raman active mode  $E_{2g_2}$  of graphite comes directly from the out-of-phase coupling of the in-plane vibrational Raman mode

$E_{2g}$  of two adjacent layers in the three dimensional lattice. It is assigned to the band near  $1575 \text{ cm}^{-1}$  as verified by the frequency calculation of GF matrix method [21]. Another Raman mode  $E_{2g_1}$  is the coupling result of the in-plane translations  $E_{1u}$  of two adjacent layers. So it is very weak and located in the low frequency range ( $\sim 42 \text{ cm}^{-1}$ ). The IR active modes  $E_{1u}$  and  $A_{2u}$  (assigned to  $1588$  and  $868 \text{ cm}^{-1}$  IR bands by Marnagh (1984) [20]) represent the in-phase in-plane motions and the in-phase out-plane motions of C atoms in adjacent layers respectively. It can be noted that there are no IR modes produced for the two-dimensional model, so their appearance in the measured IR spectra should be associated with the establishment of the stacking up of the aromatic layers in graphite sample. These bands are very weak as a result of the weakness of the Van der Waals interlayer forces. The band which appears near  $1350 \text{ cm}^{-1}$  in carbonaceous material is assigned as a band of defect and is interpreted in two ways. The  $A_{1g}$  mode is forbidden in the Raman spectrum of perfect graphite by the selection rules, because the polarizability changes of this mode is canceled over a infinite crystal lattice. But when the size of the crystallites decreases as the result of the disorganization of the crystal, these selection rules vanished and the  $A_{1g}$  vibrational mode becomes Raman active [21]. In the second interpretation made by Mernagh et al (1984) [20], the  $1350 \text{ cm}^{-1}$  band would result from the splitting of the degenerated  $E_{2g}$  mode into  $A'$  and  $A''$  when the structural distortion reduces locally the crystal symmetry to  $C_s$ . This would also explain the appearance of a shoulder located at  $1620 \text{ cm}^{-1}$ .

The first order Raman spectrum of the samples G to B show similar pattern. Only one band is observed near  $1575 \text{ cm}^{-1}$  which is assigned to the  $E_{2g}$  mode according to the above analysis. But for the sample A, the nearest one located to the uranium mineralization, the band of defect at  $1350 \text{ cm}^{-1}$  appears. In addition, the  $E_{2g}$  peak position shifts gradually to higher wavenumbers, its line width increases also regularly from sample G to A (figure 4). The correlative variation of these two parameters indicate a progressive structural change of the graphite samples which however is not sufficient to induce the appearance of the  $1350 \text{ cm}^{-1}$  band for most of them.

In general, the second order Raman spectrum of perfect graphite crystals exhibits two bands, A and B, close together which are respectively located at about  $2690 \text{ cm}^{-1}$  and  $2730 \text{ cm}^{-1}$  (figure 5). Our samples always show these two bands pattern but the integrated intensity ratio ( $I_A/I_B$ ) and the wavenumber difference  $\Delta\tilde{\nu}$  between the two bands are gradually modified from sample A to G (figure 6). Computer band decomposition shows that :

- 1)  $\Delta\tilde{\nu}$  decreases from sample G ( $44 \text{ cm}^{-1}$ ) to A ( $32 \text{ cm}^{-1}$ )
- 2) the  $(I_A/I_B)$  ratio also increases from G (0.25) to A (0.76) (figure).

#### **TEM results**

Photographs of lattice image and electron diffraction obtained with a high resolution transmission electron microscope indicate that the sample G displays perfect ordered aromatic layers and a regular stack up in the third dimension. Fig. 7 shows the progressive developement of a disorder from sample G to A. The mean distances ( $\bar{d}$ ) between the aromatic layers have been measured and calculated directly over 10 to 20 layers of the lattice image recorded on films by using a calibrated micrometer. From sample G to B, for which many deffects are observed, this distance increases from  $3.3\text{\AA}$  to  $3.8\text{\AA}$ . By contrast, the  $d_{100}$ ,  $d_{110}$  and  $d_{200}$  which represent the distances between carbon atoms in the aromatic layer, measured from the electron diffraction pattern (calibrated with an aluminium standard), do not show any significant variation (figure 8). This indicates that for our samples, the bond length and bond angle in aromatic layer are almost preserved. On the other hand, the extension of the aromatic layer which is infinite for sample G decreases strongly to several ten angstroms for sample B or A at the same time when the increase of the distance between the layers is observed. In this experiments, the sample A seems to exhibit a better organization (small  $\bar{d}$ ) than sample B, this result is probably due to the heterogeneity of the disordering which can be seen on each photograph. It is worthy to note that the more distorted sample areas were always observed near the grain boundaries. In conclusion, TEM data of this series of samples show that the disorganization occurs mainly along the C axis whilst the hexagonal planer geometry of the aromatic layers seems to preserved.

### *Interpretation of the Raman spectra*

According to Lespade (1982) [22], two kinds of defects can occur in the graphite structure. The first one consists in the change of the distance between two adjacent aromatic layers and of the relative position of the aromatic layers determined by the orientation of their symmetry axis (turbostatic). These defects can develop until the complete destruction of the periodic structure in the third dimension is achieved. The second kind of defect concerns the aromatic layers themselves. It may correspond to a change of the C-C bond length or of the bond angles. It results from a bad location of the carbon atoms, or other atoms, in the aromatic layers. At the beginning, the existence of a few defect of this kind only reduces the size of the aromatic layer. Outside these zones of defects, the small graphite layers form locally perfect crystallites. Then, when these defects develop and affect most of the bond angles and distances in the layer, the material loses its periodic structure and turn into amorphous or vitreous carbon.

These two kinds of defects cannot be distinguished in the first order spectrum as shown by the results of Lespade (1984) [7]. Indeed, these two types of defects are all responsible for the changes observed in the intensity, peak position and band width of the  $E_{2g}$  band, although these later two changes are more linked to the defects appearing in the aromatic layers. So from the correlation observed between the bandwidth and the peak position of the  $E_{2g}$  band for our samples, we can only conclude that there is a progressive structural disorganization, without knowing which kind of defect is responsible.

By contrast, Lespade's results (1984) [7] show that by examining the changes of the band pattern in the second order Raman spectra, (gradual change from a two-peak band pattern to a single narrow band, then a large band when perfect graphite is progressively transformed into a completely vitrified carbonaceous material), the main defects in structure can be identified. As the second order Raman spectra of our samples all show the two-peak band patterns, then one can conclude that the disorganizations in the crystal structure is mainly introduced by the first kind of defect. The changes of the parameters  $I_A/I_B$  and  $\Delta\nu_{AB}$  reflect the decrease of the third dimensional ordering from sample G to A, but the fact that even the most disorganized sample A still exhibits the two-peak band pattern proves that the degree of destructure of our samples is very small.

*It is therefore important to remember that unlike X-ray study which concerns large volume of sample all these observations are made on several tens of aromatic layers, so that only the disorder near the surface are analysed (as for TEM). As discussed before, the TEM results indicates an increase of the mean distance between the aromatic layers from sample G to A, but no evident modification in the bond length or the bond angle in the layer was observed. This conclusion is in good agreement with that of Raman analysis and all these observation prove that the alteration of graphite is essentially a surface process.*

### OBSERVATION OF SURFACE DEFECTS

*The defects characterized by interference zones under optical microscope exhibit the  $1350\text{ cm}^{-1}$  band defect on their Raman spectrum. As it is impossible to localize them under SEM and TEM, they have been not studied by these methods. By contrast, hollow point defects were studied by micro-Raman spectroscopy, TEM and SEM. Several Raman spectra have been recorded from the boundary to the center of these hollow points and also beyond the defect (figure 9). They clearly show three types of graphitic materials : vitreous or amorphous carbons in the hollow center, slightly distorted graphite outside the hollow as studied in the previous section, and more or less disorganized carbonaceous material on the boundary. The following features are observed :*

- 1) in the boundary zone, the width of  $E_{2g}$  band increases and a shoulder appears around  $1620\text{ cm}^{-1}$ . The intensity ratio ( $I_{1350}/I_{1575}$ ) has also increased.
- 2) in the hollow center, only broad bands are observed like on the Raman spectrum of badly organized coals [8].

*The TEM results indicate similar structure evolution (figure 10). In the center of the hollow points, the diffractograms show a complete loss of the periodic structure, whereas in the boundary zone, some organisation is still preserved. This type of loss of long range order, observed in the hollow points, contrasts with the order which characterize the bulk host graphite. At the boundaries, the aromatic planes become smaller and the mean distance between them are over  $4.4\text{ \AA}$  as measured on the lattice image. In addition, the  $d_{100}$   $d_{110}$  distances measured from the electron diffraction pattern indicate an increase of the C-C distance in the aromatic layers.*

The morphology, distribution and size of the hollow points has been studied by Scanning Electron Microscope. On figure 11 we can distinguish following characteristics :

- 1) All hollow points have a circular shape.
- 2) They exhibit a thin boundary and a large center which have the structures highly disorganized.
- 3) They often connect or overlap each other but with a residual "bridge" between them.
- 4) Sometimes, they connect and form a linear trace. These alignments are often independant of the crystal fractures, and even cross cut them. Some are located in a previous fracture.
- 5) A correlation between their depth and their diameter at the surface of crystal is noticed, even in the same graphite flake. The diameter distribution has been measured for over 2000 hollow points from 11 graphite flakes (Fig. 12). The distribution of the diameter is characterized by two maxima. A major one is centered at  $1\mu m$ , while the minor one is centered at  $8\mu m$ .

The origin of these hollow points remains poorly understood, however an explanation is proposed. The shape and morphology of these defects suggest that they are probably the result of collision between moving particles and host graphite. The kinetic energy of these particles is transformed into the recoil movement energy of the carbon atoms which are surrounding the impact point. The kinetic energy of these displaced atoms could be large enough to push the neighbouring atoms and therefore cause a cascade process. The energy of those atomic motions will be finely consumed by thermogenesis. As a result of those motions, a progressive structural disorganization is observed from the center to the boundary of the hollow points.

Until now, the nature of these colliding particles are still in discussion. However, it is worth noting that the hollow point defects are found only in the graphite sample which are closed to the uranium deposit. Since graphite is absent in the uranium ore, no direct spatial association with uranium can be unambigu-

guously demonstrated. But in any way, the most possible source of those particles is still the radiative process of uranium nucleus. A lot of works have been done on the radiation damage in synthetic graphite by neutron beams [23] which produce point defects with the largest diameter being around  $160 \text{ \AA}$ . The size of the observed hollow points suggest that they were produced by particles having higher mass and energy. So  $\alpha$  particles or the fragments produced by fission reaction of  $^{235}\text{U}$  nucleus have to be considered. But as the maximum size of the observed hollow points is several hundreds times larger than that of the defect produced by neutrons, and considering the distribution of their diameter (Fig. 12), it seems that the fission process is more appropriate to explain the origin of the hollow point defects.

However, the above discussion is only a rough analysis based on the results of Raman TEM and SEM observations. As there are no other reports on this kind of damage in natural graphite, so we propose this tentative interpretation. Many problems, such as the penetration path of these colliding particles in rock, the forming mechanism of the hollow point alignment etc..., are still in question. But one thing is sure : these defects play an important role in the graphite destruction observed in this uranium deposit.

## CONCLUSION

This work represents a comprehensive study for a series of graphite samples coming from a uranium deposit by Raman, XRD, TEM, SEM and OM methods. The obtained results demonstrate :

- 1) A gradual loss of the structural ordering of the graphite linked to the decrease of distance between the sampling position and the mineralization zone (from sample G to A). Referring to Lespade's works (1984) [7], the degree of disordering remains very small for all the samples examined.
- 2) Two kinds of localized defect were found on the surface of graphite flakes exhibiting a local disorganization. One of them, the hollow point defect, only exists in the graphite which has been sampled near the uranium deposit. A completely vitrified carbonaceous material was found to be present in these defects and tentatively interpreted as a result of radiation damages.

From the methodological point of view, this work confirms that micro-Raman spectroscopy has a considerable high sensibility for detecting slight disorganizations

*in graphitic structures, its capability of allowing pinpointly *in situ* measurement has also proved to be very efficient for the detail analysis of localized defects. So it is a very suitable characteristic method for the analysis of carbonaceous material. However, as being demonstrated, the orientation of graphite crystal in respect to exciting laser beam has a large influence to the intensity ratio of  $E_{2g}$  band and  $1350\text{ cm}^{-1}$  defect band. The polishing process also alters the Raman spectrum by reenforcing the intensity of  $1350\text{ cm}^{-1}$  band. Therefore the precise study of the structural order of the carbon network in graphitic compounds by micro-Raman technique should not be performed on typical doubly polished thin section designed for general petrographic study.*

#### **ACKNOWLEDGEMENT**

*The authors are grateful to J.J. DEMAIS and A. KOHLER ("Service Commun", University of Nancy I) for performing the measurements of Transmission Electron Microscopy and Scanning Electron Microscopy and for helpful discussions.*

## REFERENCES

1. - B.P. TISSOT and D.H. WELTE, in "Petroleum Formation and Occurrence" (2nd edition), pp.699, Springer, Berlin (1984).
2. - J.M. HUNT, in "Petroleum Geochemistry and Geology" (edited by W.H. Freeman), pp.617 (1980).
3. - B. DURAND, in "Kerogen: Insoluble organic matter from sedimentary rocks" (edited by B. DURAND), pp. 519, Techniq., Paris (1980).
4. - J.P. RAGOT, Bull. Centre Rech., Pau, SNPA, 10(1), 221 (1976).
5. - C. BENY-BASSEZ and J.N. ROUZAUD, SEM, 1985(1), 119 (1985).
6. - C.A. JOHNSON, J.W. PATRICK and K.M. THOMAS, Fuel, 65, 1284 (1986).
7. - P. LESPADE, A. MARCHAND, M. COUZI and F. CRUEGE, Carbon, 22, 375 (1984).
8. - J.N. ROUZAUD, A. OBERLIN and C. BENY-BASSEZ, C.R. Acad. Sc. Paris, t.296; série II-369 (1983).
9. - P.R. BUSEK and H. BOJUN, Geochim. Cosmochim. Acta, 49, 2003 (1985).
- 10 - M. NAKAMIZO, H. HONDA, M. INAGAKI and Y. HISHIYAMA, Carbon, 15, 295 (1977).
- 11 - P. LANDIS, J. CONNAN, J.M. DEREPPE, E. GEORGE, J.D. MEUNIER, M. MONTHIOUX, M. PAGEL, J. PIRONON and B. POTY, Uranium, 3, 307 (1987).
- 12 - P. DHAMELINCOURT, Anal. Chem., 51, 414A (1979).
- 13 - M. DELHAYE, M. BRIDOUX, P. DHAMELINCOURT, J. BARBILLAT, E. DA SILVA and B. ROUSSEL, in "Microbeam Analysis" (Edited by K. Heinrich), pp. 275, San Francisco Press Inc., San Francisco (1982).
- 14 - N.C. CRAIG and J.W. LEVIN, Appl. Spectrosc., 33, 475 (1979).
- 15 - D. GUERARD and P. LAGRANGE, Carbon, 22(6), 579 (1984).
- 16 - L.J. BRILLSON, E. BURSTEIN, A.A. MARADUDIN and T. STARK, in "The physics of semi-metals and narrow gap semiconductors" (edited by Carter & Bate), pp. 187, Pergamon Press, Oxford & New York (1971).
- 17 - G. TURRELL, J. Raman Spectrosc., 14, 103 (1984).
- 18 - R. VIDANO and D.B. FISCHBACH, J. Amer. Ceramic Soc., 61, 13 (1978).
- 19 - G. HALTER, M. PAGEL, S.M.F. SHEPPARD, F. WEBER and N. CLAUER, Mem. BRGM, (in press).
- 20 - T.P. MARNAGH, R.P. COONEY and R.A. JOHNSON, Carbon, 22, 39 (1984).
- 21 - F. TUINSTRA and J.L. KOENIG, J. Chem. Phys., 53, 1126 (1971).
- 22 - P. LESPADE, Ph.D. thesis, Bordeaux (1982).
- 23 - W.N. REYNOLDS, Carbon, 2, 121 (1966).

**FIGURE CAPTIONS**

**Figure 1 :** Evolution of the first order Raman spectrum of graphitic compound as a function of the angle  $\theta$  between the c axis of the crystal and the optical axis of the microprobe.

**Figure 2 :** Microphotographs of the graphite flakes.

- a) Sample G : the graphite leaves exhibit straight veins.
- b) Sample A : the leaves of graphite are broken and clary minerals occur inside aromatic layer stacks.
- c) Interference zones on the surface of graphite flake (sample A).
- d) Hollow point defects on the surface of sample A.

**Figure 3 :** X-ray powder diffractogram of (006) plane in samples A and G.

**Figure 4 :** Plot of the wavenumber of the  $E_{2g}$  mode ( $\tilde{\nu}_{E_{2g}}$ ) and its bandwidth ( $\Delta\tilde{\nu}_{E_{2g}}$ ) for the different samples.

**Figure 5 :** Second order Raman spectrum of the samples and their decomposition by using the program FSTE6. The residue of the decomposition is given below the spectra.

**Figure 6 :** Plot of the integrated intensity ratio  $R = (I_A/I_B)$  and of the difference in position the two bands ( $\Delta\nu = \tilde{\nu}_B - \tilde{\nu}_A$ ).

**Figure 7 :** TEM lattice images of the graphite samples showing the decrease in size of the aromatic layer and the correlative disordering along the c axis.

**Figure 8 :**  $d_{200}$ ,  $d_{110}$ ,  $d_{100}$  and  $\bar{d}$  determined for each sample by electron diffractograms and lattice images. A significant variation is observed only on  $\bar{d}$ .

**Figure 9 :** First order Raman spectrum :

- (a) outside a hollow point.
- (b) in the boundary of the same hollow point.
- (c) in the center of the hollow point.

**Figure 10 :** Electron diffractogram :

- (a) outside a hollow point.
- (b) in the boundary of the same hollow point.
- (c) in the center of the hollow point.

**Figure 11 :** The morphology of hollow point defects :

- (a), (b), (c) SEM photographs ; (d) TEM photograph.

**Figure 12 :** Histogram of the distribution of the diameter of hollow points.

**Table I :** X-ray diffraction measurement.

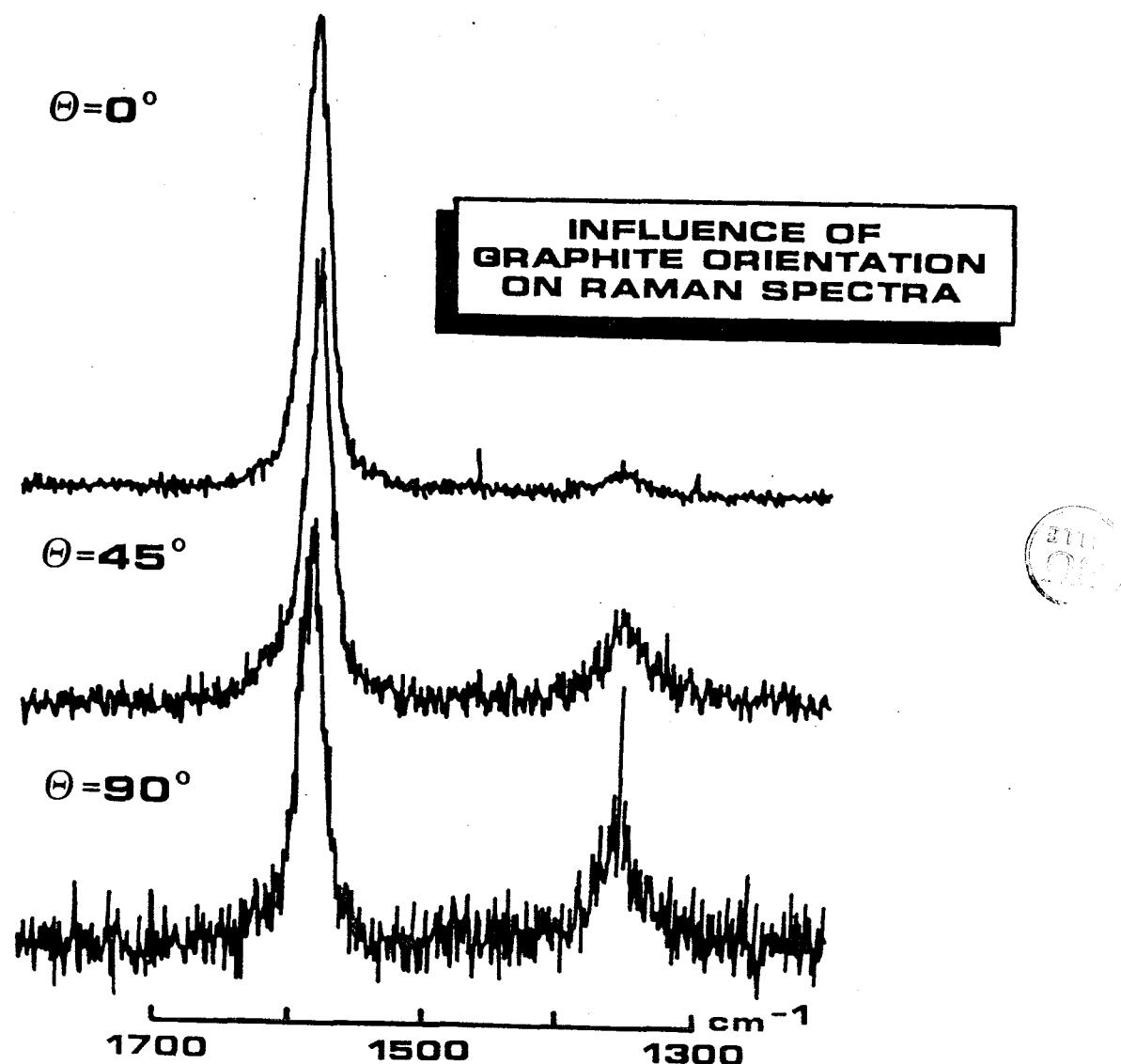


Figure 1 : Evolution of the first order Raman spectrum of graphitic compound as a function of the angle  $\theta$  between the c axis of the crystal and the optical axis of the microprobe.

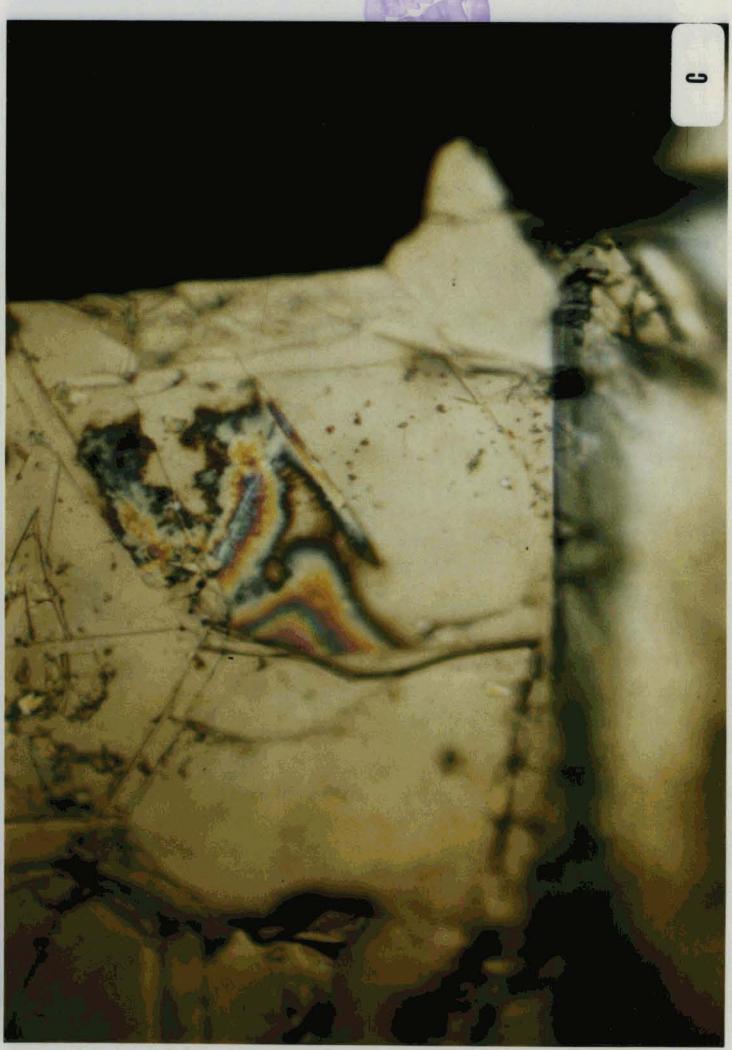
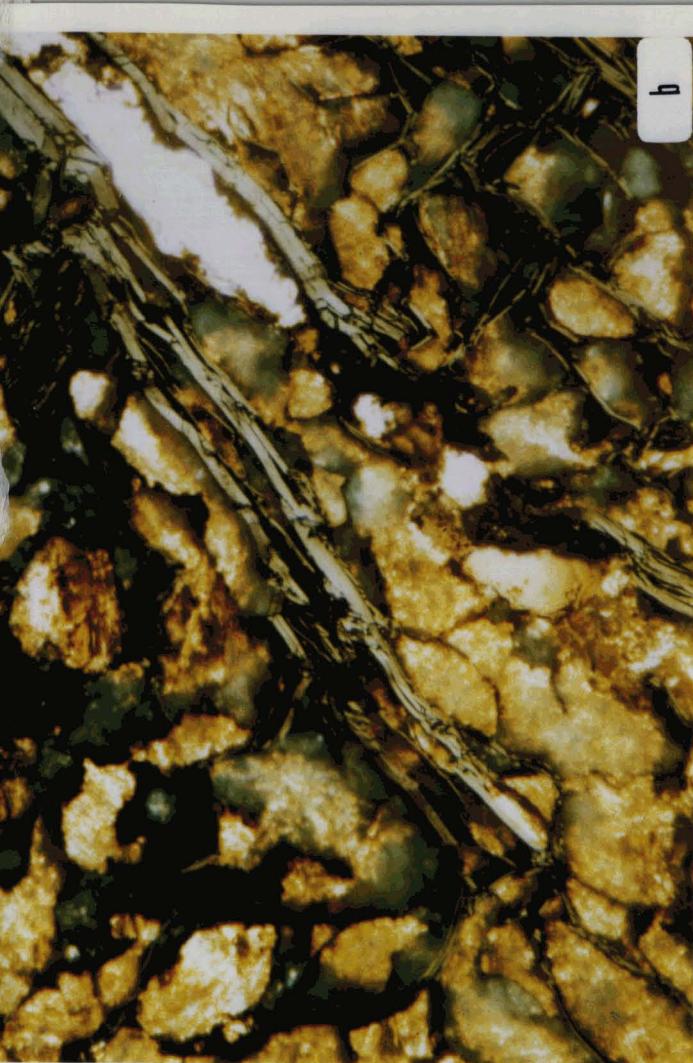


FIGURE 2 : Microphotographs of the graphite flakes

- a) Sample G : the graphite leaves exhibit straight veins
- b) Sample A : the leaves of graphite are broken and clay minerals occur inside aromatic layer stacks
- c) Interference zones on the surface of graphite flake (sample A)
- d) Hollow point defects on the surface of sample A

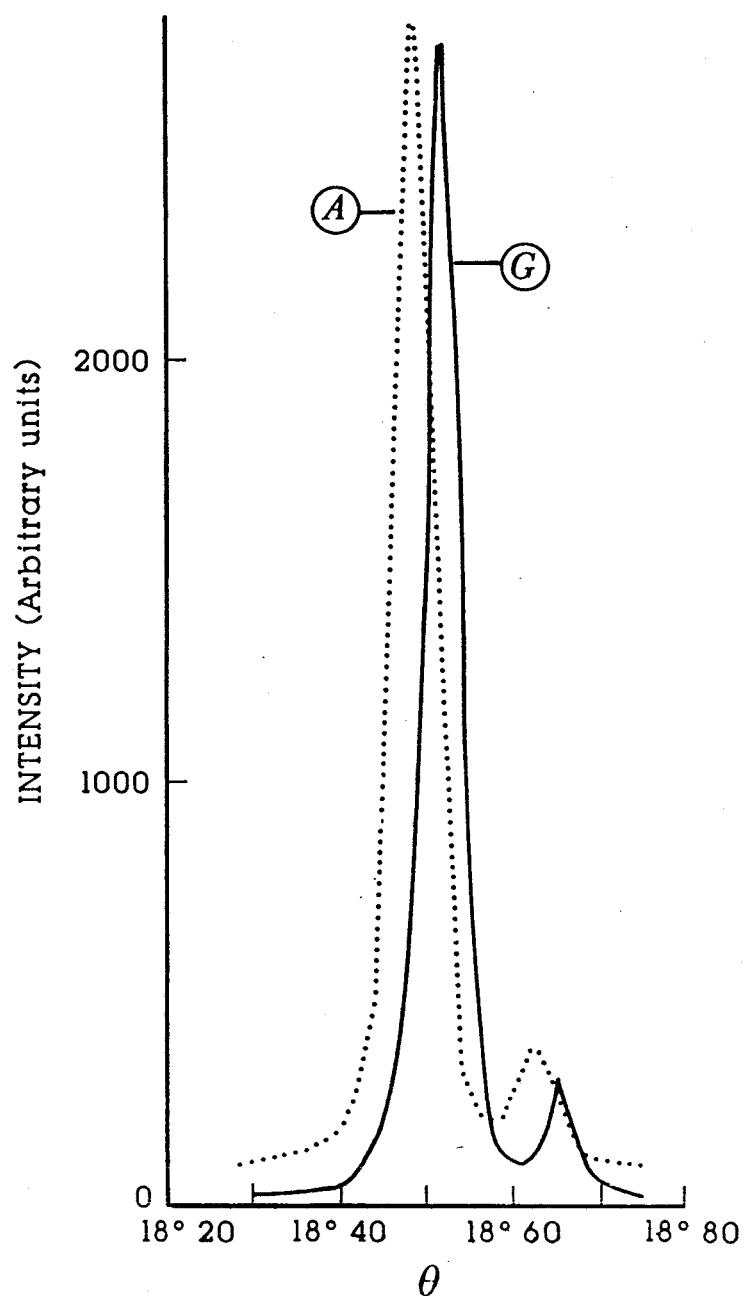


Figure 3 : X-ray powder diffractogram of (006) plane in samples A and G.

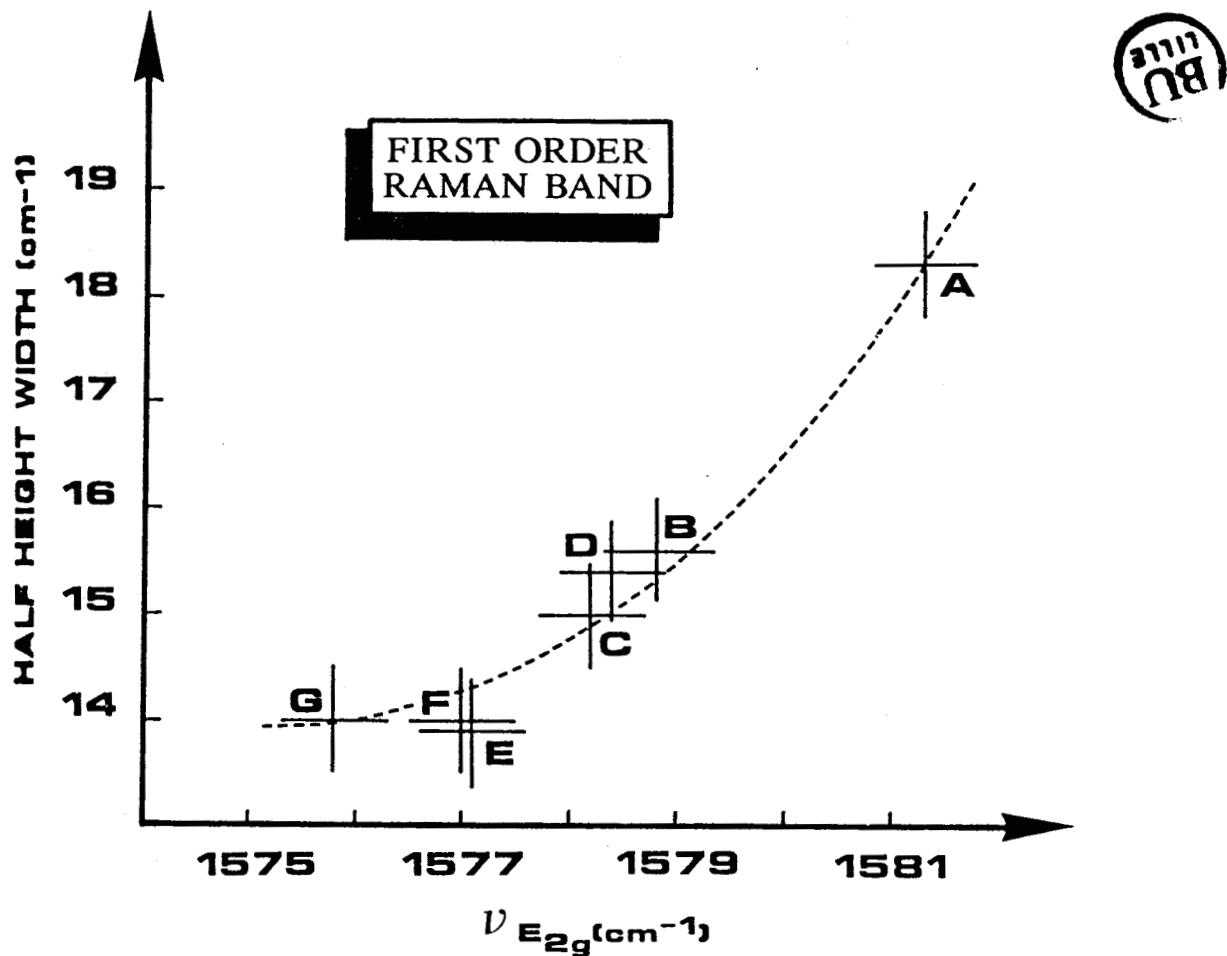
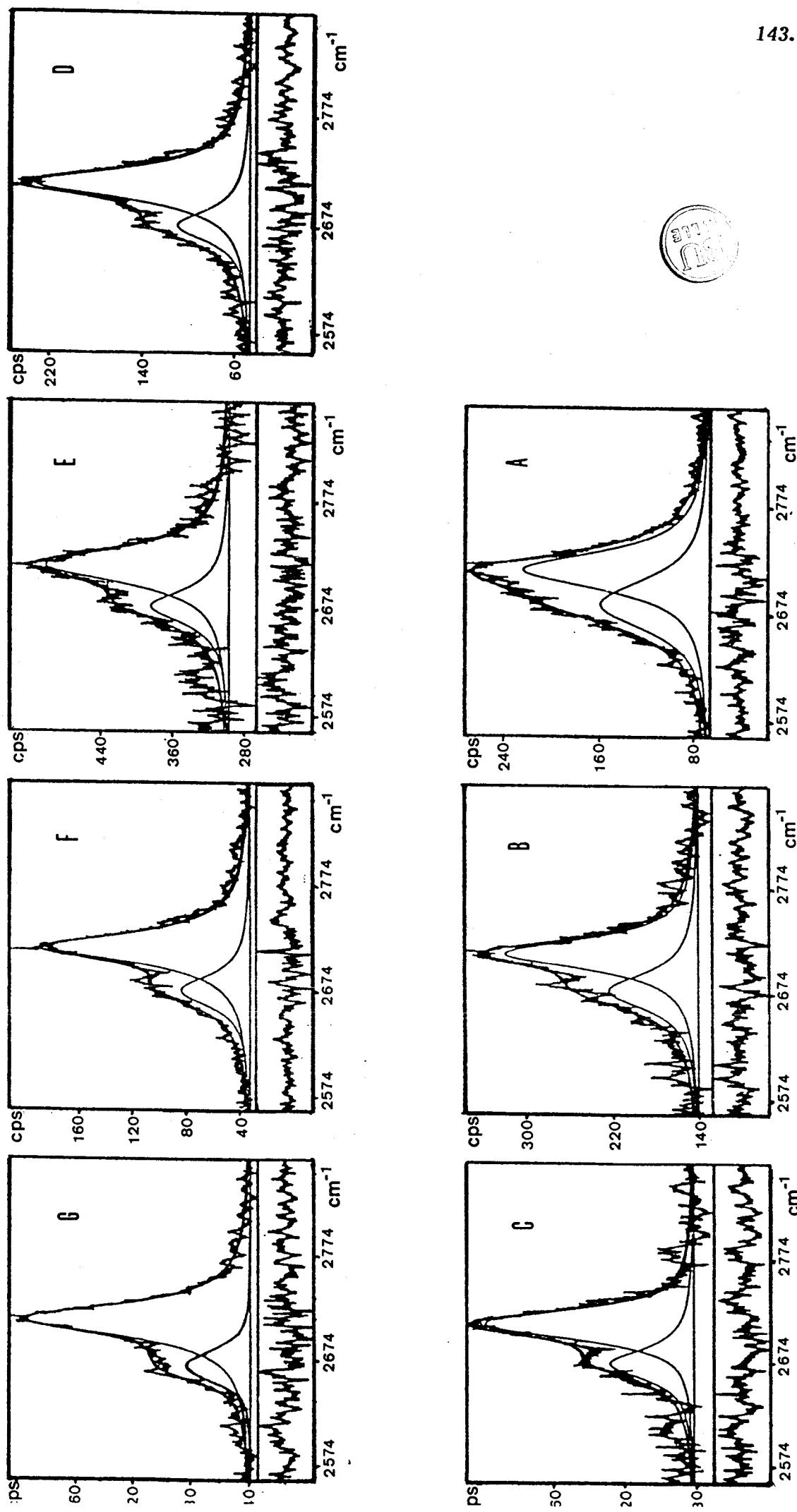


Figure 4 : Plot of the wavenumber of the  $E_{2g}$  mode ( $\nu_{E_{2g}}$ ) and its bandwidth ( $\Delta\nu_{E_{2g}}$ ) for the different samples.

**Figure 5 :** Second order Raman spectrum of the samples and their decomposition by using the program FSTE6. The residue of the decomposition is given below the spectra.



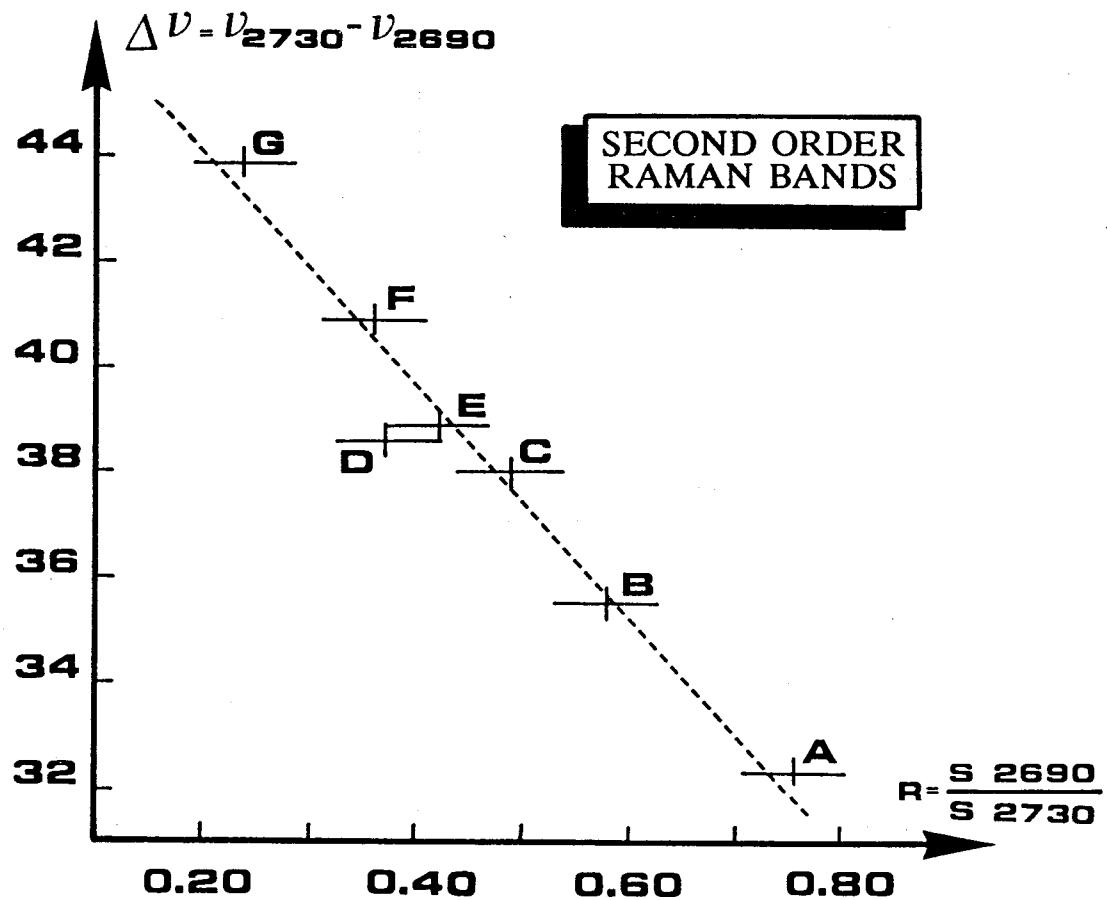
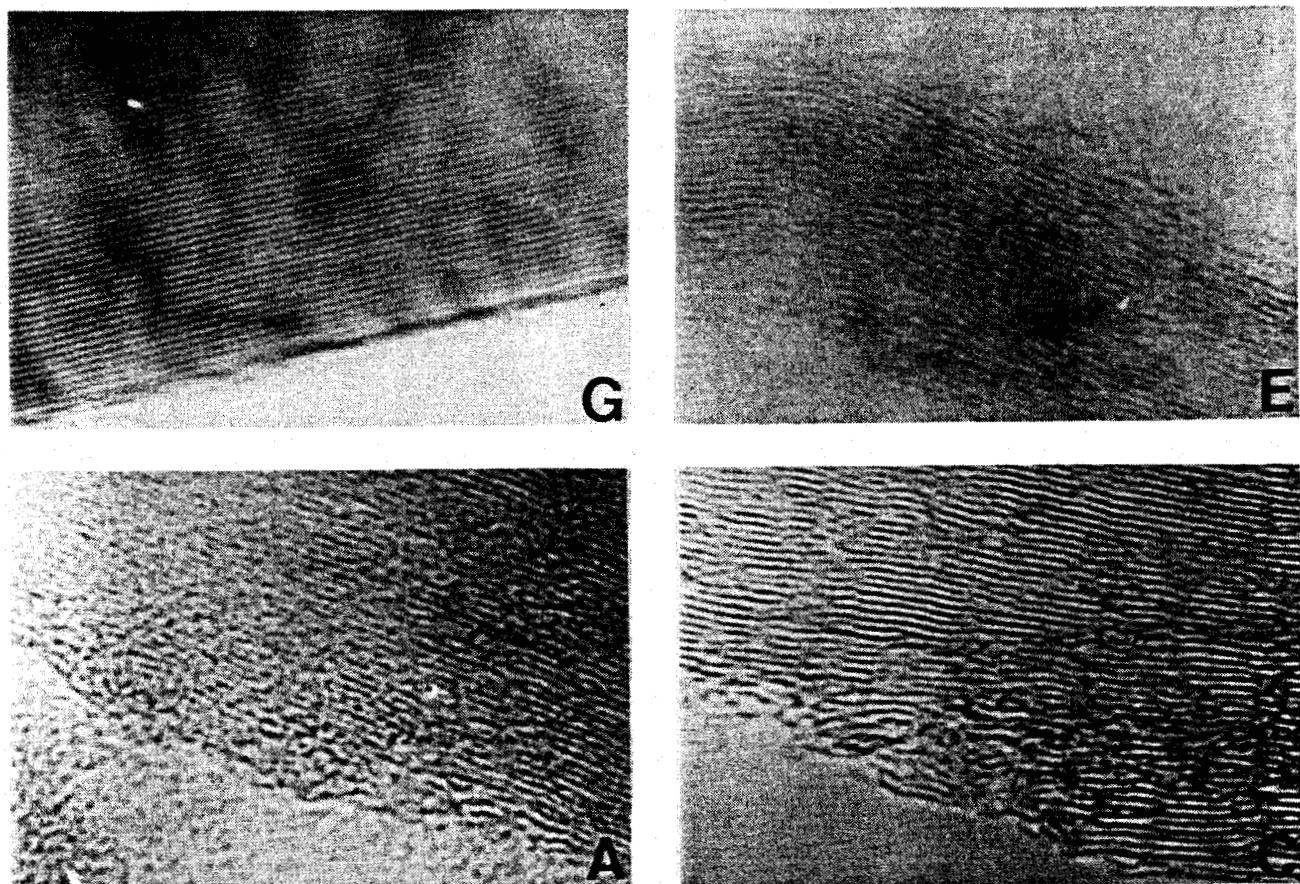


Figure 6 : Plot of the integrated intensity ratio  $R = (I_A/I_B)$  and of the difference in position the two bands ( $\Delta v = \tilde{v}_B - \tilde{v}_A$ ).



**Figure 7 : TEM lattice images of the graphite samples showing the decrease in size of the aromatic layer and the correlative disordering along the c axis.**

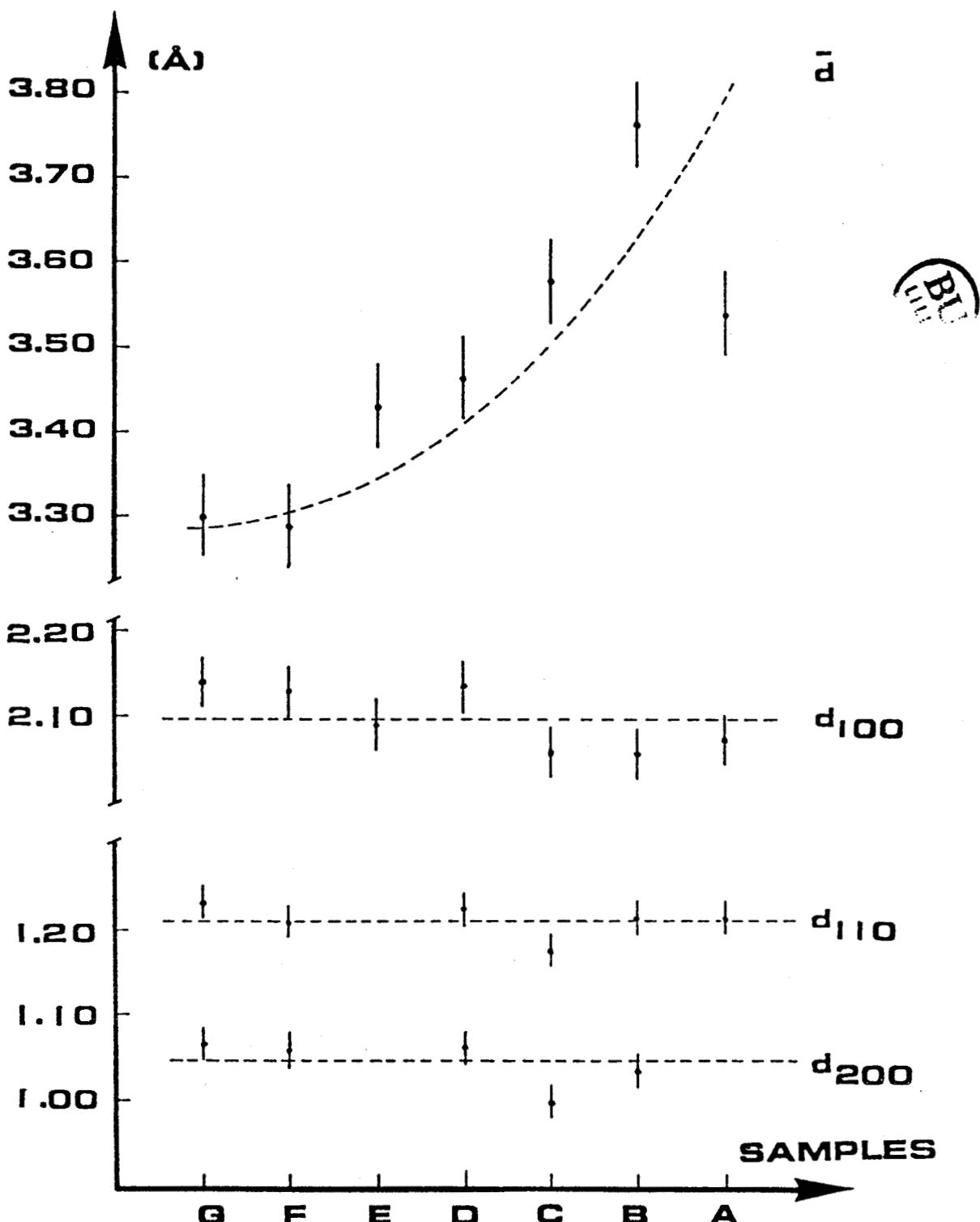


Figure 8 :  $d_{200}$ ,  $d_{110}$ ,  $d_{100}$  and  $\bar{d}$  determined for each sample by electron diffractograms and lattice images. A significant variation is observed only on  $\bar{d}$ .

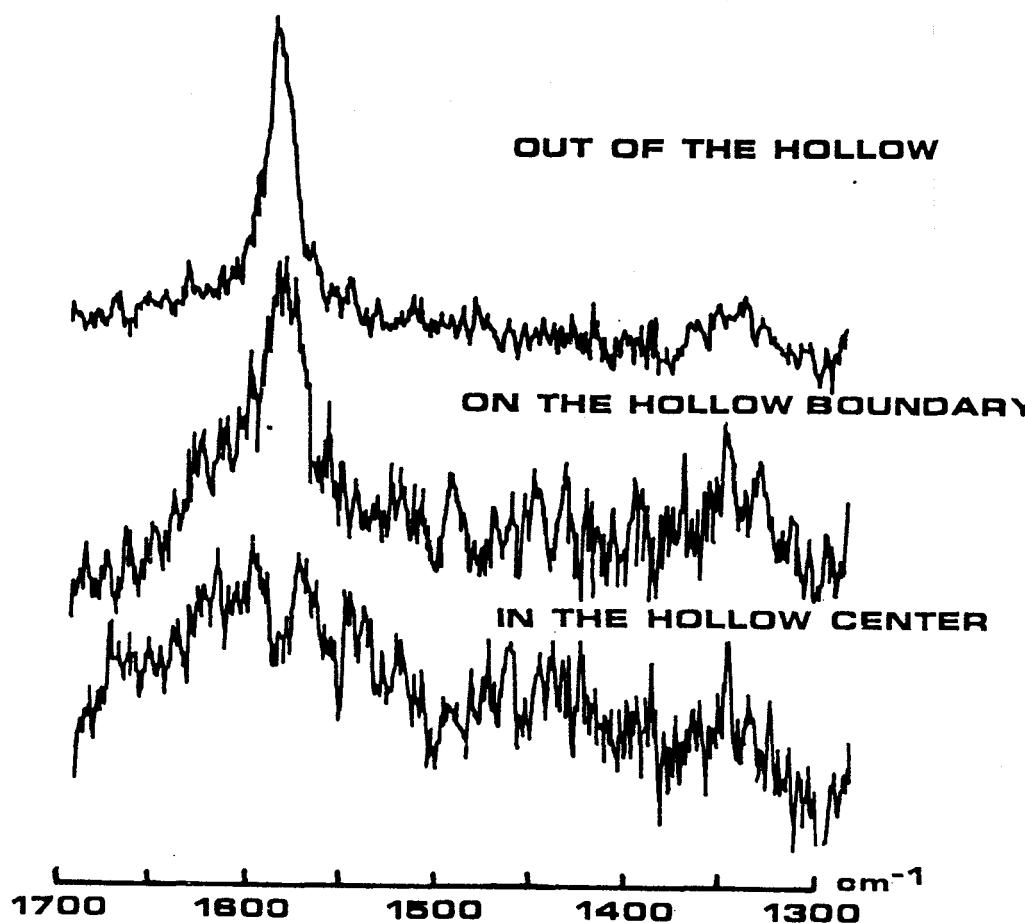
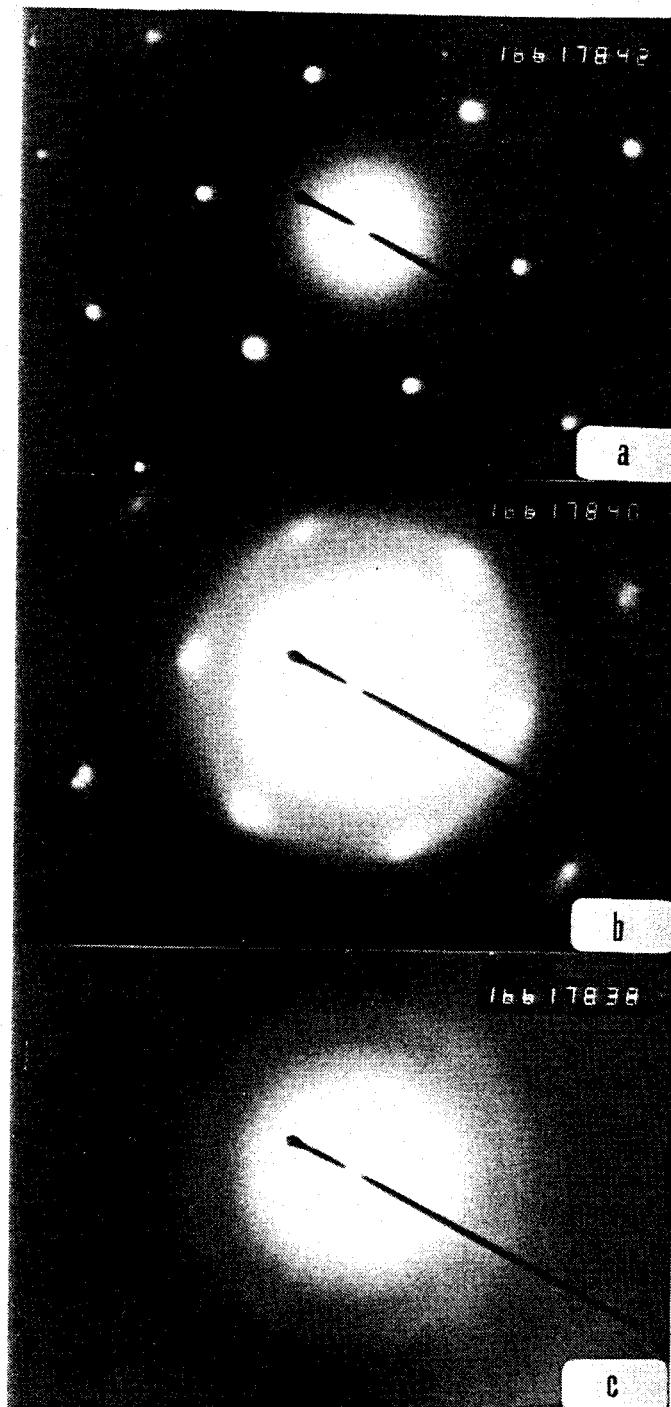


Figure 9 : First order Raman spectrum :

- (a) outside a hollow point.
- (b) in the boundary of the same hollow point.
- (c) in the center of the hollow point.

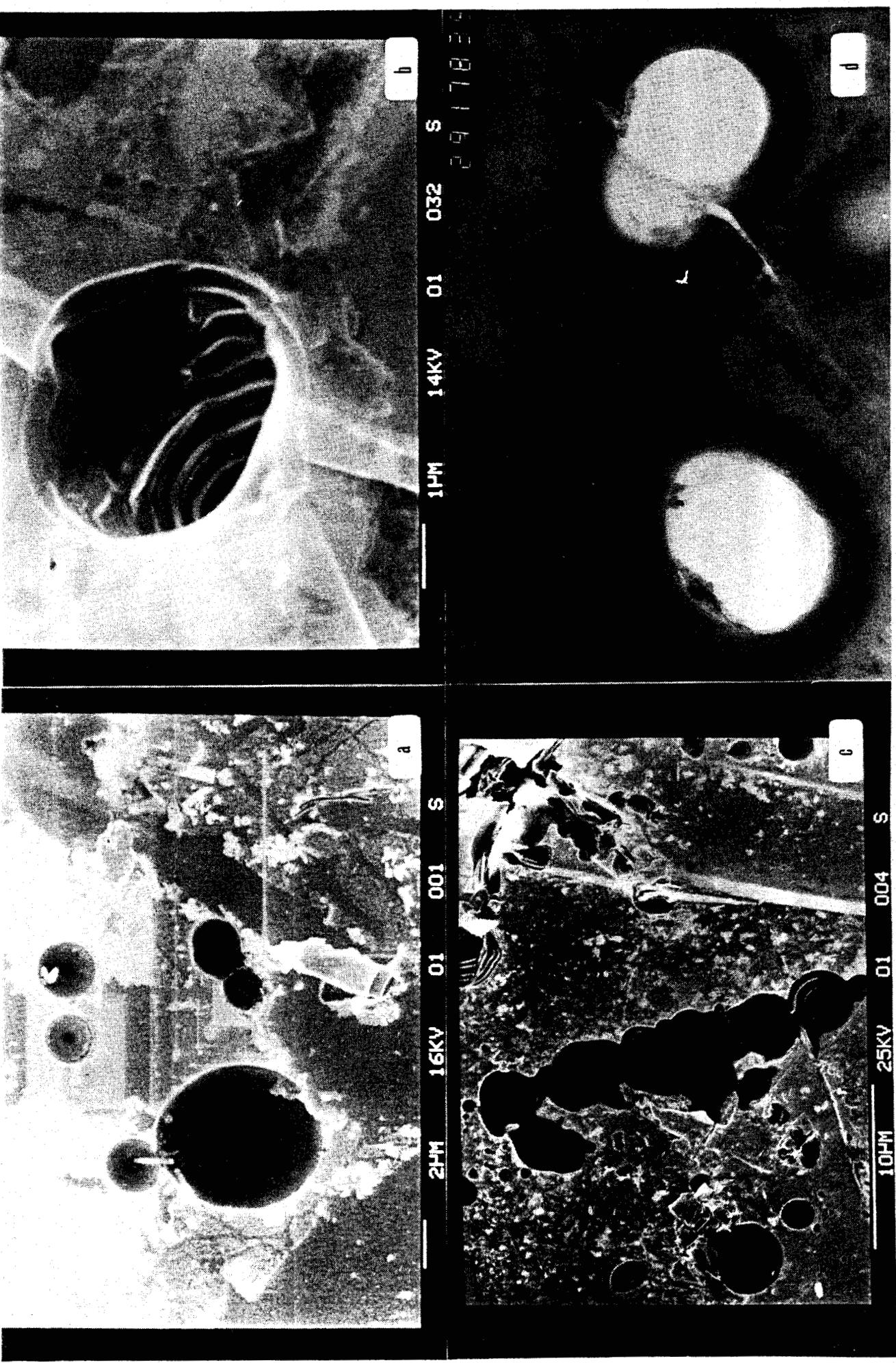


**Figure 10 : Electron diffractogram :**

- (a) outside a hollow point.
- (b) in the boundary of the same hollow point.
- (c) in the center of the hollow point.



Figure 11 : The morphology of hollow point defects :  
(a), (b), (c) SEM photographs ; (d) TEM photograph.



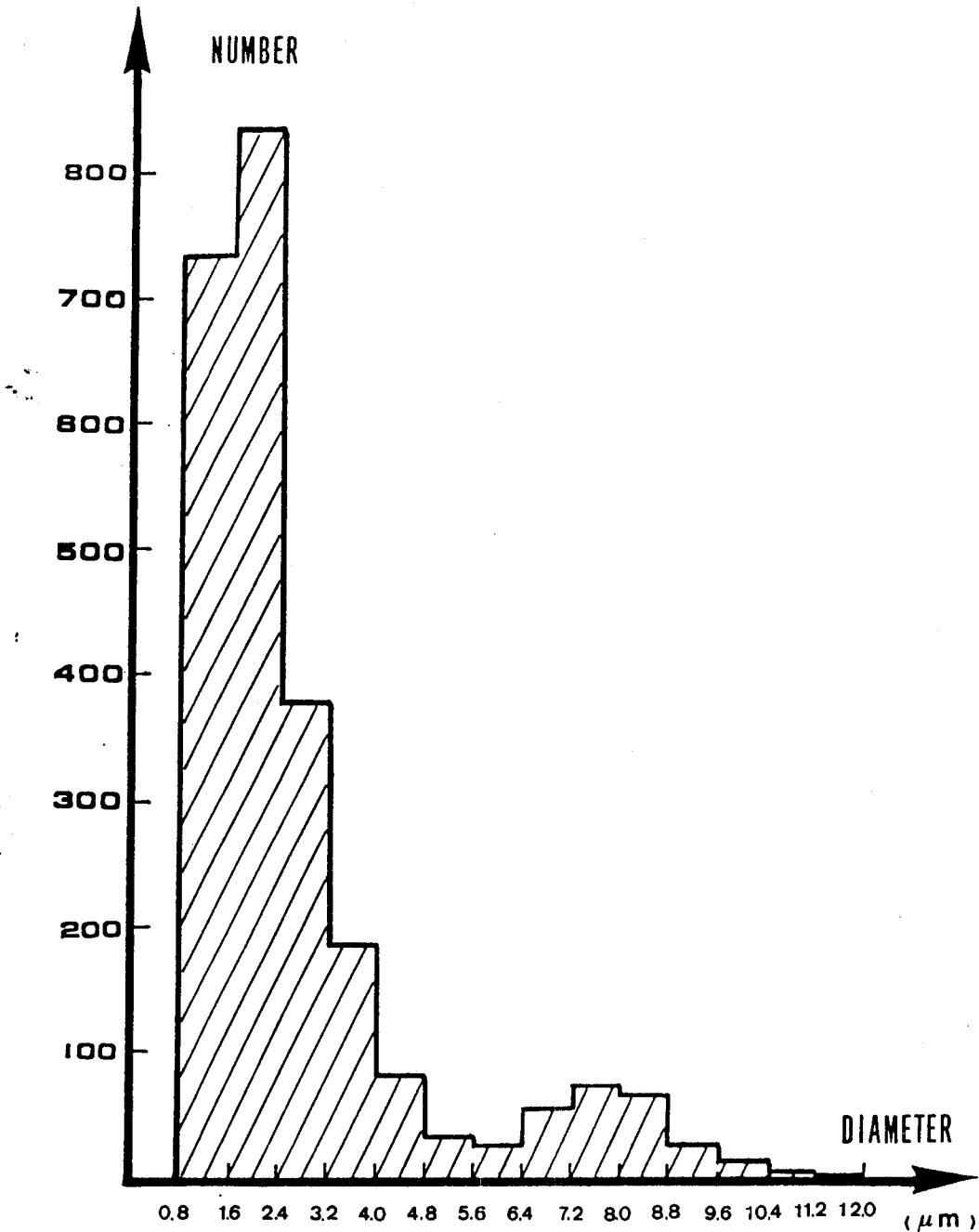


Figure 12 : Histogram of the distribution of the diameter of hollow points.

BU  
B.I.L.E.S.

150.

Table 1 : X-ray diffraction measurement



Analysis technique	sample G	sample A
Lauë	polycrystalline	polycrystalline
Powder diagram	well crystallized hexagonal phase ABAB.... rhombohedral phase ABC.... 10%	well crystallized hexagonal phase ABAB.... rhombohedral phase ABC.... 10% small amount of background diffusion
OO l	$d(I) = 3.350 \pm 0.002 \text{ \AA}^\circ$ $Lc \sim 500 \text{ \AA}$ mosaic spread $\sim 4^\circ$	$d(I) = 3.354 \pm 0.002 \text{ \AA}^\circ$ $Lc \sim 400 \text{ \AA}$ mosaic spread $\sim 8^\circ$
h k o	$a = 2.457 \pm 0.002 \text{ \AA}^\circ$	$a = 2.457 \pm 0.002 \text{ \AA}^\circ$
10l	no deformation due to to random translation faults	<ul style="list-style-type: none"> <li>• no translation faults</li> <li>• wider reflection due to greater mosaic spread</li> <li>• small amount of background diffusion</li> </ul>

**ANNEXE IV**

**CHARACTERIZATION OF PYROPS WITH DIFFERENT GEOLOGICAL OCCURENCE  
BY VIBRATIONAL SPECTROSCOPY, EMP, XRD TECHNIQUES**

**CHARACTERIZATION OF PYROPS WITH DIFFERENT GEOLOGICAL  
OCCURRENCE BY VIBRATIONAL SPECTROSCOPY, EMP AND XRD TECHNIQUES**

**A. WANG(1)(2) ; P. DHAMELINCOURT(2) ; L.H. GUO(1).**

**(1)** Laboratory of Physical Mineralogy,  
Academy of Geologica Sciences of China, Beijing, china.

**(2)** Laboratoire spectrochimie Infrarouge et Raman, CNRS, Université des Sciences  
et Techniques de Lille Flandres Artois, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France.

## INTRODUCTION

*Pyrope is a common mineral which mainly exists in Kimberlite, Lizardstone, Peridotite and Eclogite rocks, even in some metamorphic rocks. But the pyrope which is found in Kimberlite is rather different from the others : it contains, as well known, a relative high percent of Chromium ions, so it is often named as Chromium-pyrope. Because its composition and structure have very tight relations with the formation of Kimberlite. This mineral is considered as one of the most characteristic minerals of Kimberlite nowadays, therefore being used as the most important indicative mineral for pioneering the primary deposit of diamond all over the world.*

*Untilnow, the identification of the origin of pyrope samples -Kimberlite or non-Kimberlite source- relied mainly on the results of elemental analysis by EMP or wet chemistry, basically on their content of Chromium. This identification can also include with the determination of the crystallographic parameters by XRD, and other measurements such as the index of refraction, the specific gravity, colour, and so on. Some spectroscopic methods have been tried too, in order to obtain further information on the composition and structural changes occurring en the pyrope sample as a fuction of their origin. For instance, the systematical peak shift in their infrared spectra[1], the distortion of the symmetric double-peak of their Mössbauer spectra[2], and the increasing of  $Fe^{3+}$  content obtained also by Mössbauer measurement[3] have been used. These resuts indicated that spectroscopic techniques do have a potential capability to offer significant information for characterizing pyropes.*

*This work reports a detailed study of the structural changes of a serie of pyrope samples as the function of their origins by means of the Micro-Raman spectrometry technique. The results were verified by EMP, XRD and IR measurements on the same particles for each of the pyrope samples. The aim of this study is to benefit from the convenience of the Micro-Raman method : no sample preparation, non distributive *in situ* pinpoint measurement, to find some characteristic spectral parameters which can be used for distinguishing the origins of pyrope samples in a simple and rapid way. Finally, as a practical routine method, it could be used for the pioneering of diamond deposit.*

### ANALYSIS OF NORMAL VIBRATION MODE AND ASSIGNEMENT

Pyrope is a orthosilicate which belongs to the garnet group. Its chemical formula is  $A_3B_2(SiO_4)_3$ , where  $A = Mg^{2+}, Fe^{2+}, Ca^{2+} \dots$ ;  $B = Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+} \dots$

It is a cubic crystal with a space group  $Ia3d - O_h^{10}$ . Figure 1 shows that in this structure the isolated tetrahedrons ( $SiO_4$ ) are connected by their corners with the octahedrons which are occupied by the trivalent cations  $B$ . The large dodecahedral spaces formed between them are occupied by the bivalent cations  $A$ . The crystal unit cell contains 8 pyrope molecules, while the Bravais cell contains 4 ones ( $Z^B=4$ ). Crystal structure refinement works [4] indicate that the  $A$ ,  $B$  cations and ( $SiO_4$ ) groups occupy the  $D_2$ ,  $S_6$  and  $S_4$  sites respectively. So the analysis of the normal vibrational modes by group theory gives (table I) for pyrope a total of 237 vibrational modes. Besides the 125 non optical active modes, there are 17 Infrared active triple-degenerated modes  $F_{1u}$ , 25 Raman active modes -  $3A_{1g}$  modes and 8 double-degenerated modes  $E_g$ , 14 triple-degenerated modes  $F_{1g}$ .

However, the recorded spectra of pyrope, as for many other garnets [5], do not exhibit all these predicted bands. Especially in the Raman spectra, only three intense bands and 5 to 8 small bands appear in the  $50 - 1250 \text{ cm}^{-1}$  spectral range. A possible reason is that the interaction between the ( $SiO_4$ ) groups in the lattice is relatively weak, being isolated from each other by the around octahedrons and dodecahedrons. So the separation of the bands due to the factor group splitting is not large enough to be observed in the recorded spectra. The observed bands are assigned to the site group splitting of the vibrational bands of ( $SiO_4$ ) groups being in interaction with  $A$ ,  $B$  cations (Table II). The polarized Raman spectra of one of our pyrope sample (N°1) prove that this assumption is correct. The polarizability tensors corresponding to the species of  $S_4$  symmetry have the following expressions :

$$\begin{pmatrix} a & o & o \\ o & a & o \\ o & o & b \end{pmatrix} \text{ for } A \text{ species}$$

$$\begin{pmatrix} c & d & o \\ d & -c & o \\ o & o & o \end{pmatrix} \text{ for } B \text{ species}$$

$$\begin{pmatrix} o & o & e \\ o & o & f \\ e & f & o \end{pmatrix} \text{ and } \begin{pmatrix} o & o & -f \\ o & o & e \\ -f & e & o \end{pmatrix} \text{ for } E \text{ species}$$

The change in Intensity observed for the Raman bands according to different configurations show that they can be assigned quite well on the basis of above assumption (Fig.2). Different positions were also observed for the bands  $\nu_3(B,E)$  and  $\nu_4(E,B)$  in the spectra of the samples selected for our study and sometimes new bands appereared. This is believed to be due to the wide range of ion compositions and structures of our samples.

### INSTRUMENTS AND EXPERIMENTS

The Raman experiments of this study were performed on a micro-Raman spectrometer MOLE [6] (manufactured by Jobin-Yvon compagny) equipped with a ionized Argon Laser (Lexel, Model 95).The  $4880\text{A}^\circ$  blue-green line with 400 mw out put power was used as the exciting source. Cleaned pyrope particles deposited on a glass slide were put directly under the microscope of the MOLE instrument. Careful measurements were carried out in order to obtain both precise band positions and correct intensity ratios for the three bands of interest  $A(\nu_1)$ ,  $A(\nu_2)$ ,  $A(R_z)$  in the spectra of all our samples.

For obtaining accurate band positions, a Ne lamp was put under the microscopic stage, so that Ne lines and Raman spectra of pyrope samples could be recorded at the same time. In our experiments, the Ne lines positioned at  $902.4\text{ cm}^{-1}$  and  $936.7\text{ cm}^{-1}$ ,  $536.2\text{ cm}^{-1}$  and  $583.3\text{ cm}^{-1}$ ,  $312.2\text{ cm}^{-1}$  and  $385.9\text{ cm}^{-1}$  from the 488 nm exciting line [7] were used to calculate the accurate wavenumbers of  $A(\nu_1)$ ,  $A(\nu_2)$  and  $A(R_z)$  bands respectively. The width of the three slits of the spectrometer were set at  $200\text{ }\mu\text{m}$  which gives a  $1.5\text{ cm}^{-1}$  spectral resolution. All spectra were recorded with a scale expansion of  $5\text{ cm}^{-1}/\text{cm}$  in order to be sure that reading errors will be less than  $0.1\text{ cm}^{-1}$ .

For measuring the intensity ratio of these bands, at the begining , attention was paid on the particle's orientation and the polarization direction of the exciting laser beam at the sample level. Normally, because that these three bands have the same symmetry A, their intensity should change in a same way when the incident polarization is modified. As seen in Fig.2, this is effectively observed for the bands  $A(\nu_1)$  and  $A(\nu_2)$ , while  $A(R_z)$  band exhibits a slight different behaviour. This last one is still observed in the  $Z(XY)\bar{Z}$  configuration when the

$A(\nu_1), A(\nu_2)$  bands have completely disappeared. It should be noted that the changes in the intensity of the band  $A(\nu_2)$  and band  $A(R_z)$  are quite similar for the samples coming from different geological origins (Fig.5). So, for all measurements, it is necessary to chose an unique polarization configuration in order to avoid the polarization effect on the intensities of the bands. Experimentally it was found that all the bands exhibited the maximum of intensity when using the  $Z(YY)\bar{Z}$  particular configuration.

It was also observed that in that configuration, the maximum intensities of the three  $A$  bands do not change whatever the orientation of the sample particles can be. This fact can be explained if one considers that pyropes are cubic crystals. According to the works of G. TURRELL [8], the intensity of Raman scattered light is given by

$$I \sim \vec{E}_e \cdot \vec{\alpha}_{XYZ} \cdot \vec{E}_s \quad (1)$$

where  $\vec{E}_e$  and  $\vec{E}_s$  are the electric Vectors of the exciting and scattered radiations respectively ;  $\vec{\alpha}_{XYZ}$  is the polarizability tensor given in term of the Cartesian coordinates  $X, Y, Z$  which are associated to the spectrometer. Its form can be obtained knowing the relative orientation of the crystal axis of sample with the spectrometer by using the following relation :

$$\vec{\alpha}_{XYZ} = \Phi \vec{\alpha}_{xyz} \tilde{\Phi} \quad (2)$$

$\Phi$  and  $\tilde{\Phi}$  are the matrix of the direction cosines and its transposed matrix respectively.  $\alpha_{xyz}$  is the polarizability tensor determined by crystal symmetry. As the crystals of pyrope are cubic ones, their axis are perpendicular to each other, and form the same angle  $\theta$  with the spectrometer axis whatever the sample particle orientation can be. Therefore the matrix  $\Phi$  has the following simplified form :

$$\Phi = \begin{pmatrix} \cos^3\theta & -\sin^3\theta & & \cos^2\theta \sin\theta + \cos\theta \sin\theta & -\sin\theta \cos\theta \\ -\cos^2\theta \sin\theta & -\sin^2\theta \cos\theta & & -\sin^2\theta \cos\theta + \cos^2\theta & \sin^2\theta \\ \sin\theta \cos\theta & & & \sin^2\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \quad (3)$$

As a middle step, we can consider the polarizability tensor for the  $A$  species of  $S_4$  symmetry :

$$\alpha_{xyz}^{(A)} = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix} \quad (4)$$

then  $\vec{\alpha}_{XYZ}$  can be expressed as

$$\vec{\alpha}_{XYZ}^{(A)} = \begin{pmatrix} a + (b-a) \sin^2 \theta \cos^2 \theta & (b-a) \sin^3 \theta \cos \theta & (b-a) \sin \theta \cos^2 \theta \\ \text{sym.} & a + (b-a) \sin^4 \theta & (b-a) \sin^2 \theta \cos \theta \\ \text{sym.} & \text{sym.} & a + (b-a) \cos^2 \theta \end{pmatrix} \quad (5)$$

Considering now the factor group symmetry  $O_h^{10}$ , the polarizability tensor for the  $A_{1g}$  modes will be expressed by

$$\vec{\alpha}_{xyz}^{(A_{1g})} = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & a \end{pmatrix} \quad (6)$$

Therefore the form of the corresponding  $\vec{\alpha}_{XYZ}^{(A_{1g})}$  tensor is derived from equation (5) in a straight forward manner by making  $b = a$ :

$$\vec{\alpha}_{XYZ}^{(A_{1g})} = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & a \end{pmatrix} \quad (7)$$

It is then obvious that the intensity of the  $A_{1g}$  mode will be independent of the orientation of the pyrope particles.

From the above discussions, we finally concluded that valuable intensity ratios could be obtained by using a unique polarization configuration ( $Z(Y\bar{Y})\bar{Z}$ ) for all the particles of pyrope whatever are their orientations.

#### RESULTS OF RAMAN MEASUREMENT

We have selected 14 pyrope samples, 7 of them coming from the different primary deposits of diamond. Table III shows their references along with their geological occurrences. As in the Infrared spectra [1], a systematic peak shift was observed in the Raman spectra of this series of samples. Table IV gives the positions of the Raman bands obtained with the help of the Ne standard lines. On Table IV are also reported the values of  $\Delta\nu_{1z}$  and  $\Delta\nu_{2z}$  which are the differences observed between the  $A(\nu_1)$ ,  $A(R_z)$  band position, and  $A(\nu_2)$ ,  $A(R_z)$  band position respectively. Plotting  $\Delta\nu_{1z}$  versus  $\Delta\nu_{2z}$  shows (Fig.3) that the points corresponding to Kimberlite source and non-Kimberlite sources pyrope samples are not located at the same place. The origin of these band shifts are certainly

related to the change in the Oxygen - Metal interaction in pyrope crystals. Considering that most of the Kimberlite's pyrope have a higher Chromium content  $\text{Cr}^{3+}$  cations will enter the octahedral sites being then in direct interaction with the Oxygens of the  $(\text{SiO}_4)$  groups. Obviously, this interaction will have a rather strong effect on the positions of the fundamental vibrational bands  $A(\nu_1)$  and  $A(\nu_2)$  of the  $(\text{SiO}_4)$  groups. The shift towards the low frequently observed for the  $A(\nu_1)$  and  $A(\nu_2)$  bands can be simply explained by the atomic mass difference between Chromium and Aluminium atoms. But although the parameters  $\Delta\nu_{1z}, \Delta\nu_{2z}$ , can be used in identifying the origins of pyrope samples, there exists several drawbacks when using this method. Indeed, the recording of the Ne lines and the subsequent data treatment for obtaining precise wavenumber values make this method far too slow and constraining to be used in a wide scale.

The results given in table V and Fig. 4 suggest that there is another possible and simple way for doing the job. It can be seen that the same trend is observed when plotting the intensity ratio  $I_1/I_2$  versus  $I_1/(I_2+I_z)$  for the three A bands of our pyrope samples. As described in experimental procedure, these intensity measurements are relatively easy to be performed. So if the above trend can be explained, then this method could be actually used as a simple routine technique for the identification of Kimberlite's pyrope. Let us compare the spectra shown in Fig.5. One can notice that the spectra of Kimberlite's pyrope sample exhibit :

- 1) a large bandwidths for all observed bands ;
- 2) a slight shift of the band positions, and an obvious change in the intensities for the three A bands ;
- 3) more small bands and shoulders ;
- 4) distortions of the wings of the main bands which seems to be due to the overlapping of several small peaks .

Referring to S. BRAWER'S works [9], all these observations are indicative of the presence of small amounts of vitrified component in the crystal structure.

As well know, Raman spectra is very sensitive to the long range order in crystal lattice. Theoritical calculations indicate that for obtaining a "sharp" Raman spectrum, the exact translational symmetry is required at least over several unit cells. For silicate, it means a distance of about 20 A° or more. Perturbation of this symmetry, such as the partial vitrification of the crystal, will cause band broadening and intensity changes.

Indeed, if we consider a "standard" unit cell surrounded by some unit cells which are partial distorted - there is some irregularities in the atomic positions. Therefore the correspondance of the lattice configuration and sites between the neighbouring unit cells is almost lost. As a consequence, the terms in the force constant matrix  $U_{\alpha\beta}(n,l | n',l')$  (where  $n,n'$  represent different unit cell ;  $l, l'$  represent different atom in same/or different unit cell) which represent the relations between the atoms of neighbouring unit cell do not exist any more, only the  $U_{\alpha\beta}(n,l | n',l')$  terms have to be considered in the normal coordinate calculation. The result of the calculation will then produce a different set of eigenvalues and eigenvectors, e.g. a set of different energy levels and wavefunctions of vibrational states for disorder system compared with a perfect crystal lattice.

According to the treatment by the time-dependent perturbation theory of Quantum mechanics [12], the component of polarizability tensor for a quantized molecular system can be expressed as :

$$[\alpha_{xy}]_{fi} = \frac{1}{\hbar} \sum_r \left( \frac{[P_y]_{fr} [P_x]_{ri}}{\omega_{rf} + \omega_o} + \frac{[P_x]_{fr} [P_y]_{ri}}{\omega_{ri} - \omega_o} \right) \quad (8)$$

in which  $[P_y] = \langle \psi_f | P_y | \psi_r \rangle$  etc (9)

$$\omega_{rf} = \omega_r - \omega_f \quad \text{etc} \quad (10)$$

where  $P_y$  is the  $y^{th}$  component of the electric dipole moment of system,  $\psi_f$  is the time-independent wavefunction for the state  $f$ , its relation with the

general wavefunctions being :

$$\Psi_f^{(0)} = \psi_f \exp(-i\omega_f t) \quad (11)$$

$\hbar\omega_f$  is the energy of the state  $f$ . Above equations indicate that the wavefunction changes for a partial vitrified crystal system will induce changes in the electric dipole transition moments, and therefore, changes in the polarizability. This is the reason why a change in the band intensities is observed. In addition, the band positions will also shift as the energy levels change.

On the other side, the fundamental vibrations of a unit cell in a infinitely expanded perfect crystal is calculated using the periodic boundary conditions. So the width of the vibrational bands which depends only on the natural relaxation process and thermal perturbation will be very narrow (in other words, the excited states have a rather long lifetime). But in a partial vitrified crystal, the long range order is no more respected and the arounding force field losses its symmetry which disturbs the vibrations of the surrounded unit cell. Therefore the lifetime of excited states decrease, and the bandwidth of the vibrational bands increases correlative as being observed in the spectra of Kimberlite's samples.

Furthermore, the appearance of some small peaks is also in good agreement with the subsequent changes in the polarizability.

However, at the present time, it is still impossible to calculate quantitatively the changes in the polarizability induced by the distortion in the crystal structure for a complex system like the pyrope one. A few works have been published for some simplified systems [11]. But in any way, on the basis of the above explanation, the intensity changes (and also the broadening of bandwidth) can be used as a scale to appreciate the degree of vitrification of our samples.

Further considering the geological conditions which exist during the formation of Kimberlite rock, a partially vitrified structure (even in small amount) appearing in its diagenetic minerals is very much likely to occur. So the existance of vitrified component in Kimberlite's pyrope structure revealed by Raman spectra could be used to characterize its origin.

### RESULTS OF EMP, XRD AND IR MEASUREMENTS

The electron microprobe analysis of our pyrope samples was performed on a CAMEBAX Micro's Instrument (CAMECA compagny, France). Table 6 shows the results of the elemental analysis. In Fig.6, are presented the evolution of the elemental content observed for our samples. The correspondance between the increase of Chromium and the decrease of Aluminium is obvious. A similar correspondance is also observed between the Magnesium and Iron contents. These correspondances reflect the progressive substitution of cations in the lattice of our samples, espacially the entrance of  $\text{Cr}^{3+}$  cations into the octahedral sites which were previously occupied by  $\text{Al}^{3+}$  cations. According to the Mössbauer spectroscopic work [3], there are more  $\text{Fe}^{3+}$  cations in the Kimberlite's pyropes, so that they should also enter the octahedral sites.

Table VII and Fig.7 show the results of the crystallographic parameter measurements which were performed on a PHILIPS PW 1100 automatic diffractometer and refined from the  $\theta$  values with a least squares program. The Kimberlite's pyropes present the larger unit cells, this is obviously the result of the substitution of  $\text{Al}^{3+}$  cations (with ionic radius  $R=0.535\text{\AA}$ ) by larger  $\text{Cr}^{3+}$  cations ( $R=0.615\text{\AA}$  [11]). As seen in Fig.7, the increase of the crystal parameter  $a_0$  coinsides with the encrease of Chromium content in the samples .

On Fig.8 are presented the Infrared Spectra of some of our samples which were recorded on a FI-IR spectrometer model 113V (BRUKER company). The main differences among these spectra appear in the  $970 - 860 \text{ cm}^{-1}$  spectral range : two bands near  $900 \text{ cm}^{-1}$  overlapp more or less completely in the spectra of Kimberlite's pyrope samples, whereas they are well resolved in the spectra of other samples. According to the discussions in factor group analysis, the bands of this region should be assigned to the  $F_2(\nu_3)$  -triple degenerated symmetric bending vibrational mode of  $(\text{SiO}_4)$  groups. This band split by site group effect into two bands  $B(\nu_3)$  and  $E(\nu_3)$  located near  $970 \text{ cm}^{-1}$  and  $900 \text{ cm}^{-1}$  respectively as seen in the spectra of the Kimberlite's samples N°1 and N°14. On the other hand, the  $E(\nu_3)$  mode will split by factor group effect into

two bands  $2F_{1u}$  located near  $900\text{ cm}^{-1}$  and  $860\text{ cm}^{-1}$  respectively, as seen very clearly in the spectra of non-Kimberlite source samples. So it is obvious that in the lattice of Kimberlite's pyrope samples, weaker interaction occur among the  $(\text{SiO}_4)$  groups. This phenomenon is in good agreement with what were observed by EMP, XRD and Raman Spectroscopy. The large unit cell (cations substitution) and the presence of more irregular structural components in the lattice (partially vitrified frameworks) have weakened the interaction among the neighbouring  $(\text{SiO}_4)$  groups in the structure of Kimberlite's pyrope.

### CONCLUSION

First, it should be emphasized that all the experiment (EMP, XRD, IR, and Raman spectroscopy) have been performed using a same and unique particle from each pyrope sample. As a result, the experimental data obtained are the ture reflections of different characteristics of the analyzed pyrope samples which are linked to their origins. From these results we are now able to conclude that two main intrinsic properties characterize a pyrope coming from a Kimberlite source : the first one is the old and well famous high chromium content which has been already used for a long time in pioneering works ; the second and original one is the presence of a more or less content of vitreous phase in the pyrope crystal structure. This presente which can be quite easily understood on the basis of Kimberlite geology has been evidenced experimentaly by micro-Raman spectroscopy. So, as a practical application of this work, we propose the use of the Micro-Raman spectrometry as a convenient and sensitive technique to help the pioneering works for the primary deposit of diamond.

### ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like present their appriiates to Mme Zhong Fengzhu (7<sup>th</sup> geological prospecting team, shandong province, China) for suppling the studied pyrope samples.

Thanks also to Mr. LEMAGHER, Mr. F. ABRAHAM, Mr. B. SOMBRET for performing EMP, XRD, IR measurements and having the constructive discussions with us.

### REFERENCES

- [1] L.H. GUO, *unpublished*
- [2] Lizhe : "Geological Application of Mössbauer spectroscopy"
- [3] A. WANG, *unpublished*
- [4] G.V. GIBBS & J.V. SMITH, *Am. Mineral.* (1965) 50, P. 2023-2039.
- [5] R.K. MOURE & W.B. WHITE, *Am. Mineral.* (1971) 56, P. 54-71.
- [6] P. DHAMELINCOURT, *J. Chem. Phys.* (1970) 53, P. 1126.
- [7] R. SAVOIE & M. PIGEON-GUSSELIN, *can. J. Spectrosc.* (1983) 28(4), P. 133-138.
- [8] G. TURRELL, *J. Raman spectrosc.* (1984) 14(2), P. 103-108.
- [9] S. BRAWER, *Phys. Review* (1975) B11(8), P. 3173 -3194.
- [10] P. LESPADE, *These of PH.D*
- [11] R.D. SHANNON, *Acta. Crystalloph* (1976) A(32), P. 751.
- [12] D.A. LONG, "Raman Spectroscopy" (Mc GRAW-HILL, 1977)

**FIGURE CAPTIONS**

**Figure 1** Crystal structure of Pyrope

**Figure 2** Polarized Raman Spectra

**Figure 3** Result of measurements for the peak shift in Raman spectra

**Figure 4** Result of measurements for the intensity ratio of Raman bands

**Figure 5** Raman spectra of Four pyrope samples

**Figure 6** Results of EMP measurement

**Figure 7** Results of XRD measurement

**Figure 8** Infrared Spectra of Six pyrope Samples

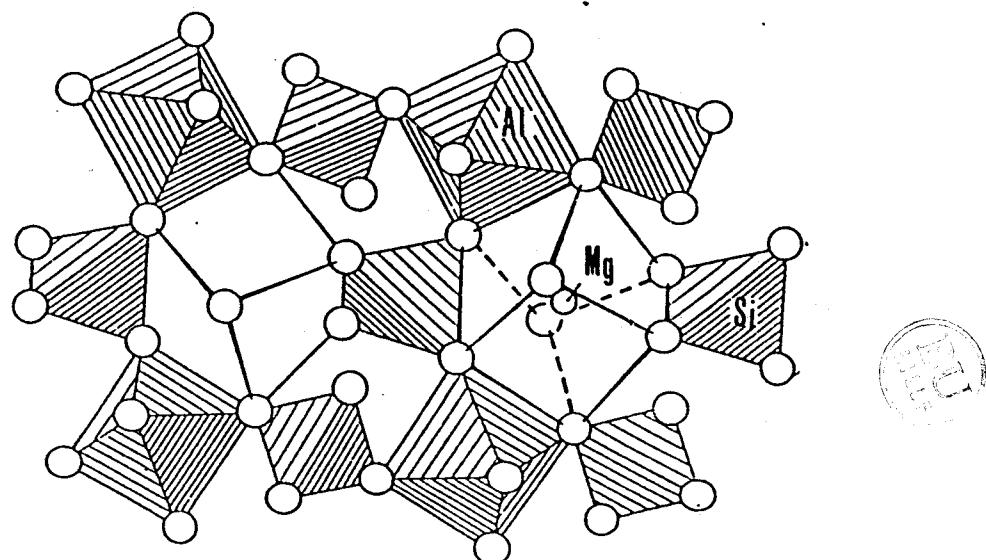


Figure 1 Crystal structure of Pyrope

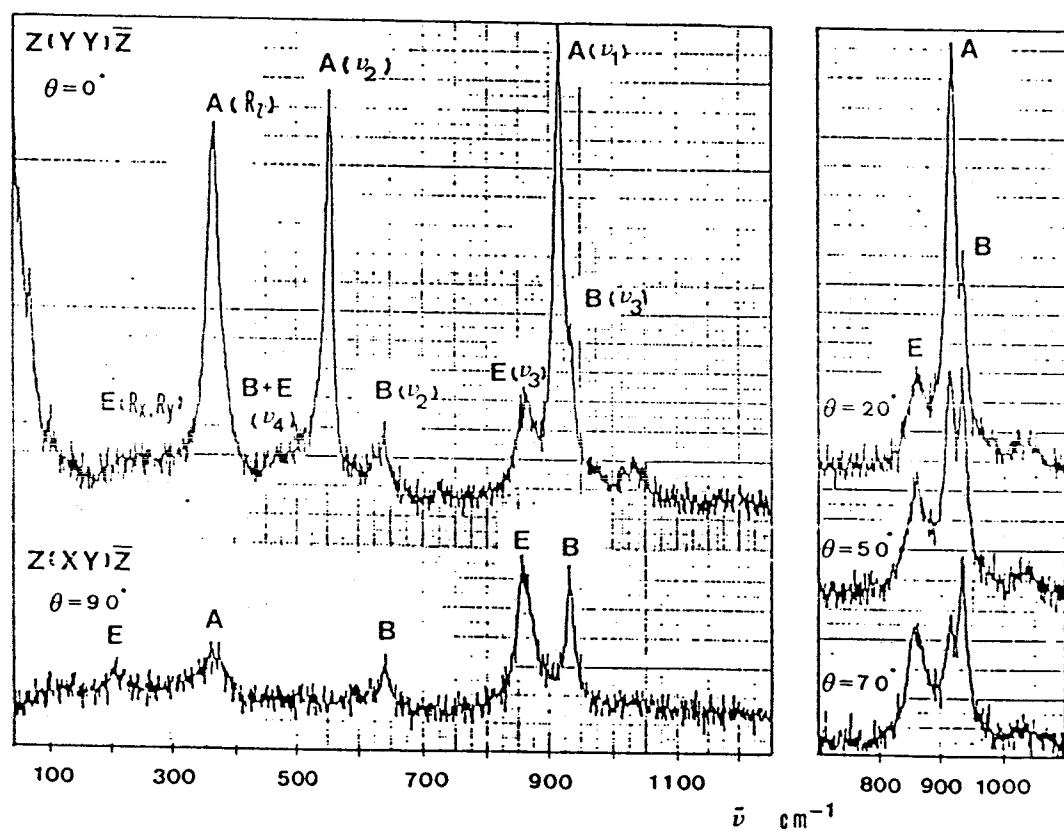


Figure 2 Polarized Raman Spectra

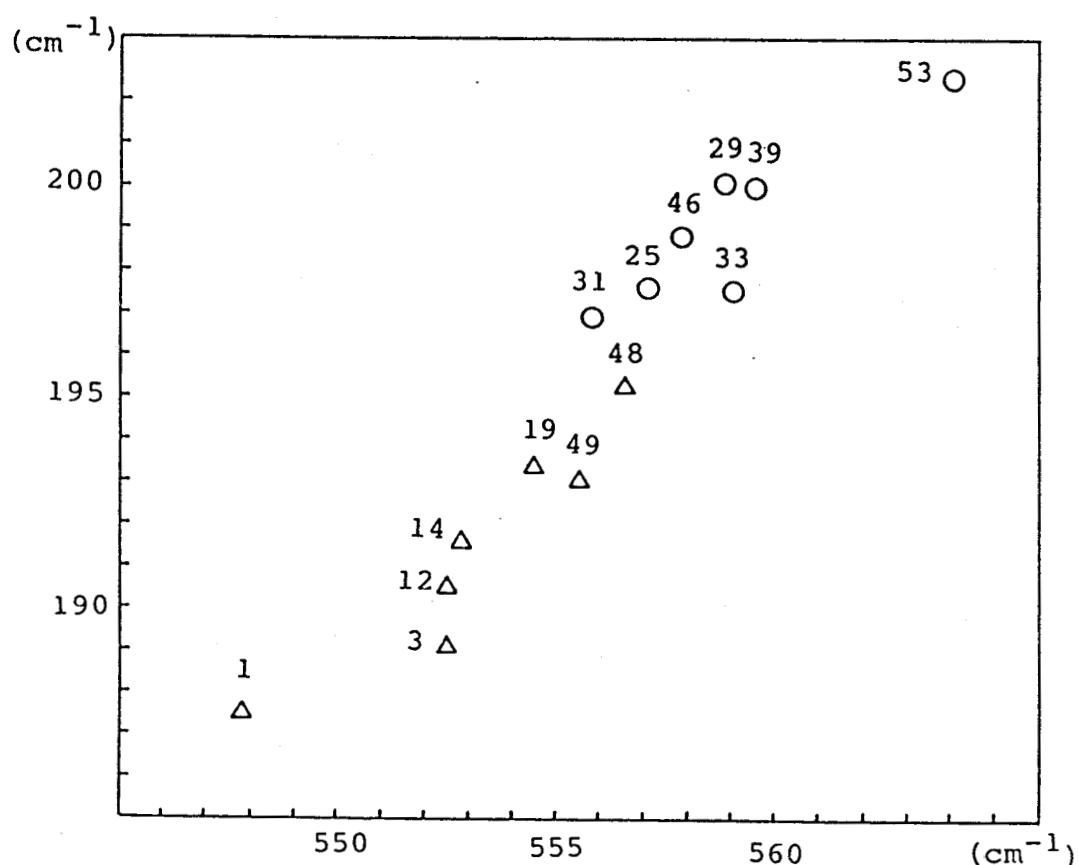


Figure 3 Result of measurements for the peak shift in Raman spectra

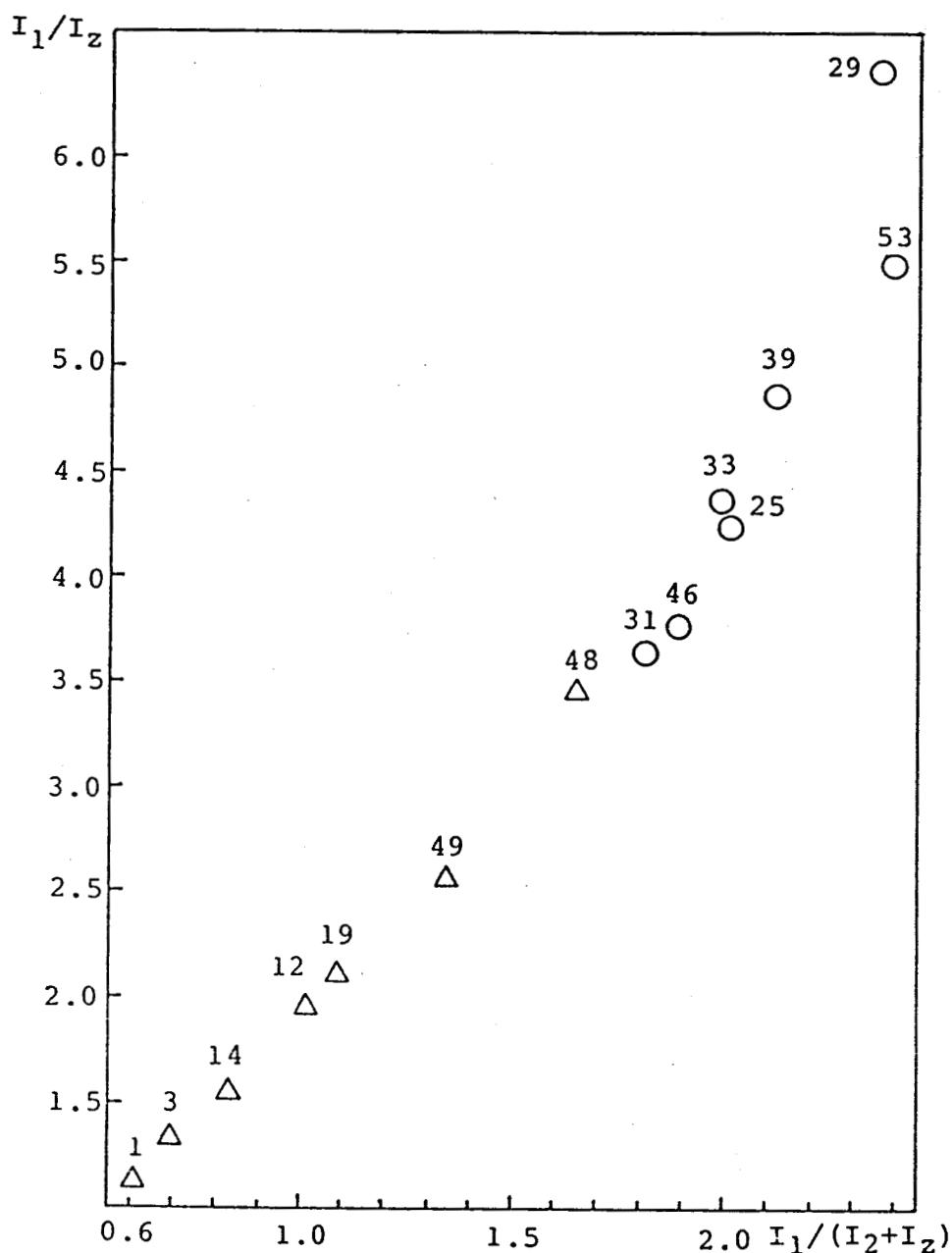
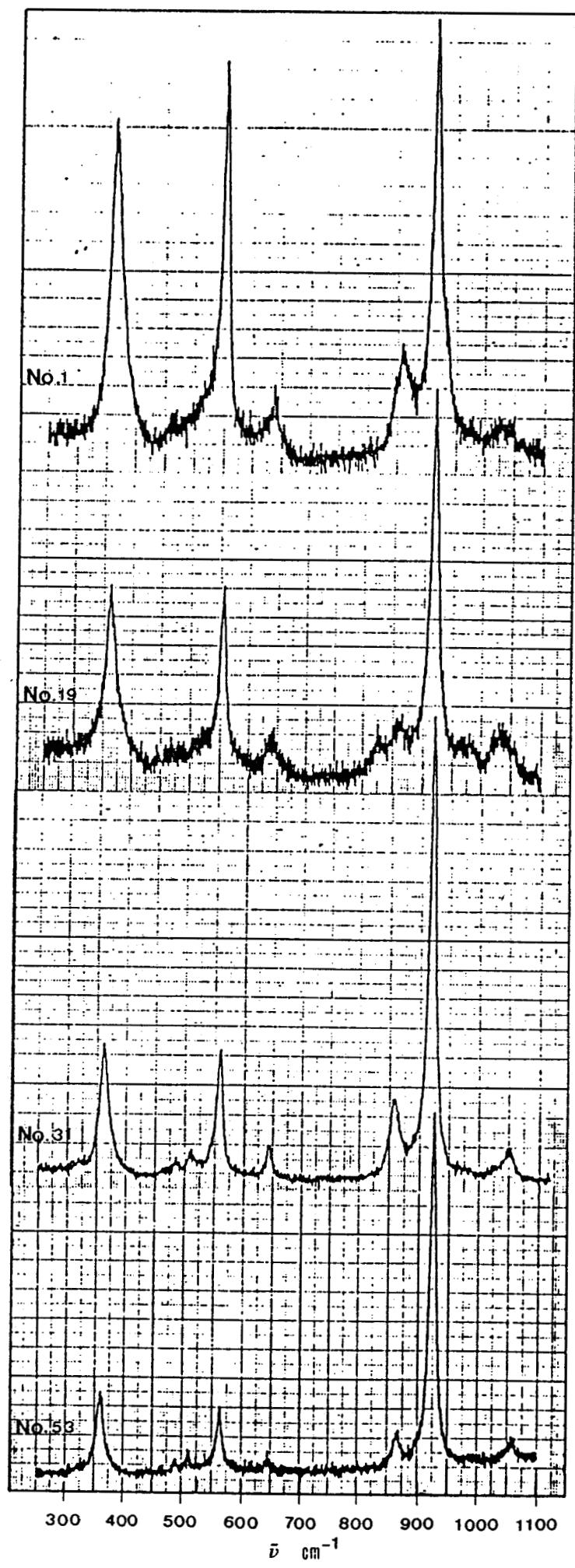


Figure 4 Result of measurements for the intensity ratio of Raman bands



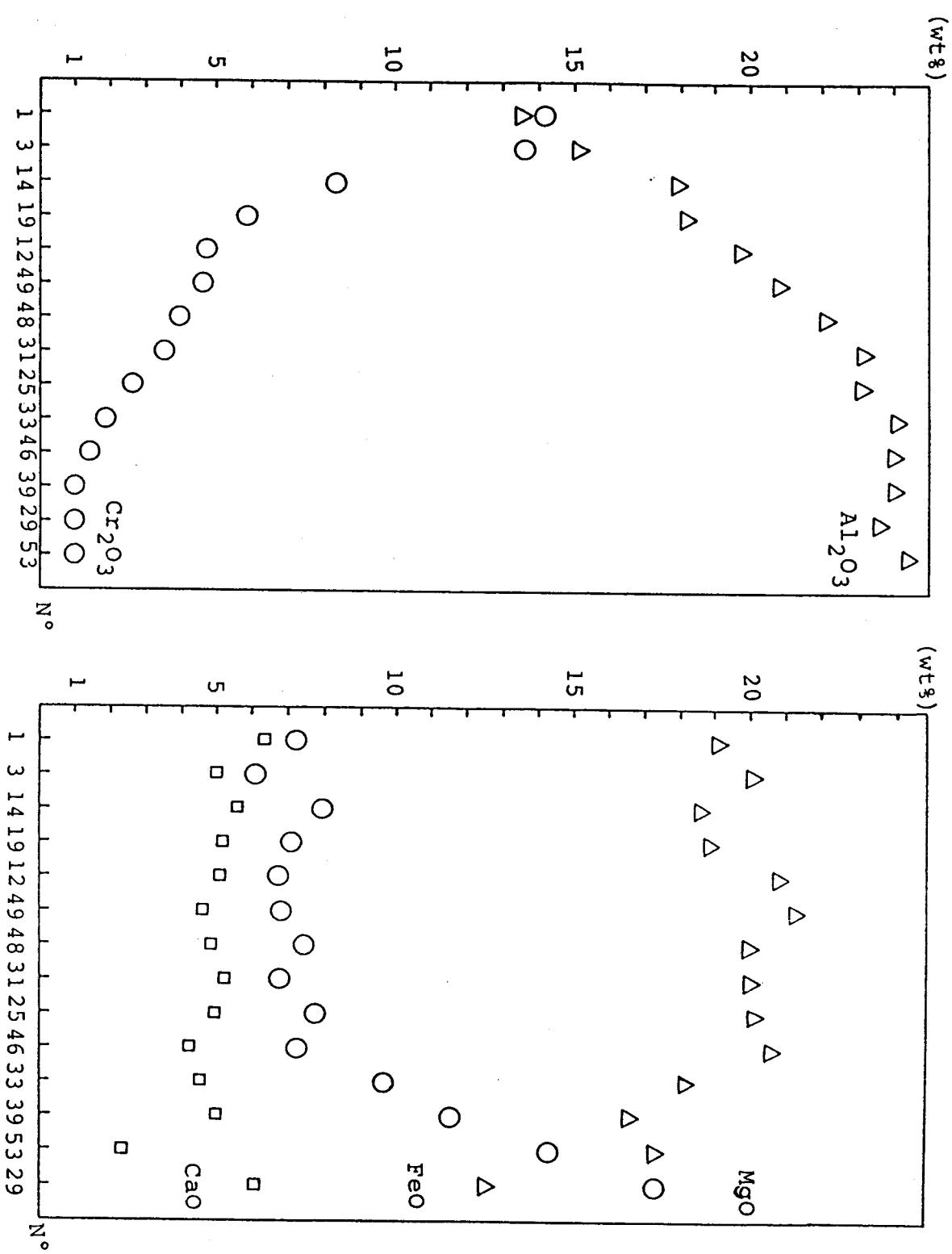


Figure 6 Results of EMP measurement

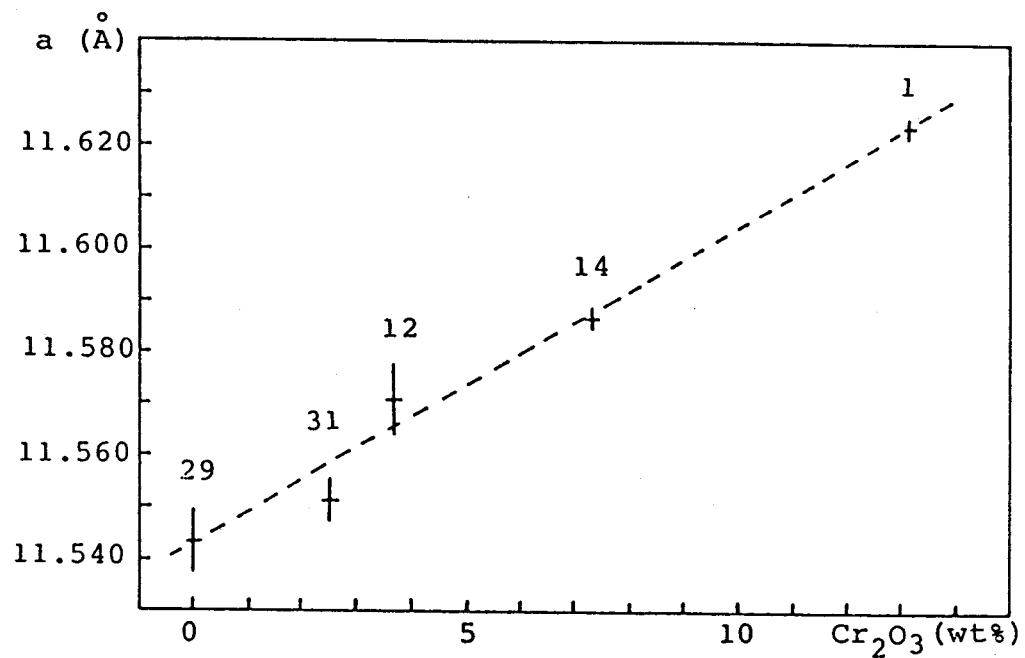
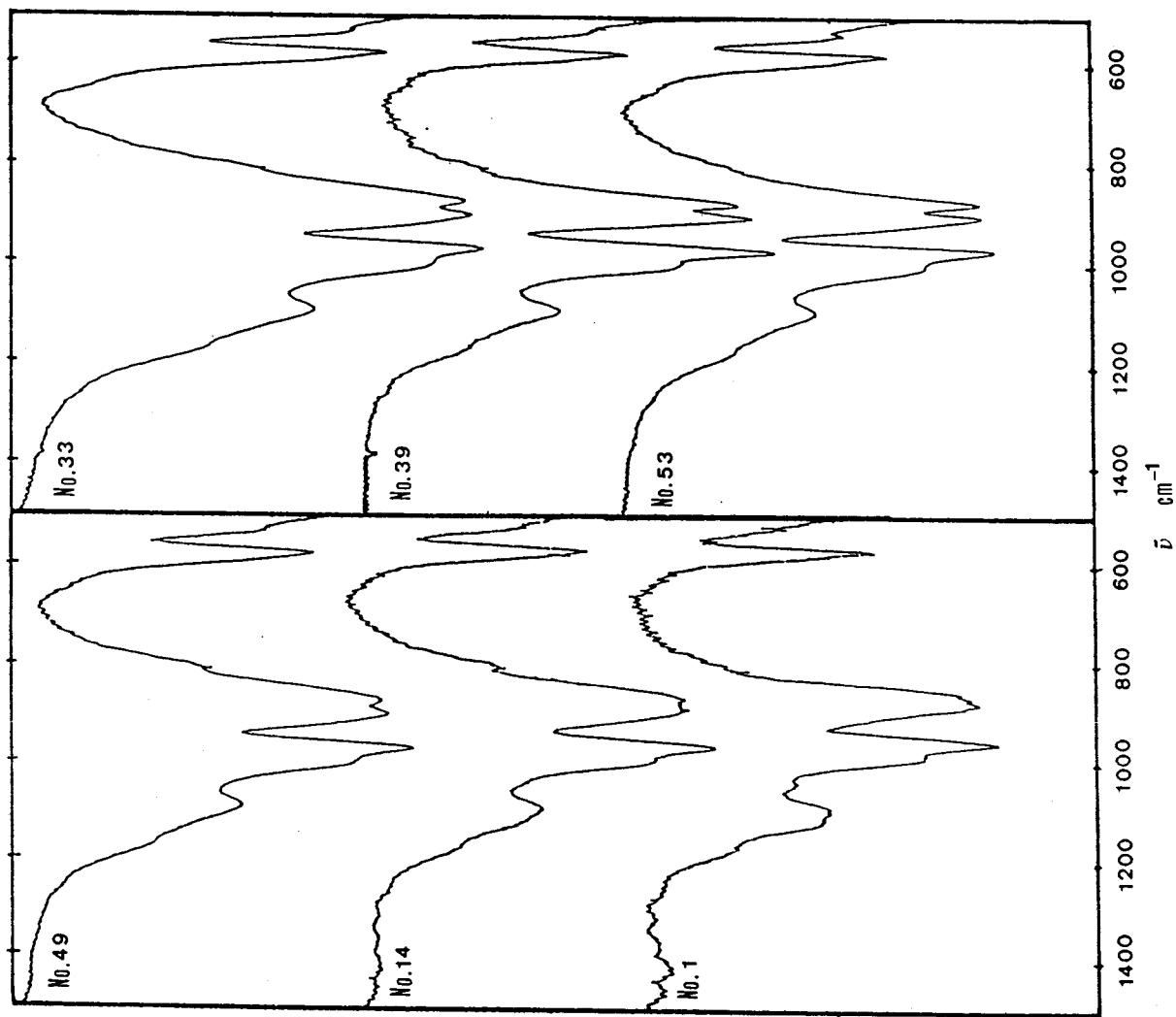


Figure 7 Results of XRD measurement

BU  
LIBRARY

**TABLE CAPTIONS**

**Table 1** Result of analysis by group theory

**Table 2** The normal modes of  $(\text{SiO}_4)$  group

**Table 3** Geological occurrence of the pyrope samples

**Table 4** Result of measurement for the peak shift in Raman spectra

**Table 5** Result of measurements for the intensity ratio of Raman bands

**Table 6** Result of EMP measurement

**Table 7** Result of XRD measurement

TABLE I      RESULT OF ANALYSIS BY GROUP THEORY

Symmetrical species	Spectral activity	(SiO <sub>4</sub> ) group			A cation	B cation	$\Gamma_{\text{acoust}}$	N vib total
		$\Gamma_{\text{trans}}$	$\Gamma_{\text{Lib}}$	$\Gamma_{\text{vib}}$	$\Gamma_{\text{trans}}$	$\Gamma_{\text{trans}}$		
A <sub>1g</sub>	Raman		1	2				
A <sub>1u</sub>		1		3		1		
A <sub>2g</sub>		1		3	1			
A <sub>2u</sub>			1	2	1	1		
E <sub>g</sub>	Raman	1	1	5	1			
E <sub>u</sub>		1	1	5	1	2		
F <sub>1g</sub>		2	3	6	3			
F <sub>1u</sub>	Infrared	3	2	7	3	3	1	
F <sub>2g</sub>	Raman	3	2	7	2			
F <sub>2u</sub>		2	3	6	2	3		
N mode		36	36	108	36	24	3	237



TABLE II

The normal modes of  $(\text{SiO}_4)$  group

		Site group splitting	factor group splitting
		$T_d \longrightarrow S_4 \xrightarrow{x 12} O_h$	
$\Gamma_{\text{vib}}$		$(\nu_1) \quad A_1(R) \longrightarrow A(R)$ symmetric stretching $(\nu_2) \quad E(R) \longrightarrow A(R)$ symmetric bending $(\nu_3) \quad F_2(\text{IR}) \longrightarrow B(R, \text{IR})$ anisymmetric stretching $(\nu_4) \quad F_2(\text{IR}) \longrightarrow B(R, \text{IR})$ anisymmetric bending	$A_{1g}(R)$ $E_g(R)$ $A_{1g}(R)$ $E_g(R)$ $E_g(R)$ $F_{2g}(R)$ $F_{1u}(\text{IR})$ $E_g(R)$ $F_{2g}(R)$ $F_{1u}(\text{IR})$ $2F_{2g}(R)$ $2F_{1u}(\text{IR})$ $E_g(R)$ $F_{2g}(R)$ $F_{1u}(\text{IR})$ $2F_{2g}(R)$ $2F_{1u}(\text{IR})$
$\Gamma_{\text{lib}}$		$(R_z)$ $E(R)$ $(R_x, R_y)$	$A_{1g}(R)$ $E_g(R)$ $2F_{2g}(R)$ $2F_{1u}(\text{IR})$
$\Gamma_{\text{trans}}$		$(T_z)$ $E(R, \text{IR})$ $(T_x, T_y)$	$E_g(R)$ $F_{2g}(R)$ $F_{1u}(\text{IR})$ $2F_{2g}(R)$ $2F_{1u}(\text{IR})$

TABLE III

PYROPE SAMPLES

SOURCE	N°	GEOLOGICAL OCCURRENCE	COUNTRY
primary deposit of diamond	1	Kimberlite	China
	3	Kimberlite	China
	12	Kimberlite	China
	14	Kimberlite	China
	19	Kimberlite	China
	48	Phlogopite volcanic rock	Australia
	49	Phlogopite volcanic rock	Australia
Other rocks	25	Lizardstone	China
	29	Ultrabasic breccia	China
	31	picrite-porphyrite	China
	33	picrite-porphyrite	China
	39	alkaline-basalt	China
	46	un known	China
	53	Limburgite	China

TABLE IV POSITIONS OF THE RAMAN BANDS

N°	A( $\gamma_1$ )		A( $\gamma_2$ )		A( $R_z$ )		$\Delta\tilde{\gamma}_{1z}$	$\Delta\tilde{\gamma}_{2z}$
	$\tilde{\gamma}_1$	$\tilde{\gamma}_2$	$\tilde{\gamma}_z$	$\tilde{\gamma}_{1z}$	$\tilde{\gamma}_{1z}$	$\tilde{\gamma}_{2z}$		
1	911.5	551.2	363.7	547.8			187.5	
3	914.5	551.1	362.0	552.5			189.1	
12	916.2	554.1	363.7	552.5			190.5	
14	915.1	553.8	362.3	552.8			191.6	
19	915.9	554.8	361.4	554.5			193.4	
48	919.3	558.0	362.7	556.6			195.3	
49	918.7	556.1	363.0	555.6			193.0	
25	919.0	559.5	361.9	557.1			197.6	
29	916.2	557.4	357.3	558.9			200.1	
31	918.1	559.1	362.3	555.9			196.9	
33	919.3	557.5	360.2	559.1			197.5	
39	918.3	558.7	358.7	559.6			200.0	
46	919.4	560.3	361.6	557.8			198.8	
53	921.7	560.2	357.6	564.1			202.6	



TABLE V INTENSITIES OF THE RAMAN BANDS

N°	$\Lambda(\nu_1)$	$\Lambda(\nu_2)$	$\Lambda(R_z)$	$I_1 / I_2$	$I_1 / I_2 + I_z$
	$I_1$	$I_2$	$I_z$		
1	151.6	135.0	111.9	1.12	0.61
3	209.6	157.7	145.7	1.33	0.69
12	145.4	74.0	68.0	1.96	1.02
14	119.0	76.7	67.5	1.55	0.83
19	134.5	63.7	59.3	2.11	1.09
48	146.1	42.4	46.2	3.45	1.65
49	246.9	96.6	87.9	2.56	1.34
25	205.4	49.4	53.0	4.24	2.01
29	131.4	20.8	34.8	6.32	2.36
31	158.0	43.4	43.8	3.64	1.81
33	139.4	31.9	38.2	4.37	1.99
39	111.0	22.8	29.6	4.87	2.12
46	246.8	65.7	65.2	3.76	1.89
53	121.2	22.5	28.3	5.39	2.39

TABLE VI RESULT OF EMP MEASUREMENT

Nº	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe O	Mn O	CaO	Mg O	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	F	C l	TOTAL
1	.4086	.0008	.1262	.1318	.0722	.0037	.0640	.1906	.0007	.0012	.0017	.0003	.0003	1.0016
3	.4040	.0002	.1418	.1264	.0613	.0027	.0500	.2005	.0002	.0005	.0023	.0003	.0003	0.9902
12	.4229	.0157	.1874	.0370	.0675	.0035	.0516	.2084	.0009	.0015	.0003	.0000	.0000	0.9968
14	.4115	.0084	.1690	.0730	.0797	.0040	.0557	.1862	.0002	.0004	.0009	.0008	.0001	0.9900
19	.4080	.0112	.1692	.0484	.0712	.0034	.0520	.1883	.0001	.0009	.0010	.0003	.0000	0.9539
48	.4199	.0012	.2115	.0294	.0742	.0030	.0487	.1993	.0000	.0004	.0003	.0007	.0001	0.9886
49	.4153	.0053	.1982	.0364	.0680	.0031	.0459	.2125	.0000	.0002	.0005	.0006	.0003	0.9864
25	.4207	.0003	.2214	.0162	.0775	.0034	.0495	.2010	.0001	.0002	.0005	.0003	.0000	0.9912
29	.4037	.0021	.2256	.0003	.1726	.0045	.0608	.1247	.0003	.0005	.0022	.0000	.0000	0.9973
31	.4162	.0011	.2217	.0252	.0673	.0040	.0526	.2000	.0000	.0001	.0012	.0005	.0005	0.9903
33	.4117	.0021	.2307	.0082	.0965	.0040	.0454	.1815	.0000	.0003	.0003	.0000	.0003	0.9814
39	.4123	.0042	.2299	.0001	.1158	.0028	.0499	.1651	.0000	.0000	.0012	.0006	.0002	0.9820
46	.4229	.0054	.2295	.0039	.0725	.0018	.0426	.2052	.0000	.0007	.0020	.0000	.0003	0.9869
53	.4085	.0000	.2339	.0004	.1424	.0101	.0233	.1733	.0000	.0000	.0001	.0003	.0002	0.9924



TABLE VII      RESULT OF XRD MEASUREMENT

Nº Sample	1	14	12	31	29
a <sub>0</sub> (Å°)	11.624 (2)	11.587 (2)	11.571 (7)	11.552 (4)	11.543 (6)
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt )	13.18	7.30	3.70	2.52	0.03

