

Jan 20004303

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

THESE DE DOCTORAT

présentée par **Najat Abou kais - NASSRALLAH**

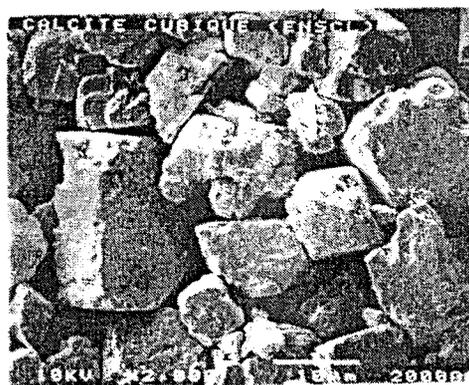
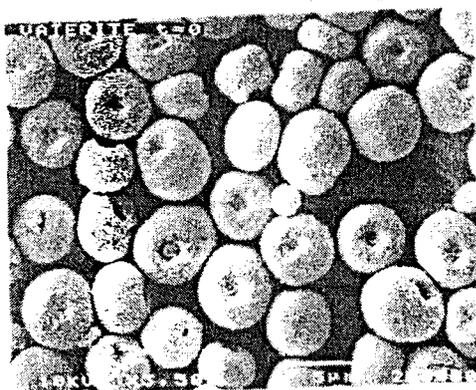
pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LILLE I

Spécialité : **Environnement et Ecosystème Marins et continentaux**

Sujet de la thèse :

**«INFLUENCE DU MANGANESE(II) ET DU CUIVRE(II) SUR LA
TRANSFORMATION DE LA VATERITE EN CALCITE EN SOLUTION
AQUEUSE »**



Soutenance le 19 décembre 1997 devant la commission d'examen

Membres du Jury:

**J.C. VEDRINE
P. GUEGUENIAT
E. BYCHKOV
M. WARTEL
J.C. FISCHER
H.R. LANGELIN
A. BOUGHRIET**

**Président
Rapporteur
Rapporteur
Examinateur
Examinateur
Examinateur
Examinateur**

B.U. LILLE 1



AVANT - PROPOS

Ce travail a été réalisé à l'Université des Sciences et Technologies de Lille, au Laboratoire de Chimie Analytique et Marine, sous la direction de Monsieur le Professeur M. Wartel. C'est l'occasion pour moi de le remercier très sincèrement pour l'aide, tant matérielle que scientifique, qu'il m'a apporté ainsi d'avoir accepté de participer à ce jury.

Je suis très reconnaissante à Monsieur J.C. Vedrine, Directeur de Recherche à L'Institut de Recherche sur la Catalyse à Lyon, pour avoir accepté de présider ce jury. Qu'il trouve ici l'expression de mes vifs remerciements et ma profonde gratitude.

Mes remerciements très chaleureuses pour Monsieur P.Guegueniat, Directeur du Laboratoire de Radioécologie Marine du C.E.A. de la Hague, d'avoir accepté la charge d'être rapporteur et de juger ce travail.

Monsieur E.Bychkov, professeur à l'Université de Littoral, a également accepté d'être un des rapporteurs de cette thèse. Je veux l'assurer de ma profonde reconnaissance pour l'intérêt qu'il a porté à juger ce travail

Je remercie Monsieur J.C. Fischer, Professeur à L'Université des Sciences et Technologies de Lille, pour m'avoir aidé avec sympathie ainsi d'avoir accepté de participer à ce jury.

Je remercie également Monsieur H.R. Langelin, Directeur de l'unité de Recherche à la société LHOIST, pour son collaboration et sa participation à ce jury.

Enfin, Monsieur A. Boughriet, Maître de conférences à l'Université d'Artois, pour m'avoir encadré avec sympathie et confiance pendant tout ce travail.... Qu'il soit assuré de ma profonde reconnaissance et qu'il trouve ici mes plus sincères remerciements.

Je n'oublie pas tous les membres du Laboratoire de Chimie Analytique et Marine: ses enseignants-chercheurs, son personnel technique et administratif et ses nombreux thésards pour l'aide apportée au cours de mon séjour. Je les remercie très sincèrement et en particulier Monsieur B. Ouddane pour son soutien scientifique et amical et pour l'aide apportée dans l'analyse des métaux.

La réalisation matérielle de ce mémoire doit beaucoup à Madame F. David et Madame C. Grare que je remercie chaleureusement pour leur aide efficace.

J'associe également à ces remerciements le Laboratoire de Catalyse et Environnement de l'Université de Littoral, notamment monsieur le Professeur A. Abou Kais sans qui ce travail n'aurait pu être réalisé. Je lui témoigne toute ma reconnaissance pour ses conseils avisés et sa participation dans la gerèse de ce travail.

Dans ces remerciements, je ne peux oublier le Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman du CNRS, Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications, Université de Lille I, notamment monsieur J. Laureyns pour son aide très efficace.

Je tiens également à remercier Madame. L. Burylo de Laboratoire de Cristallographie et Physicochimie du solide, Université de Lille I pour son aide apportée dans la réalisation de spectres DRX.

Je tiens également à remercier Monsieur L. Gengembre de Laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène, du UR CNRS. U.S.T.L (Lille I) pour son aide apportée dans la réalisation de spectres SPX.

Que ma famille, et tout particulièrement, ma mère, sœur, et frères ainsi que mes amis trouvent ici une partie de mes remerciements pour m'avoir largement encouragée et constamment soutenue pendant toutes ces années d'étude .

J'ai également une pensée toute particulière pour mes fils Wissam, Rabih, Samer et Rami pour avoir souvent supporté mon absence et m'ont beaucoup soutenu durant ce travail.

A Antoine
A Wissam , Rabih, Samer et Rami
A la mémoire de mon père
A ma mère , ma sœur et mes frères
A toute ma famille et mes amis

Témoignages d'affection et de reconnaissance

SOMMAIRE

INTRODUCTION	7
CHAPITRE I- GENERALITES : PROPRIETES CHIMIQUES ET CRISTALLOGRAPHIQUES DES CARBONATES DE CALCIUM ; PREPARATION ; UTILISATION INDUSTRIELLE ; ET INTERACTION AVEC LES METAUX.	14
CHAPITRE II- EFFET DU MANGANESE(II) SUR LA TRANSFORMATION CRISTALLINE DE LA VATERITE : ETUDES SPECTROSCOPIQUES.	45
CHAPITRE III - EFFET DU CUIVRE(II) SUR LA TRANSFORMATION CRISTALLINE DE LA VATERITE : ETUDES SPECTROSCOPIQUES	84

CHAPITRE IV - INTERPRETATION THERMODYNAMIQUE DU PHENOMENE DE RALENTISSEMENT DE REACTION INDUIT PAR Mn^{2+} et Cu^{2+} LORS DE LA TRANSFORMATION ALLOTROPIQUE DE LA VATERITE EN CALCITE.	136
--	------------

CONCLUSION GENERALE	173
----------------------------	------------

ANNEXE

INTRODUCTION

L'écorce terrestre contient, en moyenne 7% de carbonate de calcium. Ce dernier se rencontre presque partout sur la terre et se présentent sous différentes formes cristallines: (i) CaCO_3 , *aragonite* et *calcite* présentes dans les roches calcaires [craies; marbres; albâtres; marnes (calcite + argile)..]; (ii) $(\text{Ca,Mg})\text{CO}_3$: *dolomite* présentes dans les dolomies (Vignes et al., 1994). Globalement, les roches calcaires représentent près de 20% des roches sédimentaires (Vignes et al. , 1994). Une autre forme cristalline de carbonate de calcium est connue dans la nature : *la vatérite*. Ce type de structure CaCO_3 est néanmoins assez rare en raison de ses propriétés thermodynamiques métastables [dans l'eau, la vatérite se transforme aisément en aragonite puis calcite].

L'adsorption d'espèces ioniques sur les carbonates et leur devenir représentent pour les scientifiques un aspect important de la géochimie des sols et milieux aquatiques. Les échanges de matière à l'interface liquide-carbonates sont décrits par les règles classiques de la cinétique hétérogène selon un schéma réactionnel complexe mettant en jeu la précipitation, germination (ou nucléation) puis croissance cristalline. La compréhension de ces phénomènes dans des sites fortement exposés aux contaminants est primordiale pour le chercheur. Une contribution intéressante à cette démarche est envisageable par l'étude de l'origine

et du devenir des métaux lourds dans les milieux aquatiques riches en espèces carbonatées. Ceci constitue depuis quelques années un des thèmes de recherche principaux du laboratoire de Chimie Analytique et Marine (USTL, Lille I) dirigé par Monsieur le professeur M. Wartel. En effet, au cours d'études antérieures, nous avons montré l'importance que constitue la phase carbonatée sur la (re) mobilisation /répartition/ degré d'oxydation ... des métaux lourds (Mn, Cu, Cr, V, Zn...) présents dans les sédiments [oxiques et anoxiques] et particules en suspension dans les eaux côtières du Nord de la France (Skiker, 1989; Wartel et al, 1990 et 1991; Boughriet et al., 1994; Courcot-Deram, 1995) et dans celles de la Seine et de son estuaire (Ouddane, 1990; Boughriet et al., 1992; Martin, 1996). Les réactions d'échanges à l'interface "eau naturelle-carbonates" sont plus ou moins perturbées par des ions étrangers qui, selon le type de carbonate mis en jeu dans le milieu, vont entraîner des changements dans l'orientation de la cristallisation vers tel ou tel système (Reeder, 1983; Morse et Mackenzie, 1990; Stumm, 1992).

Dans ce mémoire, nous avons voulu approfondir nos connaissances sur les interactions "métaux-CaCO₃" en examinant le comportement d'un métal lourd lorsqu'il se trouve adsorbé à la surface de cristaux métastables de vatérite. Pour cela, nous avons tenté d'évaluer les modifications de cristallisation que subit la vatérite sous l'influence des ions Mn²⁺ et Cu²⁺ au moyen des techniques: spectroscopie d'émission atomique (**ICP-AES**); spectroscopie infrarouge (**IR**); diffraction des rayons X (**DRX**); spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (**SPX**); mesures d'aire spécifique (**BET**). En utilisant le microscope électronique à balayage (**MEB**) et le microspectromètre Raman, nous avons suivi l'évolution morphologique des grains de vatérite en fonction du temps d'avancement de la réaction, et réalisé une étude par microanalyse. Nous avons également appliqué la résonance paramagnétique électronique (**RPE**) à nos

échantillons solides ceci en raison des propriétés paramagnétiques bien connues des ions Mn^{2+} (d^5) et Cu^{2+} (d^9).

Dans un premier chapitre, nous avons reporté quelques généralités sur les caractéristiques chimiques des carbonates de calcium, sur leurs préparations et/ou utilisations industrielles et sur les interactions " $CaCO_3$ -métal".

Dans les deuxième et troisième chapitres, nous avons étudié au moyen de diverses techniques [énumérées ci-dessus] la transformation cristalline de la vaterite mise en suspension dans des solutions de manganèse II (chap.II) et de cuivre II (chap.III).

Dans le quatrième chapitre, nous avons tenté d'apporter quelques explications thermodynamiques sur la relative stabilité de la vaterite dans l'eau lorsque ce carbonate de calcium métastable se trouve en contact avec ces métaux.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Boughriet, A., Ouddane, B. and Wartel, M., 1992. Electron spin resonance investigation of Mn compounds and free radicals in particles from the Seine river and its estuary. *Marine Chemistry*, 37: 149-169.

Courcot-Deram, L., 1995. Impact d'un rejet anthropique dans la zone méridionale de la Mer du Nord. Thèse de doctorat. U.S.T.L (Lille I). pp.186.

Martin, E., 1996. Réactivité du Fer et du Manganèse au cours de la diagénèse précoce de sédiments de l'estuaire de la Seine. Thèse de doctorat. U.S.T.L (Lille).

Morse, J.W. and Mackenzie, F.T., 1990. *Geochemistry of sedimentary carbonates*. Elsevier Science Publishers B.V., The Netherlands. pp.707.

Ouddane, B., 1990. Comportement des éléments majeurs et mineurs dans un milieu soumis à des gradients physico-chimiques marqués : cas de l'estuaire de la Seine. Thèse de doctorat U.S.T.L (Lille I). pp 227.

Reeder, R. J. 1983. *Reviews in Mineralogy*. Vol.11. Carbonates: Mineralogy and Chemistry. Series ed. Paul H. Ribbe. Mineralogical Society of America. pp.394.

Skiker, M., 1989. Comportement du manganèse dans les eaux marines du détroit du Pas-de-Calais. Thèse de doctorat. U.S.T.L (Lille I).

Stumm, W., 1992. Chemistry of the solid-water interface. A Wiley-Interscience Publication. New York U.S.A. pp.428.

Vignes, J.L., André, G. et Kapala, F., 6^e édition 1994. Données Industrielles, Economiques, Géographiques sur des produits chimiques (minéraux et organiques), Métaux et Matériaux. Centre de ressources Pédagogiques en Chimie: Economie et Industrie- EXC-1 (Ens de Cachan). Union des Physiciens .pp 352.

Wartel, M., Skiker, M., Auger, Y., Boughriet, A. , Puskaric, E. and Guegueniat, P., 1991. Seasonal variation of Mn^{2+} adsorption on to calcareous surfaces in the English Channel, and its implication on the manganese distribution coefficient. Marine Chem. 36: 85-105.

Wartel, M., Skiker, M., Auger, Y., Boughriet, A., Puskaric, E., 1990. Interaction of manganese(II) with carbonates in seawater. Assesment of the solubility product of $MnCO_3$ and Mn distribution coefficient between the liquid phase and $CaCO_3$ particles. Marine Chem. 29 (2-3): 99-117.

CHAPITRE I

**CHAPITRE I- GENERALITES : PROPRIETES CHIMIQUES ET
CRISTALLOGRAPHIQUES DES CARBONATES DE CALCIUM;
PREPARATION ; UTILISATION INDUSTRIELLE ; ET INTERACTION
AVEC LES METAUX.**

A) INTRODUCTION	14
B) STRUCTURE CRISTALLINE DES CARBONATES	16
1) LES CARBONATES RHOMBOEDRIQUES	
2) LES CARBONATES ORTHORHOMBIQUES	
C) PROCEDES DES PREPARATION DES CARBONATES SYNTHETIQUES	21
D) UTILISATIONS DES CARBONATES DANS L'INDUSTRIE	24
E) INTERACTION DES CARBONATES AVEC DIFFERENTS METAUX	26
F) TRANSFORMATION DES FORMES METASTABLES DES CARBONATES	31

CHAPITRE I

A) INTRODUCTION

Les roches, composées principalement de carbonate, représentent environ le sixième de la masse sédimentaire globale, (Garrels et Mackenzie, 1971). Elles sont principalement constituées de carbonates de calcium à chaux et de dolomies ou dolomites (dolomite : forme cristallisée de la dolomie). Les carbonates qui sont à l'origine de la formation de certaines roches, se retrouvent dans les sols, les sédiments aquatiques (marins et fluviaux) et les matières en suspension. Les calcites et les dolomites, qui sont les carbonates les plus abondants dans la nature, représentent plus de 90% du CaCO_3 naturel. Ce dernier joue un rôle important, en raison en particulier de l'existence de deux structures cristallines différentes mais thermodynamiquement très proches : la calcite et l'aragonite. Ainsi, le carbonate de calcium naturel peut principalement cristalliser :

- soit dans un système rhomboédrique comme la calcite (système considéré comme thermodynamiquement stable à la température ambiante)
- soit dans un système orthorhombique comme l'aragonite [forme thermodynamiquement métastable à la même température].

La calcite est le principal constituant des coquillages et du matériel détritique d'organismes aquatiques, fossiles et/ou vivants. Elle constitue ainsi une large part du matériel inorganique en suspension ou déposé dans l'environnement aquatique. La structure de la calcite est assez simple, elle possède une structure

très proche de celles d'autres carbonates anhydres notamment la magnésite (MgCO_3), la sidérite (FeCO_3) et la rhodochrosite (MnCO_3).

L'aragonite est le carbonate orthorhombique dominant dans les constituants inorganiques des squelettes des invertébrés et de leurs résidus sédimentaires. Ce carbonate peut constituer une phase primaire au sein des roches métamorphiques. D'autres formes de carbonate de calcium, de structure identique à celle de l'aragonite existent mais possèdent des degrés d'hydratation différents et une stabilité plus ou moins marquée. Les carbonates comme la strontianite SrCO_3 , la withérite BaCO_3 et la cérusite PbCO_3 (Reeder, 1983), moins répandus, possèdent aussi une structure orthorhombique isomorphe de celle de l'aragonite.

Le carbonate de calcium peut cristalliser dans un réseau autre que celui de la calcite ou de l'aragonite. Par exemple, dans les « tissus de réparations des coquillages endommagés de certains gastéropodes » et dans les calculs biliaires, on rencontre une autre variété cristalline de CaCO_3 connue sous le nom de vaterite. Cette dernière est approximativement 3,7 fois plus soluble que la calcite et 2.5 fois plus soluble que l'aragonite.

La vaterite pure peut être obtenue au laboratoire en milieu aqueux dans des conditions favorables de température et de pression pour la nucléation (Von Meyer, 1965). On peut également la préparer par précipitation à haute température en inhibant chimiquement la formation de calcite ou d'aragonite. La vaterite est considérée généralement comme métastable, car elle se transforme au contact de l'eau, ceci de façon irréversible, pour donner de la calcite ou de l'aragonite (Bischoff, 1968).

Nous avons reporté dans le tableau I quelques propriétés des carbonates:

Minéral	Formule	Densité (g/cm ³)	Système Cristallin	-logPs(P _s : produit de solubilité)
Calcite	CaCO ₃	2,71	Trigonal	8,35 ^(a)
Aragonite	CaCO ₃	2,93	Ortho.	8,22 ^(a)
Vatérite	CaCO ₃	2,54	Hexag.	7,73 ^(b)
Monohydrocalcite	CaCO ₃ .H ₂ O	2,43	Hexag.	7,54 ^(b)
Ikaite	CaCO ₃ .6H ₂ O	1,77	Mono.	-
Magnésite	MgCO ₃	2,96	Trigonal	7,46 ^(a)
Dolomite	CaMg(CO ₃) ₂	2,87	Hexag.	17,09 ^(b)
Strontianite	SrCO ₃	3,70	Ortho.	9,03 ^(a)
Withérite	BaCO ₃	4,43	Ortho.	8,30 ^(a)
Rhodocrosite	MnCO ₃	3,13	Trigonal	10,54 ^(b)
Cérusite	PbCO ₃	6,6	Ortho.	13,13 ^(a)
Malachite	Cu ₂ CO ₃ (OH) ₂	4,00	Mono.	33,78 ^(a)
Azurite	Cu ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂	3,88	Mono.	45,96 ^(a)

(a) Smith et Martel, 1976; (b) valeur calculée, Morse et Mackenzie, 1990;

Tableau I : Propriétés de quelques carbonates.

B) STRUCTURE CRISTALLINE DES CARBONATES

La cristallographie est d'un apport important dans la compréhension de la réactivité et de la stabilité des minéraux. Sachant que les conditions physiques et chimiques peuvent modifier considérablement la morphologie d'un cristal, des données cristallographiques peuvent être utilisées pour acquérir des informations sur la nature et l'évolution des minéraux formés lors de modifications structurales dans les cristallites.

1) LES CARBONATES RHOMBOEDRIQUES

La plus petite unité de structure de la calcite est un rhomboèdre primitif composé de deux molécules de carbonate de calcium. Le groupe CO_3 est l'unité chimique fondamentale qui est responsable de l'identité des carbonates. La configuration de base du groupe carbonate est remarquablement uniforme dans tous les carbonates. Globalement, CO_3 forme un triangle équilatéral dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygène et le centre par un atome de carbone. Zemann (1981) a trouvé expérimentalement que la valeur moyenne de l'angle O-C-O est de 120° (qui est la valeur attendue déterminée par le calcul) et que la longueur moyenne de la liaison C-O est de $1,284 \text{ \AA}$. Cette géométrie confère au groupement carbonate une grande rigidité. Le caractère covalent de la liaison entre le carbone et l'oxygène s'en trouve accentué.

Structure de la calcite

En général, un carbonate de structure rhomboédrique se présente comme une alternance de plans d'ions carbonates triangulaires et de cations. La calcite est constituée de couches de calcium et de couches de carbonate alternées le long de l'axe c. Les groupes CO_3 possèdent les mêmes orientations dans une couche et des orientations opposées dans des couches successives (Figure I-1). Le cation se trouve dans un site lui permettant de se coordonner avec six atomes d'oxygène provenant chacun de groupes CO_3 différents. La configuration octaédrique ainsi formée donne lieu à une longueur de liaison Ca-O égale à $2,38 \text{ \AA}$ (Fig.I-2 et Fig. I-3).

La calcite se distingue par la grande variété des formes sous lesquelles peuvent se présenter les cristaux: scalenoédrique; prismes; tablettes; rhomboèdres différents, etc. L'interaction avec des ions étrangers peut contribuer à orienter la cristallisation de ce minéral vers une forme ou une autre.

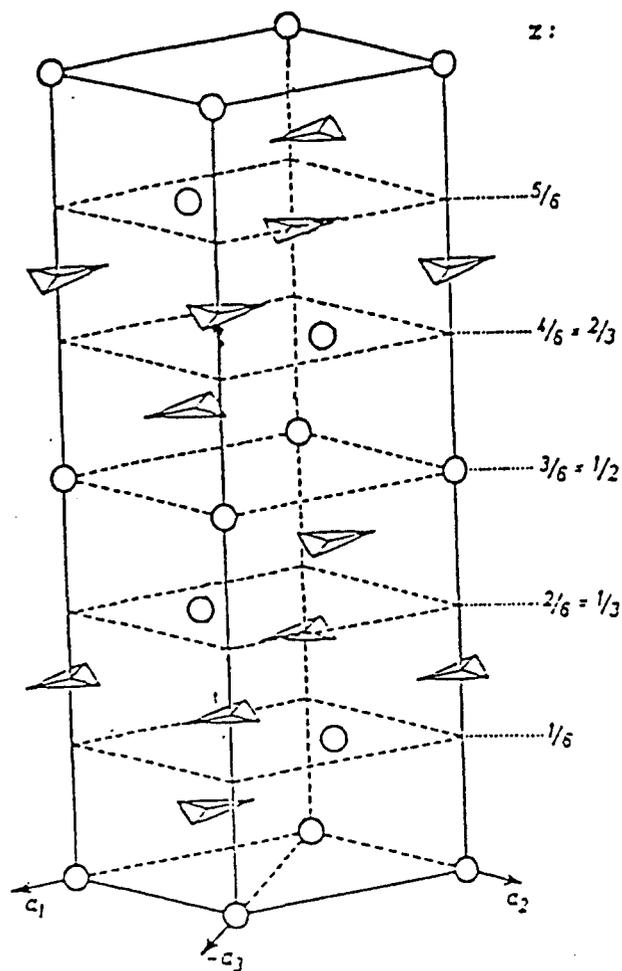


Figure I-1 : Représentation schématique d'une maille hexagonale de calcite ($a=b=4.99\text{\AA}$ et $c=17.06\text{\AA}$) : (O) atomes de calcium, (\triangle) groupements CO_3 ; les coordonnées z relatives aux différents plans Ca sont reportées sur la maille (Lippmann, 1973).

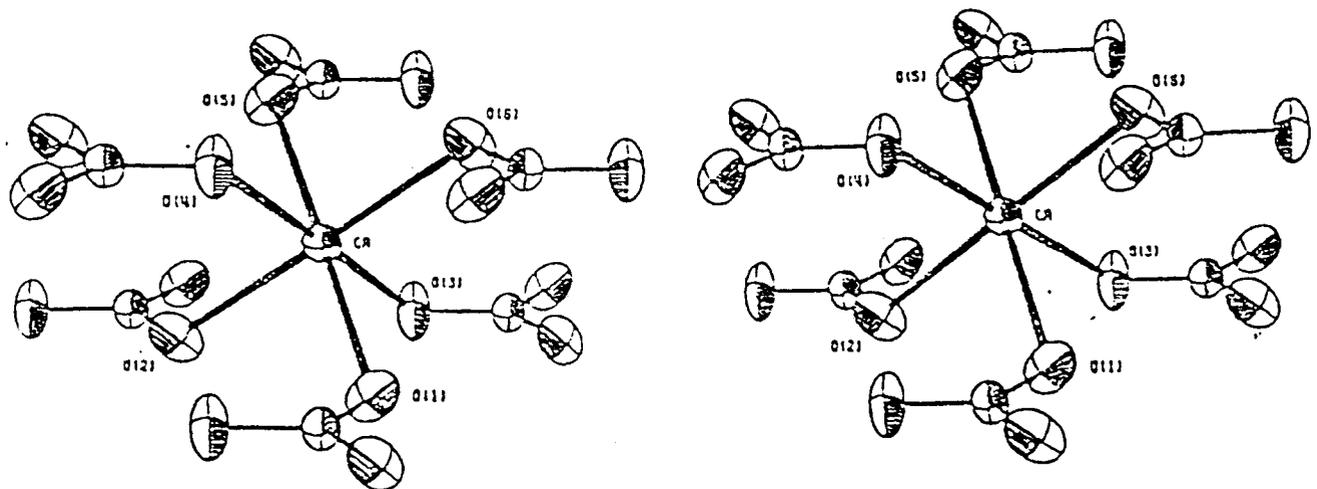


Figure I-2 : Projection cristallographique d'une partie de la structure de la calcite montrant un atome de calcium central coordonné à six oxygènes appartenant à six groupements CO_3 différents [cette représentation a été élaborée à partir du programme ORTEP (Johnson , 1965)].

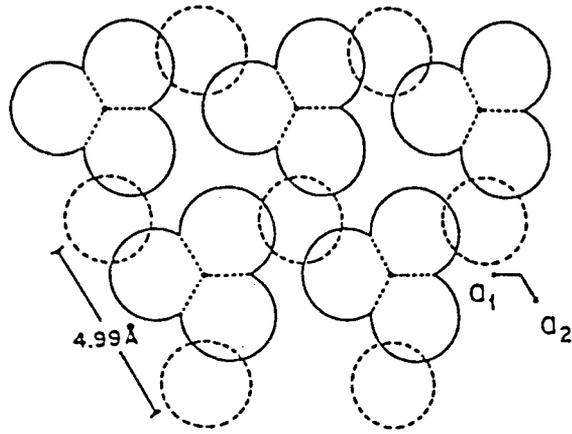


Figure I-3 : Représentation (une vue de dessus le long de l'axe c) des différentes couches de groupements CO₃ dans la masse cristalline de la calcite : les cercles pointillés indiquent la position des atomes de calcium par projection de leur couche sur celle des carbonates.

2) LES CARBONATES ORTHORHOMBIQUES

Structures de l'aragonite et de la vatérite

La structure des carbonates orthorhombiques peut être décrite comme constituée de couches pseudohexagonales d'atomes métalliques dans un arrangement parallèle à la série de plans (001) selon une succession de type ABAB le long de l'axe c. Les couches métalliques ne sont pas dans un même plan ; les atomes alternés sont approximativement déplacés de ± 0.05 Å par rapport à ces plans. Ils sont séparés par des couches de groupes CO₃ qui sont également arrangés selon une forme pseudohexagonale dans le plan AB. Chacun des édifices CO₃ est entouré par six atomes de métal. Les ions métalliques sont coordonnés aux neuf atomes d'oxygène et forment ainsi une structure trigonale avec une liaison C-O dont la longueur est évaluée à 1,28 Å et l'angle O-C-O à 120°(FigureI-4).

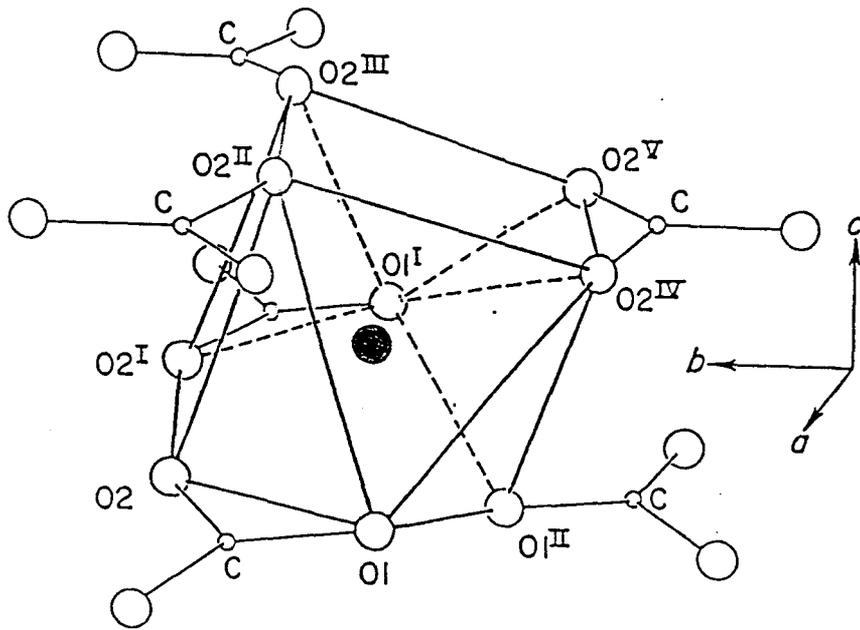


Figure I-4: Polyèdre de coordination AO_6 , présent dans les carbonates orthorhombiques. Cette représentation permet de situer les groupements CO_3 (selon Dickens et Bowen, 1971).

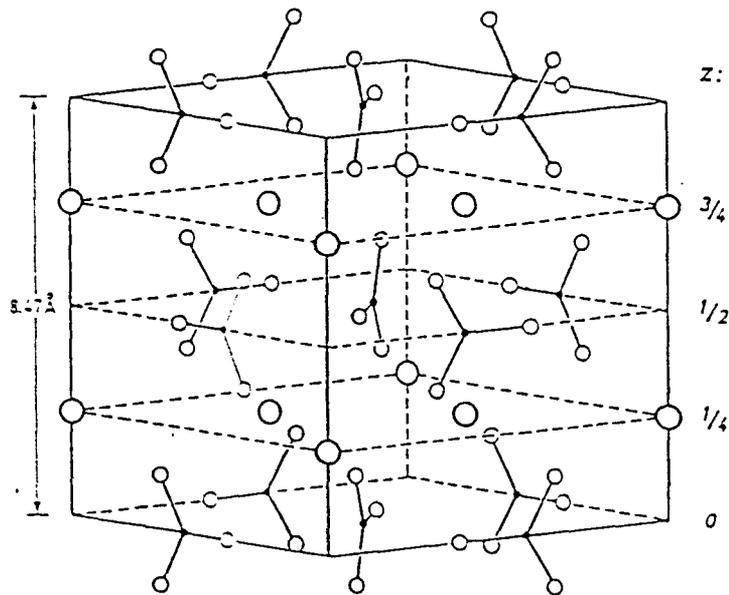


Figure I-5: Représentation simplifiée d'une sous-maille de la structure vaterite. Les coordonnées $1/4$ et $3/4$ [qui sont situées à droite de la figure] sont attribuées aux atomes de calcium; et celles de 0 et $1/2$ représentent les groupements CO_3 (selon Lippmann, 1973).

La vatérite a une structure hexagonale analogue à celle obtenue lors de la transformation cristalline à haute température de YbBO_3 , dans laquelle les atomes Ca et C sont situés dans des plans alternés et parallèles à (001) et les groupes CO_3 sont perpendiculaires à (001) (Figure I-5). L'instabilité de la vatérite lors de son contact avec l'eau, à la température ambiante, rend très difficile la détermination de ses caractéristiques physico-chimiques et en particulier celle de son produit de solubilité. Dans le tableau II, nous avons résumé quelques unes des principales caractéristiques des structures cristallines du carbonate de calcium.

	Calcite	Aragonite	Vatérite
Système cristallin et paramètres de maille	rhomboédrique $a = 6,40\text{Å}$ $\alpha = 46,6^\circ$	orthorhombique pseudo-hexagonal $a = 4,94\text{Å}$ $b = 7,94\text{Å}$ $c = 5,72\text{Å}$	hexagonal $a = 4,11\text{Å}$ $c = 8,51\text{Å}$
d 25°C (g /cm ³)	2,71	2,93	2,54
Dureté (MOHS)	3	4	nd
Morphologies et faces principales	rhomboèdres scaléonédriques pseudo-amorphe	aiguilles individuelles ou agrégats	sphères ou lentilles

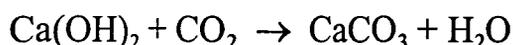
Tableau II: Propriétés cristallines des carbonates de calcium

C) PROCÉDES DE PRÉPARATIONS DES CARBONATES SYNTHÉTIQUES

La préparation des carbonates de calcium synthétiques repose sur plusieurs types de procédés (Langelin 1979 et toutes les références incluses):

1-Procédé classique : la carbonatation d'une suspension d'hydroxyde de calcium :

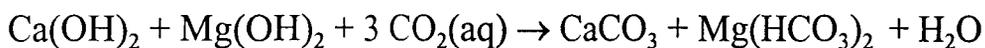
C'est une réaction solide - gaz. La suspension d'hydroxyde de calcium est obtenue par hydratation de la chaux vive provenant de la calcination d'un calcaire naturel . La carbonatation est ensuite effectuée par l'action du gaz carbonique selon :



En utilisant cette méthode, on obtient des formes cristallines de calcite et d'aragonite ayant des morphologies différentes.

2- Procédé de PATTINSON :

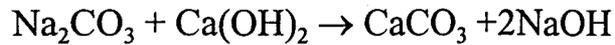
La suspension est obtenue par transformation d'un hydroxyde de magnésium en hydrogénocarbonate. La finalité est l'obtention de produits à base de magnésium (carbonate basique et oxyde). La matière première utilisée est la dolomie qui, après cuisson et hydratation, donne une suspension calcomagnésienne que l'on soumet ensuite à l'action du gaz carbonique sous haute pression:



En utilisant cette méthode, on obtient une seule forme de calcite dont la morphologie ressemble à des grains de riz. L'inconvénient de cette méthode est que la réaction, qui fait intervenir les espèces Mg^{2+} , HCO_3^- en phase aqueuse, est souvent incomplète et introduit dans le carbonate de calcium des quantités non négligeables de magnésium sous forme soit d'hydroxyde soit de $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

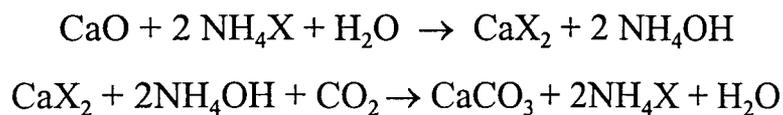
3- Procédé au carbonate de sodium (Solvay)

Le carbonate de calcium est précipité à l'aide d'un carbonate alcalin comme Na_2CO_3 ou K_2CO_3 selon la réaction :



Dans ce cas, on obtient des carbonates de diverses formes et morphologies. Les inconvénients de cette méthode sont que l'ion alcalin devient un facteur de contamination. Ce procédé nécessite donc des lavages longs et délicats (Clark et Thurston, 1952).

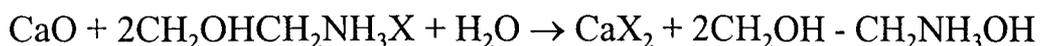
4-Procédé utilisant les sels d'ammonium : NH_4X ($\text{X} = \text{Cl}^-$, NO_3^-):

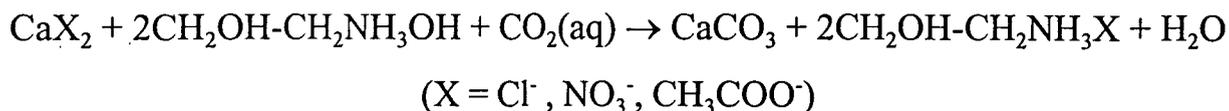


Dans ce cas, on obtient trois types de produits très purs : la calcite, l'aragonite et la vaterite instable.

5- Les procédés utilisant la diéthylamine et l'éthanolamine :

Ces procédés font appel à deux réactions essentielles qui sont la nitruration et la carbonatation. Selon que l'on envisage l'un ou l'autre des deux procédés, les techniques opératoires diffèrent sensiblement (Langelin, 1979) :





Dans ce cas, on obtient trois types de carbonates de calcium. La vatérite est stabilisée par l'utilisation d'ions acétates X= CH₃COO⁻. Cette méthode contient une étape de purification où les impuretés de la chaux sont éliminées.

D) UTILISATIONS DES CARBONATES DANS L'INDUSTRIE

Les carbonates synthétiques peuvent être obtenus sous trois formes principales, notamment: la calcite, l'aragonite et la vatérite. A l'exception de cette dernière, les carbonates sont très utilisés dans diverses industries. Les principaux usages industriels sont :

- **l'industrie du papier** : le carbonate de calcium est considéré comme un de principaux additifs dans la fabrication de la pâte à papier, en particulier dans la fabrication des papiers peints et des magazines. Il a pour effet d'accentuer l'opacité des papiers couchés ou chargés. Il est aussi un facteur très important dans l'industrie du papier à cigarettes pour assurer à ce dernier de bonnes caractéristiques de blancheur, de porosités et de combustion.
- **L'industrie de peintures** : la qualité de brillance de carbonate de calcium est très appréciée dans la manufacture de peinture à l'huile, de pâte pour papiers peints, et dans la fabrication de mastics.
- **L'industrie de matières plastiques** : le carbonate de calcium est un des minéraux classiques utilisés dans l'industrie des élastomères car il confère une

meilleure résistance mécanique à ces matériaux : amélioration de la résistance à la traction, à l'abrasion, etc.

- **L'industrie pharmaceutique** : le carbonate de calcium est utilisé comme additif dans la fabrication de plusieurs médicaments, notamment les antibiotiques. Il facilite le mélange de constituants hygroscopiques (l'aspirine, hexamine + vitamine C + vitamine B etc..). Il est également, employé dans l'industrie de la pâte dentifrice où la charge peut atteindre 15% de la masse globale. De plus, le carbonate de calcium apporte à ces produits une blancheur exigée par le marché.
- **L'industrie cosmétique** : Dans ce secteur industriel, la blancheur, l'absorbance et l'onctuosité de produits manufacturés sont souvent des caractéristiques exigées par le fabricant et les carbonates sont couramment utilisés dans ce but.
- **L'industrie alimentaire** : le carbonate de calcium est utilisé principalement dans la fabrication du lait pour bébés où la charge peut atteindre 1/100 de la masse globale.
- L'aragonite est exploitée commercialement comme pigment et comme produit de réparation dans les implantations des prothèses biodégradables.
- **Traitement des gaz industriels.** Le carbonate de calcium, essentiellement d'origine naturelle, est utilisé, en raison de ses propriétés basiques, pour la décontamination de gaz industriels. Le gaz passe dans une suspension de carbonate pour être désulfuré ou déchloruré (neutralisation des acides contenus dans le gaz).

- **Adsorption de métaux.** Une méthode classique d'élimination des métaux contenus dans les eaux usées consiste à les précipiter puis à les éliminer par décantation. C'est ce qui se passe en général dans les stations d'épuration. Cette technique nécessite en général une succession de bassins volumineux. Lorsque l'espace disponible est limité, une méthode alternative a été proposée. Dans cette méthode, on préconise de faire passer les eaux contaminées par les métaux au travers d'une colonne remplie de sable avec injection simultanée de hydroxydes de calcium dont le rôle est d'apporter du calcium et d'augmenter le pH afin de favoriser la précipitation des métaux. Au cours de cette opération il y a, entre autres, formation de carbonate de calcium. Ce dernier se dépose à la surface du sable entraînant avec lui de nombreux métaux lourds dont le cuivre. Cette méthode de traitement des eaux semble promise à un bon développement.

L'adsorption (ou l'insertion) des métaux par (ou dans) le carbonate de calcium fait l'objet d'une grande partie de ce travail.

E) INTERACTION DES CARBONATES AVEC DIFFERENTS METAUX

L'introduction de métaux toxiques dans les milieux aquatiques, causée en particulier par les activités anthropiques, a un impact très important sur l'environnement. Un des principaux mécanismes d'élimination de ces contaminants, présents en solution dans le milieu naturel, est, tout au moins dans un premier temps, l'adsorption à la surface de solides. Parmi ces derniers, les carbonates jouent un des rôles principaux.

La coprecipitation de certains cations à la surface de la calcite se manifeste par la formation d'une solution solide (substitution ou insertion d'un métal dans le réseau de la calcite). La coprécipitation peut mettre en œuvre différents modes

d'insertion dans l'édifice carbonaté comme : (i) l'adsorption à la surface d'ions hydratés et étrangers au système qui sont retenus à la surface par des forces physiques et chimiques ; (ii) l'occlusion où les ions adsorbés à la surface sont piégés en raison d'une croissance rapide de couches superficielles et d'une formation de phases différentes. Mucci et Morse (1990) ont signalé qu'il est souvent difficile de trancher entre la formation d'une solution solide et d'autres formes de présence d'éléments étrangers au système. Dans ce cas, la Diffraction des Rayons X (DRX) est très utile pour identifier la formation d'une solution solide. En effet, la substitution d'une quantité suffisante d'éléments à l'état de traces, de tailles différentes de celles des atomes constituant la structure normale du solide, peut modifier certains paramètres de la structure cristalline, ce qui est généralement facile à détecter par DRX. Quand la concentration de coprécipité atteint des quantités relativement élevées (>1%), les propriétés chimiques des carbonates en question peuvent être modifiées de façon significative. A titre d'exemple, en milieu marin, les précipités de calcite d'origine biotique ou abiotique, contiennent souvent des quantités variables de magnésium responsables d'une variation de la solubilité du carbonate mixte obtenu.

Thompson et Pownall (1989) ont démontré que les ions Ca^{2+} et CO_3^{2-} sont les espèces prédominantes à la surface de la calcite. Sastri et Moller (1974) ont estimé à $8,3 \times 10^{-6} \text{ mol.m}^{-2}$ la concentration de Ca^{2+} à la surface de la calcite. La même concentration a été calculée pour les groupes CO_3^{2-} par Compton et Pritchard (1990). De plus, ces mêmes auteurs ont pu estimer que près de 1% des sites présents à la surface de la calcite correspondent à des sites actifs.

Morse (1986) a signalé que dans les milieux aquatiques naturels, s'il n'y a aucun ion susceptible de réagir avec la surface de la calcite, cette dernière a alors une charge positive ou proche de la neutralité. Des réactions successives sont, en

fait, responsables du développement de la charge de surface. De plus, il a noté, que les sites des cations dans l'aragonite sont plus volumineux que ceux trouvés dans la calcite, ce qui a un effet important sur les propriétés d'adsorption.

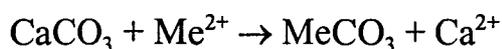
Les interactions chimiques qui se produisent à l'interface solide / solution ont une influence très importante sur le comportement des carbonates dans le milieu marin. Les carbonates ont une réactivité très élevée dans les eaux naturelles et peuvent réagir tant sur les composés organiques qu'inorganiques. De nombreuses investigations sur l'adsorption des éléments à l'état de traces à la surface des carbonates ont été effectuées, spécialement sur les éléments de transition comme le cuivre et le manganèse. Les phénomènes d'adsorption sur les sites de surface des carbonates sont souvent fortement influencés par des considérations épitaxiales et dominés par de fortes interactions chimiques entre la surface du carbonate et le métal en question qui conduit souvent à un comportement irréversible. Il a été démontré que l'adsorption est responsable de l'apparition de nouvelles phases à la surface de CaCO_3 comme, par exemple, l'apatite ou la rhodochrosite.

Il est aussi intéressant de noter que les sites de surface ayant des énergies variées réagissent différemment avec les espèces adsorbées. Ceci peut conduire, par exemple, à des cinétiques lentes où le taux d'adsorption des métaux est notablement ralenti (DeKanel et Morse 1978). Si l'adsorption est effectuée dans une solution très chargée en carbonates, les ions, adsorbés sur la calcite, peuvent être intercalés entre les couches successives de la calcite et deviennent alors l'équivalent de copécipités (Lorens 1981).

McIntire (1963) et Zeeman (1969) ont démontré que l'incorporation des éléments à l'état de traces dans la structure du carbonate de calcium peut être

expliquée par différents mécanismes tels que : (i) la substitution de Ca^{2+} par différents éléments traces dans la structure de CaCO_3 ; (ii) l'insertion de ces substituants entre les plans ; (iii) la substitution de certains métaux dans des positions vacantes grâce à la présence de défauts structuraux ; (iv) l'adsorption en raison de charges ioniques résiduelles . Jusqu'à ce jour nous pouvons considérer que le premier mécanisme (i) a relativement été bien étudié. En revanche pour les autres processus cités, ce n'est pas le cas, l'étude quantitative s'avérant quelque peu difficile.

McIntire (1963) a schématisé l'insertion (ou l'échange) d'un métal bivalent (Me) dans la calcite par la réaction simple suivante:



L'aspect le plus important d'une telle réaction est l'immobilisation d'un métal lourd (présent préalablement dans la phase liquide) dans la matrice solide. On définirait alors un coefficient de distribution [établi par Kinsman et al. (1969)] qui traduisent la répartition de l'élément entre la phase carbonatée (*solide*) et la phase *liquide* (L'expression mathématique de ce coefficient est donnée et utilisée dans le chapitre IV).

Au cours de l'étude des carbonates, la taille d'une maille d'un cristal joue un rôle très important dans la détermination de la valeur du coefficient de distribution. Par exemple l'aragonite orthorhombique possédant une maille cristalline relativement grande, peut accepter des ions de tailles plus grosses que le calcium (Sr, Na, Ba, U, etc.); tandis que la calcite rhomboédrique est capable d'incorporer des ions plus petits (Mg, Fe, Mn, etc.).

Bilinski et coll.(1976) ont précisé que la présence de certains métaux à l'état de traces , tel que le zinc, est essentielle au cours de la croissance de certains organismes marins. Par contre d'autres métaux , tels que le plomb et le cadmium peuvent être toxiques pour les organismes aquatiques. De plus, ces auteurs ont constaté, que Pb^{2+} et Cu^{2+} forment des complexes avec les entités solubles $MeCO_3^\circ$ et $Me(CO_3)_2^{2-}$ (avec Me: métal) possédant des stabilités similaires, tandis que Cd^{2+} et Zn^{2+} forment des complexes avec $MeCO_3^\circ$ dont la stabilité est moindre que celle des complexes du cuivre et du plomb. Ainsi, ils sont arrivés à la conclusion que les carbonato-complexes de zinc et de cadmium ont peu d'incidence dans les eaux naturelles.

Zirino et al (1972) ont trouvé que le zinc est moins complexé dans l'eau que les métaux comme le cuivre et le manganèse. Pratiquement 17% du zinc dissous, reste non complexé dans l'environnement marin, le reste étant lié principalement aux ions hydroxydes et aux ions chlorures. Le cadmium a une tendance à réagir principalement avec les chlorures, alors que le plomb donne en premier lieu des complexes avec les ions carbonates puis, dans une moindre mesure, avec les ions chlorures.

DeGroot et Duyvis (1966) ont noté que les ions Mg^{2+} sont moins adsorbés sur l'aragonite que les ions Ca^{2+} . Tandis que, ces deux ions sont adsorbés sur la calcite dans des quantités relativement comparables. Les études de Bancroft et al (1977) sur l'adsorption du baryum à la surface de la calcite ont montré que la substitution de Ca^{2+} par Ba^{2+} est relativement lente.

McBride (1980) a démontré que les ions Cd^{2+} et Mn^{2+} ont le même comportement chimique vis-à-vis de la calcite. Il décrit l'interaction de Cd^{2+} , avec la calcite, par une succession d'étapes semblables à celles déjà citées dans le

cas de Mn^{2+} , c'est à dire une substitution rapide du métal, suivie par une adsorption métallique lente et régulière. Cet auteur a attribué ce phénomène à une chimisorption suivie d'une nucléation de $CdCO_3$ à la surface de la calcite. Davis et al (1987) ont suggéré une interprétation différente pour expliquer le processus d'adsorption du cadmium. Ils proposent les hypothèses suivantes: (i) la coprécipitation et l'adsorption se manifestent au voisinage immédiat de la surface du solide; (ii) l'effet du magnésium sur l'adsorption est probablement dû à l'inhibition de la cinétique de cette réaction plutôt qu'à la compétition entre les deux métaux lors de l'adsorption sur les sites de surface. Mais un tel mécanisme ne peut être envisagé que pour des réactions très lentes ($\sim > 1$ h).

Kornicher et al (1985) ont remarqué que l'ion Co^{2+} s'adsorbe sur l'aragonite et la calcite tout en possédant plus d'affinité pour la calcite. La formation de $CoCO_3$ n'a pas été mise en évidence. Shanbhag et Morse (1982) ont trouvé que les ions Am(III) sont très rapidement adsorbés irréversiblement sur la calcite et l'aragonite. Dans l'eau de mer, ce métal a la faculté d'être adsorbé sur l'aragonite 40 fois plus vite que sur la calcite. Par ailleurs, Kennicut et Morse (1984, 1985) ont remarqué que les espèces $Np(V)O_2$ et $Pu(V)O_2$ ont une grande affinité d'adsorption sur la calcite et l'aragonite.

F) TRANSFORMATION DES FORMES METASTABLES DES CARBONATES

Il n'existe aucun composé dans la nature qui soit capable de se manifester par autant de variétés communes et abondantes que le carbonate de calcium. Ceci est dû principalement à une très grande dispersion de l'aragonite dans les océans et à ses possibilités de se transformer en calcite. En conséquence, une connaissance des facteurs responsables de la stabilisation de ces minéraux sous

leurs formes cristallines ou de leur transformation structurale est très importante pour une meilleure compréhension de certains mécanismes qui permettent au milieu aquatique de conserver ou de retrouver un état d'équilibre.

La vaterite est généralement considérée comme une forme métastable du carbonate de calcium. En effet, elle se transforme de façon irréversible en calcite ou en aragonite par un simple contact avec l'eau (Bischoff, 1968). De plus, la vaterite peut se transformer en calcite par un traitement thermique à 400 °C (De Keyser et De Gueldre, 1950). Albright (1971) a montré qu'à partir de mesures conductimétriques effectuées à pression atmosphérique sur des solutions saturées de vaterite, cette dernière variété devient stable à une température inférieure à 10°C.

D'un point de vue cinétique, la transformation de la vaterite en calcite en contact avec l'eau demande quelques heures (Yamaguchi et Murakawa, 1981), tandis que, celle mettant en jeu l'aragonite est beaucoup plus lente et nécessite plusieurs mois lorsque la réaction a lieu à la température ambiante (Taft, 1976).

L'aragonite est considérée comme un solide monotropique car sa transformation facile en calcite, par un traitement thermique à 400°C, a lieu sans changement apparent de la morphologie cristalline. Inversement, les expériences ont montré qu'il semble difficile d'obtenir l'aragonite par une simple réaction en milieu solide à partir de la calcite. Les coquillages et les minéraux à base d'aragonite sont connus pour leur lente transformation en calcite. Remarquons que dans le réseau de l'aragonite, les ions Ca^{2+} restent fixes dans leurs positions alors que les anions CO_3^{2-} subissent des réorientations qui sont responsables du changement de structure. L'axe cristallographique c de l'aragonite se transforme en axe hexagonal c dans la calcite (axe de rotation d'ordre 3). Les sites des Ca^{2+}

dans la structure calcite possèdent une symétrie localisée D_{3d+} , avec six atomes d'oxygène voisins très proches, en revanche, dans la structure de l'aragonite il existe neuf atomes d'oxygène voisins de Ca^{2+} avec une symétrie C_{9+} .

La connaissance des phénomènes de précipitation passe par une compréhension des deux étapes : nucléation et croissance cristalline. La nucléation est la véritable naissance du cristal et constitue le mécanisme initial de la précipitation de l'ion métallique. Walton (1967) a considéré la nucléation comme une réaction chimique qui fait intervenir une « énergie d'activation de nucléation » impliquant un certain degré de sursaturation de l'un des réactants tout au début du processus. En solution et à la température ambiante les ions du soluté sont en mouvement continu (dû au mouvement Brownien) ; ainsi ils se trouvent constamment au voisinage d'autres ions. Notons qu'avant toute nucléation, il y a formation d'agrégats moléculaires. Si ces derniers ont une concentration suffisamment élevée, alors ils peuvent être stables pour donner des germes cristallins qui vont évoluer rapidement vers le cristal. L'agrégat important qui précède la cristallisation spontanée constitue le germe encore appelé « noyau ou groupe critique ». Le phénomène se poursuit jusqu'à la formation d'une couche complète ; une nouvelle nucléation est ensuite nécessaire pour former une autre couche . Notons que la présence d'impuretés provoque des dislocations structurales (Langelin 1979).

Malheureusement, jusqu'à ce jour le mécanisme de transformation d'une phase carbonatée à une autre reste très mal élucidé, ceci malgré les nombreux travaux publiés sur ce sujet. En résumé, les hypothèses généralement admises pour expliquer les transformations des phases carbonatées sont : (i) la dissolution de la surface du cristal initial ; (ii) la nucléation du nouveau cristal; (iii) le

transport des complexes à travers la solution ; et (iv) la précipitation à la surface du nouveau cristal.

Dans le cas de la vatérite, Nakahara (1976) a proposé qu'une transition directe de la phase solide puisse se produire dans la nature. Tandis que Turnbull (1973) et Yamaguchi et Murakawa (1981) ont proposé un mécanisme mettant en jeu une recristallisation où l'étape déterminante correspond à une dissolution de la vatérite plutôt qu'à une croissance cristalline de la calcite. Matsuda et al (1968) ont suggéré que les deux mécanismes cités sont impliqués dans la transformation de la vatérite en calcite. Ogino et al (1987) ont proposé que la vatérite éclate progressivement en petites particules au cours de la transformation polymorphique, puis que les cristaux de calcite formés grossissent lentement avec une surface qui, de rugueuse au départ devient lisse dans la phase finale de formation de carbonate de calcium stabilisé. Les auteurs ont également montré, que l'abondance et la taille des cristaux de vatérite augmentent avec la concentration en carbonate de calcium dans la solution initiale. Toutes les études réalisées à ce jour sur la transformation vatérite → calcite ont démontré l'importance des germes de vatérite formés ou présents dans la solution. En effet, la cinétique de transformation est directement liée à la concentration de ces germes / cristallites. Cette transformation n'est pas une conversion structurale directe dans l'édifice solide vatérite mais doit être considérée comme une recristallisation du carbonate de calcium par dissolution de la vatérite suivie d'une génération de cristallites de calcite. Le grossissement de ces cristallites est plus lent que la dissolution de la vatérite et intervient donc sur l'équilibre de précipitation de la calcite dans une solution saturée de vatérite. L'étape déterminante dans la transformation vatérite→calcite est la croissance des germes de calcite.

Langelin (1979) a remarqué que le taux de transformation de vatérite en calcite peut être accéléré par une augmentation du taux de flux de gaz carbonique dans le milieu réactionnel. Cet auteur a également noté que cette transformation n'est pas accélérée par une élévation de la température. Par contre, une augmentation de la concentration des ions Ca^{2+} semble accélérer le phénomène.

En résumé, toutes les données citées plus haut sur la transformation vatérite→calcite montrent la complexité des phénomènes mis en jeu. Dans ce travail, nous avons pensé utiliser des métaux comme le cuivre et le manganèse comme éléments sondes lors de l'étude de cette transformation en raison des propriétés paramagnétiques de ces ions.

PREPARATION CHIMIQUE DES ECHANTILLONS

Nous avons utilisé pour l'ensemble des opérations effectuées au laboratoire (analyse, lavage, dilution, etc, de l'eau *Milli-Q Plus* (millipore, Continental Water Systems) dont la résistivité est d'environ 15 M Ω cm. Parmi les autres réactifs utilisés, on distingue: les produits de qualité suprapur (Merck) ou ultrapur Normatom (Prolabo) utilisés pour la préparation des échantillons analysés par émission atomique; les acides de qualité standard " RP NORMAPUR"(Prolabo) utilisés dans les bains de lavage du matériel (HCl et HNO₃). Les matériels comme (béchers, fioles, tubes RPE etc) ont été stockés dans des bains d'acides (HNO₃+ HCl) et rincés abondamment avec de l'eau *Milli-Q Plus* avant utilisation. Il est de même pour les appareils à filtrer .

Les solutions métalliques ont été préparées par dissolution de sels Normapur dans l'eau *Milli-Q Plus*(ex : CuCl₂ et MnCl₂) puis diluées pour obtenir des solutions à des concentrations précises (10^{-2} mol dm⁻³ - 10^{-5} mol dm⁻³)

500 ml des solutions précédentes sont ajoutées à 2g de carbonates de calcium et les mélanges obtenus sont agités pour obtenir des phases homogènes. La température est maintenue constante grâce à l'utilisation d'un bain thermostaté à 298°K. Environ 25ml de ces mélanges sont prélevés à différents temps puis filtrés à travers une membrane de nitrate cellulosique de porosité 0,45 μ m (modèle Sartorius). Les carbonates sont caractérisés par la différence de leurs aires spécifiques: la vaterite (17,8 m² /g), la calcite cubique (0,8 m² /g), la calcite scalenoédrique (7,2 m²/g), l'aragonite (6,0 m² /g) .

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Albright, J. N., 1971 . Vaterite stability. Amer. Mineral. 56: 620- 624.

Bancroft, G.M., Brown, J.R. and Fyfe, W.S., 1977. Quantitative X-ray photoelectron spectroscopy (ESCA: studies of Ba²⁺ adsorption on calcite. Chem. Geol., 19: 131- 144.

Bilinski, H. , Kozar, S. and Branica, M., 1976b. Adsorption of heavy metal traces on particulate matter in seawater. In: Colloid and Interface Science, vol. III, Adsorption, Catalysis Solid Surfaces, Wetting, Surface Tension and Water. Academic Press, New York, pp. 211-231.

Bischoff, J. L. ,1968. Catalysis, inhibition and the calcite aragonite problem. II. The vaterite aragonite transformation. Amer. J. Sci., 266:80- 90.

Bradley, W.F., Graf, D.L. and Roth, R.S., 1966. The vaterite type ABo₃ rare-earth borates. Acta Crystallogr. 20: 283-287.

Clark and Thurston, I.C.I., Brevet Brit 1952, 668572.

Compton, R.G. and Pritchard, K.L., 1990. Kinetics of the Langmuirian adsorption of Cu(II) ions at the calcite/water interface. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 86: 129-136.

Davis, J.A., Fuller, C.C., and Cook, A.D., 1987. A model for trace metal sorption processes at the calcite surface : adsorption of Cd^{+2} and subsequent solid solution formation , *Geochim. Cosmochim. Acta.* , 51 :1477-

De Keyser, W. L. and De Gueldre, 1950. Contribution a L'etude de la formation de la calcite, aragonite et vaterite. *Bull. Soc. Chim. Belg.* 59: 40- 71.

DeGroot, K. and Duyvis, E. M., 1966. Crystal form of precipitation calcium carbonate as influenced by adsorbed magnesium ions. *Nature*, 212: 183- 184.

Dekanel, J. and Morse, J.W. , 1978. The chemistry of orthophosphate uptake from seawater onto calcite and aragonite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42: 1335-1340.

Dickens, B. and Bowen, J.S., 1971a. Refinement of the crystal structure of the aragonite phase of CaCO_3 . *J. Res. Nat. Stand. A. Phys. Chem.* 75A: 27-32.

Farben Fabriken Bayer A.G., Brevet Brit., 1962 .903 345.

Franklin, M.L. and Morse, J.W., 1983. The interaction of manganese(II) with the surface of calcite in dilute solutions and seawater. *Mar. Chem.*, 12: 241- 254.

Garrels, R.M. and Mackenzie, F.T., 1971. Evolution of sedimentary rocks. Norton: New York , 397p.

Johnson, C.K., Fortran, A., 1965. Thermal ellipsoid plot program for crystal structure illustrations U.S. Nat'l Tech. Inform. Serv. ORNL- 3794.

Keeney-Kennicutt, W.L. and Morse J.W., 1984. The interaction of Np(V)O_2^+ with common mineral surfaces in dilute aqueous solutions and seawater. *Mar. Chem.*, 15: 133- 150.

Keeney-Kennicutt, W.L. and Morse, J.W., 1985. The redox chemistry of Pu(V)O_2^+ interaction with common mineral surfaces in dilute solutions and seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49: 2577- 2588.

Kinsman, D.J.J. and Holland, H.D., 1969. The coprecipitation of cations with CaCO_3 . IV. The coprecipitation of Sr^{2+} with aragonite between 16 and 96°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 33 :1

Kitano, Y., Kanamori, N. and Yoshioka, S., 1976. Adsorption of zinc and copper ions on calcite and aragonite and its influence on the transformation of aragonite to calcite. *Geochem. J.* 10: 235-262.

Kornicher, W.A., Morse, J.W. and Damasceno, R.N., 1985. The interaction of Co^{2+} with CaCO_3 mineral surfaces in dilute solutions and seawater. *Chem. geol.* , 53: 229- 236.

Langelin, H.R., 1979. De l'idée à l'usine. Etudes en laboratoire et en pilote sur l'obtention un carbonate de calcium de grande pureté. Thèse de doctorat. C.N.A.M.lille. 115.p.

Lippmann, F., 1980. Sedimentary carbonate minerals. Springer-Verlag: New York, p. 228.

Lorens, R.B., 1981. Sr, Cd, Mn and Co distribution coefficients in calcite as a function of calcite precipitation rate, *Geochim. Cosmochim. Acta.*,45 :553.

Matsuda, S., S., Nemori, M., Shiroma, A. and Sato, M., 1968. Transformation of vaterite(I). (Transformation in sodium carbonate solution). *Koubutsugaku-zasshi*, 9: 30- 36.

McBride, M.B., 1980. Chemisorption of Cd^{2+} on calcite surfaces. *J. Soil Sci. Soc. Am.*, 4: 26-28.

McIntire, W.L.,1963. Trace element partition coefficients. A review of theory and application to geology. *Geochim. Cosmochim. Acta* 27: 1209- 1264.

Meyer Von, H.J., 1965. Bildung und morphologie ds vaterites. *Z. Kristallogr. Kristallgeometrie Kristallphys. Kristallchi* 121: 220- 242.

Morse, J.W., 1986. The surface chemistry of calcium carbonate minerals in natural waters: an overview. *Mar Chem.*, 20: 91-112.

Morse, J.W., Shanbhag, P.M., Saito, A. and Choppin, G. R., 1984. Interaction of uranyl ions in carbonate media. *Chem. geol.*, 42: 85- 99.

Morse, J.W. and Mackenzie, F.T.,1990. *Geochemistry of sedimentary carbonates*. Elsevier Science Publishers B.V., The Netherlands. pp.707.

Mucci, A. and Morse, J.W., 1990. Chemistry of low- temperature abiotic calcites: Experimental studies of coprecipitation, stability, and fractionation. *Rev.in Aquatic Sciences*.3: 217-254.

Nakahara, Y., Tazawa, T. and Miyata, K., 1976. Properties of calcium carbonate prepared by interfacial reaction method. *Nippon Kagaku Kaishi*, 5: 732- 736.

Ogino, T., Suzuki, T., Sawada, K., 1987. The formation and transformation mechanism of calcium carbonate in water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51: 2757-2767.

Reeder, R. J., 1983. *Reviews in Mineralogy*. Vol.11. Carbonates: Mineralogy and Chemistry. Series ed. Paul H. Ribbe. Mineralogical Society of America. pp.394.

Robinson, Brevet U.S., 1953, 2 640 757.

Sastri, C.S. and Moller, P. , 1974. Study of the influence of Mg^{2+} ions on $Ca-^{45}Ca$ isotope on the surface layers of calcite single crystals. *Chem. Phys. Lett.*, 26: 116-120.

Shanbhag, P.M. and Morse, J.W., 1982. Americium interaction with calcite and aragonite surfaces in seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 46 : 241-246.

Shannon, R.D., and Prewitt, Ct, 1969. Effective ionic radii in oxides and fluorides *Acta. Crystallo. B25* :925-946.

Smith, R.M. and Martel, A.E., 1976. *Critical stability constants*, vol.4. Plenum, pp.37.

Taft W. H. , 1967. Carbonate rocks . In *Developments in Sedimentology* (eds. G. V. Chilingar, H. J. Bissell and R.W. Fairbridge), Vol. 9B, Chap. 3, pp. 151- 167. Elsevier.

Taylor, Brevet U.S. , 1967, 3 347624.

Thompson, D.W. and Pownall, P.P., 1989. Surface electrical properties of calcite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 131, No 1:74- 82.

Turnbull, A.G., 1973. A thermodynamical study of vaterite. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 37: 1593- 1601.

Walton, 1967. The formation and properties of precipitates. Interscience publishers, NewYork.

Wedepohl, K. H., 1969. Composition and abundance of common sedimentary rocks. In Wedepohl, K. H. ed *Handbook of Geochemistry*, v.1. Springer-Verlag: Berlin, P.250 -271.

Yamaguchi,T. and Murakawa, K., 1981. Preparation of spherical CaCO₃ (vaterite) powder transition to calcite in water. *Zairyo*, 30 : 856- 860.

Zemann, J., 1969. Crystal chemistry. In Wedpohl, K.H., ed., *Handbook of Geochemistry*, v.1. Springer: Berlin , p.12- 36.

Zemann, J., 1981. Zur stereochemie der karbonate for tschr. *Mineral.* 59: 95- 116.

Zirino, A. and Yamamoto, S., 1972. A pH dependent model for the chemical speciation of copper, zinc, cadmium and lead in seawater. *Limonology and Oceanography*.

CHAPITRE II

**CHAPITRE II - EFFET DU MANGANESE(II) SUR LA
TRANSFORMATION CRISTALLINE DE LA VATERITE :
ETUDES SPECTROSCOPIQUES**

A) INTRODUCTION	45
B) RESULTATS	47
1) ANALYSE DU MANGANESE PAR ICP - AES	47
2) ANALYSE AU MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)	48
3) ANALYSE SPECTROSCOPIQUE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)	53
4) ANALYSES SPECTROSCOPIQUES VIBRATIONNELLES IR ET RAMAN.	57
5) MESURES D'AIRES SPECIFIQUES	61
6) ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE DE RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE (RPE)	66

CHAPITRE II

A) INTRODUCTION

Le manganèse est assez semblable au fer dans ses propriétés chimiques et les caractères généraux de ses combinaisons (Pascal, 1960). Le manganèse peut prendre des valences de 1 à 7. Dans la nature, ce métal est assez répandu et ses valences les plus communes sont 2, 3 et 4. Il est présent parmi les constituants minéraux des plantes, dans le sang des mammifères, et surtout dans la matière minérale (sols, roches et sédiments) à l'état d'oxydes. Le manganèse se rencontre encore, mais en plus petites quantités à l'état de sulfures ou *alabandine*, de carbonate ou *rhodochrosite*, et de phosphate. On le rencontre aussi dans les silicates : sous une forme hydratée *bementite* ou anhydre *rhodonite* ($MnSiO_3$). Outre ces composés de composition chimique relativement bien définie, on le trouve également associé dans la nature à d'autres métaux tels que le fer essentiellement sous forme d'oxydes [ces composés sont exploités comme minerais ; citons pour exemple la *franklinite* qui est utilisée pour la production des ferro-alliages].

Au cours d'études antérieures, nous avons montré que dans les particules en suspension et sédiments de la Seine (Ouddane, 1990 ; Boughriet et al., 1992 a et

b) et dans les eaux côtières du Nord de la France (Skiker, 1989 ; Boughriet et al., 1994 ; Courcot- Deram, 1995), le manganèse se répartit essentiellement dans les 3 phases : carbonate ; oxydes/hydroxydes ; et résiduelle (argiles). Néanmoins, nous avons remarqué que dans ces conditions naturelles ce métal est principalement associé au carbonate de calcium avec un degré d'oxydation de 2. Ainsi, le pourcentage de Mn(II) lié à la phase carbonate peut souvent dépasser 40% du manganèse total dans les particules en suspension des eaux côtières [bien oxygénées] du Nord de la France ; et ce pourcentage peut atteindre 75% dans les sédiments anoxiques de la Seine (Martin, 1996). L'adsorption des ions Mn^{2+} survient à la surface des grains de calcite et conduit à la formation d'un précipité de $MnCO_3$ [sel moins soluble que $CaCO_3$] ; et cette précipitation va permettre de ralentir, voire empêcher, toute réaction d'oxydation du manganèse (II) par l'oxygène dissous. De ces études, nous avons en plus montré que dans ces eaux : (i) la phase carbonate correspond à de la calcite ; (ii) la solubilité du manganèse (II) [en sachant que les espèces manganèse aux états d'oxydation III et IV sont considérés comme insolubles] diminue sensiblement à mesure que la surface spécifique du carbonate de calcium naturel croît [phénomène lié à l'existence de micro-algues « coccolites » constituées d'une carapace de calcite à surface spécifique très élevée], ceci par exemple au cours du développement d'une prolifération d'algues (BLOOM) qui survient à certaines périodes de l'année ; et (iii) le pH, le pO_2 (concentration en oxygène dissous), le potentiel naturel (Eh ou pE) mesurés dans ces eaux naturelles ainsi que la proportion de calcite dans la phase solide sont des paramètres importants dans l'interprétation thermodynamique de la stabilité du degré d'oxydation II du Mn.

En raison du rôle des carbonates sur la stabilité du manganèse (II) révélé au cours de nos études antérieures, nous avons voulu compléter nos connaissances chimiques sur ce sujet en étudiant le comportement de cet ion métallique sur un

carbonate de calcium métastable : **la vatérite**. Nous nous sommes donc intéressés à l'adsorption des ions Mn^{2+} sur la vatérite au cours de sa transformation cristalline dans l'eau *Milli-Q Plus*, et avons évalué l'effet des changements morphologiques et d'aire spécifique des grains de vatérite sur la quantité de métal adsorbé.

Dans le paragraphe qui suit, nous avons analysé le manganèse total présent dans les phases liquide et solide de nos échantillons récupérés à différents temps de réaction en utilisant la spectroscopie d'émission atomique (**ICP-AES**).

B) RESULTATS

1) ANALYSE DU MANGANESE PAR ICP-AES

Au moyen de la technique ICP-AES, nous avons entrepris l'analyse du manganèse dans les phases liquide et solide de nos échantillons constitués de vatérite en suspension dans une solution de $Mn(II)$ 10^{-4} , 10^{-3} et 10^{-2} M. Avant toute analyse, nous avons acidifié les filtrats et attaqué les solides au moyen d'acide chlorhydrique concentré. Les résultats ICP-AES montrent bien que les ions Mn^{2+} sont rapidement éliminés de la phase liquide, et quelle que soit la concentration de ce métal son temps d'adsorption sur $CaCO_3$ ne dépasse pas quelques minutes.

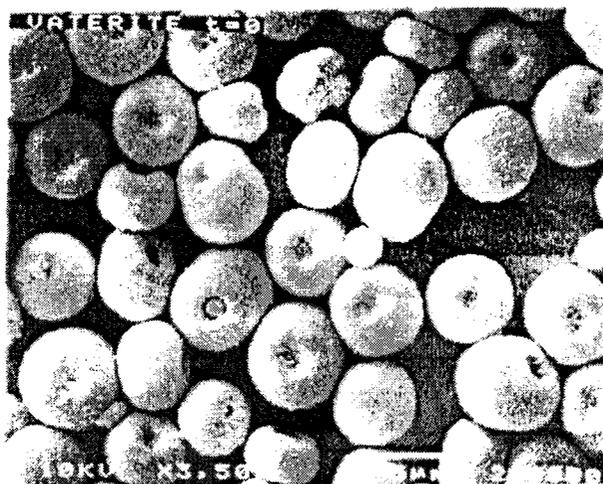
Dans le paragraphe suivant, nous avons utilisé le microscope électronique à balayage (**MEB**) pour obtenir des informations sur la morphologie des grains de vatérite en suspension dans une solution 10^{-4} , 10^{-3} et 10^{-2} M de manganèse (II) au cours de la transformation cristalline de ce carbonate de calcium métastable.

2) ANALYSE AU MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)

Etude morphologique des grains de vatérite dans l'eau ultra-pure (en absence de Mn(II)) — Nous avons représenté sur la figure (II-1) des clichés MEB obtenus à partir de nos échantillons solides récupérés à différents temps de lavage (allant de 1 h à 4 jours) dans l'eau *Milli-Q Plus*. Les cristaux de vatérite sont initialement sous forme de sphères ou pseudo-sphères avec des diamètres compris entre 0,5 et 5,0 μm . Au cours de la transformation cristalline, ces sphères se modifient progressivement à cause de l'apparition de calcite cubique. Les cristaux naissants ont des dimensions variant de 1,5 à 4,5 μm . Nous avons constaté qu'au cours de ce processus les grains de vatérite s'agglomèrent pour donner des particules de diamètres compris entre 2,5 et 5,5 μm avant de se transformer totalement en calcite cubique. L'achèvement de cette transformation nécessite un temps de lavage d'au moins 24 h. Pour simplifier, le mécanisme réactionnel est constitué de 3 étapes : (i) une dissolution progressive des petits cristaux de vatérite à la surface des grains ; suivie de (ii) la génération de microgermes de calcite cubique [qui est un carbonate de calcium thermodynamiquement plus stable que la vatérite] dans la phase liquide ; et finalement (iii) une précipitation de la calcite cubique donnant naissance à des cristaux de formes rhomboédriques.

Transformation cristalline de la vatérite en présence de Mn(II) — Pour des concentrations de manganèse(II) égales à 10^{-4} et 10^{-3} M, nous avons obtenu des clichés MEB comparables à ceux observés lorsque la réaction s'effectue en absence de ce métal (Fig. II-2 et Fig. II-3). Cependant, cette transformation progresse plus lentement en présence des ions Mn^{2+} au fur et à mesure que les

a)



b)

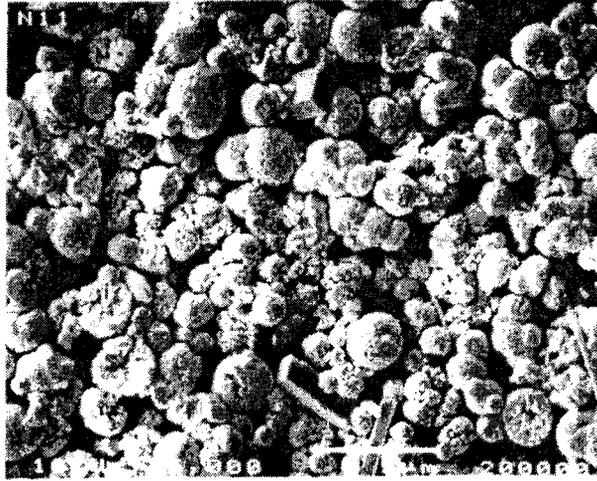


c)

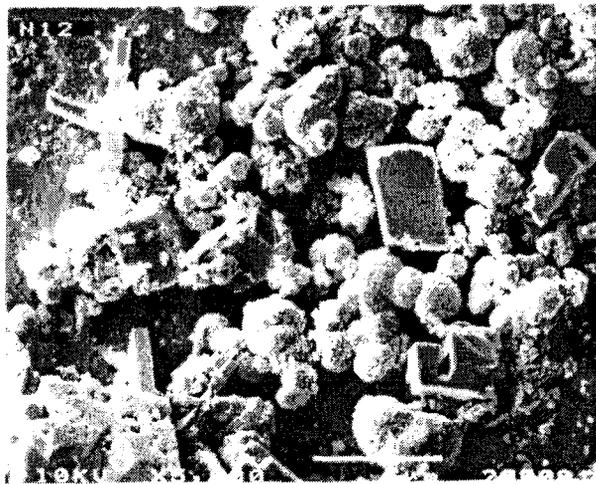


Figure II-1 : Microphotographies MEB montrant l'évolution morphologique des solides [récupérés par filtration] au cours de la transformation cristalline de la vaterite en suspension dans l'eau *Milli-Q Plus*. Temps de réaction : a) 0 h ; b) 24 h ; ce cliché MEB a été comparé à ceux des carbonates de calcium purs : c) calcite cubique.

a)



b)

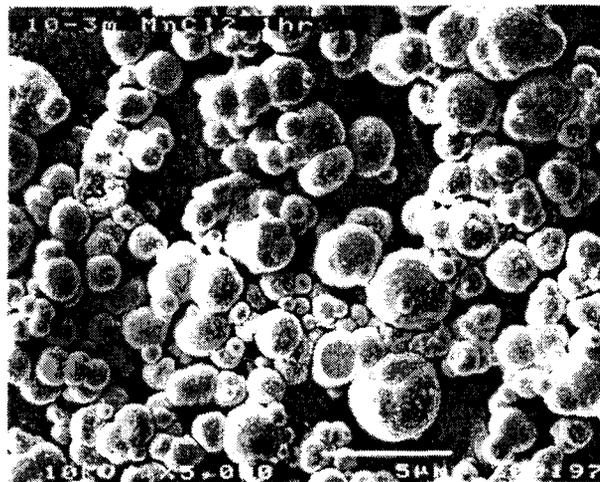


c)

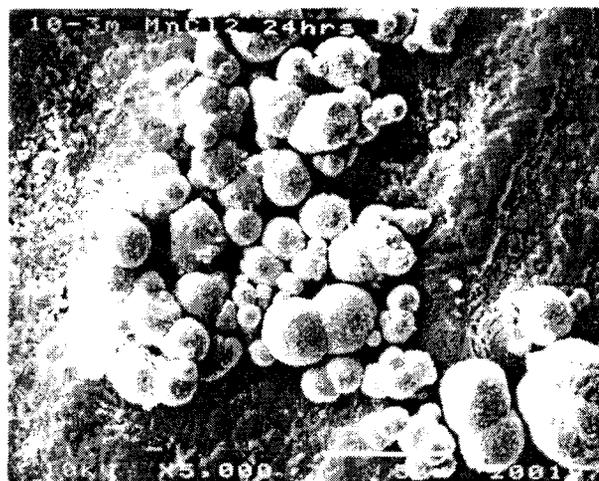


Figure II-2 : Microphotographies MEB montrant l'évolution morphologique des solides [récupérés par filtration] au cours de la transformation cristalline de la vatérite en suspension dans une solution de chlorure de manganèse (II) de concentration égale à $10^{-4}M$. Temps de réaction : a) 6h; b) 24h ; c) 4 jours.

a)



b)



c)

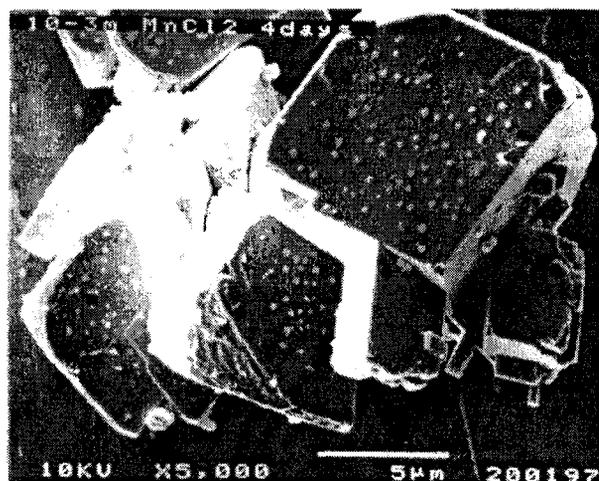
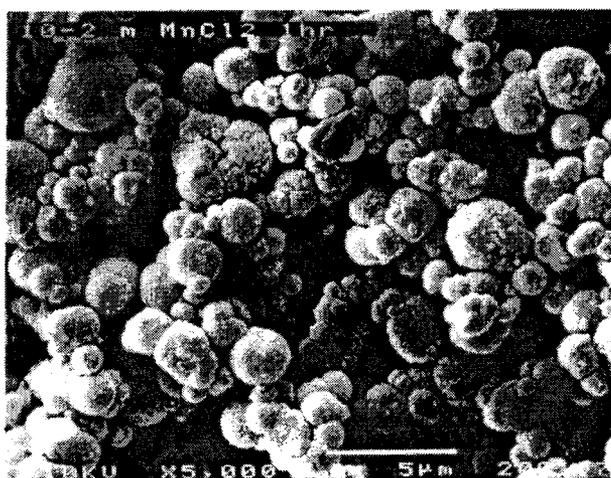


Figure II-3: Microphotographies MEB montrant l'évolution morphologique des solides [récupérés par filtration] au cours de la transformation cristalline de la vatérite en suspension dans une solution de chlorure de manganèse II de concentration égale à 10^{-3} M. Temps de réaction: a) 1 h ; b) 24h ; c) 4 jours.

a)



b)



c)

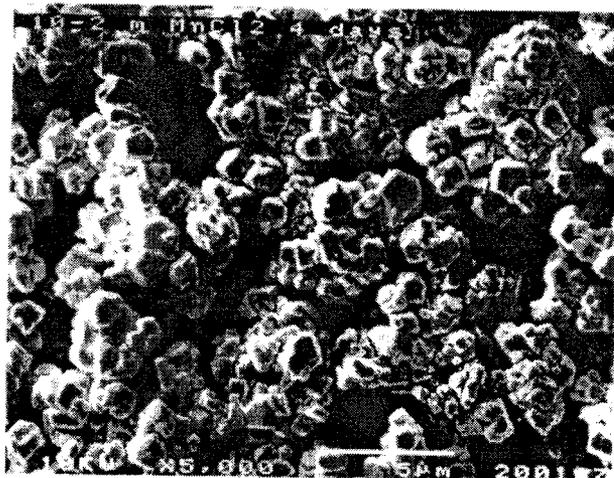


Figure II-4: Microphotographies MEB montrant l'évolution morphologique des solides [récupérés par filtration] au cours de la transformation cristalline de la vatérite en suspension dans une solution de chlorure de manganèse II de concentration égale à 10^{-2} M. Temps de réaction: a) 1 h ; b) 24h ; c) 4 jours.

teneurs de manganèse(II) augmentent. Ainsi, pour achever totalement la transformation cristalline, un temps de lavage de 2 jours est nécessaire lorsque la vatérite est en suspension dans une solution de Mn(II) 10^{-4} M, et d'environ 4 jours dans une solution de Mn(II) 10^{-3} M. Aux fortes concentrations de manganèse(II) (10^{-2} M), les clichés MEB (Fig. II-4) révèlent qu'après plusieurs jours de réaction apparaissent des cristaux rhomboédriques de calcite cubique accompagnés d'autres particules que nous attribuerons par la suite à l'entité MnCO_3 (rhodochrosite) grâce à l'utilisation de la technique **DRX**.

Afin de confirmer ces observations au microscope **MEB**, nous avons entrepris dans le paragraphe suivant l'étude par spectroscopie de diffraction des rayons X (**DRX**) de nos échantillons solides afin d'identifier les espèces cristallines mises en jeu lors de cette transformation.

3) ANALYSE SPECTROSCOPIQUE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)

Nous avons représenté sur la figure (II-5a) les spectres DRX de nos échantillons solides récupérés à différents temps de lavage de la vatérite en suspension dans l'eau *Milli-Q Plus* et en absence de toutes traces de manganèse(II). Notons qu'avant tout lavage le spectre observé correspond bien à celui attendu pour la phase pure : vatérite. Après 6 h de lavage, les raies DRX attribuées à la vatérite diminuent alors qu'apparaissent de nouveaux pics correspondant à la calcite cubique. Cette transformation est complète après environ 24 h de lavage, comme cela a été constaté au cours de nos analyses MEB décrites ci-dessus. Nous détaillerons plus cette étude DRX dans le chapitre III.

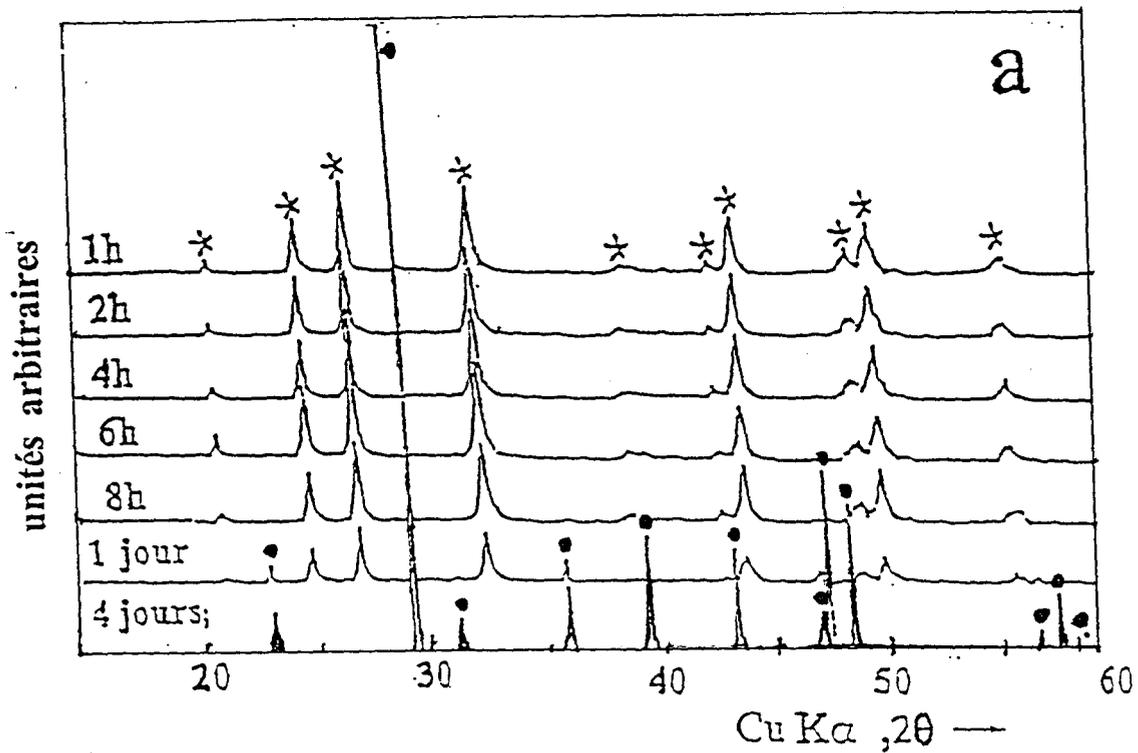


Figure II-5a : Evolution en fonction du temps de réaction des spectres DRX des solides récupérés [par filtration] au cours de la transformation cristalline de la vaterite en suspension dans l'eau *Milli-Q Plus* : pics DRX caractéristiques de la vaterite (\star) ; calcite cubique (\bullet).

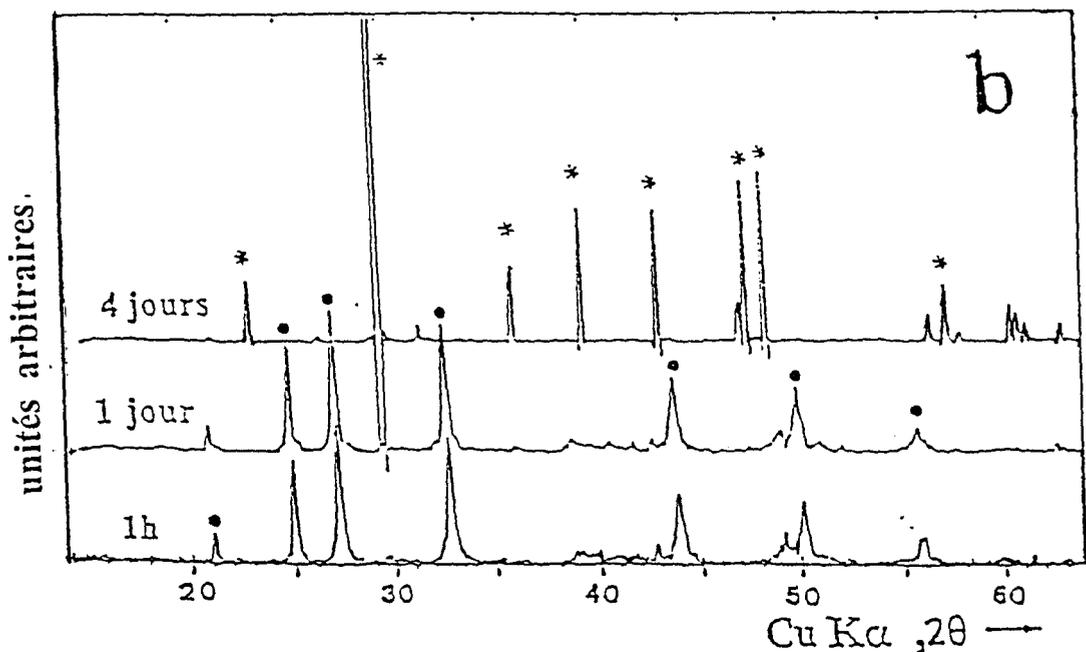


Figure II-5b : Evolution en fonction du temps de réaction des spectres DRX des solides récupérés [par filtration] au cours de la transformation cristalline de la vaterite en suspension dans une solution de chlorure de manganèse(II) de concentration égale à 10^{-4} M : pics DRX caractéristiques de la vaterite (\bullet) ; calcite cubique (\star).

Aux faibles concentrations de manganèse(II) (10^{-4} M), nous avons remarqué sur les spectres DRX (Fig.II-5b) que ce métal contribue à ralentir le processus de transformation cristalline de la vaterite. En effet, les pics DRX de la calcite cubique n'apparaissent qu'après environ 2 h de réaction ; et il faut attendre au moins 3 jours pour que la transformation vaterite \rightarrow calcite cubique soit complète.

Pour une concentration plus élevée de manganèse(II) (10^{-3} M), nos études DRX (Fig. II-5c) montrent que le phénomène de ralentissement de la transformation cristalline de la vaterite est accentué. En effet, les raies DRX de la calcite cubique n'apparaissent qu'après un jour de réaction; et cette transformation n'est complète qu'après plus de 3 jours de lavage. Notons qu'au cours de ces analyses DRX seuls les pics de la vaterite non transformée et de la calcite cubique, générée lors de ce processus, ont pu être détectés.

Aux concentrations élevées de manganèse(II) (10^{-2} M) l'examen détaillé des spectres DRX (Fig. II-5d) de nos échantillons solides récupérés à différents temps de réaction montre que les raies correspondant à la vaterite diminuent rapidement et ne sont nettement détectées qu'au début de la procédure de lavage. Après un temps de lavage ≥ 24 h , apparaissent de nouveaux pics DRX que nous avons attribués au carbonate de manganèse *rhodochrosite*; la phase vaterite disparaît en faveur de la calcite cubique. Après plusieurs jours de lavage (≥ 3 jours), seules subsistent les phases calcite cubique et rhodochrosite et leur intensité de raie DRX reste constante. La formation du carbonate de manganèse résulte de sa faible solubilité dans l'eau [$pK_{s(\text{MnCO}_3)}=10^{-10,54}$]. La précipitation de MnCO_3 survient grâce à l'excès des ions Mn^{2+} en interaction favorable avec les ions carbonates provenant de la dissolution de la vaterite. La stabilité chimique de la

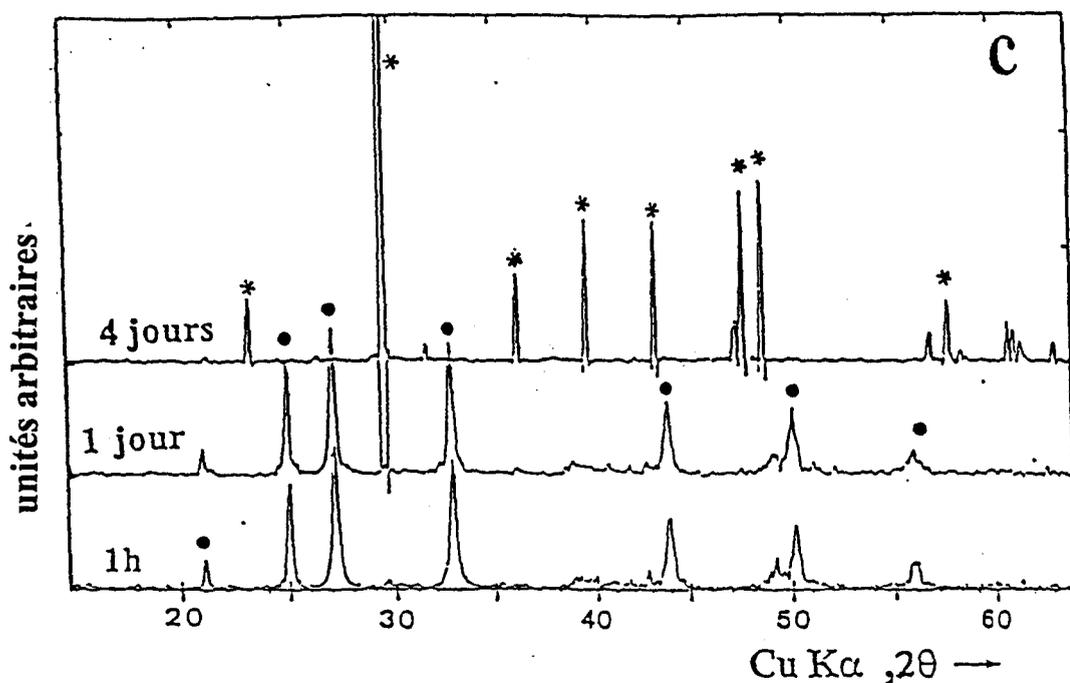


Figure II-5c: Evolution en fonction du temps de réaction des spectres DRX des solides récupérés [par filtration] au cours de la transformation cristalline de la vaterite en suspension dans une solution de chlorure de manganèse(II) de concentration égale à 10^{-3} M: pics DRX caractéristiques de la vaterite (●); calcite cubique (*).

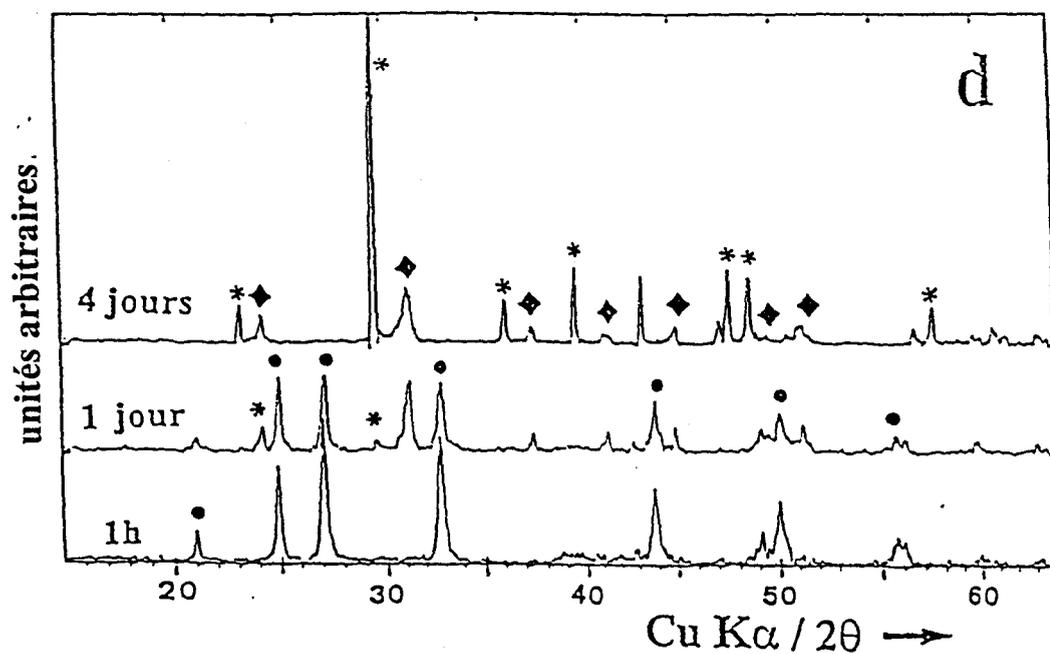


Figure II-5d: Evolution en fonction du temps de réaction des spectres DRX des solides récupérés [par filtration] au cours de la transformation cristalline de la vaterite en suspension dans une solution de chlorure de manganèse(II) de concentration égale à 10^{-3} M: pics DRX caractéristiques de la vaterite (●); calcite cubique (*); rhodochrosite (◆).

rhodochrosite générée explique l'intensité d'abord croissante puis constante dans le temps de ces raies DRX observées.

Pour résumer, grâce à la technique DRX, nous avons caractérisé les diverses formes cristallines de carbonate de calcium mises en jeu au cours de la transformation de la vatérite, sous l'influence des ions Mn^{2+} ajoutés à des concentrations variables, dans l'eau ultrapure. Pour conforter nos résultats sur la composition chimique de nos échantillons solides, nous avons entrepris, dans le paragraphe suivant, une étude générale des propriétés vibrationnelles moléculaires des composés mis en jeu et l'évolution de ces solides dans le temps en utilisant les spectroscopies infra-rouge (IR) et Raman.

4) ANALYSES SPECTROSCOPIQUES VIBRATIONNELLES IR ET RAMAN

Nous avons représenté sur la (figure II-6) les spectres IR des solides récupérés lors de la transformation cristalline de la vatérite dans l'eau ultra-pure. La bande intense située à 745 cm^{-1} caractérise la vatérite; elle disparaît progressivement au cours de cette réaction alors qu'une autre bande, localisée à 712 cm^{-1} , apparaît et son intensité atteint un maximum après 24 h. En comparant ce spectre IR à ceux des différentes formes cristallines connues du carbonate de calcium, nous avons attribué le pic IR situé à 712 cm^{-1} à celui de la calcite cubique. Ce résultat confirme bien que la transformation structurale de la vatérite dans l'eau conduit uniquement au produit final : calcite cubique, comme nous l'avons déjà révélé précédemment au moyen des techniques MEB et DRX.

En utilisant la spectroscopie Raman, nous avons détecté plusieurs bandes intenses correspondant à la vatérite (Fig.II-7) : (i) une bande $A_{1g,int}$ (ν_1 ; élongation

symétrique) située à 1100 cm^{-1} et attribuée à l'ion carbonate (CO_3^{2-}) ; (ii) une bande $E_{g,int}^i$ (ν_4 ; déformation dans le plan) située à 755 cm^{-1} ; (iii) une bande $E_{g,ext}$ est observée dans la région $305\text{-}200\text{ cm}^{-1}$; et (iv) des raies de faibles intensités détectées entre 1450 et 1750 cm^{-1} et correspondant respectivement à un mode de vibration ν_3 et une combinaison des bandes ν_1 et ν_4 . Après plusieurs heures de lavage de la vatérite, ces bandes Raman disparaissent au profit de trois nouvelles raies [qui sont situées à $715,5$, 284 et 159 cm^{-1}] attribuées à la calcite cubique (en comparant ce spectre Raman à ceux des différentes formes cristallines du carbonate de calcium).

Nous avons représenté sur la figure II-6 le spectre IR du solide récupéré après 7 jours de lavage de la vatérite mis en suspension dans une solution de manganèse(II) de concentration 10^{-2} M . Sur ce spectre apparaît une bande située à 712 cm^{-1} qui est caractéristique de la calcite cubique. La bande à 1418 cm^{-1} [qui est caractéristique des groupements CO_3^{2-} des composés carbonates] devient très large : elle s'étale en effet de 1360 à 1564 cm^{-1} . Alors qu'une large bande située à 3436 cm^{-1} (qui est de faible intensité dans le cas de la calcite cubique pure) augmente sensiblement dans ce cas. Pour expliquer ces phénomènes spectraux, nous avons enregistré le spectre IR de deux échantillons de carbonate de manganèse : l'un « synthétique » et l'autre « naturel » (FigureII-6). Nous observons plusieurs raies IR intenses dans le domaine $1389\text{-}1478\text{ cm}^{-1}$ et 3436 cm^{-1} comparables à celles détectées dans nos échantillons de vatérite dopée au manganèse(II) (dans une solution 10^{-2} M). Cette constatation nous permet donc de confirmer sans ambiguïté la formation de rhodochrosite dans nos mélanges vatérite + Mn^{2+} .

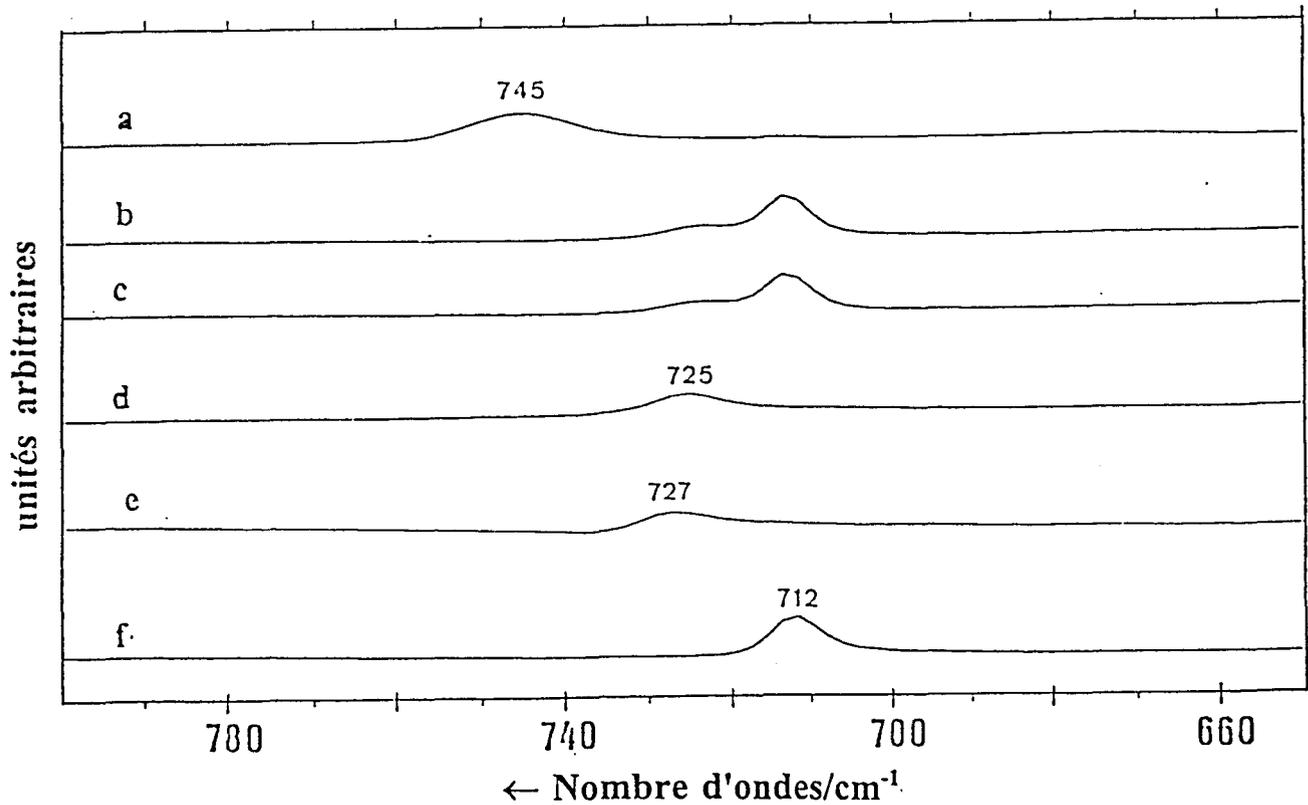
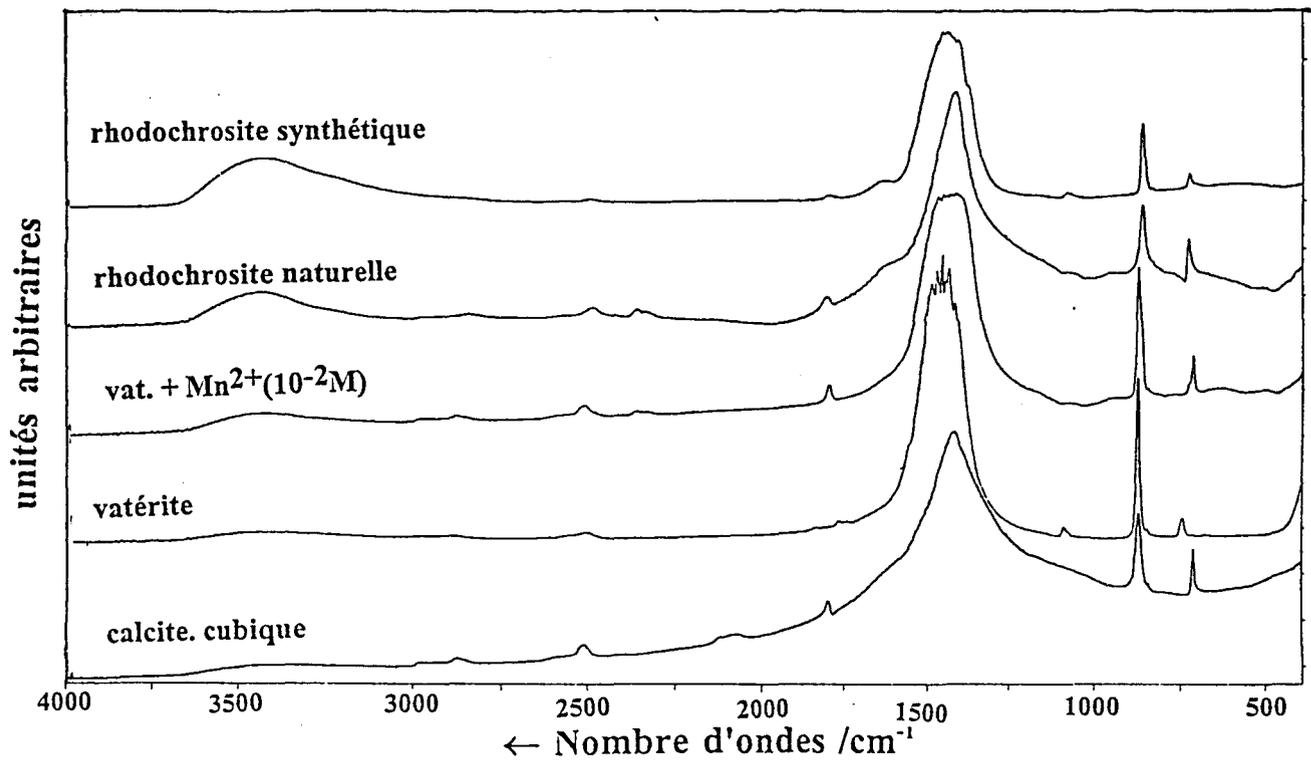


Figure II-6 : Evolution en fonction du temps de réaction des spectres IR de la vatérite au cours de sa transformation cristalline dans une solution de chlorure de manganèse(II) de concentration égale à $10^{-2}M$: a) vatérite pure ; b) après 7 jours ; c) après 4 jours. Comparaison de ces spectres avec ceux des phases minérales pures : d) rhodochrosite synthétique ; e) rhodochrosite naturelle ; f) calcite cubique.

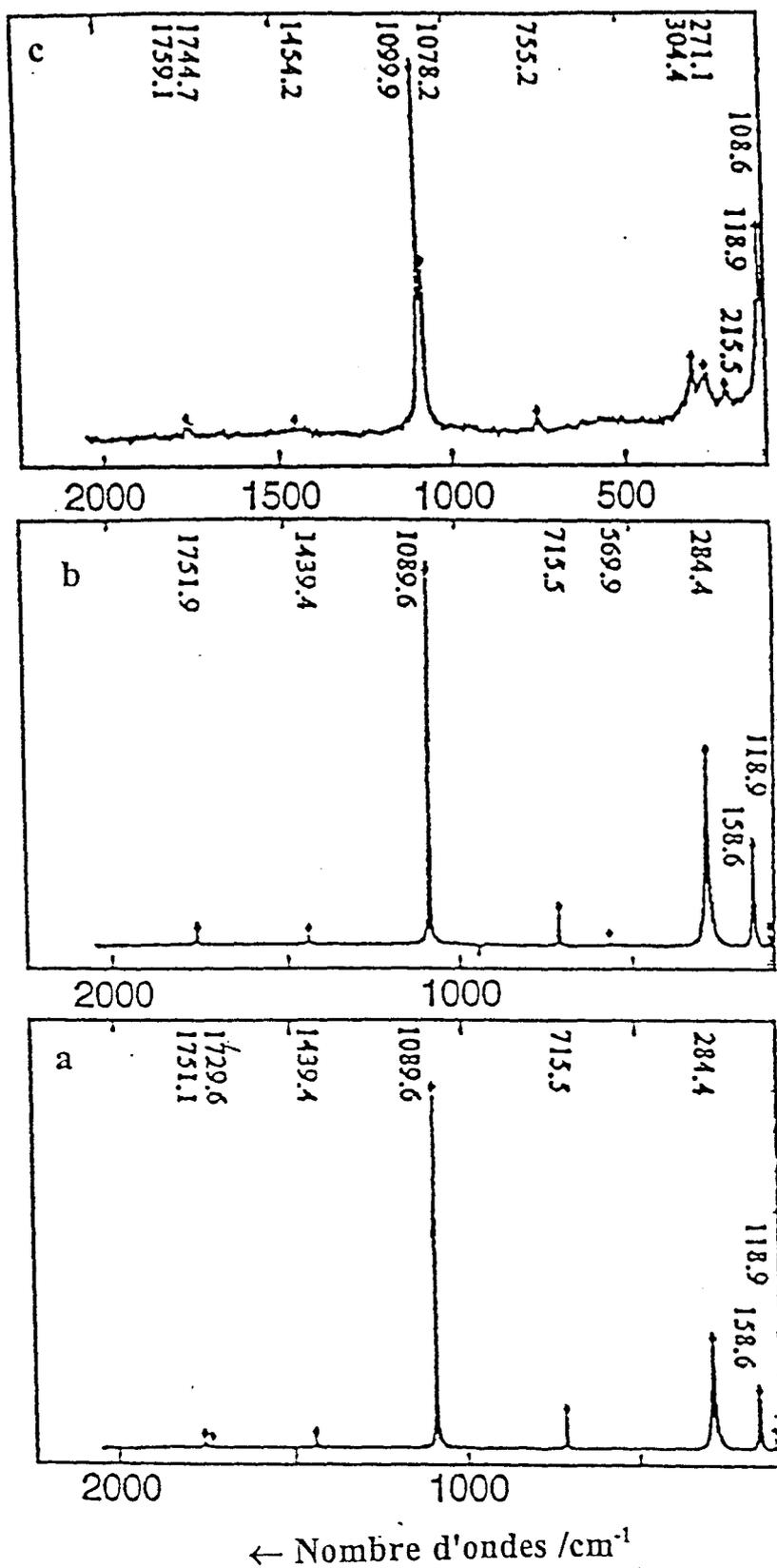


Figure II-7 : Spectres Raman du solides récupérées après 24 h de réaction lors de la transformation cristalline de la vaterite dans l'eau ultra- pure (a). Ce spectre a été comparé à ceux des carbonates de calcium purs : calcite cubique (b) ; vaterite (c) .

Grâce aux techniques MEB, DRX, IR et Raman, nous avons caractérisé les différentes entités cristallines et chimiques mises en jeu lors de la transformation cristalline de la vaterite dans l'eau ultra pure, ceci en absence et en présence d'ions Mn^{2+} . L'adsorption métallique sur la vaterite et les phénomènes chimiques et structuraux qui en découlent doivent contribuer à modifier l'aire spécifique des grains de carbonate de calcium. Dans cette hypothèse, nous avons entrepris dans le paragraphe suivant des mesures d'aire spécifique de nos échantillons solides, et avons discuté des résultats.

5) MESURES D'AIRES SPECIFIQUES (BET)

La technique BET (Brunauer Emmet Teller) consiste à évaluer la quantité de gaz inerte (azote) adsorbée en une monocouche à la surface des grains. Pour cela, nous avons utilisé un appareil du type *QUANTASORB Junior* commercialisé par Ankersmit. L'échantillon disposé en U à l'intérieur d'une cellule en verre est tout d'abord dégazé à 130°C pendant 30 minutes sous un courant d'azote très pur (99,995%). Une fois refroidi, on procède à la physisorption à l'aide d'un mélange gazeux composé de 30% de gaz adsorbant (azote) et de 70% de gaz porteur inerte (hélium pur). L'adsorption et la désorption se produisent respectivement dès que la cellule contenant l'échantillon est immergée puis retirée d'un Dewar rempli d'azote liquide (-196°C). Ces deux processus sont suivis en mesurant la variation de la conductivité thermique du flux gazeux résultant des changements de concentration d'adsorbat. L'aire des pics obtenus est proportionnelle à la quantité d'azote retenu à la surface, puis désorbé lors de la remontée en température de l'échantillon. Sachant que dans le cas de la physisorption de l'azote à la température de l'azote liquide, la surface occupée par une molécule d'azote est de $16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$, le nombre de molécules adsorbées sur les grains solides peut être

Temps (h)	Vatérite pure	10^{-4} M Mn	10^{-3} M Mn	10^{-2} M Mn
0	16,7	16,7	17,2	18,1
1	15,4	16	17,1	17,6
2	14,9	15,7	17,4	18,1
3	14,7	16,1	16,4	17,1
4	15,2	14,8	17,7	17,5
5	13,5	14,5	18	18,1
16	13,4	14,5	17,4	15,2
24	4,5	11,2	16,5	14,9
48	3,3	7	17,8	14,8
67	2	6,9	17,5	14,9

Tableau II-1 : Valeurs des aires spécifiques des solides récupérés [par filtration] lors de la transformation cristalline de la vatérite en suspension, d'une part dans l'eau *Milli-Q Plus* et d'autre part dans différentes solutions de chlorure de manganèse(II) de concentrations égales à 10^{-4} , 10^{-3} et 10^{-2} M.

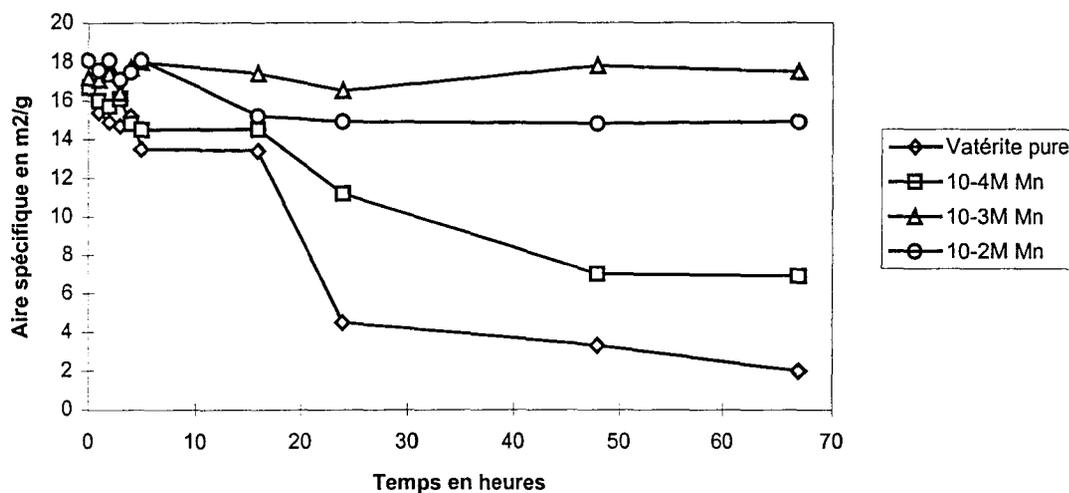


Figure II-8A : Evolution en fonction du temps de réaction de l'aire spécifique de la vatérite au cours de sa transformation cristalline en absence et en présence de manganèse(II) ($MnCl_2$) dans l'eau *Milli-Q Plus*.

déterminé. Ce calcul nous permet ensuite d'atteindre l'aire spécifique totale de notre échantillon par gramme de solide analysé.

Dans le tableau II-1, nous avons reporté les valeurs d'aire spécifique de la vatérite transformée au cours de son lavage dans l'eau ultrapure. Nous avons en plus représenté sur la figure II-8A l'évolution des aires spécifiques de nos échantillons solides en fonction du temps d'avancement de la réaction. Avant lavage, la surface spécifique de la vatérite utilisée est de l'ordre de $18 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Au cours du lavage, cette valeur reste quasi-constante pendant 16 h ; puis elle diminue brusquement pour atteindre une valeur de l'ordre de $2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ après 24 h de réaction. La valeur de $2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ correspond bien à celle trouvée pour un échantillon de calcite cubique. Ce résultat confirme donc que le produit résultant de la transformation cristalline de la vatérite n'est autre que la calcite cubique. Au cours de la réaction, la diminution de l'aire spécifique mesurée semble être liée aux changements de structure que subit la vatérite [notons que : la vatérite cristallise dans un système hexagonal ayant les paramètres de maille : $a = 4,11 \text{ \AA}$ et $c = 8,51 \text{ \AA}$; et la calcite cubique cristallise dans un système rhomboédrique ayant les paramètres de maille : $a = 6,40 \text{ \AA}$ et $\alpha = 46,1^\circ$ ou bien $a = 12,82 \text{ \AA}$ et $\alpha = 101^\circ 54' 3''$].

Aux faibles concentrations de manganèse(II) (10^{-4} M), les aires spécifiques mesurées sur nos échantillons varient de $16,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (au début de la réaction) à $6,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (à la fin de la réaction). Cette variation s'explique d'une part par la formation de calcite cubique et d'autre part par des modifications chimiques [à la surface des grains] engendrées par la substitution partielle des ions Ca^{2+} provenant de la surface de la calcite par les ions Mn^{2+} présents dans la phase liquide.

Pour une concentration de manganèse(II) égale à 10^{-3} M, les mesures BET indiquent que l'aire spécifique des solides récupérés au cours de la réaction « vatérite + Mn^{2+} » varie peu alors que la transformation cristalline vatérite \rightarrow calcite cubique a lieu [comme nous l'avons démontré précédemment par diverses techniques spectroscopiques]. Notons que les valeurs d'aire spécifique diffèrent fortement de celles obtenues lorsque la vatérite se trouve en interaction avec le cuivre (II) (voir chapitre III). Cette différence de comportement des ions Mn^{2+} et Cu^{2+} vis à vis de la vatérite peut s'expliquer en partie par le fait que la saturation complète de la surface des grains de vatérite par adsorption d'ions métalliques survient mieux avec le cuivre(II) qu'avec le manganèse(II). L'absence de phénomène de saturation par les ions Mn^{2+} va entraîner dans le milieu réactionnel la génération d'une nouvelle phase $MnCO_3$ (rhodochrosite). Nous avons prouvé l'existence d'une telle phase au cours de nos études spectroscopiques précédentes. Comme les grains de vatérite ne sont jamais entièrement saturés d'ions Mn^{2+} , ceci explique pourquoi la dissolution de ce carbonate de calcium et donc sa transformation cristalline ont lieu, mais cependant avec un certain retard.

Aux concentrations élevées de manganèse(II) (10^{-2} M), l'aire spécifique de nos échantillons solides diminue légèrement au cours de la réaction (Fig.II-8A). Par ailleurs, une analyse DRX de ces solides a permis de montrer l'existence de rhodochrosite et de calcite cubique. Ceci nous a conduits à penser que la diminution d'aire spécifique constatée au cours de cette transformation cristalline serait due à la formation de carbonate de manganèse et de calcite cubique. Cependant, les raies DRX caractéristiques de $MnCO_3$ sont relativement larges et peu intenses, ce qui semble indiquer qu'une partie du carbonate de manganèse généré au cours de la réaction doit être amorphe. Pour prouver l'importance de l'état de cristallisation de $MnCO_3$ sur la valeur de l'aire spécifique de nos

échantillons, nous avons réalisé une série d'expériences en laboratoire. Nous avons tout d'abord synthétisé du carbonate de manganèse, puis effectué une analyse DRX de ce composé, et finalement mesuré son aire spécifique. Les résultats montrent que le produit est amorphe et possède une surface spécifique importante d'environ $220 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Nous avons ensuite renouvelé ces mêmes expériences sur de la rhodochrosite naturelle [carbonate de manganèse cristallisé], et avons trouvé une valeur d'aire spécifique beaucoup plus faible : $0.65 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Pour étayer ces expériences, nous avons en plus chauffé le carbonate de manganèse synthétique (amorphe) sous un courant d'air chaud ($\sim 700^\circ\text{C}$), et avons constaté au cours du temps une nette diminution de la surface spécifique de l'échantillon au fur et à mesure de la disparition du caractère amorphe (Fig. II-8B). Tous ces résultats indiquent donc, qu'au cours de la transformation cristalline de la vatérite en suspension dans une solution d'ions $\text{Mn}^{2+} 10^{-2} \text{ M}$, l'aire spécifique des solides récupérés après filtration, reste toujours importante en raison de la génération progressive de MnCO_3 amorphe qui est un composé à surface spécifique élevée ($\sim 200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

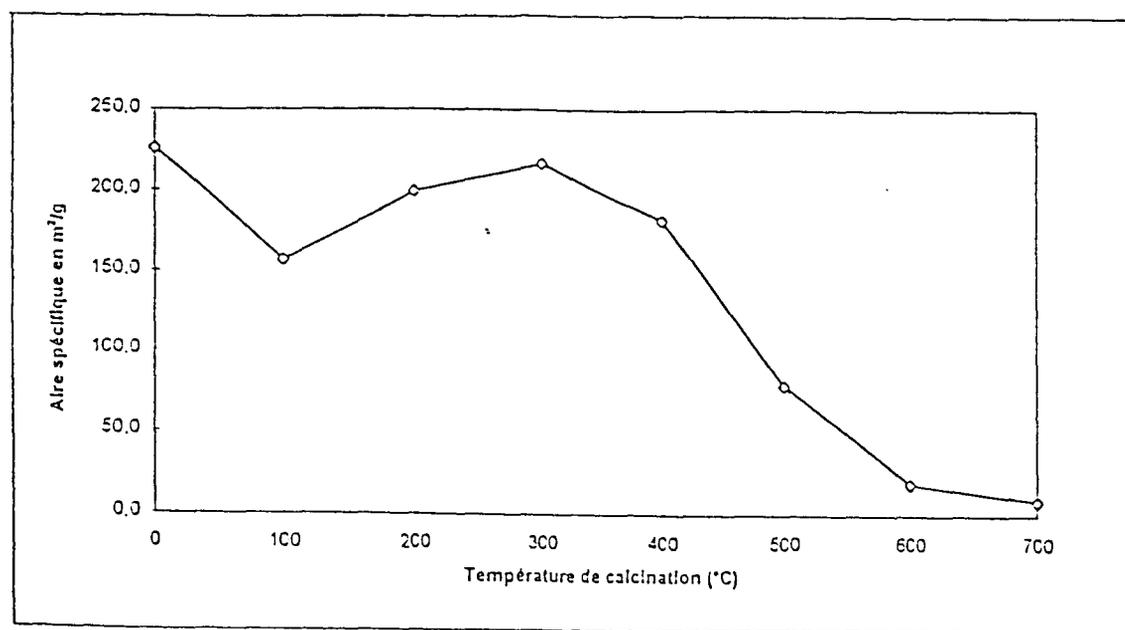


Figure II-8B : Evolution en fonction de la température de calcination de l'aire spécifique de la rhodochrosite synthétique.

Grâce aux propriétés paramagnétiques du manganèse(II), nous avons ensuite appliqué la méthode de résonance paramagnétique électronique (RPE) à nos échantillons : (i) en vue d'obtenir des renseignements sur les changements structuraux (causés par la transformation de la vatérite en calcite cubique) qui sont à l'origine de modifications dans l'orientation des ions Mn^{2+} [qui sont initialement adsorbés sur une matrice métastable] à l'intérieur des réseaux cristallins de $CaCO_3$; et (ii) d'évaluer l'état de dispersion et/ou d'agglomération de Mn^{2+} à la surface des grains de carbonate de calcium.

Afin d'alléger le contenu du paragraphe RPE qui suit, nous avons reporté en ANNEXE le principe de la méthode RPE..

6) ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE DE RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE (RPE)

Nous avons préalablement enregistré le spectre RPE de la vatérite pure utilisée au cours de nos expériences et n'avons détecté aucun signal correspondant à une éventuelle impureté paramagnétique. Puis nous avons enregistré à différents temps de réaction une série de spectres RPE des échantillons solides récupérés après filtration d'un mélange « vatérite + Mn(II) » dans l'eau ultrapure.

Aux faibles concentrations de manganèse(II) (10^{-4} M), l'allure générale des spectres RPE (Fig.II-9) observés correspond bien aux descriptions faites dans la littérature lorsque l'ion Mn^{2+} se trouve incorporé dans la matrice carbonate de calcium (Hurd et al., 1954 ; Wildeman, 1969/1970 ; White et al., 1977 ; McBride, 1979 ; Pingitore et al., 1988 ; Wartel et al., 1990 ; Boughriet et al., 1992 ; Rivaro et al., 1994). Après quelques minutes de lavage de la vatérite par la solution de

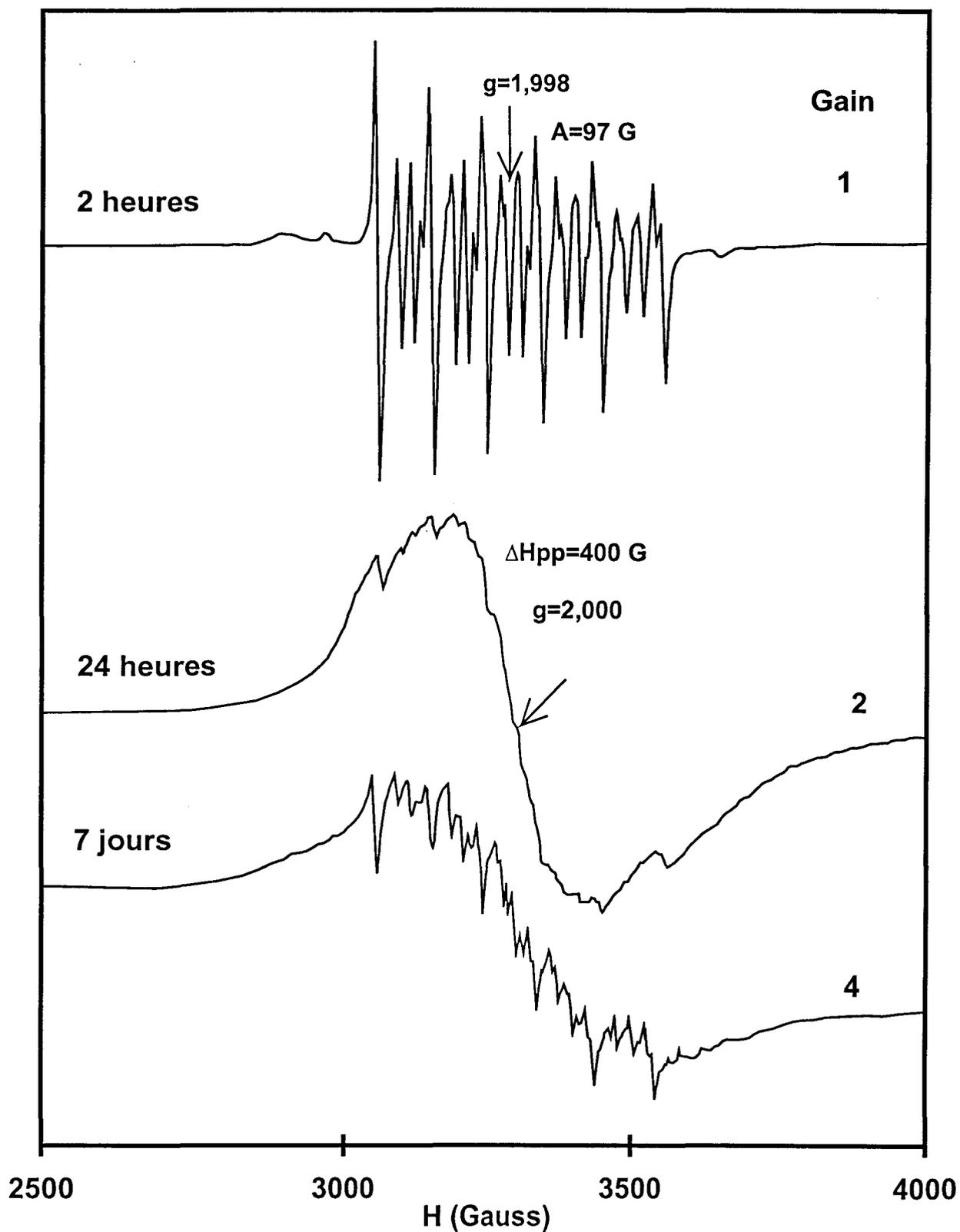


Figure II-9: Evolution en fonction du temps de réaction des solides récupérés [par filtration] lors de la transformation cristalline de la vatérite mis en suspension dans une solution de chlorure de manganèse(II) de concentration égale à 10^{-4} M.

Mn(II) 10^{-4} M, nous détectons un spectre RPE présentant une structure hyperfine bien résolue constituée de six raies fines et intenses dont la constante de couplage hyperfin (A_{iso}) et le facteur de Landé isotropique (g_{iso}) ont pour valeurs : 97 G et 1,998 respectivement. Notons qu'entre les six raies intenses existent aussi dix autres raies très fines d'intensités beaucoup plus faibles. Ces dernières résultent des transitions interdites ($\Delta M_I = \pm 1$) et non de la structure fine ($S=5/2$), comme l'on pourrait s'y attendre. En effet, l'ion Mn^{2+} [caractérisé par un spin élevé $S=5/2$ provenant de la présence de 5 électrons non appariés] possède un état sextuplet ($2S+1=6$). Un tel état est généralement identifié par sa structure fine ; mais il peut également se manifester par la présence à la fois de signaux à $g \sim 2$, $g \sim 4,3$ et $g \sim 9,4$. Puisqu'aucun signal n'a été observé à champ faible, il est normal de supposer que les dix raies observées sont dues aux transitions interdites nucléaires. Ce phénomène peut apparaître lorsque la constante d'interaction dipolaire D à champ nul n'est pas égale à zéro. La constante d'interaction dipolaire D peut être déterminée à partir de l'équation suivante (Abragam et al., 1971) :

$$I_r = \frac{I(\Delta M_I = \pm 1)}{I(\Delta M_I = 0)} = \left(\frac{3D \sin 2\theta}{4g\beta H_0} \right)^2 \left[1 + \frac{S(S+1)}{3M_S(M_S-1)} \right]^2 [I(I+1) - M_I^2 + M_I] \quad (\text{II-a})$$

où S est le spin électronique total et I le spin nucléaire total ; H_0 est le champ magnétique correspondant à la transition entre les niveaux de spin ; $I(\Delta M_I = \pm 1)$ et $I(\Delta M_I = 0)$ représentent respectivement les intensités des transitions interdites et permises ; θ est l'angle entre le champ magnétique appliqué et l'axe Oz du monocristal étudié [notons que les intensités relatives des transitions permises et des transitions interdites nucléaires sont définies respectivement par les équations : $|M_S, M_I\rangle \rightarrow |M_S-1, M_I\rangle$ et $|M_S, M_I-1\rangle \rightarrow |M_S-1, M_I\rangle$]. Sachant que dans un spectre de poudre les angles θ varient entre 0 et $\pi/2$, il est alors facile de

démontrer que le terme $\sin^2 2\theta$ dans l'équation [II-a.] prend la valeur 8/15. Par ailleurs, la formule de Bleaney et al. (1961) [qui est communément utilisée pour interpréter et/ou prévoir les formes des spectres RPE (Beltran-Lopez et al., 1980)] permet également d'atteindre la valeur de D :

$$\Delta H = \left(\frac{2D^2}{H_i} \right) \left\{ 1 + \left(\frac{16}{H_i} \right) \frac{(H_i - 8AM_I)^2}{(9H_i - 64AM_I)} \right\} \quad (\text{II-b})$$

où ΔH est la largeur moyenne des raies correspondant aux transitions permises. A partir des expressions mathématiques précédentes, nous avons estimé la valeur de D à 84 G ($74,2 \pm 0,2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$). Cette valeur est en bon accord avec celles citées dans les travaux antérieurs relatifs aux propriétés paramagnétiques du manganèse(II) incorporé dans la calcite (Boughriet et al., 1992; Wildeman, 1969/1970). Nous avons ensuite tenté de simuler le spectre RPE des ions Mn^{2+} insérés dans la matrice CaCO_3 en faisant varier le paramètre D dans nos calculs (Figure II-10). Nous pouvons constater que les spectres RPE de la figure II-10 calculé à partir d'une valeur de D comprise entre 40 et 89G, est comparable à celui obtenu expérimentalement (Figure II-9).

Après 2 jours de réaction, les signaux RPE bien résolus, qui ont été décrits ci-dessus, disparaissent progressivement pour laisser place à un nouveau signal large (largeur de raie : $\Delta H = 400 \text{ G}$) et centré à $g_{\text{iso}} = 2,0$ (Figure II-9). Ce signal semble résulter des interactions dipolaires fortes entre les ions Mn^{2+} localisés à l'intérieur de la calcite cubique, qui est générée durant la transformation cristalline de la vaterite. Un tel signal a déjà été observé antérieurement (e.g., McBride, 1979; Rivarolo et al., 1994). Ces auteurs ont attribué cette résonance paramagnétique à celle du manganèse(II) présent dans du carbonate de manganèse (rhodochrosite).

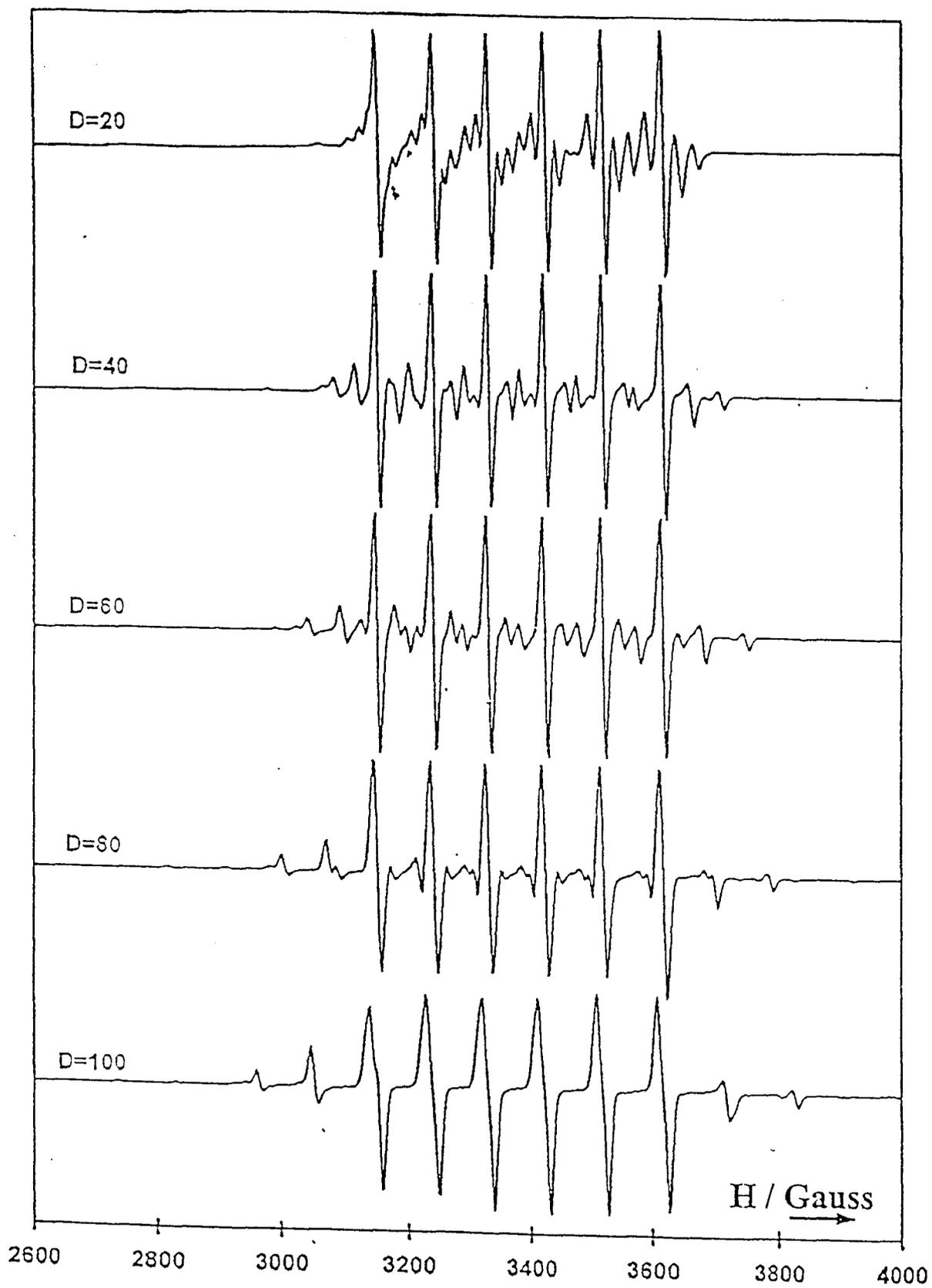


Figure II-10 : Evolution du spectre RPE simulé du manganèse(II) en fonction de la constante d'interaction dipolaire D (exprimé en Gauss) .

Nous pouvons donc envisager la possibilité de génération de molécules MnCO_3 piégées dans les grains de calcite.

Après plus de 3 jours de réaction, nous avons constaté à la fois une diminution de l'intensité du signal large (décrit ci-dessus) et l'apparition de nouveaux signaux avec des caractéristiques structurales hyperfines. Nous pensons que le processus de transformation cristalline de la vatérite en calcite cubique contribue à améliorer la diffusion et dispersion des ions Mn^{2+} dans les réseaux du carbonate de calcium ; ce phénomène se traduit par une meilleure résolution des spectres RPE du manganèse(II), comme nous l'avons constaté dans ce travail. La structure hyperfine ainsi détectée (Figure II-9) correspond à la résonance paramagnétique des ions Mn^{2+} isolés dans la masse de la calcite cubique. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons mis en suspension un échantillon de calcite cubique dans une solution de manganèse(II) 10^{-4} M ; et après quelques heures de lavage, nous avons obtenu un spectre RPE constitué d'un signal large identique à celui décrit plus haut ; mais après plus de 3 jours de lavage, nous avons détecté un spectre RPE présentant une structure hyperfine bien résolue [et correspondant à des ions Mn^{2+} isolés dans la matrice CaCO_3] qui est comparable à celle observée pour l'échantillon solide récupéré d'un mélange « vatérite + Mn^{2+} » après un temps de lavage de 7 jours.

Pour une concentration de manganèse(II) égale à 10^{-3} M, nous avons représenté sur la figure II-11 l'évolution, en fonction du temps de réaction, des spectres RPE des échantillons solides récupérés après filtration. Après 2 h, nous avons détecté un signal large ($\Delta H \cong 400$ G) symétrique et centré à $g = 2,00$. Nous avons attribué sans ambiguïté ce signal à la résonance paramagnétique d'ions Mn^{2+} en fortes interactions dipolaires $\text{Mn}^{2+} - \text{Mn}^{2+}$. Ce résultat diffère de celui obtenu après 2 h de réaction mais est comparable à celui observé après 24 h lors du lavage de la vatérite par une solution Mn(II) à faible concentration (10^{-4} M)

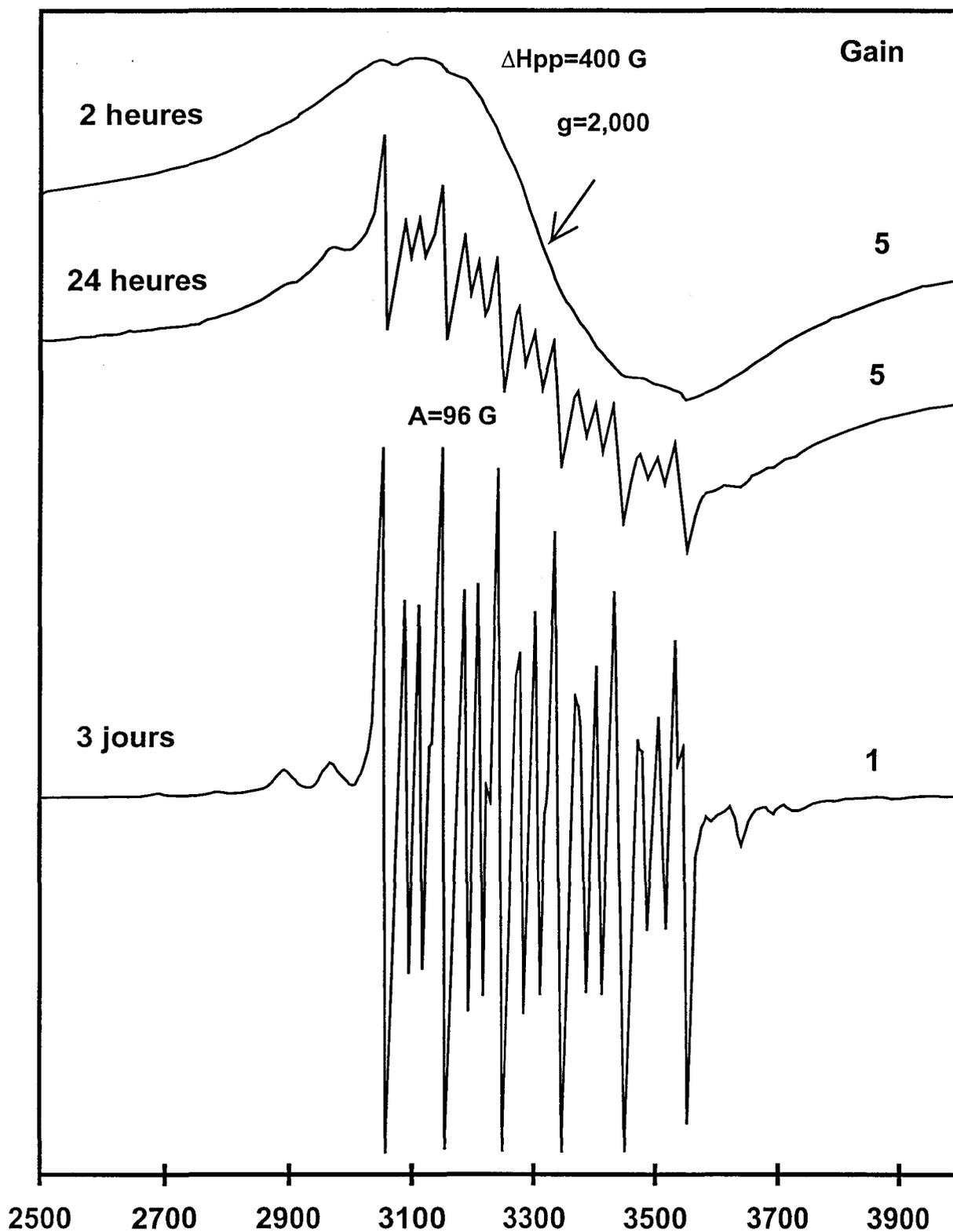


Figure II-11: Evolution en fonction du temps de réaction des solides récupérés [par filtration] lors de la transformation cristalline de la vaterite mis en suspension dans une solution de chlorure de manganèse(II) de concentration égale à 10^{-3} M .

[voir figure II-9; après 2 h de réaction le spectre détecté est constitué d'une structure hyperfine bien résolue ; alors qu' après 24 h, le spectre RPE présente essentiellement un signal large]. Toutes ces observations confirment bien que le comportement chimique du manganèse(II) vis-à-vis de la vatérite dépend de sa teneur dans le milieu, mais également de l'aire spécifique de cette matrice [vatérite : $\sim 18 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$] et de son évolution dans le temps [pour conduire au produit final : calcite cubique d'aire spécifique $\sim 1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$], comme nous l'avons constaté au moyen de diverses techniques spectroscopiques énumérées ci-avant.

Après 24 h de réaction, l'intensité du signal large diminue environ de moitié, et apparaît un nouveau signal avec une structure hyperfine. Ce dernier est constitué de six raies fines bien résolues ayant les paramètres RPE suivants : $g = 2,003$; $A = 96 \text{ G}$. En même temps que ces six raies apparaissent également dix autres pics fins et moins intenses provenant des transitions interdites nucléaires [pour plus de détails, consulter la partie *ANNEXE* consacrée à la technique RPE]. La diminution de l'intensité du signal large et l'apparition d'un signal structuré peuvent être dues à la diffusion d'ions Mn^{2+} à l'intérieur des réseaux de la vatérite. Notons qu'au cours d'un tel traitement chimique la structure de la vatérite reste relativement stable, comme nous l'avons contrôlé lors de nos études spectroscopiques décrites ci-avant. Cette stabilité structurale peut se justifier d'après nos résultats RPE par une relative bonne dispersion des ions manganèse à l'intérieur des réseaux de la vatérite.

Après trois jours de lavage, le signal large a complètement disparu alors que le signal bien résolu devient très intense. Cette observation indique clairement que dans ce cas tous les ions Mn^{2+} sont isolés les uns des autres dans la matrice CaCO_3 et donc se trouvent bien dispersés dans la structure de la calcite cubique qui est formée après transformation cristalline de la vatérite. La présence de raies de faibles intensités de part et d'autre du signal montre bien que la structure fine est présente dans le spectre. Cette structure fine est la conséquence [comme nous

l'avons déjà signalé plus haut] de la valeur de la constante d'interaction dipolaire D entre les cinq électrons non appariés du manganèse(II). En comparant ces résultats avec ceux obtenus précédemment au cours de la réaction « vatérite + Mn^{2+} (10^{-4} M) », nous avons remarqué que les paramètres RPE sont identiques. Cependant, dans le cas présent les raies qui sont de faibles intensités et situées de chaque côté du signal principal sont plus nombreuses et mieux résolues. Ceci s'explique par le fait que la valeur de D ($D = 86$ G) trouvée pour le solide récupéré d'un mélange « vatérite + Mn^{2+} 10^{-3} M » est légèrement supérieure à celle calculée sur le spectre RPE de la vatérite dopée par une solution de manganèse(II) 10^{-4} M ($D = 84$ G) voir spectres simulés, (Figure II-10).

Aux fortes concentrations de manganèse(II) (10^{-2} M), quelle que soit la durée de réaction, les spectres RPE sont constitués de signaux larges, symétriques et centrés à $g = 2,003$ (Fig. II-12). Après 2 h de réaction, le spectre RPE présente un signal ayant une largeur de raie égale à environ 300 G ; mais après 24 h de lavage, l'intensité de cette résonance augmente fortement (d'environ 5 fois) alors que la largeur de raie diminue légèrement ($\Delta H = 260$ G). Après 7 jours de réaction, le signal diminue faiblement en intensité et sa largeur ΔH reste constante; il apparaît en plus un nouveau signal de structure hyperfine peu résolue. Globalement, la largeur de raie varie entre 260 G et 300 G, alors que celles mesurées sur les spectres RPE des solides récupérés des mélanges « vatérite + Mn^{2+} » (10^{-3} et 10^{-4} M) sont autour de 400 G. Cette différence est due à la lente formation de la phase minérale rhodochrosite à la surface des grains de vatérite en suspension dans une solution de Mn(II) 10^{-2} M, comme nous l'avons démontré précédemment par analyses DRX et IR [alors que ce minéral ne semble pas exister dans les grains de vatérite mis en contact avec des solutions à faibles concentrations de manganèse(II) (10^{-3} et 10^{-4} M) durant des temps de réaction < 24 h]. Ces raies larges découlent de l'importance des interactions spin-spin

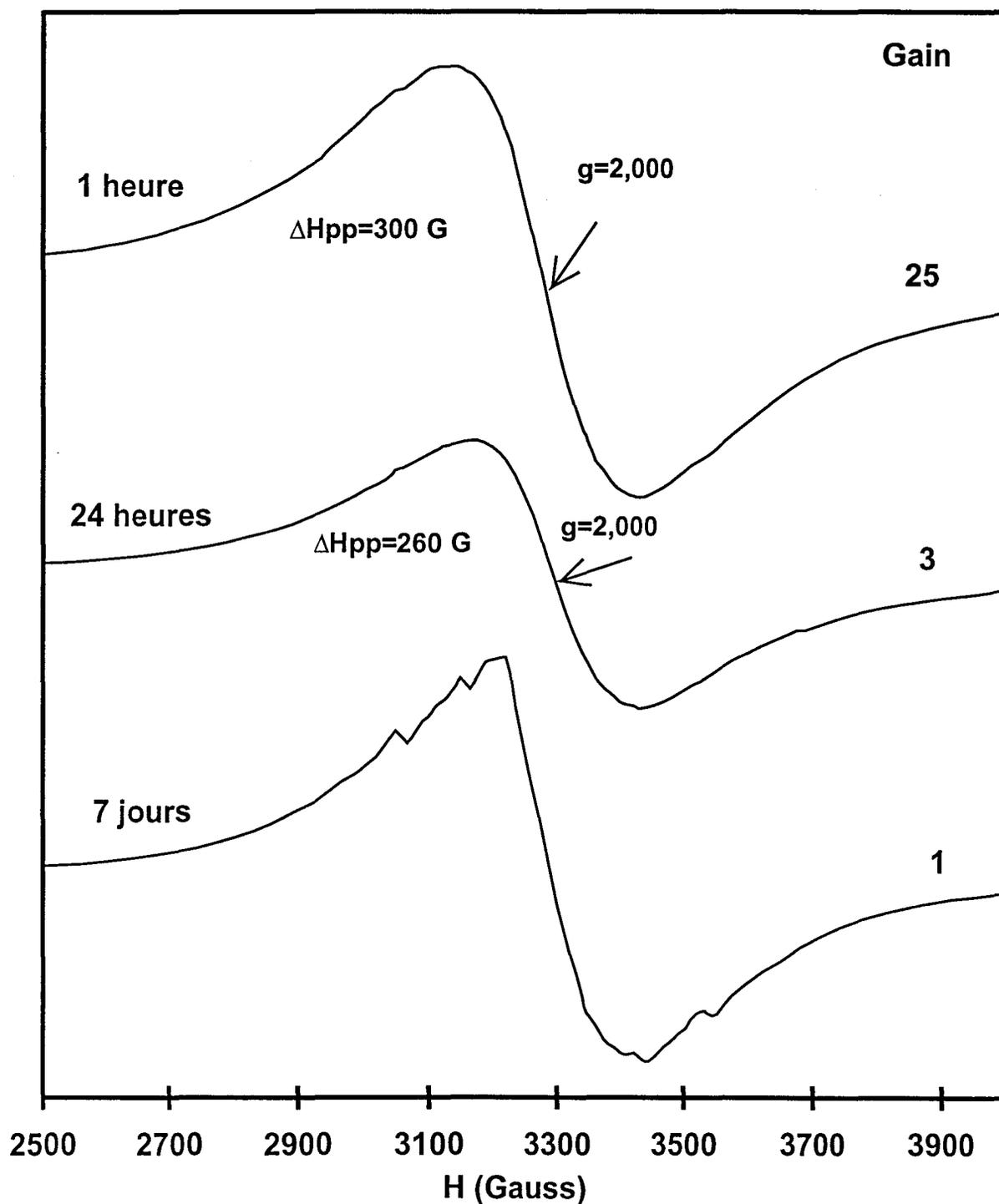


Figure II-12: Evolution en fonction du temps de réaction des solides récupérés [par filtration] lors de la transformation cristalline de la vaterite mis en suspension dans une solution de chlorure de manganèse(II) de concentration égale à 10^{-2} M.

survenant entre atomes de manganèse voisins lorsqu'ils se trouvent à l'état d'agrégats constitués de molécules MnCO_3 à la surface des grains de carbonate de calcium. Ce phénomène dépend du champ cristallin qui agit sur les espèces paramagnétiques. Notons que McBride (1979) a fait le même type d'observation sur la largeur de raie des spectres RPE du manganèse(II) lorsque ce dernier se trouve incorporé dans une matrice de carbonate de calcium mis en suspension dans des solutions de Mn^{2+} de concentrations variables; globalement il a attribué ces évolutions de spectres à un phénomène de chimisorption d'ions Mn^{2+} et de précipitation de MnCO_3 . Ainsi, cet auteur a trouvé après plusieurs jours de réaction que le spectre RPE du solide récupéré après filtration présente un signal symétrique de largeur égale à $\Delta H = 310 \text{ G}$; il a attribué cette résonance paramagnétique à celle du manganèse(II) incorporé dans la structure CaCO_3 et en interaction dipolaire spin-spin $\text{Mn}^{2+} - \text{Mn}^{2+}$. Cette résonance est comparable à celle détectée après quelques heures de réaction lors de nos expériences sur la vatérite lavée par une solution de manganèse(II) de concentration égale à 10^{-2} M ($\Delta H = 300 \text{ G}$). Alors que celle plus faible ($\Delta H = 260 \text{ G}$) observée après 24 h de réaction résulte des interactions $\text{Mn}^{2+} - \text{Mn}^{2+}$ survenant dans le solide MnCO_3 qui s'est déposé sur les grains de carbonate de calcium après saturation de la surface par les ions Mn^{2+} . L'apparition d'un signal de faible structure hyperfine sur nos spectres RPE après ≥ 4 jours (Fig.II-) est due à la diffusion des ions Mn^{2+} de la couche MnCO_3 , présente à la surface des grains de CaCO_3 , dans la masse de la calcite cubique générée lors de la transformation cristalline de la vatérite. McBride (1979) a montré également que lorsque des petites particules de MnCO_3 viennent se déposer sur les grains de CaCO_3 [ceci sans combinaison chimique entre ces espèces (formation de deux phases séparées)] la largeur de raie du signal RPE est de 363 G. Cependant, aux cours de nos expériences nous n'avons pas observé ce dernier type d'interaction spin-spin entre ions Mn^{2+} .

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Abragam, A., Bleaney, B., dans «Résonance Paramagnétique Electronique des Ions de Transition», Presse Univ. de France, Paris, 1971, p 194-213.

Beltran-Lopez V. and Castro-Tello J., 1980. EPR lineshapes in polycrystalline samples : $^6\text{S}_{5/2}$ ions in axial and cubic crystal fields. *J. Magn. Reson.*, 39, 437-460.

Bleaney B. and Rubins R.S., 1961 Explanation of some forbidden transitions in paramagnetic resonance *Proc. Phys. Soc.*, 77, 103-112.

Boughriet A., Ouddane B and Wartel M., 1992. Electron spin . resonance investigation of Mn compounds and free radicals in particles from the Seine river and its estuary .*Marine Chemistry*, 37, 149-169.

Boughriet, A., Ouddane, B. , Fischer, J.C., Wartel, M. and Leman, G. ,1992. Variability of dissolved Mn and Zn in the Seine estuary and chemical speciation of these metals in suspended matter.*Nat. Res.* 26 (10) : 1359-1378.

Boughriet, A., Wartel, M. , Cordier, C. , Douez, C. , Deram, I., Martin, E. , Ouddane, B. , Chamley, H. and Recourt, P., 1994. Chemical speciation of some particulate elements in the English channel, and impact of human activities on the magnetic behaviour of suspended matter. *Marine Pollution Bulletin.* 28(9) 541-556.

Chou I., Garrels R.M. and Wollast R. (1989). Comparative study of the dissolution kinetics and mechanisms of carbonates in aqueous solutions . Chem. Geol. 78 : 269- 282.

Courcot-Deram, L., 1995. Impact d'un rejet anthropique dans la zone méridionale de la Mer du Nord . Thèse de doctorat . U.S.T.L. pp 186.

Franklin, M.L. and Morse, J.W., 1983. The interaction of manganese (II) with the surface of calcite in dilute solutions and seawater. Mar. Chem. , 12 :241-254.

Holland H.D., Bocsik M., Munoz J.L. and Oxburgh U.M., 1963. The coprecipitation of Sr^{2+} with aragonite and of Ca^{2+} with strontianite between 90 and 100°C. Geochim.Cosmochim. Acta 27 : 957- 977.

Holland H.D., Holland H.J. and Munoz J.L. (1964). The coprecipitation of cations with CaCO_3 . II. The coprecipitation of Sr^{2+} with calcite between 90 and 100°C . Geochim. Cosmochim. Acta 28: 1287-1302.

Hurd, F.K., Sachs, M.and Hershberger, W.D., 1954. Paramagnetic resonance absorption of Mn^{2+} in single crystals of CaCO_3 . Physical Rev., 93(3): 373-380.

Jameison, J.C., 1957. Introductory studies of high pressure polymorphism to 24,000 bars by x- ray diffraction with some comments on calcite II. J. Geol. , 65, 334- 343.

Luckhursts, G.R. and Pedulli, G.F., 1971. Electron spin relaxation in solutions of manganese (II) ions . Mol. Phys.22 : 931.

Martin, E., 1996. Réactivité du Fer et du Manganèse au cours de la diagenèse précoce de sédiments de l'estuaire de la Seine. Thèse de doctorat .U.S.T.L.

Mc Intire, W.L, 1963. Trace element partition coefficients - a review of theory and application to geology . *Geochim. Cosmochim. Acta.* 27: 1209-1264.

McBride, M.B., 1979. Chemisorption and precipitation of Mn^{2+} at $CaCO_3$ surfaces . *J. Soil Sci. Soc. Am.*, 43: 693- 698.

Mondage- Dufy, H. 1960. Etude sur la stabilité de aragonite et sur le mécanisme de la transformation aragonite- calcite . *Ann. Chimie*, 5: 107-163.

Morse, J.W. 1974. Dissolution kinetics of calcium carbonate in seawater. V : Effects of natural inhibitors and the position of the chemical lysocline. *Amer. J. Sci.* 274: 638-647.

Nassrallah-Aboukais, N., Boughriet, A. Fischer, J.C., Wartel, M., Langelin, H.R. and Aboukais, A., 1996. Electron paramagnetic resonance (EPR) study of Cu^{2+} and Mn^{2+} ions interacting as probes with calcium carbonate during the transformation of vaterite into cubic calcite. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 92 :3211-3216.

Ogino, T., Suzuki, T. and Sawada, K., 1987. The formation and transformation mechanism of calcium carbonate in water. *Geochim. Cosmochim. Acta* vol. 51 : 2757- 2767.

Ouddane, B., 1990. Comportement des éléments majeurs et mineurs dans un milieu soumis à des gradients physico-chimiques marqués : cas de l'estuaire de la Seine. Thèse de doctorat U.S.T.L (Lille I). pp 227.

Pascal, P., 1960. Nouveau traité de chimie minérale. Tome XVI *Fluor, Chlore, Brome, Iode, Astate, Manganèse, Technétium, Rhénium* par A. Chrétien, L. Domange, J. Faucherre, M. Geloso, M. Haissinky, P. Pascal, M^{lle} S. Tribalat. Masson et C^{ie} éditeurs .Paris.

Pingitore Jr, N.E., Eastman, M.P., Sandidge, M. Oden, K. and Freiha, B. 1988. The coprecipitation of manganese (II) with calcite : an experimental study. *Mar. Chem.* 25: 107-120.

Rao, G.V. Subba, Natarajan, M. and Rao, C.N.R., 1968. Effect of impurities on the phase transformations and decomposition of CaCO₃. . of the Am. Ceramic Soc. Discussions and Notes. 51 No 3: 179- 180.

Rivaro, P., Frache, L., Mazzucotelli, A., Cariati, F., and Pozzi, A., 1994. Spectroscopic evaluation of interactions among trace elements and biogenic carbonates in the marine environment. *Analyst.* 119: 2485-2489.

Sjoberg E.L., 1976. Kinetics and mechanism of calcite dissolution in aqueous solutions at low temperatures . *Acta Univ. Stockholmiensis* , Stockholm Contr. Geology. 332: 1-92.

Skiker, M., 1989. Comportement du Manganèse dans les eaux marines du détroit du Pas- de - Calais. Thèse de doctorat U.S.T.L.

Turnbull, D., 1956. Phase changes. *Solid State Phys.* 3: 225- 306.

Wartel, M., Skiker, M., Auger, Y. and Boughriet, A. 1990. Interaction of Manganese(II) with carbonates in seawater: Assesment of the solubility product of $MnCO_3$ and Mn distribution coefficient between the liquid phase and $CaCO_3$ particles.29 :99-117. And références therein.

Weyl, P.K., 1965. Solution behavior of carbonate materials in seawater, EPR publication 428, Shell Development Comp.

White, L.K., Szabo, A., Carkner, P. and Chasfeen, N.D., 1977. An electron paramagnetic study of manganese (II) in the aragonite lattice of clam shell , *Mya arenaria*. *J. Phys. Chem.* 81 (14): 1420-1424.

Wildeman, T., 1970. The distribution of Mn^{2+} in some carbonates by electron paramagnetic resonance. *Chem. Geol.* 5:167-177.

Wray, N.L. and Daniels, F., 1957. Precipitation of calcite and aragonite .*J. Amer. Chem. Soc.* 79, 2031-2034.

CHAPITRE III

CHAPITRE III - EFFET DU CUIVRE(II) SUR LA TRANSFORMATION CRISTALLINE DE LA VATERITE : ETUDES SPECTROSCOPIQUES
--

A) INTRODUCTION	84
B) RESULTATS	86
1) ANALYSE DU CUIVRE PAR ICP - AES	86
2) ANALYSE AU MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)	89
3) ANALYSE SPECTROSCOPIQUE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)	97
4) ANALYSE INFRA - ROUGE (IR)	101
5) MESURES D'AIRES SPECIFIQUES	104
6) MICROANALYSE RAMAN	107
7) ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE DE RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE (RPE)	117

CHAPITRE III

A) INTRODUCTION

Le cuivre a une teneur moyenne de 5 ppm dans l'écorce terrestre (Vignes et al. , 1994). Dans les minerais, sa teneur varie entre 0,7 et 2% et exceptionnellement elle peut atteindre jusqu'à 7% [qui est le % de cuivre trouvé par exemple dans le minerai de la mine de Meves Corvo située au Portugal ; Vignes et al. (1994)]. Dans la nature , ses valences les plus courantes sont 1 et 2 (Pascal,1957). Ce métal peut se trouver associé au soufre [*chalcopyrite* (CuFeS_2) ; *chalcosine* (Cu_2S)] ou aux groupements hydroxyde/carbonate à l'état d'oxydation II [*malachite* ($\text{CuCO}_3, \text{Cu}(\text{OH})_2$); *azurite* ($2\text{CuCO}_3, \text{Cu}(\text{OH})_2$)]. De plus , il se rencontre souvent allié à de nombreux métaux tels que : Fe, Ni, Zn, Pb, Co, Mo, Ge, Au et Ag.

Le comportement (bio)géochimique du cuivre a reçu une grande attention ces dernières années en raison du caractère relativement toxique de ce métal selon sa concentration dans les milieux naturels (e.g., Hamelink et al., 1994). L'adsorption du cuivre à la surface des carbonates naturelles est une réaction importante dans les processus complexes mis en jeu dans les sols, sédiments et environnements aquatiques. Dans notre laboratoire , nous avons montré que le cuivre présente des teneurs élevées dans les phases carbonates (32,0-20,5%) et oxydes /hydroxydes (52-39%) dans les particules en suspension des eaux côtières calcaireuses [riches en calcite] du Nord de la France (Courcot-Deram,1995). Nous

avons également fait la même constatation sur la distribution de cet élément dans la matière en suspension des eaux de la Seine : le cuivre particulaire est présent à 5-20% dans la fraction carbonate et 10-25% dans la fraction oxyde/hydroxyde (Ouddane, 1990 ; Ouddane et al., 1992). Pour comprendre les propriétés géochimiques du cuivre dans ces eaux naturelles, il est évidemment nécessaires de tenir compte du pH, de la concentration de l'oxygène dissous ainsi que du potentiel naturel en plus de la teneur de carbonate de calcium contenu dans les sédiments /particules. Citons pour exemple les travaux de Franklin et Morse (1982) dans lesquels ces auteurs signalent que l'adsorption du cuivre(II) à la surface des grains de calcite conduit à la formation soit d'une solution solide, $Cu_x Ca_{1-x} CO_3$, ou dans certaines conditions expérimentales [par exemple, lorsque ces expériences sont réalisées dans des eaux de mer qui sont considérées comme des milieux à force ionique élevée] de la malachite (qui est un complexe hydroxy - carbonate de cuivre(II) de formule brute : $Cu_2(OH)_2CO_3$). La précipitation d'un tel complexe d'hydroxyde de cuivre(II) justifie l'importance que constitue le pH et la génération d'entités solubles $Cu(OH)_n^{2-n}$ et $Cu(CO_3)_m^{2-m}$ (avant formation du précipité $Cu_2(OH)_2CO_3$) sur le développement de la réaction de transformation cristalline vatérite → calcite cubique en présence de cuivre, comme nous avons tenté de le démontrer par les calculs mathématiques décrits ci-après.

Dans ce chapitre, nous avons pensé qu'il serait intéressant de compléter ce travail en examinant le comportement des atomes de cuivre adsorbés à la surface des cristaux métastables de la vatérite au moyen de diverses techniques spectroscopiques, ceci afin d'évaluer l'importance de la modification cristalline sur ce phénomène d'adsorption. Pour cela, nous avons fait varier la concentration de Cu^{2+} en contact avec la vatérite de $10^{-4}M$ à $10^{-2}M$ dans de l'eau *Milli-Q Plus* au départ neutre et placé sous atmosphère ambiante ($25^\circ C$) et analyser les solides récupérés à différents temps d'avancement de la transformation cristalline : vatérite → calcite cubique.

Dans un premier temps , nous avons dosé le cuivre total présent dans les phases liquide et solide de nos échantillons récupérés à différents temps de réaction en utilisant la spectrométrie d'émission atomique (**ICP-AES**).

B) RESULTATS

1)ANALYSE ICP-AES DU CUIVRE

Nous avons entrepris l'analyse par ICP-AES du cuivre présent dans nos échantillons solides récupérés [CaCO_3 dopé au Cu(II)]et leurs filtrats . Avant toute analyse , nous avons préalablement acidifié ces filtrats et dissous ces solides en utilisant de l'acide chlorhydrique concentré . La figure III-1 représente l'évolution des teneurs de cuivre adsorbé à la surface des grains de carbonate de calcium (exprimés en mg de Cu par gramme de CaCO_3) en fonction du temps d'avancement de la transformation cristalline de la vatérite en calcite cubique et en faisant varier la concentration de Cu^{2+} de départ de 10^{-4} à 10^{-2}M . L'allure des courbes de concentrations des ions Cu^{2+} (fig III-1) et Ca^{2+} (fig III- 2)présents dans la phase liquide montre bien que l'ion cuivrique précipite , et quelle que soit la concentration de ce métal sa précipitation est assez rapide (de l'ordre de quelques minutes). L'élévation de concentration d'ion Ca^{2+} constatée dans nos filtrats montre qu'il s'agit bien d'une réaction d'échange entre les ions Cu^{2+} provenant de la solution et le calcium libéré de la surface des grains de CaCO_3 . Nous avons également remarqué que les quantités de cuivre adsorbé sur des grains de vatérite en suspension dans une solution 10^{-4} ou 10^{-3} M d'ions Cu^{2+} sont plus importantes que celles trouvées sur la calcite cubique en interaction directe avec les mêmes solutions cuivriques. Ceci peut se justifier par le fait que : (i) la vatérite possède déjà une plus grande aire spécifique ($\sim 18\text{m}^2\text{g}^{-1}$) que celle de la calcite cubique ($1\text{m}^2\text{g}^{-1}$) [impliquant un taux d'adsorption de cuivre sur la vatérite plus élevé]; et

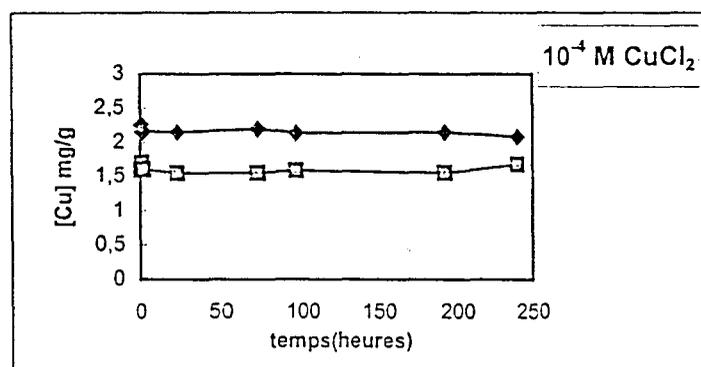
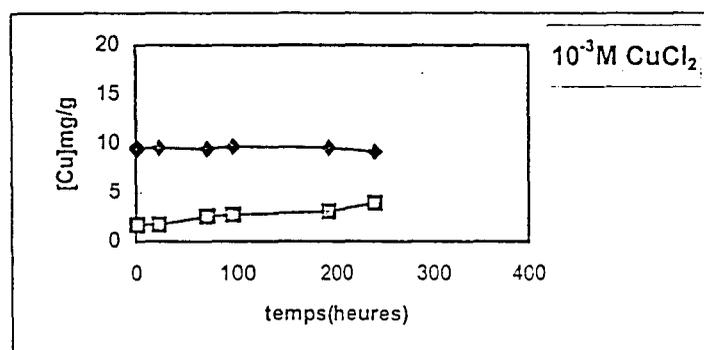
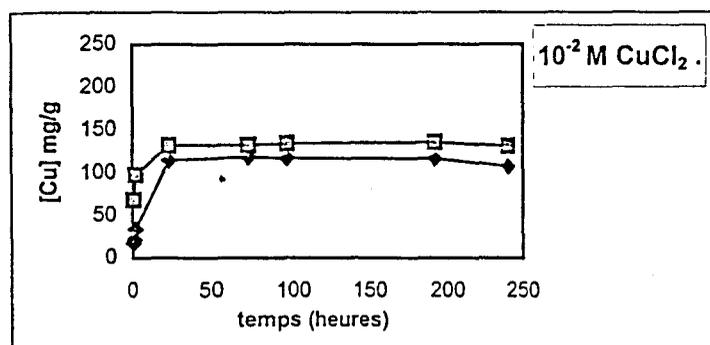


Figure III-1 : Variation en fonction du temps de réaction de la teneur de cuivre (II) sur les grains de carbonate de calcium au cours de la transformation cristalline de la vaterite mis en suspension dans une solution de chlorure cuivrique (10^{-4} , 10^{-3} et 10^{-2} M) : (◆) vaterite ; (◻) calcite cubique

(ii) des ions Cu^{2+} sont piégés dans la masse de carbonate de calcium au cours de la transformation cristalline de la vaterite en calcite cubique. Par contre, si les mêmes expériences sont effectuées avec une solution cuivrique 10^{-2}M , nous avons constaté que la quantité de cuivre adsorbé sur la vaterite est légèrement inférieure à celle trouvée dans la calcite pure (fig.III-1c). Ceci semble suggérer que l'adsorption cuivrique et les modifications cristallines de la matrice ne sont pas les deux seuls facteurs responsables de cette observation . En effet, l'apparition d'une coloration verdâtre de nos échantillons solides lorsque la vaterite est en contact avec une solution cuivrique 10^{-2}M nous laisse à penser qu'il y a formation d'un complexe cuivrique , $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)$ [qui est précipité sur la surface des grains de CaCO_3 pour donner une nouvelle phase solide] dont la forme cristalline naturelle est connue sous le nom de *malachite*.

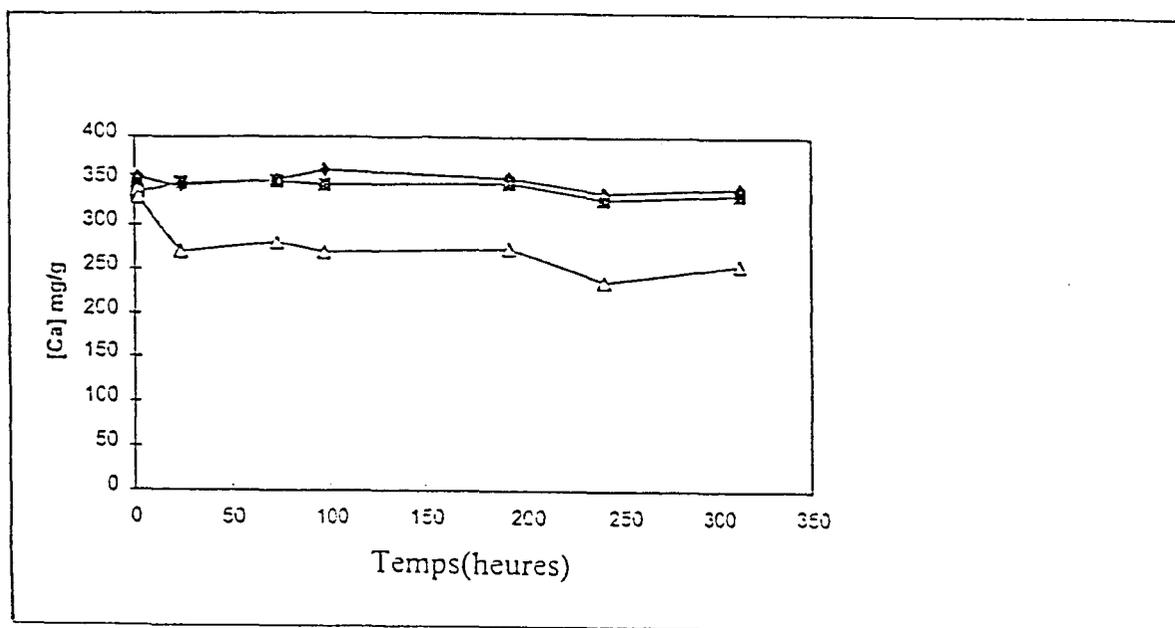


Figure III-2 : Evolution en fonction du temps du réaction de la teneur de calcium sur les grains de carbonate de calcium au cours de la transformation cristalline de la vaterite mis en suspension dans une solution de chlorure cuivrique : (◆) 10^{-4}M ; (■) 10^{-3}M ; (△) 10^{-2}M .

Dans le paragraphe suivant , nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage (**MEB**) comme une nouvelle approche d'étude de la transformation vaterite→calcite cubique sous l'influence des ions Cu^{2+} dans l'eau *Milli-Q Plus*.

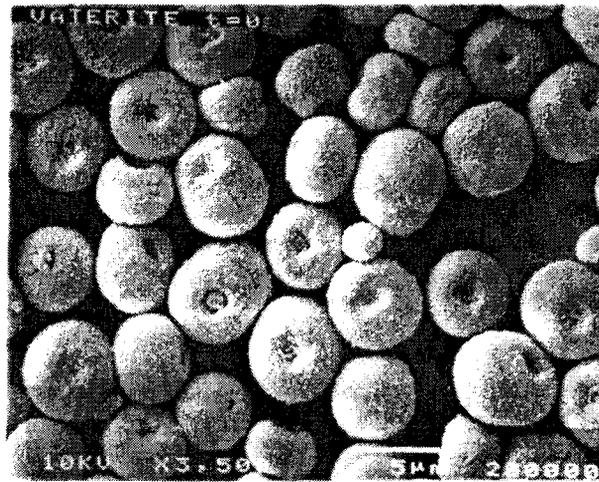
Ces analyses microscopiques vont en effet nous permettre d'apporter des informations utiles concernant la morphologie des grains de vatérite [mis en suspension dans une solution cuivrique 10^{-4} , 10^{-3} et 10^{-2} M] et leur évolution au cours du temps.

2) ANALYSE AU MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)

Pour des concentrations d'ions cuivriques faibles (10^{-4} M) nous avons constaté que la transformation de la vatérite en calcite cubique est lente , et évolue chimiquement de manière identique à celle observée lorsque la vatérite est en suspension dans l'eau *Milli-Q Plus* en absence d'ions Cu^{2+} (Fig.III-3). Cependant , nous avons remarqué un certain retard dans cette transformation lorsque la vatérite est sous l'influence du cuivre(II) (fig.III-4A). Nous avons interprété ce retard par la formation d'une « enveloppe » constituée d'atomes de cuivre recouvrant partiellement les grains de vatérite . Ces recouvrements vont ainsi constitués des barrières entre les grains , et vont freiner , voire empêcher toute agglomération de ces grains [pour former des édifices plus volumineux qui sont nécessaires à la génération de germes de calcite cubique]. A la fin de la réaction apparaît sur les clichés MEB des rhomboèdres caractéristiques de la calcite (fig.III-4A) (Roques, 1990), accompagnés de petits débris filamenteux. Cependant, au cours de certaines de nos expériences , nous avons mieux détecté ce type de structures en « filament » sans pouvoir expliquer la raison (fig. III-4B).

Pour une concentration d'ions cuivriques égale à 10^{-3} M , nous avons constaté par analyse microscopique MEB que la morphologie des grains de vatérite n'est pas altérée par les atomes de cuivre , même après quatre jours de lavage . La transformation cristalline vatérite \rightarrow calcite cubique n'a donc pas lieu (fig.III-5). Ceci nous laisse à penser que les atomes de cuivre adsorbés sur les grains de vatérite constituent une barrière protectrice empêchant ou minimisant la

a)



b)



c)

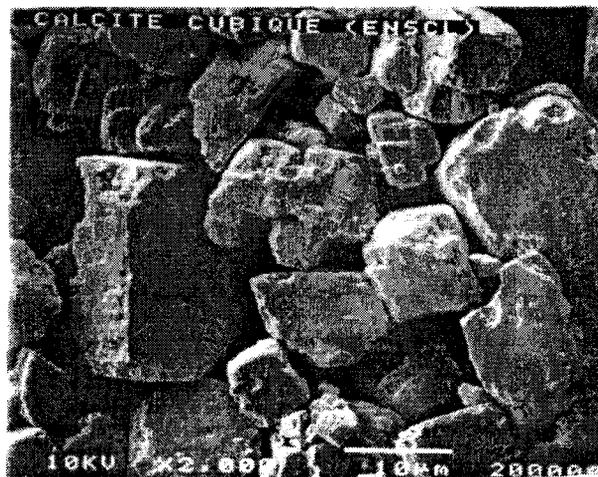
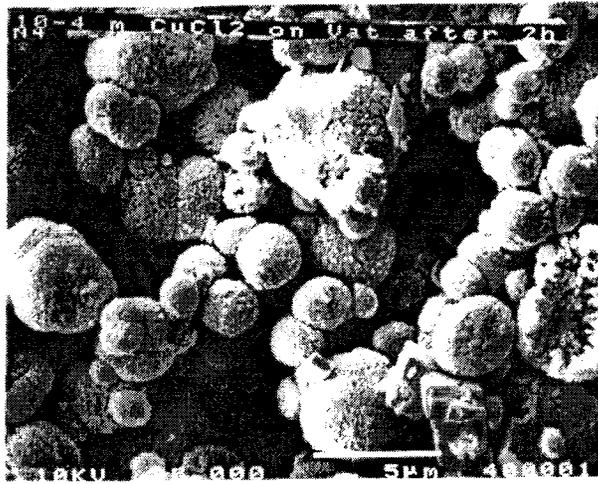
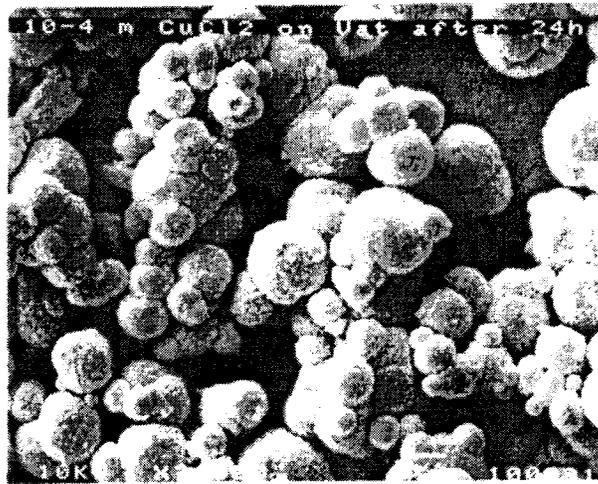


Figure III-3: Microphotographies MEB montrant l'évolution morphologique des solides [récupérés par filtration] au cours de la transformation cristalline de la vaterite en suspension dans l'eau *Milli-Q Plus*. Temps de réaction : a) 0 h ; b) 24 h ; ce cliché MEB a été comparé à ceux des carbonates de calcium purs : c) calcite cubique.

a)



b)



c)

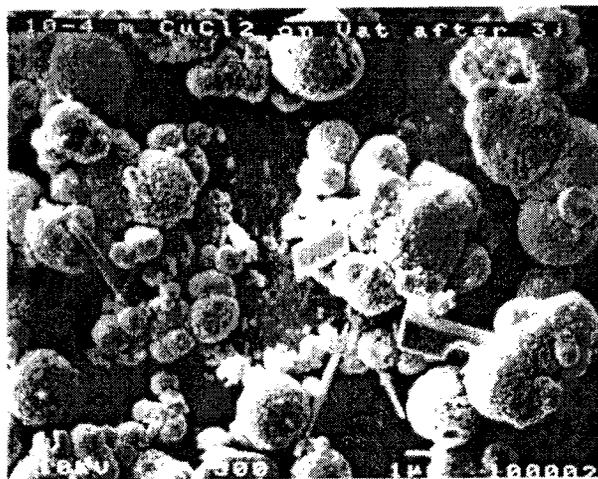
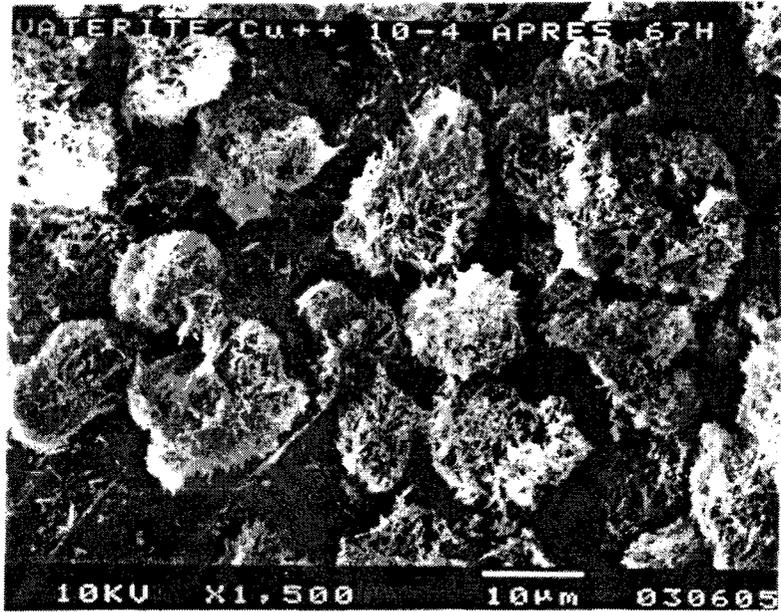


Figure III-4A: Microphotographies MEB montrant l'évolution morphologique des solides [récupérés par filtration] au cours de la transformation cristalline de la vatérite mis en suspension dans une solution de chlorure cuivrique de concentration égale à 10^{-4} M. Temps de réaction : a) 2h ; b) 24 h ; c) 3jours .

a)



b)

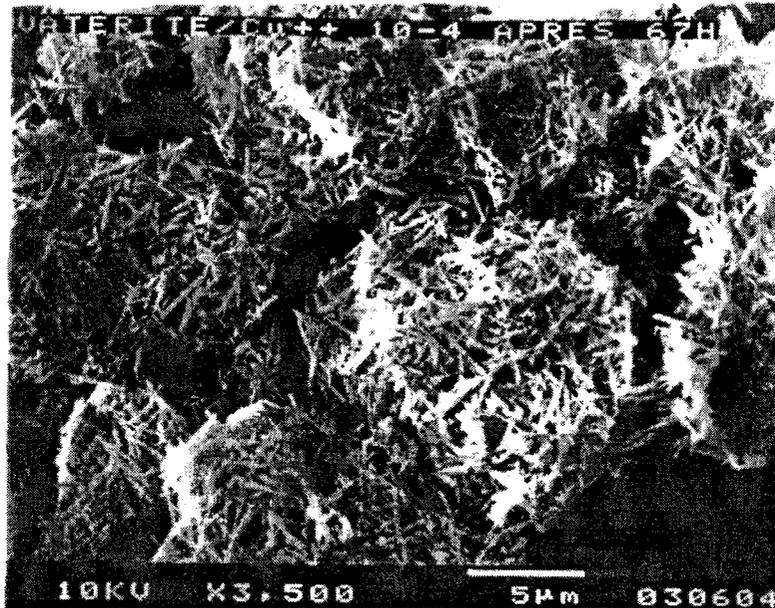
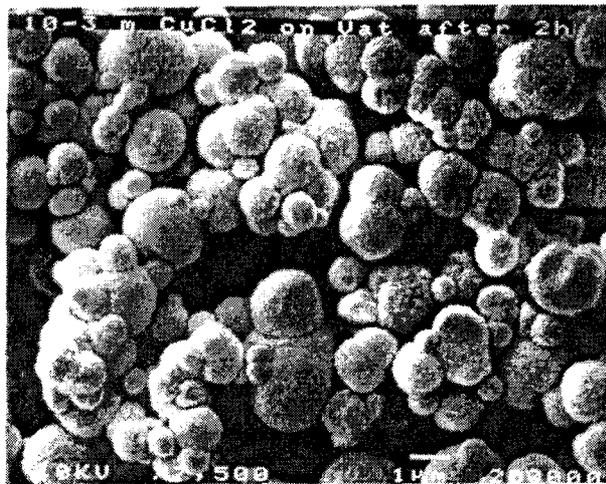
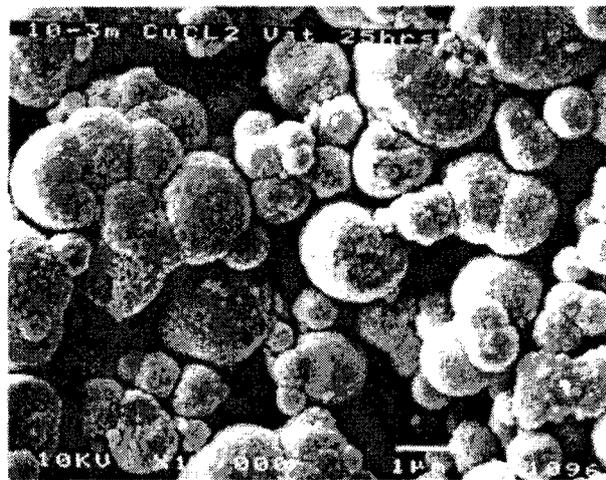


Figure III-4B: Microphotographies MEB montrant l'évolution morphologique des solides [récupérés par filtration] au cours de la transformation cristalline de la vaterite mis en suspension dans une solution de chlorure cuivrique de concentration égale à 10^{-4} M. Temps de réaction : a et b) 67h [dans ce cas ,nous pouvons remarquer l'apparition d'un structure de la calcite en filament qui est encore non expliquée' .

a)



b)



c)

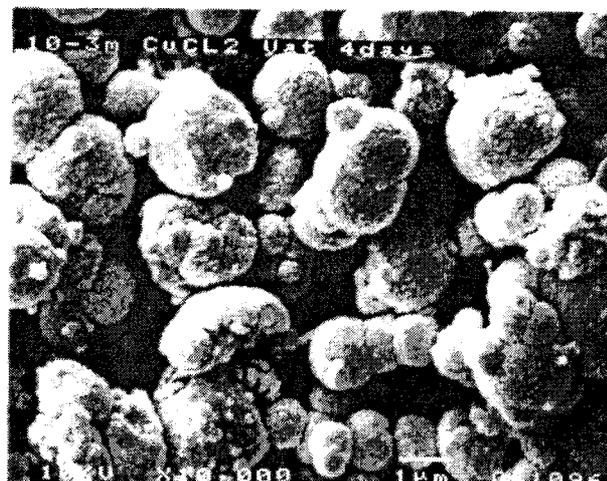


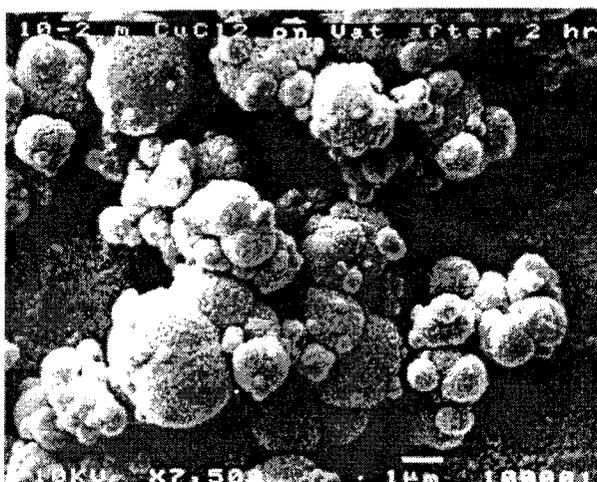
Figure III-5 : Microphotographies MEB montrant l'évolution morphologique des solides [récupérés par filtration] au cours de la transformation cristalline de la vaterite mis en suspension dans une solution de chlorure cuivrique de concentration égale à 10^{-3} M. Temps de réaction : a) 2h ; b) 25h ; c) 4 jours .

dissolution de la vaterite [qui est considérée comme la réaction initiatrice de la transformation cristalline vaterite → calcite cubique].

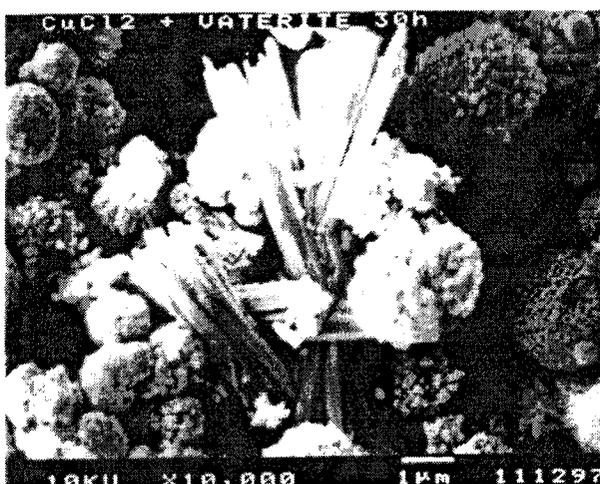
Pour des concentrations d'ions cuivriques élevées (10^{-2} M), nous avons observé par analyse microscopique MEB que la transformation de la vaterite en calcite cubique a effectivement lieu dans ce cas, mais avec un retard beaucoup plus important que celui constaté lors de la modification cristalline de la vaterite pure en suspension dans l'eau *Milli-Q Plus* (Fig.III-6). Sur le cliché MEB correspondant à l'échantillon solide récupéré après neuf jours de réaction, apparaissent des rhomboèdres de calcite associés aux aiguilles d'aragonite (Fig.III-7). Sur ces mêmes clichés MEB nous pouvons également observer l'apparition de petits cristaux en forme de paillettes. Nous pensons qu'il s'agit d'aragonite; en effet dans la littérature ce composé a souvent été décrit comme ayant ce type de caractéristiques morphologiques (par exemple, voir la référence: Roques, 1990). Nous pouvons également remarqué sur ces mêmes clichés MEB la présence de petits solides d'aspect assez amorphe à la surface des grains de vaterite. Ces solides résultent de la réaction d'adsorption des ions Cu^{2+} sur les grains de vaterite : nous pensons qu'il s'agit du complexe $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)$ et / ou de sa forme cristalline : *malachite*. Cette hypothèse sera confirmée par la suite grâce à l'utilisation d'autres techniques spectroscopiques.

Pour résumer, grâce à la technique MEB nous avons identifié microscopiquement les diverses formes cristallines de carbonate de calcium mises en jeu lors de la transformation de la vaterite sous l'action de cuivre(II) dans l'eau *Milli-Q Plus*, et avons également détecté aux concentrations élevées de Cu(II) la présence d'agrégats qui semblent être générés par précipitation directe d'ions Cu^{2+} ou de complexes solubles $\text{Cu}(\text{OH})_n^{2-n}$ et $\text{Cu}(\text{CO}_3)_m^{2-m}$ (voir la partie du chap.I relative à la spéciation du cuivre(II) dans la phase liquide d'un mélange hétérogène $\text{CaCO}_3 + \text{Cu}^{2+}$ dans l'eau ultra-pure). De ces études, nous pouvons

a)



b)



c)

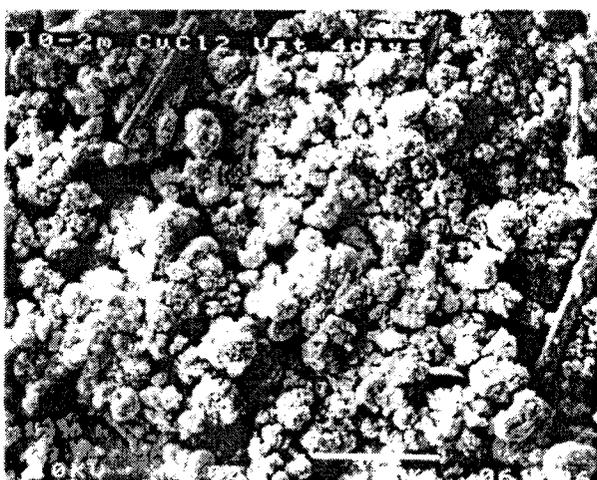


Figure III-6: Microphotographies MEB montrant l'évolution morphologique des solides [récupérés par filtration] au cours de la transformation cristalline de la vatérite mis en suspension dans une solution de chlorure cuivrique de concentration égale à 10^{-2} M. Temps de réaction: a) 2h ; b)30h; c) 4 jours .

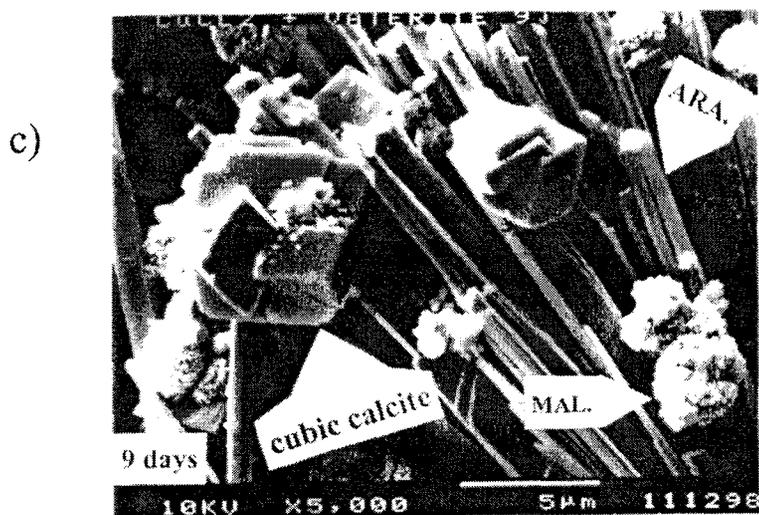
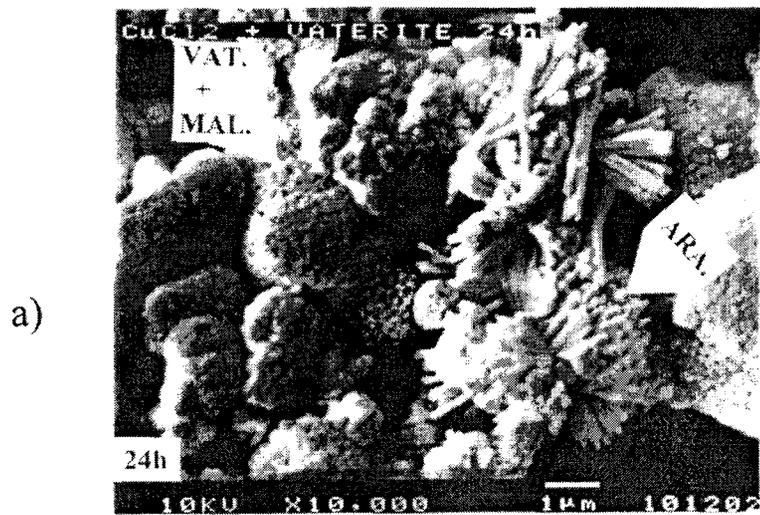


Figure III-7: Identification par microanalyses MEB des composés chimiques mis en jeu lors de la transformation cristalline de la vaterite en suspension dans une solution de chlorure cuivrique de concentration égale à 10^{-2} M. Temps de réaction: a) 24h ; b) 48h; c) 9 jours .

alors affirmer que les ions cuivriques ainsi que leur teneur dans le milieu jouent un rôle prépondérant sur l'orientation et de cinétique de la transformation cristalline de la vatérite en calcite cubique. Dans ce qui suit , nous avons entrepris des études spectroscopiques par diffraction des rayons X (**DRX**) et infrarouge (**IR**) sur nos échantillons afin d'étayer ces résultats MEB et d'apporter des informations complémentaires sur le comportement cristallin et chimique de la vatérite sous l'effet du cuivre(II) dans l'eau ultra-pure.

3) ANALYSE SPECTROSCOPIQUE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)

Nous avons représenté sur la figure III-8 les spectres DRX obtenus pour différents solides récupérés à des temps d'avancement croissants de la transformation cristalline de la vatérite pure en suspension dans une solution 10^{-4} , 10^{-3} et 10^{-2} M dans l'eau *Milli-Q Plus* .

Aux faibles concentrations de cuivre(II) (10^{-4} M), nous avons détecté uniquement les raies DRX caractéristiques de la vatérite et de la calcite cubique (Fig. III-8b). Notons que l'allure des spectres DRX en fonction du temps de réaction reste assez identique à celle observée lorsque la vatérite pure est mise en contact direct avec l'eau *Milli-Q Plus* en absence de métal (Fig III 8a et 8b). Cependant , nous avons constaté que la durée nécessaire à la transformation totale de la vatérite en calcite cubique est plus grande en présence de cuivre (II) qu'en son absence [par exemple, si nous examinons les spectres DRX obtenus après 24 h de réaction , nous pouvons remarquer que les pics DRX de la calcite cubique apparaissent plus nettement sur la fig III-8a que sur la figure III-8b].

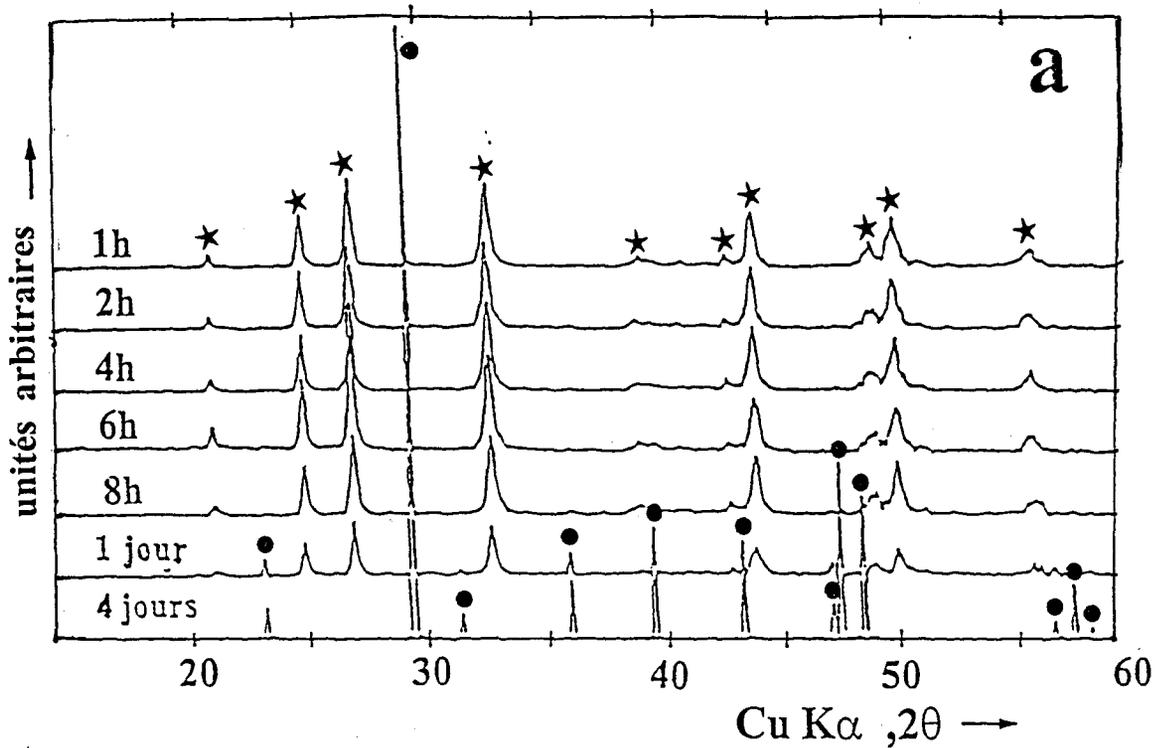


Figure III-8a : Evolution en fonction du temps de réaction des spectres DRX des solides récupérés [par filtration] au cours de la transformation cristalline de la vatérite en suspension dans l'eau *Milli-Q Plus* : pics DRX caractéristiques de la vatérite (★) ; calcite cubique (●).

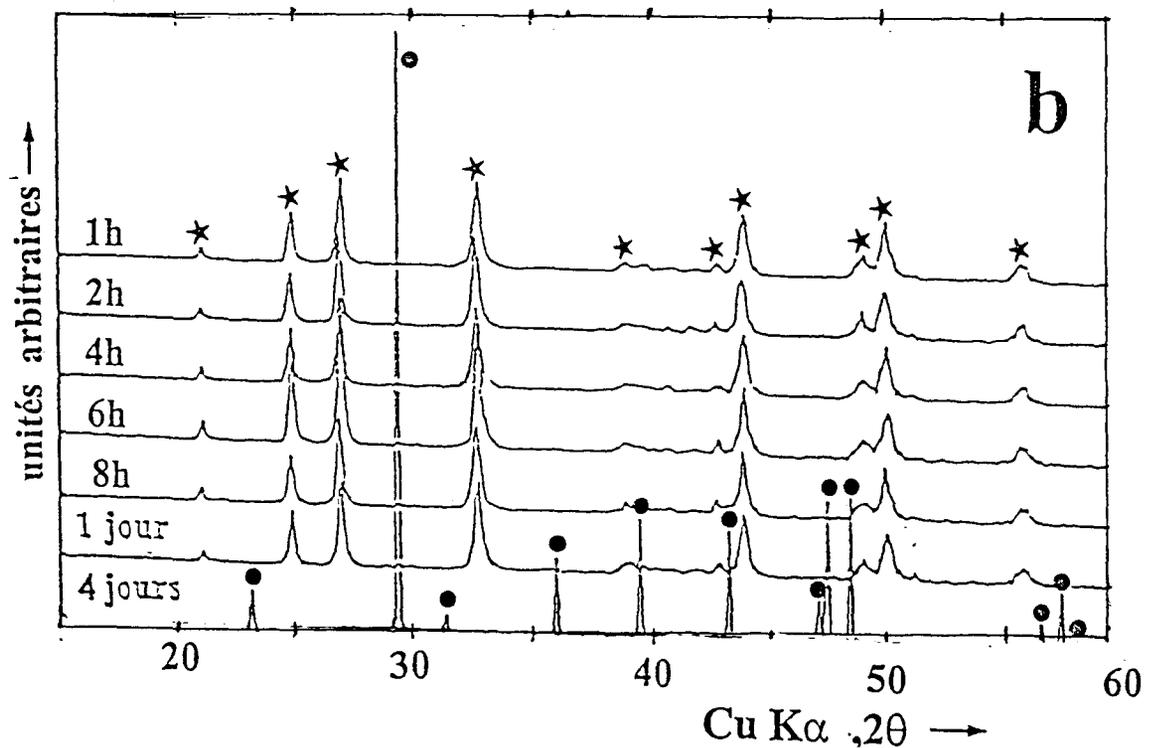


Figure III-8b : Evolution en fonction du temps de réaction des spectres DRX des solides récupérés [par filtration] au cours de la transformation cristalline de la vatérite en suspension dans une solution de chlorure cuivrique de concentration égale à $10^{-4}M$: pics DRX caractéristiques de la vatérite (★) ; calcite cubique (●).

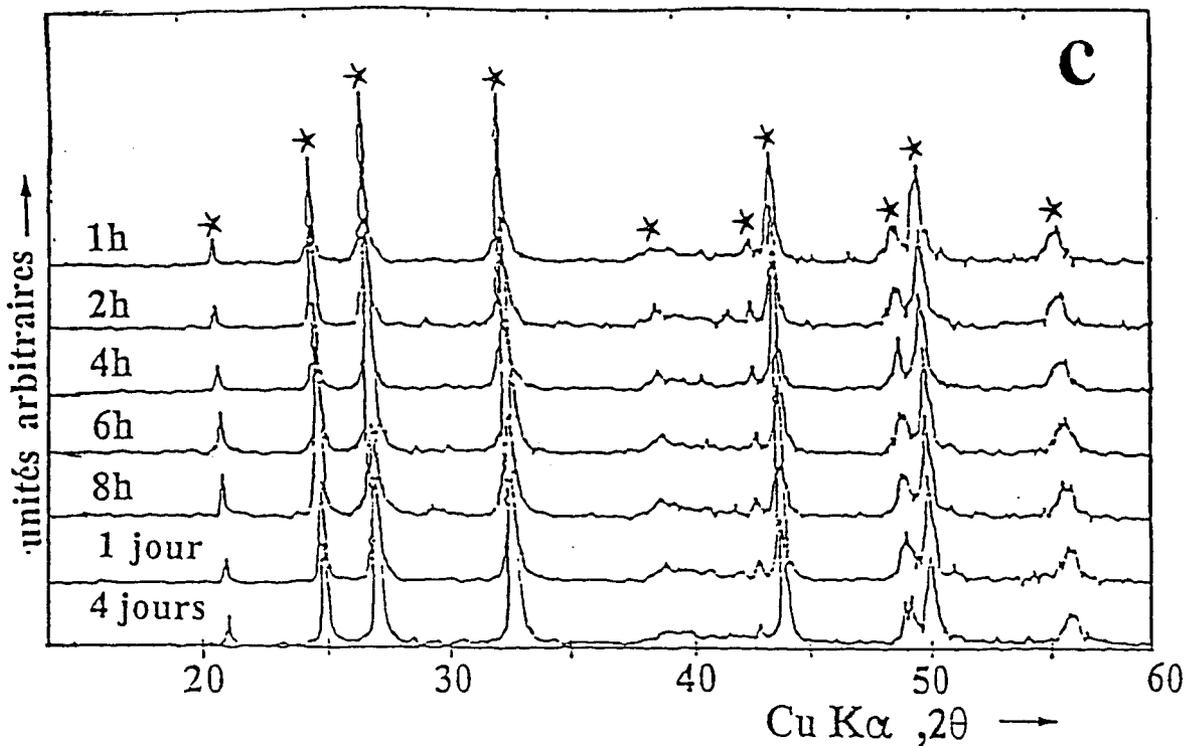


Figure III-8c : Evolution en fonction du temps de réaction des spectres DRX des solides récupérés [par filtration] au cours de la transformation cristalline de la vaterite en suspension dans une solution de chlorure cuivrique de concentration égale à $10^{-3}M$: pics DRX caractéristiques de la vaterite (*).

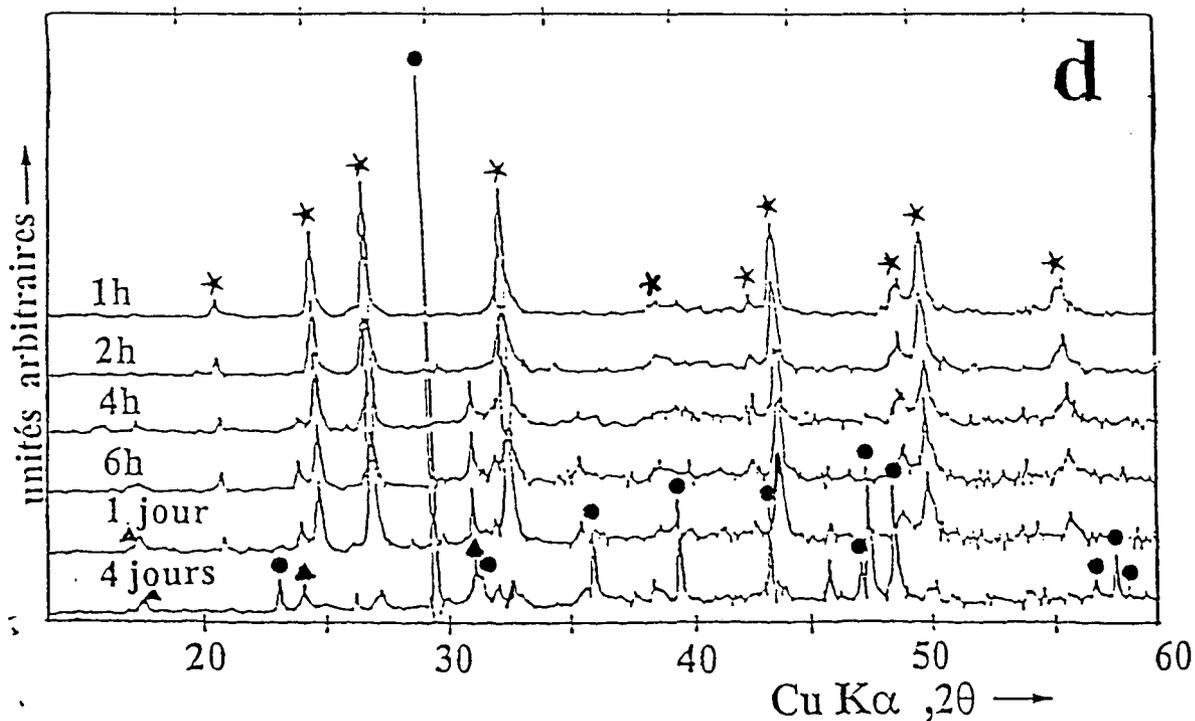


Figure III-8d: Evolution en fonction du temps de réaction des spectres DRX des solides récupérés [par filtration] au cours de la transformation cristalline de la vaterite en suspension dans une solution de chlorure cuivrique de concentration égale à $10^{-2}M$: pics DRX caractéristiques de la vaterite (*); calcite cubique (●); malachite (▲).

Pour une concentration de cuivre(II) 10^{-3} M , nous pouvons remarquer que l'allure des spectres DRX (fig.III-8c) des échantillons solides récupérés n'est pas modifiée au cours du temps, même après plus de quatre jours de lavage . Ceci semble indiquer que la structure de la vaterite se stabilise grâce à une « enveloppe » d'atomes de cuivre recouvrant les grains de vaterite et jouant le rôle de barrière protectrice, comme nous l'avons suggéré plus haut au cours de nos études MEB.

Aux fortes concentrations de cuivre(II) (10^{-2} M), nous avons détecté en plus des bandes DRX attribuées à la vaterite et la calcite cubique celles d'une nouvelle phase cristalline correspondant à la malachite, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)$ (fig.III-8d). L'intensité des raies DRX de ce composé augmente avec le temps de lavage jusqu' à atteindre un maximum au bout de 24h.Ce résultat confirme bien nos analyses microscopiques MEB [réalisées sur ces mêmes échantillons] montrant la présence d'agrégats de complexes cuivriques générés à la surface des grains de carbonate de calcium.

4)ANALYSE INFRA-ROUGE (IR)

Aux faibles concentrations de cuivre(II) (10^{-4} M), la vaterite et la calcite cubique sont les seuls produits observés sur les spectres IR de nos échantillons enregistrés à différents temps de réaction (fig.III-9b). L'évolution de ces spectres est comparable à celle observée lorsque la vaterite pure est lavée avec de l'eau *Milli-Q Plus* en absence de cuivre (fig.III-9e). Cependant, il est important de noter que l'apparition des bandes IR attribuées à la calcite cubique a lieu avec un certain retard déjà constaté lors de nos études DRX précédentes [l'adsorption des ions cuivriques sur les grains de carbonate de calcium contribue donc à ralentir la transformation cristalline de la vaterite en calcite cubique].

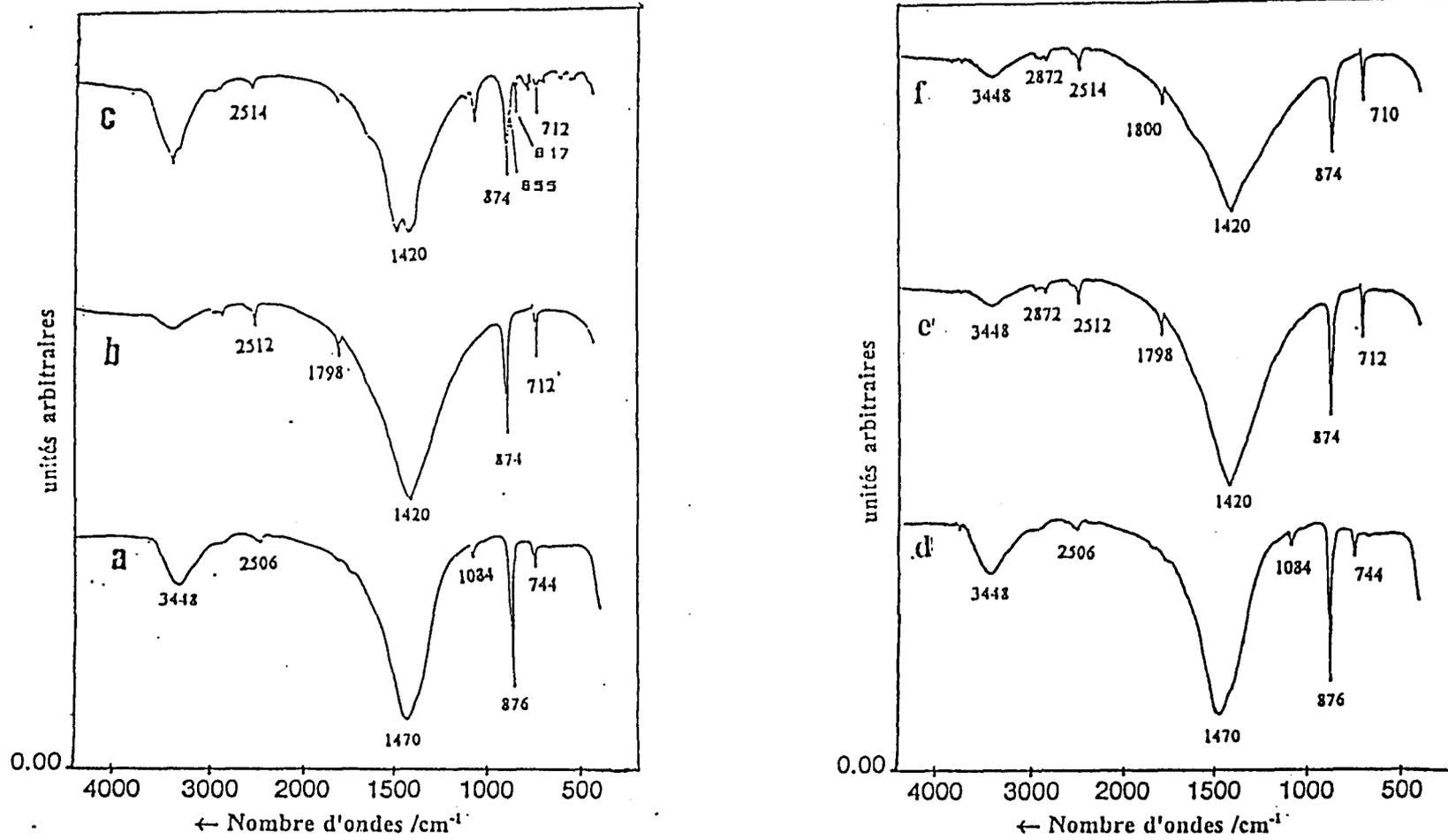


Figure III-9 : Spectres IR des solides récupérés [par filtration] après 4 jours de réaction lors de la transformation cristalline de la vaterite en suspension dans une solution de chlorure cuivrique de concentration égale à : a) 10^{-3}M ; b) 10^{-4}M ; c) 10^{-2}M . Ces spectres sont comparés à ceux de : d) la vaterite pure; e) la vaterite lavée dans l'eau *Milli-Q Plus* pendant 24 h ; f) la calcite cubique pure.

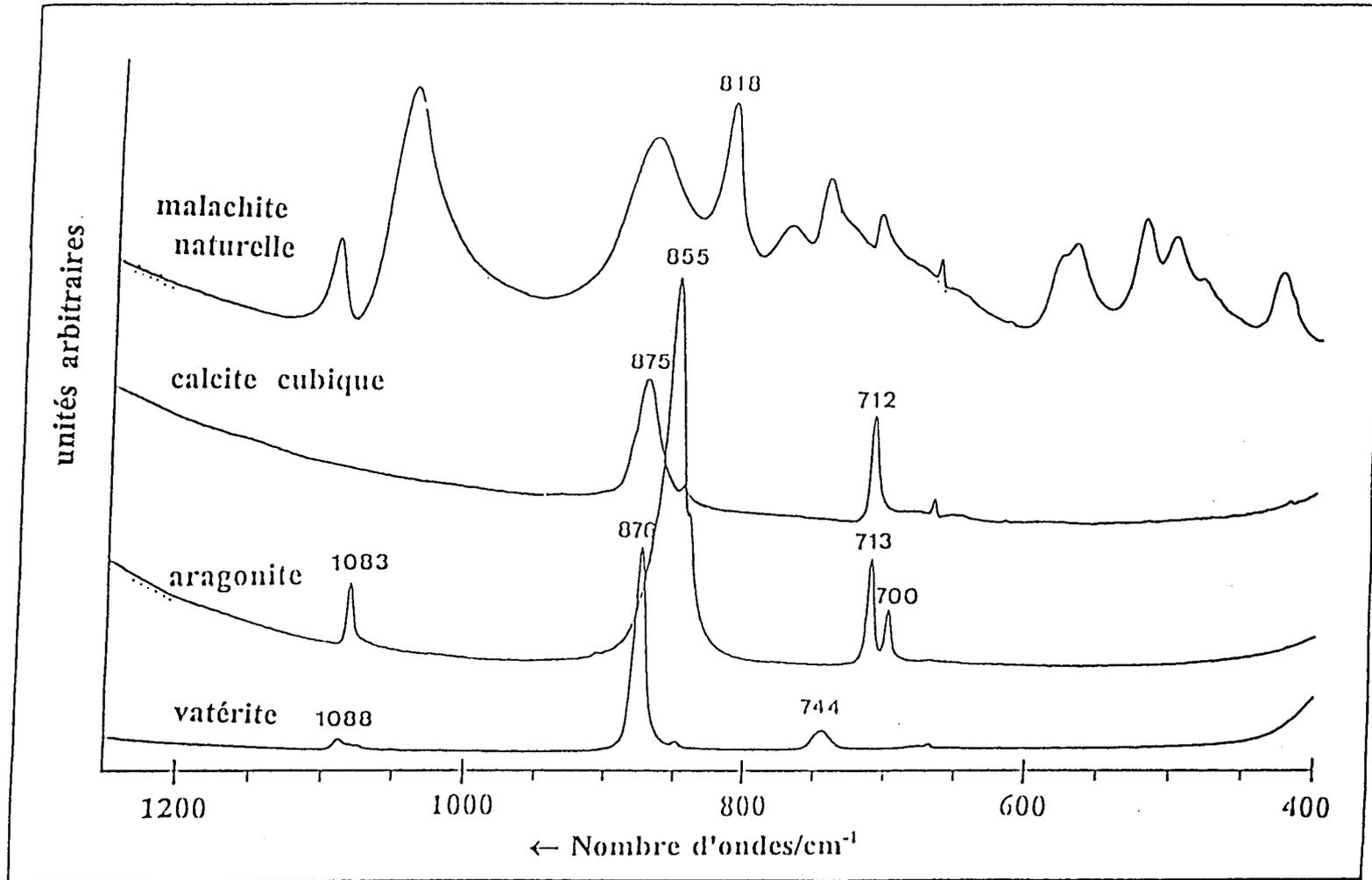


Figure III-10 : Spectres IR [de référence] de la: malachite naturelle , calcite cubique, aragonite et vaterite.(Ces spectres ont été enregistré dans notre laboratoire).

Pour une concentration d'ions cuivriques égale à 10^{-3}M , les bandes IR correspondant à la vaterite pure ne changent ni en intensité ni en forme même après plusieurs jours de lavage (fig.III-9a). Ceci confirme nos résultats DRX sur la diminution apparente de la solubilité de la vaterite lorsqu'elle se trouve en suspension dans une solution 10^{-3}M de cuivre(II) [en raison de l'existence d'une « enveloppe » d'atomes de cuivre recouvrant partiellement les grains de vaterite et jouant ainsi le rôle de barrière protectrice]. Nous n'avons pas détecté les raies autres que celles de la vaterite.

Aux fortes concentrations de cuivre(II) (10^{-2}M), le spectre IR de la vaterite en contact avec ce métal dans l'eau *Milli-Q Plus* change de manière importante au cours de temps (Fig.III-9c). Nous constatons en effet qu'après 24 h de lavage l'intensité de la bande située à 744cm^{-1} caractéristique de la vaterite diminue au profit de trois nouvelles bandes attribuées à la calcite cubique (712cm^{-1}), malachite (820cm^{-1}) et aragonite (855cm^{-1}). Nous avons comparé ce spectre IR aux spectres de références : calcite cubique, malachite naturelles, aragonite et vaterite (fig.III-10) et confirmé nos attributions. De plus, nous observons qu'après quelques jours de lavage la vaterite est totalement transformée en calcite cubique [la raie à 744cm^{-1} disparaît complètement].

Grâce aux techniques DRX et IR, nous avons pu identifier les différentes formes cristallines et chimiques mises en jeu au cours de la transformation vaterite → calcite cubique. L'adsorption du cuivre sur un matériau métastable tel que la vaterite doit forcément impliquer des changements notables de l'aire spécifique de l'échantillon. Notons que d'après Carlson (1983), la connaissance de l'aire spécifique de la vaterite peut constituer un moyen intéressant pour suivre la cinétique de la transformation cristalline de la vaterite et des phénomènes de nucléation mis en jeu à la surface des grains de carbonate de calcium. Dans le paragraphe suivant, nous avons voulu vérifier cette hypothèse en présentant

quelques résultats de mesures d'aire spécifique (**BET: Brunauer Emmet Teller**) effectuées sur nos échantillons.

5) MESURES SPECIFIQUES DE SURFACE (BET)

Aux faibles concentrations d'ions cuivriques ($10^{-4}M$), l'aire spécifique des solides récupérés après différents temps de lavage diminue légèrement de 16,7 à environ $15,7 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Cette diminution est cependant faible comparée à celle observée lorsque la vaterite est lavée dans l'eau *Milli-Q Plus* en absence de cuivre(II): $2\text{m}^2\text{g}^{-1}$ (fig. III-11). D'autre part, nous savons, d'après nos études DRX et IR précédentes, que seule la calcite cubique est générée lors de cette transformation. De ce fait, la valeur encore élevée de la surface spécifique de nos échantillons au cours de cette transformation doit résulter de l'existence d'une solution solide $\text{Cu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$ [formée par substitution des ions Ca^{2+} du carbonate de calcium par les ions Cu^{2+} de la phase liquide] à la surface des grains de CaCO_3 (comme nous l'avons suggéré précédemment). Un changement morphologique important de certains faciès de la calcite générée a été constaté au cours des analyses microscopiques MEB de nos échantillons solides. En effet, nous avons observé des structures de calcite en « filaments » avec une aire spécifique évidemment beaucoup plus élevée que celle d'une calcite cubique normale [ce type de structures en filament est difficilement observable sur les clichés MEB de la figure III-4A; mais au cours de certaines de nos expériences, nous avons pu les détecter aisément, fig III -4B]. Notons que cette surface spécifique relativement importante de $\sim 15,7\text{m}^2\text{g}^{-1}$ est bien différente de celle mesurée lorsque la calcite cubique pure est directement lavée dans une solution cuivrique de $10^{-4}M$. En effet, nous trouvons une valeur de l'ordre de $2,4 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ qui est légèrement supérieure à celle mesurée pour la calcite cubique pure [non dopée par du cuivre(II)]: $2\text{m}^2\text{g}^{-1}$. Ceci peut s'expliquer par le fait que dans un mélange « Cu^{2+} + calcite cubique » une partie des ions Ca^{2+} de la surface des grains de carbonate

Temps (h)	Vatérite pure	10 ⁻⁴ M Cu	10 ⁻³ M Cu	10 ⁻² M Cu
0	16,7	16,7	18,2	18,5
1	15,4	15,6	19,5	20,7
2	14,9	15,9	20,9	32,0
3	14,7	15,7	19,2	31,6
4	15,2	17,5	20,2	31,7
5	13,5	16,0	19,6	33,4
16	13,4	15,9	20,2	32,5
24	4,5	14,4	21,6	33,6
48	3,3	15,1	24,2	33,9
67	2,0	15,7	24,4	33,4

Tableau III-1 : Valeurs des aires spécifiques des solides récupérés [par filtration] lors de la transformation cristalline de la vatérite en suspension dans l'eau *Milli-Q Plus* et/ou dans une solution de chlorure cuivrique. De concentration égale à : 10⁻⁴M , 10⁻³M et 10⁻²M.

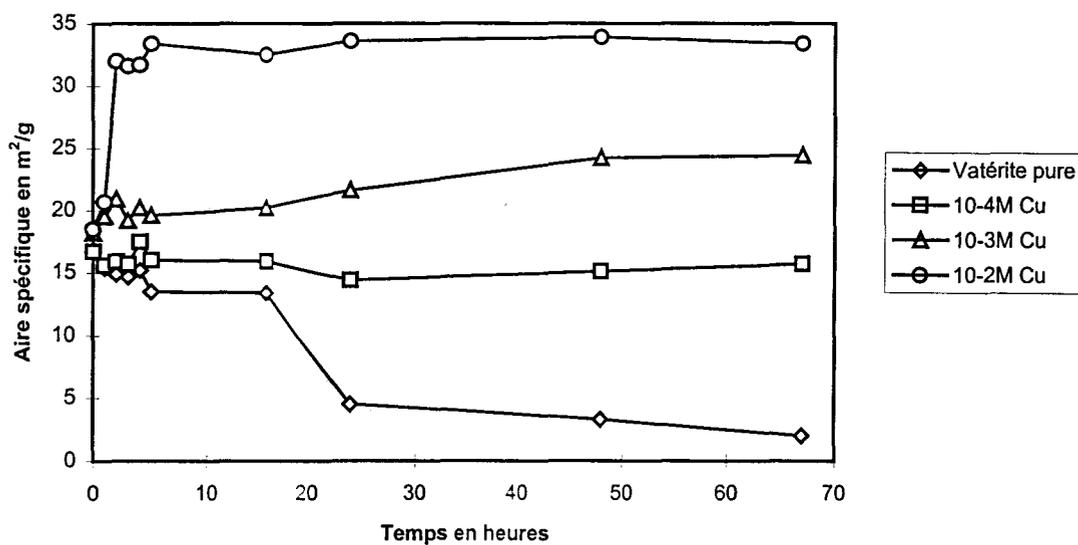


Figure III-11 : Evolution en fonction du temps de réaction de l'aire spécifique de la vatérite au cours de sa transformation cristalline en absence et en présence de cuivre II dans l'eau *Milli-Q Plus*.

de calcium est remplacée par des ions Cu^{2+} de la solution sans que des modifications morphologiques importantes comparables à celles observées avec la vaterite ne surviennent.

Pour une concentration cuivrique de 10^{-3}M , nous avons constaté une augmentation sensible de la surface spécifique de nos échantillons de 16,7 à $24,4\text{m}^2\text{g}^{-1}$. Nous avons montré précédemment par la technique DRX que la vaterite en suspension dans une solution 10^{-3}M de cuivre(II) se stabilise. Nos valeurs élevées de BET ne correspondent pas à celles trouvées pour la calcite cubique seule ($2\text{m}^2\text{g}^{-1}$)(ou dopée avec du cuivre(II) ($2,8\text{m}^2\text{g}^{-1}$), et semblent donc suggérer que la vaterite ne se transforme pas. Ceci confirme donc l'existence d'une monocouche ou de multicouches de molécules CuCO_3 à la surface des grains de vaterite empêchant toute dissolution de la vaterite et donc toute transformation cristalline.

Aux fortes concentrations d'ions cuivriques (10^{-2}M) la surface spécifique de nos échantillons reste constante pendant environ 2 heures de lavage puis augmente de manière sensible jusqu'à atteindre une valeur de $\sim 33,4\text{m}^2\text{g}^{-1}$. Nous pensons que cette brusque augmentation est en relation avec l'apparition du complexe $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ dans le milieu réactionnel. Nos analyses DRX et IR précédentes ont montré l'existence chimique d'un tel complexe ; la forme cristalline *malachite* semble également être présente. Cependant l'intensité et la forme assez large des raies détectées semble montrer un faible degré de cristallinité de ce complexe. Nous avons synthétisé en laboratoire le complexe amorphe $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ et avons mesuré sa surface spécifique: $55\text{m}^2\text{g}^{-1}$. Nous avons ensuite comparé cette valeur à celle mesurée sur un échantillon de malachite naturelle : $1\text{m}^2\text{g}^{-1}$. Nous constatons donc que la surface spécifique de la forme amorphe du complexe est beaucoup plus importante que celle du composé cristallisé. Ce résultat expliquerait la valeur élevée de la surface spécifique de nos

échantillons en raison de la mise en jeu d'un complexe $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ qui serait essentiellement amorphe et précipité sur les grains de carbonate de calcium. Notons que la surface spécifique de la calcite cubique lavée avec une solution 10^{-2}M augmente sensiblement de 2 à $33\text{m}^2\text{g}^{-1}$ en raison de la précipitation du complexe amorphe $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ sur les grains de carbonate de calcium pour donner des solides à surfaces relativement très importantes.

Afin de conforter l'ensemble des résultats précédents (ICP-AES, MEB, DRX, IR et BET) concernant la composition chimique et les orientations de la cristallisation que subit la transformation cristalline de la vatérite sous l'effet des ions Cu^{2+} dans l'eau *Milli-Q Plus*, nous avons entrepris dans le paragraphe suivant des études de microanalyses Raman sur nos échantillon solides. Comme la microspectrométrie Raman 2-D et 3-D est une technique d'analyse de matériaux solides hétérogènes très récente et n'a eu que très peu d'application en chimie jusqu'à nos jours, nous avons pensé présenter dans un premier temps quelques aspects généraux et principes de cette méthode.

6) MICROANALYSE RAMAN

Microanalyse moléculaire Raman : La spectroscopie Raman s'est implantée ces dernières années dans les laboratoires analytiques au même titre que d'autres techniques (MEB , FTIR). Les spectres de vibration Raman caractérisent sans ambiguïté tout édifice polyatomique, molécule, ion ou cristal. Alors que beaucoup d'autres méthodes physiques de microanalyse fondées sur des propriétés atomiques (telles que la technique EDX - MEB) ne donnent que peu d'informations sur les composés chimiques dans lesquels sont engagés les éléments, la microanalyse Raman apporte des informations complémentaires très utiles grâce à la détection des vibrations moléculaires. Elles sont en effet caractéristiques des liaisons chimiques, des groupements fonctionnels et des

structures moléculaires présentes à la surface du matériau microanalysé. De plus, l'analyse sans contact et sans destruction ou à travers un milieu transparent , ainsi que la plus grande finesse des raies (dans le but d'améliorer la résolution des spectres et de distinguer des produits voisins) se sont ajoutés comme points forts à la facilité d'emploi et à la vitesse d'enregistrement .

Principe du microspectromètre Raman confocal : L'appareillage dédié à la micro-spectroscopie Raman a beaucoup évolué essentiellement grâce à l'apparition et l'utilisation d'instruments tels que les détecteurs multicanaux rapides , sensibles et adaptés à l'imagerie. L'utilisation d'un objectif de microscope de grande ouverture numérique (e.g. O.N de 0.90 pour un grossissement x100) permet d'optimiser la focalisation du faisceau laser sur une très petite surface de l'échantillon . La lumière diffusée est collectée par ce même objectif à 180° du faisceau incident (configuration de retro-diffusion). Cette lumière est ensuite dirigée dans le spectromètre au travers de la fente d'entrée . Le signal lumineux est alors dispersé par le spectromètre au moyen d'un système de réseaux , puis envoyé vers un détecteur type CCD : « Coupled Charge Device » [ce dernier reçoit en permanence la totalité de la lumière diffusée dispersée dans la zone spectrale considérée] qui est en permanence refroidie à l'azote liquide . Il s'agit d'un circuit intégré en silicium constitué : i) de puits de potentiel ; ii) d'un système de lecteur de charges piégées dans les puits ; et iii) d'un amplificateur et d'une interface avec le micro-ordinateur . Les puits de potentiel sont déchargés de façon séquentielle par des variations de potentiel commandées par des horloges. Les charges accumulées dans les puits et transférées vers l'amplificateur puis vers le micro-ordinateur en langage machine sont créés par la lumière qui est diffusée par l'échantillon . Le courant d'obscurité est négligeable grâce au refroidissement à l'azote liquide .

Description du microspectromètre Raman utilisé : Nous avons utilisé un appareil commercialisé par la société DILOR modèle XY. Ces études ont été

réalisées en collaboration avec le Laboratoire d'Analyse Spectroscopique Infra-Rouge et Raman (LASIR ; USTL LILLE I). Une vue d'ensemble de l'appareil est donnée sur la fig.III-12. Ce microspectromètre Raman est constitué principalement de cinq éléments: i) A: microscope optique; ii) B: une camera couleur située au-dessus du microscope optique ; iii) C: un appareil vidéo captant les signaux de la camera vidéo fournit une image optique de la surface de l'échantillon; iv) D: un micro-ordinateur modèle 486-Dx33 pilote et contrôle le spectromètre Raman ; et v) E: une station de travail (RISC. 6000) (IBM). Les deux éléments informatiques D et E sont connectés entre eux par une interface ETHERNET. Ce système permet d'une part d'acquérir les données, puis de les traiter par le calcul informatique en vue d'élaborer des images 2-D ou 3-D.

Application de la microanalyse Raman : Nous avons réalisé la microanalyse Raman de nos échantillon solides récupérés lors de la transformation cristalline de la vatérite sous l'influence des ions cuivriques dans l'eau *Milli-Q Plus*. Pour cela , nous avons ciblé différents points de la surface du solide considéré . Des temps courts d'acquisition (<1 min.) et une faible puissance de laser (<10 mW) à proximité immédiate de l'échantillon ciblé sont nécessaires pour empêcher une éventuelle dégradation chimique de la surface des grains par le faisceau laser. Après optimisation des paramètres instrumentaux Raman , nous avons enregistré les spectres micro-Raman sur plusieurs points différents de la surface du carbonate de calcium dopé au cuivre(II) (voir l'image vidéo montrée sur la figure III-12). Cette technique de microanalyse Raman permet la distinction aisée entre les différents composés carbonatés mis en jeu grâce aux bandes Raman spécifiques: 207 cm^{-1} (aragonite); 280cm^{-1} (calcite); 431 cm^{-1} (malachite); et 748 cm^{-1} (vatérite) [Porto et al ,1955 ; Truchet et al, 1995 ; Andersen et al, 1995].

Aux faibles concentrations de cuivre(II) (10^{-4}M), nous avons réalisé la microanalyse optique et Raman des solides récupérés par filtration au cours de la transformation cristalline de la vatérite sous l'influence des ions Cu^{2+} dans l'eau

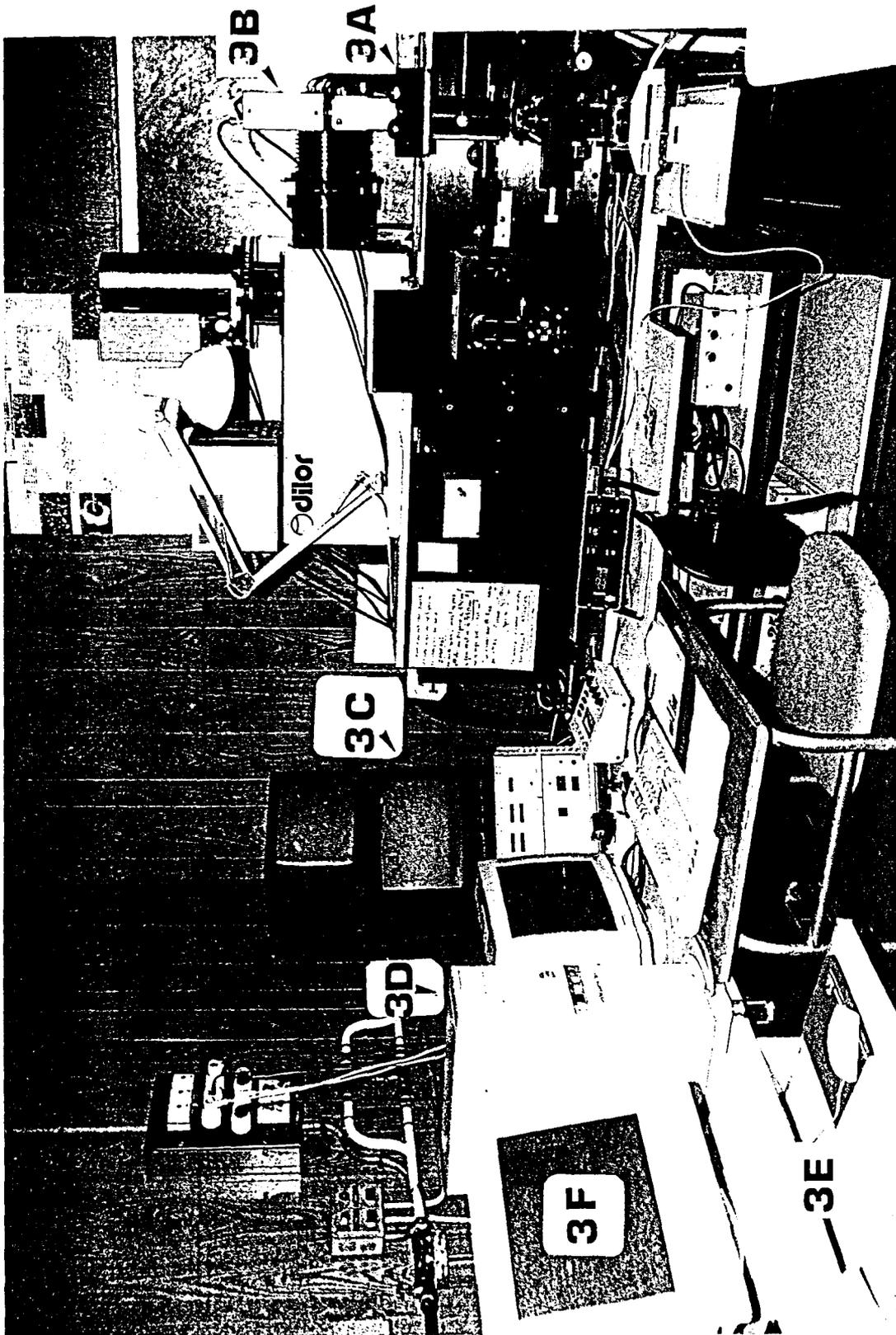


Figure III-12 : Photographie du microspectromètre Raman.

Milli-Q Plus. Au microscope optique, nous avons observé une évolution progressive des micro-grains de vatérite [de formes sphériques] vers des spécimens bien cristallisés, comme nous l'avons observé précédemment au microscope MEB (voir figure III-4). Après plus de 2 jours de réaction, nous avons ciblé plusieurs cristaux [de formes rhomboédriques] (voir l'image vidéo représentée sur la fig.III-16 au moyen du faisceau laser Raman, et avons enregistré les micro-spectres Raman). Dans tous les cas, nous avons obtenu le spectre Raman de la calcite cubique, ce qui est en accord avec nos résultats spectroscopiques DRX et IR reportés ci- avant.

Pour une concentration d'ions Cu^{2+} égale à 10^{-3}M , nous avons effectué la micro-analyse optique et Raman de nos échantillons solides [récupérés par filtration] dopés au cuivre(II). Après plusieurs jours de lavage, nous avons constaté au microscope optique que la morphologie des micro-grains de vatérite (boules sphériques) ne change pas, comme nous l'avons observé précédemment au microscope MEB (voir fig.III-5). Nous avons ensuite ciblé plusieurs de ces micro-grains au moyen du faisceau laser Raman, et avons enregistré les micro-spectres Raman (voir fig.III-17). Dans tous les cas, le spectre détecté correspond à celui de la vatérite, ce qui confirme notre hypothèse précédente sur la stabilité de ce carbonate de calcium lorsque ce dernier se trouve recouvert avec suffisamment d'atomes de cuivre.

Aux concentrations plus élevées de cuivre(II) (10^{-2}M), nous avons détecté les composés chimiques: vatérite, aragonite, calcite et malachite sur nos spectres Raman des solides récupérés à différents temps de lavage de la vatérite avec une solution cuivrique 10^{-2}M . Grâce au retard important de la transformation vatérite \rightarrow calcite cubique causé par les atomes de cuivre adsorbés sur les grains de vatérite [et ainsi constituant une « enveloppe protectrice »], il nous a été possible d'identifier sans ambiguïté l'aragonite comme entité intermédiaire lors de ce processus.

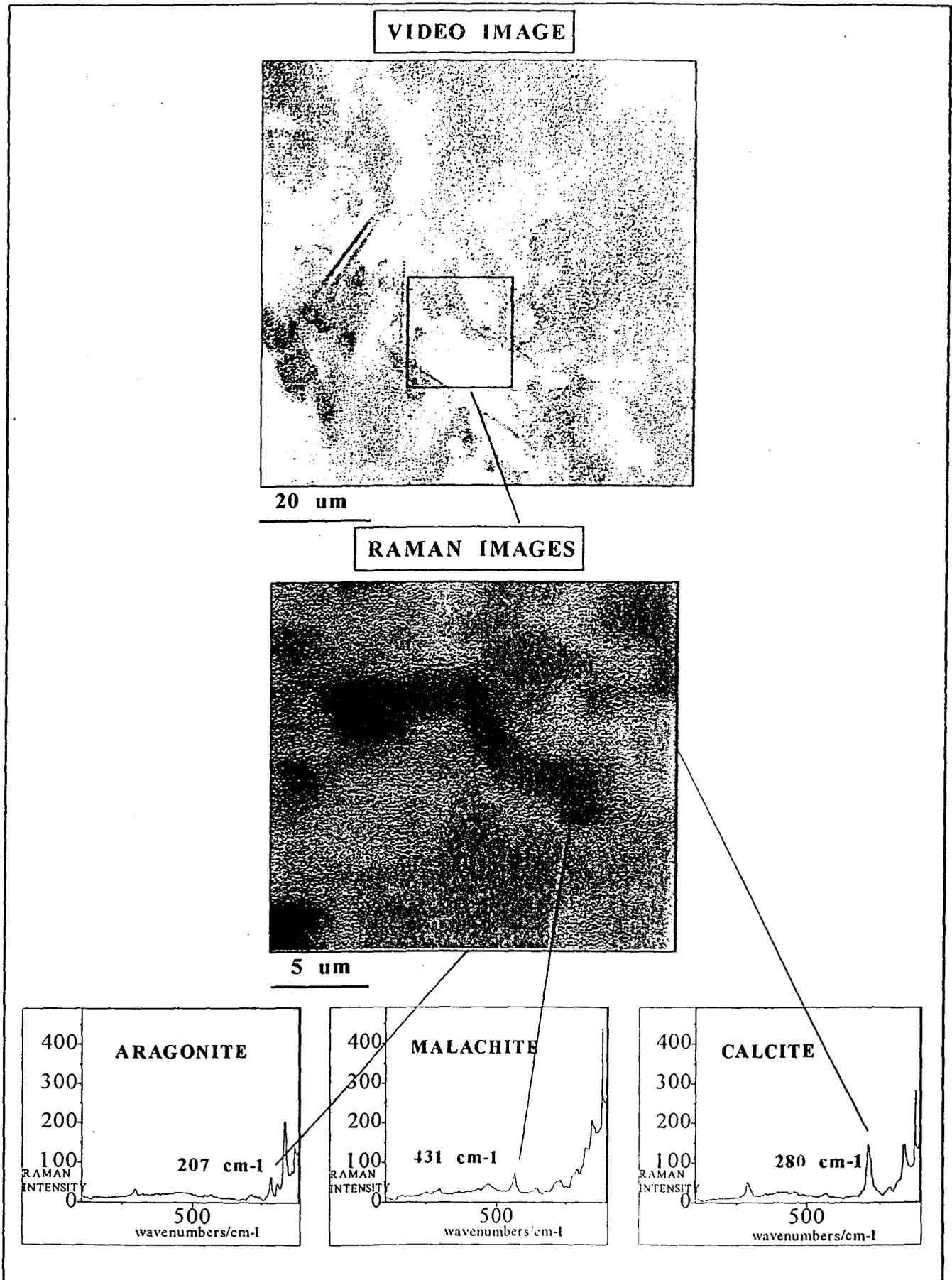


Figure III-13 : Microanalyse et imagerie Raman réalisée sur un échantillon solide récupéré [par filtration] après 9 jours de réaction lors de la transformation cristalline de la vatérite mis en suspension dans une solution de chlorure cuivrique de concentration égale à 10^{-2}M .

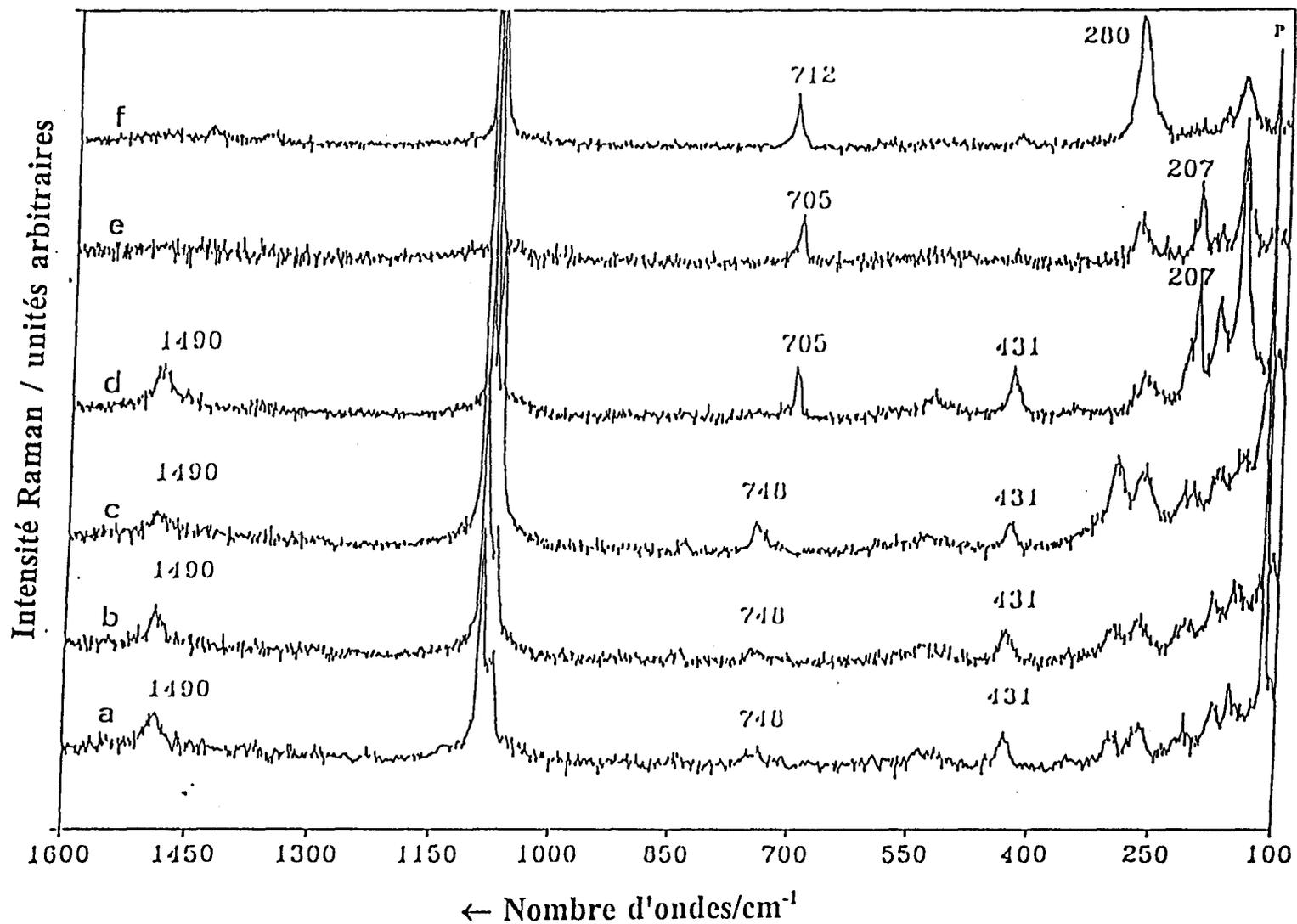


Figure III-14: Evolution en fonction du temps de réaction des spectres Raman (microanalyses) des solides récupérés [par filtration] au cours de la transformation cristalline de la vaterite mis en suspension dans une solution de chlorure cuivrique de concentration égale à 10^{-2} M : après : a) 30 h de réaction ; b) 3 jours ; c, d, e, f) 9 jours.

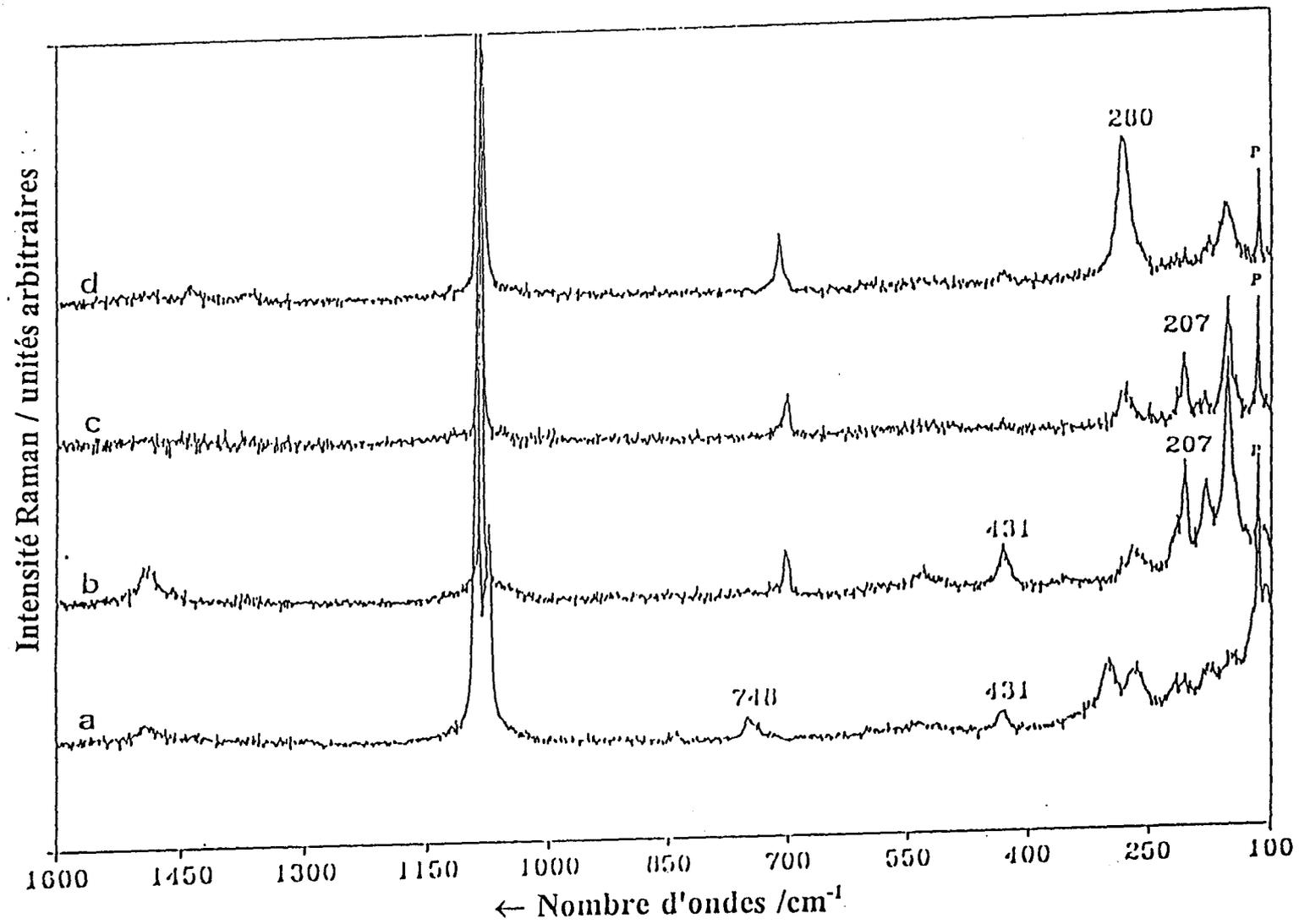


Figure III-15 : Spectres Raman de référence : a) vaterite pure ; b) aragonite ; c) calcite ; d) malachite.

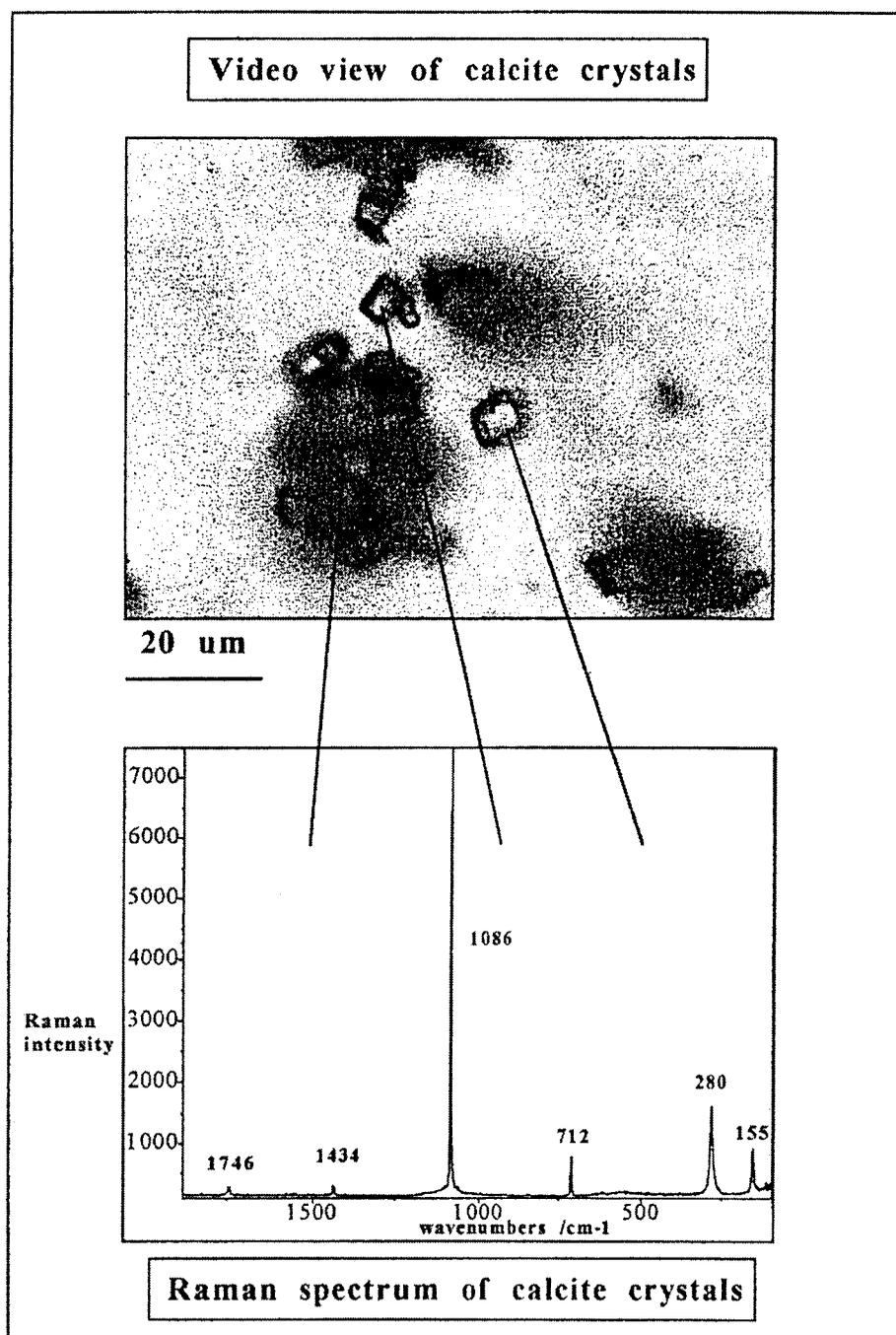


Figure III-16 : Spectre micro-Raman réalisé sur plusieurs cristaux correspondant à la calcite cubique générée au cours de la transformation cristalline de la vatérite en suspension dans une solution de chlorure cuivrique de concentration égale à 10^{-4} M [les cibles choisies sont représentées sur l'image vidéo ci-dessus].

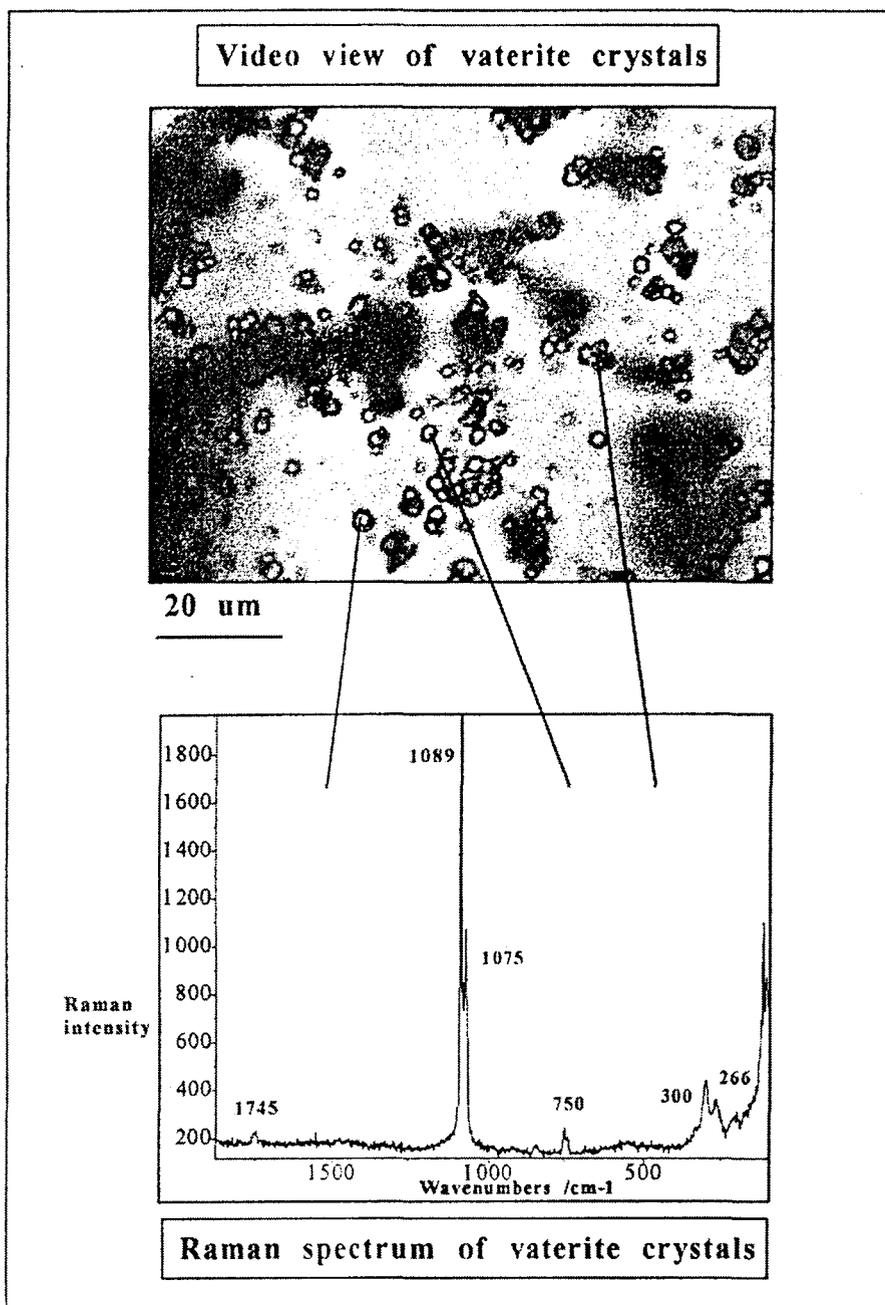


Figure III-17 : Spectre micro-Raman réalisé après plus de 4 jours de réaction sur plusieurs micro-grains de vaterite stabilisée par un recouvrement de leur surface d'ions Cu^{2+} lorsque ce carbonate de calcium (2g) est mis en suspension dans une solution de chlorure cuivrique de concentration égale à 10^{-3}M [les cibles choisies sont représentées sur l'image vidéo ci-dessus].

L'analyse micro-Raman point par point de la surface des échantillons solides récupérés d'un mélange vatérite + Cu^{2+} (10^{-2}M) en fonction du temps de réaction montre la disparition lente des bandes vibrationnelles attribuées à la vatérite en même temps qu'une apparition progressive de nouvelles bandes Raman correspondant aux trois phases : calcite, aragonite et malachite (fig III-14 et 15). Les études MEB, DRX et IR nous ont permis de confirmer l'existence du complexe $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ avec vraisemblablement une faible cristallisation. Grâce à l'imagerie Raman 2-D, nous avons examiné les caractéristique hétérogènes de nos solides. Nous avons ainsi pu obtenir une représentation microscopique et moléculaire de leur surface en discernant les différentes phases carbonatées mises en jeu, et avons confirmé sans ambiguïté la présence d'un composé $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ principalement sous la forme amorphe (fig III-13).

La résonance paramagnétique électronique (**RPE**) permet de détecter les composés paramagnétiques et d'apporter des informations sur l'environnement chimique immédiat de l'atome contenant le ou les électron(s) non apparié(s). Grâce aux propriétés paramagnétiques du cuivre(II), nous avons appliqué la technique RPE à nos échantillons en vue d'obtenir des renseignements sur l'état de dispersion et/ou d'agglomération de ce métal et son orientation dans la matrice après son adsorption métallique et les changements de surface causés par la transformation cristalline de la vatérite en calcite cubique.

Afin d'alléger le contenu du paragraphe RPE qui suit, nous avons reporté à la fin de ce manuscrit une ANNEXE décrivant le principe de la méthode RPE ainsi que certains aspects théoriques.

ANALYSE RPE

Nous avons représenté sur les figures III-18 et III-20 les spectres RPE [enregistrés en fonction du temps de réaction] de solides récupérés lors de

mélanges vaterite + cuivre (II) avec des concentrations d'ions Cu^{2+} égales à (10^{-4} et 10^{-2}M) dans l'eau *Milli-Q Plus*. Ces spectres présentent les caractéristiques d'ions d^9 ($g > g_e$), et peuvent être attribués sans aucune ambiguïté à la résonance paramagnétique des ions Cu^{2+} sous formes de monomères, dimères et même de petits agrégats [par comparaison aux résultats cités dans la littérature : Tominaga et al. 1975 ; Martini et al. 1980 ; Aboukais et al. 1992].

Aux faibles concentrations d'ions cuivriques (10^{-4}M), nous avons enregistré à différents temps de réaction les spectres RPE des solides récupérés lors d'un mélange vaterite + $\text{Cu}^{2+}(10^{-4}\text{M})$ (figure III-18). Après 30 minutes de réaction, le signal détecté est caractérisé par une structure bien résolue et une symétrie axiale classique avec $g_{\parallel} > g_{\perp}$. A partir des quatre composantes parallèles [caractéristiques des ions $\text{Cu}^{2+}(I = 3/2)$] et de la largeur à mi-hauteur de la composante perpendiculaire, nous avons pu évaluer les paramètres RPE de ce signal : $g_{\parallel} = 2,367$; $g_{\perp} = 2,065$; $A_{\parallel} = 130\text{G}$ et $A_{\perp} = 23\text{G}$. Ces valeurs montrent que les ions Cu^{2+} sont localisés dans des sites de symétrie octaédrique distordue (Aboukais et al. 1992). En comparant la valeur de A_{\parallel} trouvée à celles citées dans la littérature, nous pouvons conclure que dans notre système chaque ion cuivrique est entouré par cinq ligands [et non pas par six ligands, comme cela se produit le plus souvent avec ce métal], ce qui laisse ainsi suffisamment d'espace à une lacune d'oxygène. Après quelques jours de lavage, l'intensité du signal RPE initialement détecté diminue au profit d'un nouveau signal centré à $g = 2,253$ avec une largeur de raie de 65G . Ce signal peut être considéré soit comme un large signal « isotrope » dû à la résonance paramagnétique de cuivre (II) présent dans de petits agrégats, soit comme un signal anisotrope avec des valeurs de g

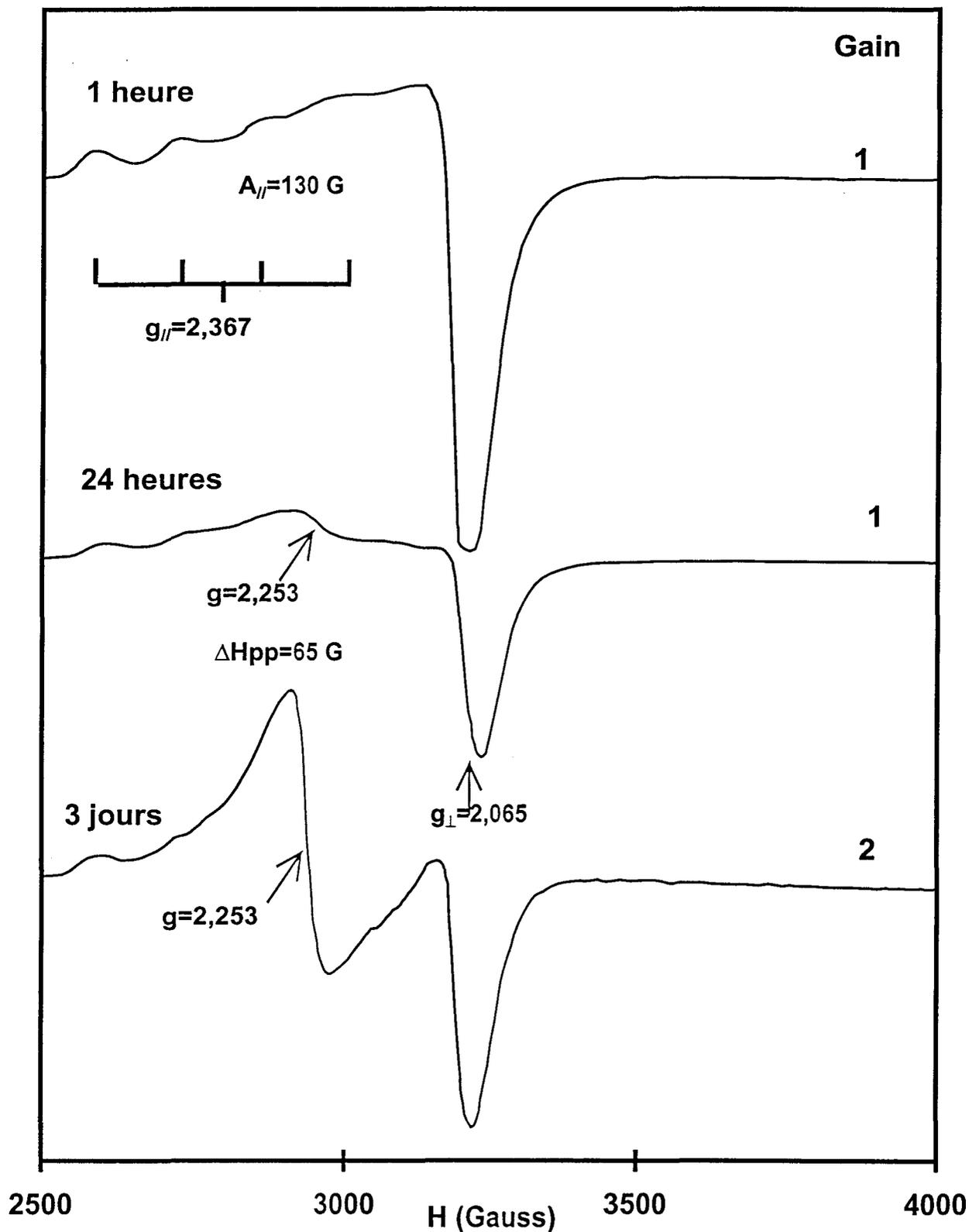


Figure III-18: Evolution en fonction du temps de réaction des solides récupérés [par filtration] lors de la transformation cristalline de la vatérite mis en suspension dans une solution de chlorure cuivrique de concentration égale à 10^{-4} M .

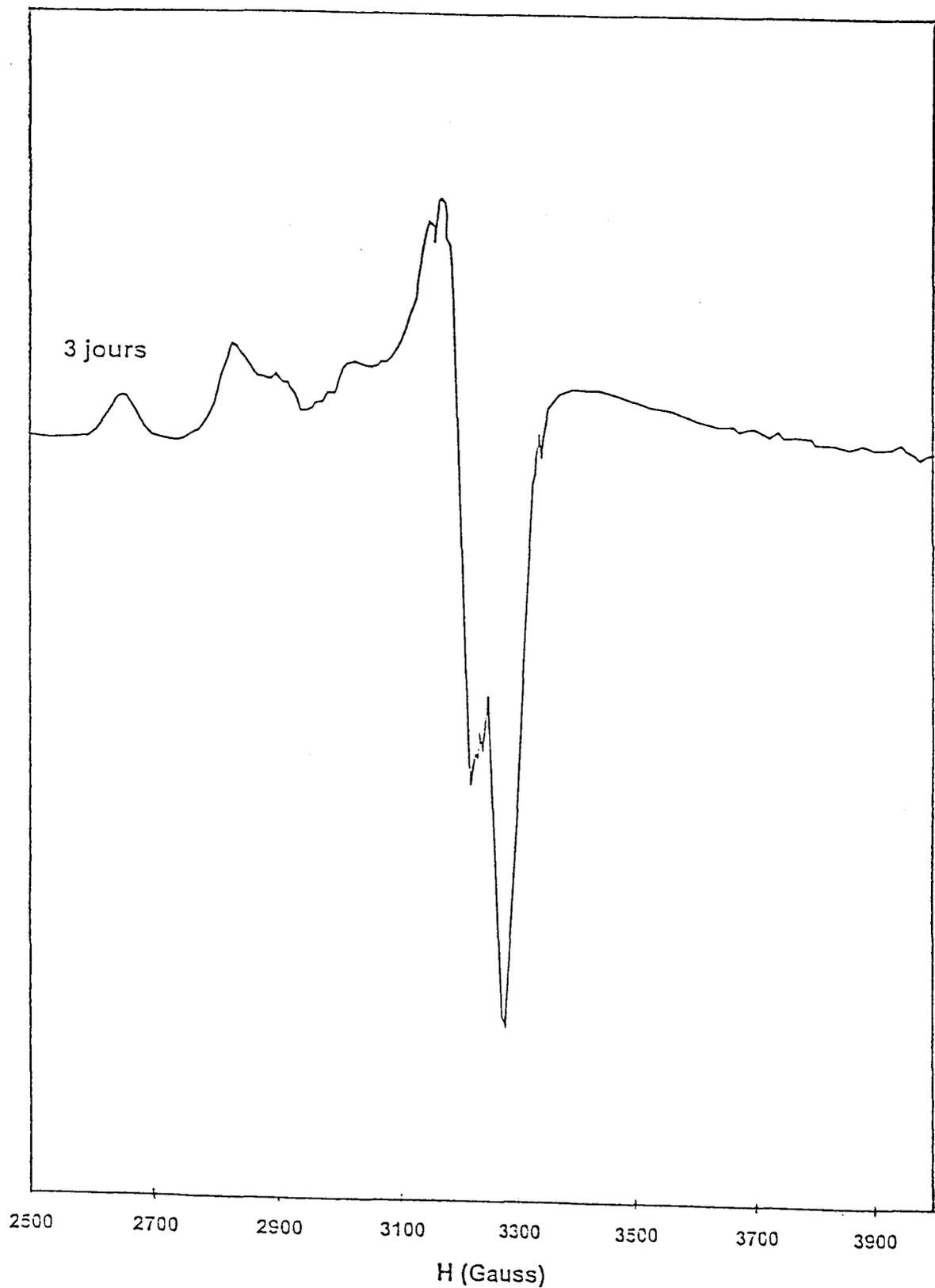


Figure III-19 : Spectre RPE de la calcite cubique (2g) récupéré par filtration après sa mise en suspension dans une solution de chlorure cuivrique de concentration égale à 10^{-4} M pendant 3 jours.

inversées ($g_{\perp}=2,277 > g_{\parallel}= 2.083$). Les larges signaux isotropes sont généralement obtenus lorsque les interactions dipolaires entre les espèces paramagnétiques sont assez fortes. Dans notre cas, les ions Cu^{2+} donnent à la fois un signal RPE de structure hyperfine bien résolue attribué à la résonance paramagnétique d'atomes cuivriques isolés dans une matrice constituée de vaterite et un signal isotrope correspondant à de petits agrégats de cuivre(II). A partir de nos études BET (voir plus haut), nous avons montré que l'aire spécifique de nos échantillons solides récupérés passe de 16,7 à environ 2,0 m^2g^{-1} au fur et à mesure que la vaterite se transforme en calcite cubique. Cette diminution d'aire spécifique va entraîner un rapprochement des espèces paramagnétiques ce qui a pour effet d'augmenter les interactions dipolaires $\text{Cu}^{2+} - \text{Cu}^{2+}$. Sur les spectres RPE, un tel phénomène se traduit par l'apparition d'un signal large à la place de celui bien résolu décrit précédemment. Lorsque la calcite cubique est mise en suspension dans une solution de Cu^{2+} de concentration égale à 10^{-4}M , le signal RPE détecté est axial avec des composantes parallèles et perpendiculaires (fig. III-19). Ce type de résonance paramagnétique est très différent de celui obtenu après transformation de la vaterite en calcite cubique sous l'influence des ions Cu^{2+} (comme cela a été décrit plus haut). En effet, dans ce dernier cas nous pensons que la présence de Cu(II) à l'intérieur même de la masse de la calcite cubique [composé généré lors de la transformation cristalline] contribue à modifier de façon significative l'allure du spectre RPE qui est attendu en l'absence de transformation cristalline. Les signaux attribués à la résonance paramagnétique des ions Cu^{2+} dans la matrice CaCO_3 ont des valeurs de g_{\parallel} et g_{\perp} dites inversées [c'est à dire lorsque $g_{\parallel} < g_{\perp}$; l'état fondamental de l'électron non apparié cuivrique est généralement d_z^2]. Ce Type de résonance a déjà été observé ultérieurement pour le cuivre(II) inséré dans des matrices telles que les sépiolites (Corma et al., 1985), les oxydes de $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ (Aboukais et al., 1993). L'inversion des valeurs de g s'explique à partir du théorème de Jahn-Teller (Herman, 1979 ; Bencini et al., 1979) : *un complexe d'un ion Cu^{2+} ne peut jamais être rigoureusement octaédrique. [Sa symétrie*

réelle doit être distordue de façon tétragonale et cette distorsion peut conduire soit d'un phénomène d'élongation ou bien de compression de l'octaèdre]. En principe, la spectroscopie de résonance paramagnétique électronique peut distinguer ces deux types de distorsions : une élongation et une compression sont caractérisées respectivement par $g_{\parallel} > g_{\perp}$ et par $g_{\parallel} < g_{\perp}$. Pour observer ces phénomènes de distorsions, il est nécessaire que les interactions dipolaires entre les atomes de cuivre soient faibles [notons que l'existence d'interactions dipolaires fortes peut donner naissance à des spectres RPE moyens avec $g_{\parallel} = g_{\perp} = g_{\text{iso}}$].

● Si l'état fondamental de l'électron non apparié du Cu(II) est $d_{x^2-y^2}$, on a : $g_{\parallel} > g_{\perp}$ (Hathaway et al., 1970 ; Hoffman et al., 1982); dans ce cas , la géométrie de coordination des ions Cu^{2+} est octaédrique avec une élongation tétragonale (pyramide à base carrée ou plan carré).

● Si l'état fondamental de l'électron non apparié est d_z^2 , on a : $g_{\parallel} < g_{\perp}$. Cette situation survient dans cinq cas selon la géométrie de coordination de l'ion Cu^{2+} :

- (i) géométrie compressée de façon tétragonale
- (ii) géométrie octaédrique avec distorsion rhomboédrique
- (iii) géométrie tétraédrique avec élongation trigonale
- (iv) géométrie octaédrique avec cis-distorsion
- (v) ou bien une configuration bipyramide trigonale

La transformation cristalline de la vatérite en calcite cubique correspond en fait au passage d'une structure orthorhombique à une structure rhomboédrique. Ce changement de structure peut conduire à une inversion des signaux RPE correspondant à la résonance paramagnétique du cuivre(II) . Dans ces conditions seulement , la symétrie des ions Cu^{2+} dans la calcite cubique devient octaédrique avec distorsion rhomboédrique.

Pour une concentration d'ions cuivriques égale à 10^{-3}M , le spectre RPE du solide récupéré à partir d'un mélange vatérite + Cu^{2+} est similaire à ceux détectés

précédemment pour un mélange vatérite + Cu^{2+} (10^{-4}M) filtré après des temps courts de réaction (<2h). Ce spectre est caractérisé par les paramètres RPE suivants: $g_{\parallel} = 2,384$; $g_{\perp} = 2,078$; $g_{\text{iso}} = 2,180$; $A_{\parallel} = 133\text{G}$; $A_{\perp} = 30\text{G}$; et $A_{\text{iso}} = 64\text{G}$; l'allure du spectre reste identique même après dix jours de réaction. Cette observation prouve que la vatérite en suspension dans une solution cuivrique 10^{-3}M reste stable en raison de la saturation de la surface des grains de vatérite par une ou plusieurs couches d'atomes de cuivre [ces dernières jouant le rôle de barrière protectrice empêchant tout phénomène de nucléation indispensable à la transformation cristalline vatérite \rightarrow calcite cubique, comme nous l'avons suggéré précédemment à partir de l'interprétation de nos résultats MEB, IR, Raman, DRX et BET]. Les ions cuivriques à la surface de ces grains sont localisés dans des sites octaédriques distordus entourés par cinq ligands.

Aux plus fortes concentrations d'ions cuivriques (10^{-2}M) nous avons constaté que les spectres RPE des solides récupérés évoluent en fonction du temps de réaction (fig.III-20). Dès que la vatérite est en contact avec la solution cuivrique 10^{-2}M , le spectre détecté présente les caractéristiques paramagnétiques du cuivre(II) isolé dans la matrice CaCO_3 et entouré par six liaisons de coordination au maximum. Notons que ce spectre est similaire à ceux obtenus lorsque la vatérite est lavée avec une solution d'ion cuivrique 10^{-3}M (dans ce cas, le spectre reste identique durant toute la réaction) et 10^{-4}M (il s'agit du spectre observé en début de réaction). La structure hyperfine du spectre reste encore observable jusqu'à 24 h de lavage. Après quelques jours de réaction, l'allure des spectres RPE se modifie progressivement pour finalement aboutir à un spectre constitué de trois signaux (a,b,c.). Le premier signal (a) est symétrique, centré à $g = 2,256$, et possède une largeur de raie de $\Delta H = 75\text{G}$ et une faible anisotropie avec des valeurs de g inversées ($g_{\parallel} < g_{\perp}$). Le second signal (b) est fortement anisotrope avec une symétrie axiale ($g_{\parallel} = 2,31$; $g_{\perp} = 2,09$). Il se manifeste par l'absence de toute structure hyperfine résultant d'un couplage entre le spin

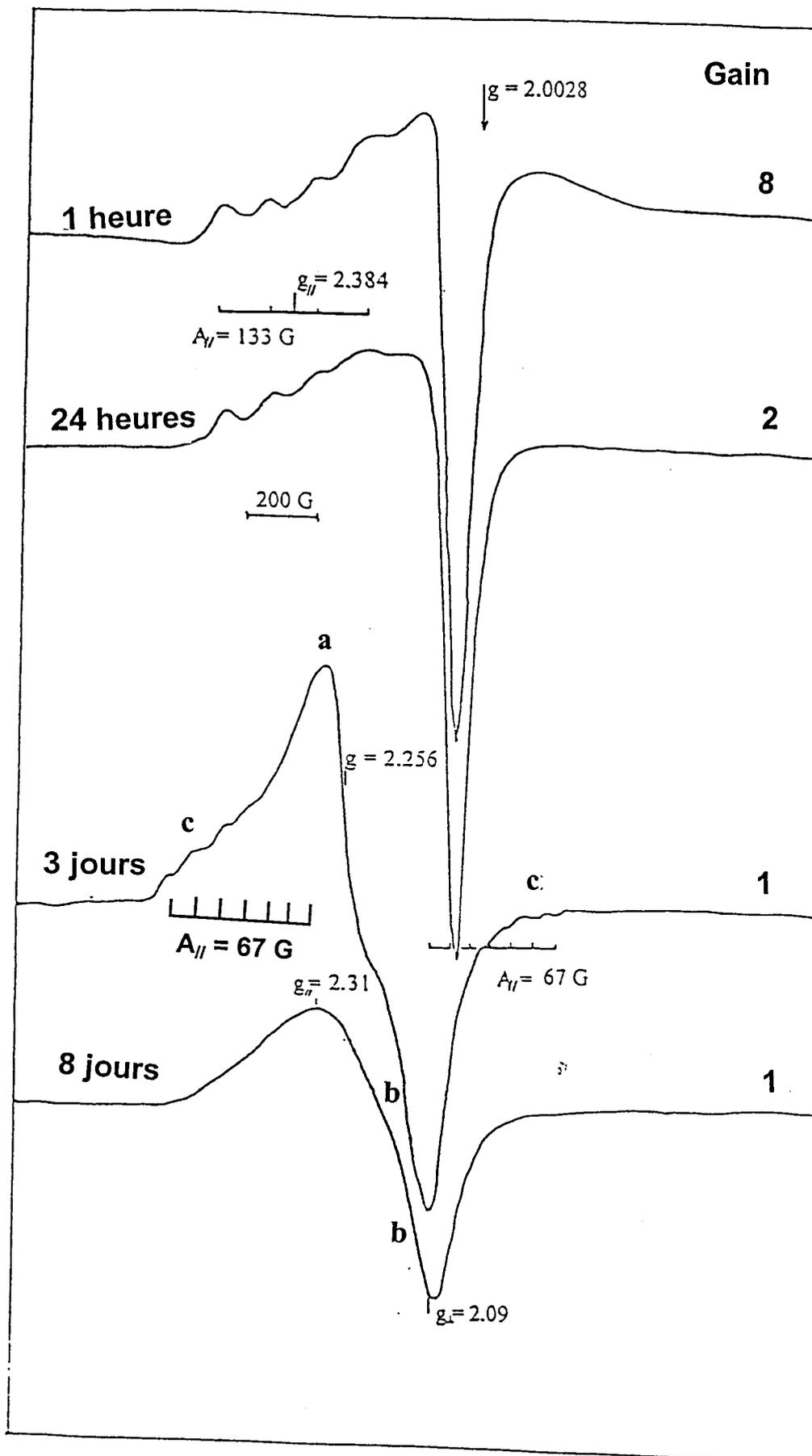


Figure III-20: Evolution en fonction du temps de réaction des solides récupérés [par filtration] lors de la transformation cristalline de la vatérite mis en suspension dans une solution de chlorure cuivrique de concentration égale à 10^{-2} M .

électronique et le spin nucléaire de l'ion Cu^{2+} ($I = 3/2$). Finalement, le troisième signal (c) se caractérise par plusieurs raies d'intensités faibles situées à chaque extrémité du spectre RPE [ces raies sont séparées l'une de l'autre par une différence de champ magnétique de 67G]. Après plusieurs jours de lavage de la vatérite dans la solution cuivrique 10^{-2}M (> 5 jours), l'intensité du premier signal (a) diminue nettement pour finalement disparaître après 8 jours de réaction alors que celle du troisième signal (c) reste relativement faible.

En comparant ces spectres à ceux décrits précédemment [vatérite lavée avec des solutions d'ions cuivriques moins concentrées : 10^{-3} et 10^{-4}M], nous constatons que: (i) le premier signal (a) est parfaitement identique à celui obtenu après 8 jours de lavage de la vatérite par une solution de cuivre(II) 10^{-4}M (Fig III-18) [nous l'avons attribué à la résonance paramagnétique du cuivre(II) localisé dans des sites rhomboédriques de la calcite cubique]; et (ii) ce signal disparaît après une durée de lavage de 8 jours (mais il reste observable sur les spectres RPE de la vatérite en suspension dans la solution cuivrique 10^{-4}M) alors que l'intensité du deuxième signal (b) augmente. Ces deux signaux (a et b) semblent donc dépendre l'un de l'autre. Cela nous laisse à penser que le deuxième signal (b) résulte d'une résonance paramagnétique d'ions Cu^{2+} localisés à l'intérieur de la calcite cubique dans des sites dits « définitifs », ceci après une stabilisation complète de la structure du carbonate de calcium.

Comme nous l'avons montré dans les paragraphes précédents, la transformation cristalline de la vatérite en suspension dans une solution d'ions cuivriques 10^{-2}M conduit à la formation d'un complexe cuivrique, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ [un dimère d'ions Cu^{2+}]. Nous pensons que le troisième signal (c) (décrit ci-dessus) doit correspondre aux dimères d'ions Cu^{2+} formant ce complexe (Smith et Pilbrow, 1974). En effet, nous avons trouvé que la constante de couplage parallèle de ce signal [ce dernier est constitué de 3 à 4 raies situées à chaque extrémité du spectre RPE et séparées l'une de l'autre par 67G] a une valeur deux fois moindre que celle mesurée sur le spectre RPE des solides récupérés au début de la procédure

de lavage de la vaterite [la constante de couplage hyperfin parallèle est de 133G]. Une analyse plus détaillée du spectre du dimère cuivrique montre qu'il s'agit en réalité d'une structure fine associée à une autre qui est hyperfine. Ces résonances sont en fait le résultat d'un couplage entre le spin électronique total ($S=1/2 + 1/2 = 1$) des deux électrons non appariés présents dans le dimère cuivrique et le spin nucléaire total ($I = 3/2 + 3/2 = 3$) de cette entité. Chaque composante de la structure fine (parallèle ou perpendiculaire) est formée de sept raies fines d'intensités relatives: 1 :2 :3 :4 :3 :2 :1. Les valeurs de g_{\parallel} et g_{\perp} sont déterminées en mesurant respectivement les champs magnétiques aux centres des deux composantes parallèles et perpendiculaires de la structure fine. Les séparations entre les composantes parallèles et perpendiculaires sont respectivement égales à $d_{\parallel} = 2D/g_{\parallel}\beta$ et $d_{\perp} = D/g_{\perp}\beta$ où D est la constante d'interaction dipolaire entre les deux spins électroniques. Il est important de noter que dans certains cas un spectre RPE de dimère peut présenter en plus de la résonance paramagnétique décrite ci-dessus un signal de faible intensité et situé à des champs magnétiques voisins de 1600G [ce signal proviendrait d'une transition interdite $\Delta M_S = \pm 2$ résultant de l'état triplet $2S+1 = 3$]. Pour notre part, nous n'avons pas pu observer ce type de résonance probablement en raison de sa très faible intensité.

Nous avons ensuite enregistré et interprété les spectres RPE du complexe $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ synthétique (sous forme amorphe) puis naturel (sous forme cristallisée; *malachite*); nous avons détecté deux signaux symétriques, l'un centré à $g = 2,055$ ($\Delta H = 600\text{G}$) pour le composé amorphe et l'autre à $g = 2,007$ ($\Delta H = 500\text{G}$) pour le composé cristallisé. Dans les deux cas, les interactions dipolaires entre atomes de cuivre dans le complexe $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ sont responsables de l'élargissement du signal RPE détecté. Cependant, nous pensons que ce type de résonance ne doit pas être important dans nos échantillons de vaterite dopée par du cuivre(II) [solution 10^{-2}M] en raison d'une relative dispersion des molécules dimère $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ sur la surface des grains de carbonate de calcium. Nous avons supposé que le troisième signal (c) (fig.III-20) correspond à la résonance

paramagnétique des deux atomes de cuivre appartenant au complexe $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$. Cette hypothèse peut se justifier par la diminution sensible de ce signal observée au cours de l'analyse RPE d'échantillons récupérés à des temps de réaction > 8 jours [ce phénomène résultant de la dispersion du complexe $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ à la surface des grains de CaCO_3].

Calcite cubique + cuivre (II) : Nous avons représenté sur la figure III-19 le spectre RPE du solide récupéré après un lavage rapide de la calcite cubique de quelques minutes par une solution d'ions Cu^{2+} . Nous avons remarqué que les paramètres RPE mesurés restent indépendants de la concentration de cuivre utilisée : $g_{\parallel} = 2,26$; $A_{\parallel} = 185\text{G}$; $g_{\perp} = 2,03$; et $A_{\perp} = 36\text{G}$. La résonance paramagnétique détectée résulte d'une symétrie axiale. La valeur A_{\parallel} est relativement importante [comparé à celle observée pour les ions Cu^{2+} ayant une symétrie soit octaédrique ou tétraédrique], ce qui nous laisse à penser que l'ion cuivrique adsorbé sur la calcite cubique possède une symétrie plan carré stabilisée par un nombre de coordination assez élevé pour les raisons suivantes : Peisach et Blumberg (1974) ont montré qu'une diminution de la valeur de g_{\parallel} du signal RPE du cuivre(II) et une augmentation de la valeur de A_{\parallel} se produisent lorsque la charge relative de l'ion Cu^{2+} décroît; de plus, Yokoi et Addison (1977) ont proposé que la valeur de g_{\parallel} croît alors que celle de A_{\parallel} diminue lorsque la structure de coordination de l'ion cuivrique passe d'une géométrie « plan carré » à celle d'un « tétraèdre distordue ». Toutes ces observations suggèrent qu'une relation étroite entre la structure de coordination et les paramètres RPE du complexe cuivrique existe. Les nombreux travaux sur ce sujet ont montré que la valeur de A_{\parallel} varie entre 180 et 220 G et celle de g_{\parallel} entre 2,20 et 2,30 si la symétrie de l'ion cuivrique correspond à un plan carré (Sawada et al., 1996 ; Bertini et al., 1980 ; Kukkadapu et al., 1990 ; Ann-Walker et al., 1972). Les paramètres RPE mesurés sur nos spectres de la calcite cubique dopée par du cuivre(II) dans de l'eau ultra-pure sont en accord avec les données RPE citées par ces derniers auteurs.

Aux faibles concentrations d'ions cuivriques (10^{-4}M), nous avons constaté que les paramètres RPE et l'intensité du signal détecté ne changent pas au cours de la réaction. Cette constatation indique que les ions cuivriques sont localisés sur des sites spécifiques du solide et ne sont pas sous l'influence d'une transformation cristalline [comme dans le cas de la vatérite] lors de leur adsorption. A la surface des grains de calcite cubique, certains atomes de calcium vont être remplacés par des ions Cu^{2+} provenant de la phase liquide et chaque ion Cu^{2+} est entouré par quatre atomes d'oxygène pour former un plan carré alors que le cinquième atome d'oxygène est présent dans la masse de la calcite mais à une distance plus éloignée de l'atome Cu [notons qu'à cause de la localisation de l'ion Cu^{2+} à la surface des grains de CaCO_3 , il n'y a pas de sixième atome d'oxygène en interaction avec le cuivre].

Aux concentrations d'ions cuivriques égales à 10^{-3} et 10^{-2}M en Cu^{2+} , nous observons une diminution de l'intensité du signal RPE alors qu'un nouveau signal symétrique isotrope et centré à $g = 2,2$ apparaît. Sa largeur est de l'ordre de 30G lorsque la calcite cubique est lavée avec une solution d'ions Cu^{2+} 10^{-3}M , mais augmente jusqu'à atteindre 100G si le traitement s'effectue avec une solution cuivrique 10^{-2}M . Nous pensons que l'apparition du signal symétrique est probablement due à la génération de petits agrégats de composés cuivriques sur les grains de calcite cubique. Nous constatons également un élargissement du signal RPE lorsque la concentration de Cu^{2+} dans les eaux de lavage augmente. Ce phénomène est certainement dû à un accroissement de la taille des agrégats / « clusters » de cuivre.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Aboukaïs A., Bennani A., Aïssi C.F., Wrobel G., Guelton M and J.C. Vedrine, 1992. Highly resolved electron paramagnetic resonance spectrum of copper(II) ion pairs in CuCe oxide. *Chem. Soc. Faraday Trans.*, 88(4): 615-620.

Aboukaïs A., Delmaire F., Rigole M., Hubaut R. and Mairesse G., 1993. Compressed Cu^{2+} ions in a $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ matrix. 1. EPR and UV-Visible study. *Chem. Mater.*, 5(12) : 1819-1822.

Aboukais, A., Bennani, A., Lamonier- Dulongpont, C., Abi-Aad, E., Wrobel, G., 1996. Redox behavior of copper (II) species on CuCe oxide catalysts : Electron Paramagnetic Resonance (EPR) study. *Colloids and Surfaces*. 115 :171.

Anderson, A. *Spectrosc. Letters*, 1995, 29(5).

Ann-Walker F., Sigel H. McCormick D.B. 1972. Spectral properties of mixed-ligand copper(II) complexes and their corresponding binary parent complexes. *Inorg. Chem.*, 11(11) : 2756-2763.

Bencini A and Gatteschi D., 1979. A ligand field model for the hyperfine interaction in the EPR spectra of low - symmetry transition metal complexes. *J. Magn. Reson.*, 34 : 653-.

Bertini I., Canti G., Grassi R. and Scozzafava A. 1980. Effects of planar and tetrahedral distortions on the esr parameters of bis(salicylaldiminato)copper(II) complexes. *Inorg. Chem.*, 19 : 2198-2200.

Carlson, W.D., 1983. Aragonite - calcite nucleation kinetics: an application and extension of Avrami transformation theory. *J. Geol.* 91: 57-71.

Corma A., Perez-Pariente J. and Soria J., 1985. Physico-chemical characterization of Cu²⁺-exchanged sepiolite. *Clay Minerals*, 20 : 467-475.

Courcot-Deram, L., 1995. Impact d'un rejet anthropique dans la zone méridionale de la Mer du Nord . Thèse de doctorat . U.S.T.L. pp 186.

Dupeyre R.M., Lemaire H and Rassat A., 1965. Stable biradical in the nitroxide series . *J. Am. Chem. Soc.*, 87 : 3771-.3772.

Eaton S.S., Eaton G.R., Chang C.K., 1985. Synthesis and geometry determination of cofacial diporphyrins. EPR spectroscopy of dicopper diporphyrins in frozen solution. *J. Am. Chem. Soc.*, 107 : 3177-3184.

Franklin, M.L. and Morse, J.W., 1982. The interaction of copper with the surface of calcite. *Ocean Science and Engineering*, 7 (2) : 147- 174.

Hamelink, J.R. , Landrum, P.F. , Bergman, H.L. and Benson, W.H., 1994. Bioavailability : Physical, Chemical and Biological Interactions. CRC Press, Inc. U.S.A. pp 239.

Hathaway B.J. and Billing D.E., 1970. Electronic properties and stereochemistry of mononuclear complexes of the copper (II) ion . *Coord. chem. News*, 5: 143-207.

Herman R.G., 1979. Electron paramagnetic resonance investigation of copper(II) complexes with reversed g values in A and Y zeolites. *Inorg. Chem.*, 18 : 995-1000.

Heydemann, A. 1959. Adsorption aus sehr verdünnten kupferlösungen an reinen Tonmineralen. *Geochimica. Cosmochimica. Acta* , 15: 305.

Hoffman S.K. and Goslar J., 1982. Crystal field theory and EPR parameters in D_{2d} and C_{2v} distorted tetrahedral copper (II) complexes. *Solid State Chem.*, 44, 343-353.

Kitano, Y., Kanamori, N., and Yoshioka, S., 1976. Adsorption of zinc and copper ions on calcite and aragonite and its influence on the transformation of aragonite to calcite . *Geochem. J.* 10 : 235-262.

Kukkadapu R. K. and Kevan L. 1990. Electron spin resonance and X-ray diffraction studies of copper(II) ions doped Zr_4 -pillared Montmorillonite clay. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 86(4) : 691-696.

Langelin, H.R. ,1979. De l'idée à l'usine. Etudes en laboratoire et en pilote sur l'obtention un carbonate de calcium de grande pureté. Thèse de doctorat. C.N.A.M.lille. 115.p.

Martini G., Bassetti V. and Ottaviani M. F. 1980. Mobility and adsorption of copper complexes on aluminas : an esr study. *Chim. Phys.*, 77(4) : 311-317.

Morse, J.W., 1986. The surface chemistry of calcium carbonate minerals in natural waters: an overview. *Mar Chem.*, 20: 91- 112.

Ouddane, B. , Fischer, J.C. and Wartel , M. , 1992. Evaluation statistique de la répartition des métaux en traces Cd, Pb, Cu, Zn et Mn dans la Seine et son estuaire. *Oceanologica Acta.* , 15(4) : 347-.

Ouddane, B., 1990. Comportement des éléments majeurs et mineurs dans un milieu soumis à des gradients physico-chimiques marqués : cas de l'estuaire de la Seine. Thèse de Doctorat.U.S.T.L. pp.227.

Pascal,P., 1957. Nouveau traité de chimie minérale . Masson et C^{ie} editeurs .Paris. Tome III : 131-421.

Peisach J. and Blumberg W. E. 1974 Structural implications derived from the analysis of electron paramagnetic spectra of natural and artificial copper proteins. *Arch. Biochem. Biophys.*, 165 : 691-708.

Porto, S.P.S. ; Giordmaine, J.A. ; Damen ,T.C. ; *Phys. Rev.* 1955, 147:(108).

Rivaro, P., Frache, L., Mazzucotelli, A., Cariati, F., and Pozzi, A., 1994. Spectroscopic evaluation of interactions among trace elements and biogenic carbonates in the marine environment. *Analyst.* 119: 2485.

Roques,H., 1990.Fondements théoriques du traitement chimique des eaux.vol.I . Technique et documentation- Lavoisier, Paris.pp 519.

Sawada T., Fukumaru K. and Sakurai H. 1996. Coordination-dependent, esr spectra of copper(II) complexes with a CuN₄ type coordination mode : relationship between esr parameters and stability constants or redox potentials of the complexes.*Chem. Pharm. Bull.*, 44(5) : 1009-1016.

Smith, T.D. and Pilbrow, J.W., 1974. *Coord. Chem. Rev.*, 13 : 173.

Terjesen, S.G., Erga, O., Thorsen, G. and Ve ,A., 1961.II: Phase Boundary Processes as rate determining steps in reactions between solids and liquids . *Chem. Eng. Sci.*, 74: 277- 288.

Tominaga H., Ono Y. and Keii T., 1975.Spectroscopy study of Cu(II) ions supported on silica gel by cation exchange method. *Catal.*, 40 : 197-202.

Truchet, M. ; Delhaye, M. ; Beny, C. proceedings of Deauville Conference, 1995.

Vignes, J.L., André, G. et Kapala, F., 6^e édition 1994. *Données Industrielles , Economiques, Géographiques sur des produits chimiques (minéraux et organiques), Métaux et Matériaux.* Centre de ressources Pédagogiques en Chimie :Economie et Industrie - Exc -1 (Ens de Cachan) Union des Physiciens.pp 352.

Yokoi H. and Addison 1977.*Inorg. Chem.*, 16, 1341-1349.

Zirino, A. and Yamamoto, S. 1972. A pH dependent model for the chemical speciation of copper , zinc , cadmium , and lead in seawater. *Limnology and oceanography*.

CHAPITRE IV

CHAPITRE IV : INTERPRETATION THERMODYNAMIQUE DU PHENOMENE DE RALENTISSEMENT DE REACTION INDUIT PAR Mn^{2+} et Cu^{2+} LORS DE LA TRANSFORMATION ALLOTROPIQUE DE LA VATERITE EN CALCITE.

A) INTRODUCTION	136
B) RESULTATS ET DISCUSSION	137
1) Coefficients de distribution	137
2) Analyse par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (SPX)	143
3) Calcul thermodynamique	151
a) calcul informatique	
b) Propriétés thermodynamiques du composé $Me_xCa_{1-x}CO_3$	
C) ANALYSE INFRA-ROUGE ET THERMOGRAVIMETRIQUE	164

CHAPITRE IV

A) INTRODUCTION

Dans les chapitres II et III, grâce à l'utilisation combinée de techniques macro-et micro-spectroscopiques, nous avons suivi en fonction du temps l'évolution de la transformation cristalline de la vatérite en calcite cubique sous l'influence des ions Mn^{2+} et Cu^{2+} aux concentrations égales à 10^{-4} , 10^{-3} et $10^{-2}M$. Nos études ont montré qu'il est possible de ralentir ce processus [surtout dans le cas du cuivre] si la concentration des ions Me^{2+} en interaction avec la vatérite est voisine de $10^{-3}M$. Pour expliquer ce phénomène, nous avons émis l'hypothèse de l'existence d'une couche « protectrice » [ayant probablement la composition chimique: $Me_xCa_{1-x}CO_3$] formée à la surface des grains de vatérite.

Dans ce chapitre, nous avons: i) utilisé une technique spectroscopique d'analyse de surfaces de solides en vue de connaître la composition chimique du composé recouvrant la surface des grains de vatérite; et ii) tenté d'apporter une interprétation thermodynamique au phénomène de ralentissement de réaction provoqué par cette « couche protectrice » au cours de la transformation de la vatérite en calcite cubique en présence d'ions métalliques.

Dans ce qui suit, nous avons d'abord pensé appliquer un mode de calcul qui permet de fournir des informations sur la répartition d'un élément entre les phases liquide et solide et ainsi d'apporter des preuves de l'existence éventuelle de

phénomènes physico-chimiques pouvant survenir à certaines concentrations d'ions étrangers tels que Mn(II) et Cu(II) au cours de leur incorporation dans la matrice vatérite.

B) RESULTATS ET DISCUSSION

1) Coefficient de distribution

Nous avons montré précédemment que la phase solide générée lors de la réaction vatérite + $Me^{2+}(10^{-3}M)$ dans l'eau ultra-pure est constituée de molécules $MeCO_3$ incorporées dans la masse de carbonate de calcium (où Me représente le métal). L'équilibre de solubilité d'un tel système dans l'eau peut se décrire par les deux équations :

$$K_s(CaCO_3) = \frac{(Ca^{2+})_{(l)}(CO_3^{2-})_{(l)}}{(CaCO_3)_{(s)}} \quad (1)$$

$$K_s(MeCO_3) = \frac{(Me^{2+})_{(l)}(CO_3^{2-})_{(l)}}{(MeCO_3)_{(s)}} \quad (2)$$

où « s » et « l » représentent les phases *solide* et *liquide*; $K_s(CaCO_3)$ et $K_s(MeCO_3)$ sont les produits de solubilité du carbonate de calcium et du carbonate du métal Me ; $(Ca^{2+})_{(l)}$, $(Me^{2+})_{(l)}$ et $(CO_3^{2-})_{(l)}$ sont respectivement les activités du calcium(II), du métal divalent et du carbonate en solution; $(CaCO_3)_{(s)}$ et $(MeCO_3)_{(s)}$ sont les activités des composés $CaCO_3$ et $MeCO_3$ dans la phase solide.

Si l'on considère maintenant une *solution solide* composée de $MeCO_3$ et $CaCO_3$ (vatérite), ces deux composés sont en équilibre avec une solution aqueuse

d'ions Ca^{2+} et Me^{2+} . Si, de plus, cette solution solide est homogène, la constante d'équilibre de la réaction d'échange :



est donnée par :

$$K_{\text{éch}} = \frac{(\text{Ca}^{2+})_{(l)} (\text{MeCO}_3)_{(s)}}{(\text{Me}^{2+})_{(l)} (\text{CaCO}_3)_{(s)}} = \frac{K_s(\text{vatérite})}{K_s(\text{MeCO}_3)} \quad (4)$$

Par ailleurs, les activités des solides CaCO_3 et MeCO_3 sont reliées à leur fraction molaire X et à leur coefficient d'activité λ (Garrels et Christ, 1967) par :

$$(\text{CaCO}_3)_{(s)} = X_{(\text{CaCO}_3)} \cdot \lambda_{(\text{CaCO}_3)} \quad (5)$$

$$(\text{MeCO}_3)_{(s)} = X_{(\text{MeCO}_3)} \cdot \lambda_{(\text{MeCO}_3)} \quad (6)$$

$$\text{avec } X_{(\text{CaCO}_3)} = \frac{n_{\text{CaCO}_3}}{n_{\text{CaCO}_3} + n_{\text{MeCO}_3}} \quad \text{et} \quad X_{(\text{MeCO}_3)} = \frac{n_{\text{MeCO}_3}}{n_{\text{CaCO}_3} + n_{\text{MeCO}_3}}$$

[où n représente le nombre de moles de composé carbonaté]

Sachant que la fraction molaire du métal Me dans la vatérite est faible et ne dépasse jamais $2,44 \times 10^{-2}$ mole/l dans nos échantillons solides [qui sont récupérés par filtration lors du lavage de la vatérite par des solutions d'ions métalliques de concentrations $\leq 10^{-3}\text{M}$], nous pouvons supposer que la fraction molaire du carbonate de calcium est assez proche de l'unité. Dans cette condition, nous pouvons assimiler ce carbonate de calcium à une phase solide pure, et donc admettre que son coefficient d'activité $\lambda_{(\text{CaCO}_3)}$ est voisin de l'unité. A partir de ces approximations et en tenant compte des équations (4), (5) et (6) nous obtenons :

$$K_{\text{éch}} = X_{\text{MeCO}_3} \cdot \lambda_{\text{MeCO}_3} \cdot \frac{(Ca^{2+})_{(l)}}{(Me^{2+})_{(l)}} \quad (7)$$

Comme le coefficient d'activité d'un solide tel que MeCO_3 dans du carbonate de calcium est difficilement déterminable, certains auteurs (Bodine et al., 1965; Kinsman et al., 1969; Pingitore, 1978; Lorens, 1981; Davis et al., 1987), ont préféré utiliser un coefficient de distribution D_i définie par l'équation :

$$D_i = X_{\text{MeCO}_3} \frac{(Ca^{2+})_{(l)}}{(Me^{2+})_{(l)}} \quad (8)$$

Grâce à la technique ICP-AES, nous avons entrepris l'analyse des filtrats et solides récupérés après 4 heures à 4 jours de réaction lors du lavage de la vatérite par une solution d'ions métalliques Me^{2+} ($\text{Me} = \text{Mn}$ et Cu) de concentrations égales à 10^{-4}M et 10^{-3}M . Dans le tableau I, nous avons consigné nos résultats d'analyse : concentration des espèces ioniques Ca^{2+} et Me^{2+} et fraction molaire X_{MeCO_3} . Grâce au programme MINEQL⁺ (pour plus de détails consulter le paragraphe 3) *calcul thermodynamique* de ce chapitre et la partie ANNEXE), nous avons déterminé la concentration des différents complexes solubles de calcium et de métal mis en jeu dans la phase liquide [qui est en équilibre chimique avec la phase solide constituée de CaCO_3 dopé d'ions Me^{2+}], et évalué le pourcentage d'espèces ioniques libres : Ca(II) et Me(II) . A partir de ces données, nous pouvons estimer le coefficient de distribution D_i relatif à l'équilibre de la réaction d'échange (3), voir tableau I [notons que nous avons traité ce problème en confondant activité et concentration, ceci en raison des faibles concentrations d'espèces chimiques chargées mises en jeu dans le milieu].

	Temps de réaction	[Ca ²⁺]/mg l ⁻¹	[Cu ²⁺]/mg l ⁻¹	X _{CuCO₃}	D _i
filtrat récupéré d'un mélange : vatérite+Cu ²⁺ (10 ⁻⁴ M)	1 jour	25,60	0,10	~2,5.10 ⁻³	10,5
	4 jours	10,73	0,03	~2,5.10 ⁻³	14,6
filtrat récupéré d'un mélange : vatérite+Cu ²⁺ (10 ⁻³ M)	1 jour	71,90	0,19(7)	~2,44.10 ⁻²	138,4
	4 jours	58,90	0,33	~2,44.10 ⁻²	67,7

(*) Détermination des % d'espèces solubles libres à partir du programme MINEQL⁺ : %Ca²⁺libre ~99 % ; % Cu²⁺libre ~10,2%.

	Temps de réaction	[Ca ²⁺]/mg l ⁻¹	[Mn ²⁺]/mg l ⁻¹	X _{MnCO₃}	D _i
filtrat récupéré d'un mélange : vatérite+Mn ²⁺ (10 ⁻⁴ M)	1 jour	50,53	0,093(8)	~2,5.10 ⁻³	~2
	4 jours	25,80	0,098	~2,5.10 ⁻³	~1
filtrat récupéré d'un mélange : vatérite+Mn ²⁺ (10 ⁻³ M)	4 heures <i>1^{er} essai</i>	116	0,11	~2,44.10 ⁻²	36,3
	4 heures <i>2^e essai</i>	108	0,21	~2,44.10 ⁻²	17,8

(*) Détermination des % d'espèces solubles libres à partir du programme MINEQL⁺ : %Ca²⁺libre ~99 % ; % Mn²⁺libre ~97,32%.

Tableau I : Détermination du coefficient de distribution D_i

Aux faibles concentrations d'ions métalliques ($[Me^{2+}] = 10^{-4}M$), les valeurs de D_i trouvées après 4 jours de réaction sont assez proches de celles correspondant à la solubilité des carbonates de manganèse(II) et de cuivre(II) en interaction avec la calcite (Mucci et Morse, 1990); (ceci suppose donc que dans les échantillons analysés la vatérite est transformée en calcite cubique). Ces calculs de D_i confortent ainsi nos résultats spectroscopiques donnés dans les chapitres II et III où l'on a démontré que la vatérite est totalement transformée en calcite cubique après 4 jours de réaction.

Pour une concentration d'ions métalliques égale à $10^{-3}M$, le coefficient de distribution trouvé pour le manganèse(II) en interaction avec la vatérite dans l'eau ultra-pure pendant 4heures, est beaucoup plus élevé ($D_i \sim 17,8-36,6$; voir tableau I) que la valeur de D_i obtenue après un temps de réaction plus long de 1 à 4 jours ($D_i \sim 1-2$; voir tableau I). Il en est de même pour le cuivre(II) : la valeur $D_i = 138$ obtenue pour les ions Cu^{2+} en interaction avec la vatérite après 4 jours de réaction est bien supérieure à celle attendue pour le système calcite - Cu^{2+} - H_2O : $D_i = 18$ (Mucci et Morse, 1990). Nous pensons que cette forte augmentation du coefficient D_i résulte d'une stabilisation des réseaux de la vatérite probablement suite à un recouvrement des grains par des molécules de $CuCO_3$, comme nous l'avons suggéré dans le chapitre III. Dans cette hypothèse, nous avons tenté de recalculer un produit de solubilité « apparent » de la vatérite : $K_s^*(vatérite)$. Pour cela, nous avons supposé que le coefficient de distribution D_i du cuivre(II) dans le système « vatérite- Cu^{2+} - H_2O » est égal à la constante d'équilibre de la réaction d'échange (4) [en sachant que $D_i \cong K_{éch}$ si le coefficient d'activité de $CuCO_3$ dans la matrice carbonate de calcium est égal à 1, c'est-à-dire dans le cas où la solution solide $(CuCO_3)_x(CaCO_3)_{1-x}$ est idéale]. Nous pouvons alors écrire :

$$K_{éch} \cong D_i \cong \frac{K_s^*(vatérite)}{K_s(CuCO_3)} \quad (9)$$

L'application numérique nous donne :

$$138 = \frac{K_s^*(\text{vatérite})}{10^{-9,63}} \quad \text{soit} \quad K_s^*(\text{vatérite}) = 10^{-7,49}$$

La constante de solubilité « apparente » de la vatérite est assez proche de celle citée dans la littérature et estimée par le calcul thermodynamique: $K_s(\text{vatérite}) = 10^{-7,73}$ (voir tableau.I Chap.I.). A partir de la valeur de $K_s^*(\text{vatérite})$ trouvée, nous avons ensuite essayé de calculer le pH « apparent » du milieu. Pour cela, nous avons utilisé l'expression mathématique suivante :

$$\text{pH} = 1/3 [2\text{p}K_A(\text{H}_2\text{CO}_3) + \text{p}K_A(\text{HCO}_3^-) - \text{p}K_s^*(\text{vatérite}) - 2 \log \alpha \text{pCO}_2 + \log 2]$$

établie par Gil Michard (1989) [au cours d'une étude de la représentation graphique de l'équilibre d'une eau avec le carbonate de calcium et le gaz CO_2 à une pression partielle pCO_2 : *diagramme de Sillén*]. $\text{p}K_A(\text{H}_2\text{CO}_3)$ et $\text{p}K_A(\text{HCO}_3^-)$ sont les colog. des constantes d'acidité de H_2CO_3 et HCO_3^- qui sont égales à 6,3 et 10,33 respectivement (voir paragraphe (3) dans ce chapitre) ; pCO_2 représente la pression partielle du gaz carbonique dans l'atmosphère : $3,4 \cdot 10^{-4} \text{atm}$ (Gil Michard, 1989) ; et α correspond à la constante de la loi d'Henry : $[\text{H}_2\text{CO}_3] = \alpha \text{pCO}_2$ avec $\alpha = 10^{-1,46}$ (Gil Michard, 1989) [toutes ces valeurs sont données dans les conditions standards : 25°C et 1atm]. Nous avons trouvé que le pH* « apparent » du système « vatérite- H_2O » est égal à 8,6 [alors que celui calculé à partir de la constante de solubilité théorique $K_s(\text{vatérite})$, est égal à 8,5]. Nous avons également appliqué ce calcul pour évaluer le pH du système « calcite- H_2O », et avons trouvé un $\text{pH}=8,3$. Tous ces résultats semblent indiquer que le comportement chimique du carbonate de calcium mis en jeu dans le système « vatérite- $\text{Cu}^{2+}(10^{-3}\text{M})-\text{H}_2\text{O}$ » est assez similaire à celui observé lorsque la vatérite est mise en suspension dans l'eau ultra-pure en absence de tout ion étranger et, est

encore non transformée en calcite cubique. Cette relative stabilité de la vaterite en présence de cuivre(II) se justifierait par un recouvrement des grains de vaterite par une « couche protectrice » constituée de molécules de CuCO_3 , comme cela a été proposé dans le chapitre précédent.

Afin d'obtenir de plus amples informations sur la composition chimique de cette « couche protectrice » [$(\text{MeCO}_3)_x \cdot (\text{CaCO}_3)_{1-x}$], il nous fallait trouver une technique d'analyse de surface adaptée à notre problème. Nous avons utilisé la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (SPX).

2) ANALYSES PAR SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS INDUITS PAR RAYONS X (SPX)

La spectroscopie SPX occupe actuellement une place importante parmi les méthodes récentes d'investigation des couches superficielles des solides [jusqu'à 10nm de profondeur d'analyse suivant les échantillons solides considérés et l'énergie cinétique des photoélectrons émis ; Briggs et Seah, 1983, 1990] ; et elle constitue un outil de premier choix dans l'étude des phénomènes d'interface (Briggs et Seah, 1983). En effet, la technique SPX permet d'examiner les effets d'absorption physique ou chimique de molécules sur les surfaces catalytiques : i) mode d'adsorption ; ii) nature des sites d'adsorption ; iii) interférences entre états adsorbés (par exemple, consulter la Thèse de A. D'Huysser, 1982).

Toutes les analyses SPX présentées dans ce mémoire ont été réalisées dans le *Laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène , UR CNRS D04020 (USTL, Lille I)*. Nous avons utilisé un spectromètre SPX modèle *Leybold - Heraeus S10* équipé d'un tube à rayons X à anode d'aluminium soumise à une puissance de 300W. La radiation excitatrice est la radiation AlK_α d'énergie 1486,6 eV. Nous avons effectué ces analyses SPX sous un vide poussé de 10^{-8} à 10^{-9} mb, et avons

mesuré les énergies en se référant au niveau $1s$ du carbone de contamination [$E(C_{1s}) = 285$ eV lorsque $E(Au\ 4f_{7/2}) = 84$ eV par rapport au niveau de Fermi]. Nous avons déposé nos échantillons [constitués d'une fine poudre : diamètre des grains $\sim 2-5$ μm] sur un support d'indium placé sur le porte-échantillons de la sonde d'introduction SPX. Cette procédure expérimentale nous a permis d'obtenir un excellent contact électrique avec le spectromètre et d'avoir un effet de charge stationnaire.

Dans ce travail, nous nous proposons d'évaluer la stoechiométrie /composition chimique du composé formé à la surface des grains de vatérite (4g) qui ont été préalablement traités par une solution d'ions cuivriques de concentration égale à 10^{-3}M pendant 24 h. Pour cela, nous avons enregistré les spectres de photoélectrons des niveaux C_{1s} , O_{1s} , Ca_{2p} et $Cu_{2p_{3/2}}$ à la température ambiante (Fig.IV-1) avons mesuré les énergies de liaison et intensités des pics SPX et avons déterminé le rapport $I_{\text{sat}}/I_{\text{pp}}$ du photoélectron $Cu_{2p_{3/2}}$, (voir tableau II). Nous avons ensuite réalisé une analyse semi-quantitative des éléments présents à la surface des solides par évaluation des rapports d'intensité des pics $I_p(\text{at.1})/I_p(\text{at.2})$ des atomes 1 et 2 . Nous avons utilisé l'expression mathématique établie par Larson (1979) [valable pour un échantillon d'épaisseur infinie) :

$$\frac{I_p(\text{at.1})}{I_p(\text{at.2})} = \frac{n(\text{at.1}) \cdot \sigma(\text{at.1}) \rho(\text{at.1}) \cdot Tr(\text{at.1})}{n(\text{at.2}) \cdot \sigma(\text{at.2}) \rho(\text{at.2}) \cdot Tr(\text{at.2})} = \frac{n(\text{at.1})}{n(\text{at.2})} \Psi(\text{at.1} / \text{at.2})$$

avec $\Psi(\text{at.1} / \text{at.2}) = \frac{\sigma(\text{at.1}) \rho(\text{at.1}) \cdot Tr(\text{at.1})}{\sigma(\text{at.2}) \rho(\text{at.2}) \cdot Tr(\text{at.2})}$

où $I_p(\text{at.})$ représente l'intensité du pic photoélectronique de l'atome considéré ; n est la concentration atomique ; σ correspond à la section efficace de capture de l'atome ; ρ représente la profondeur d'échappement du photoélectron ; et Tr est la

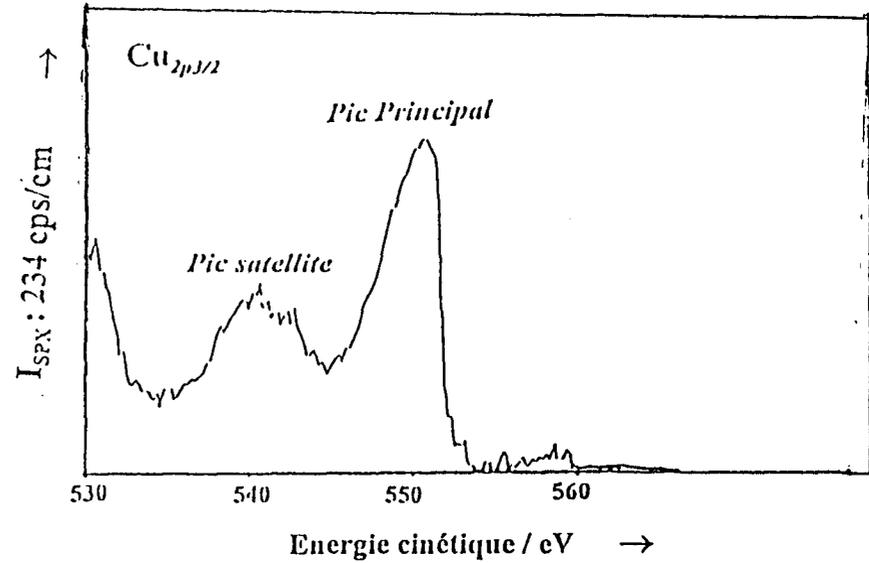
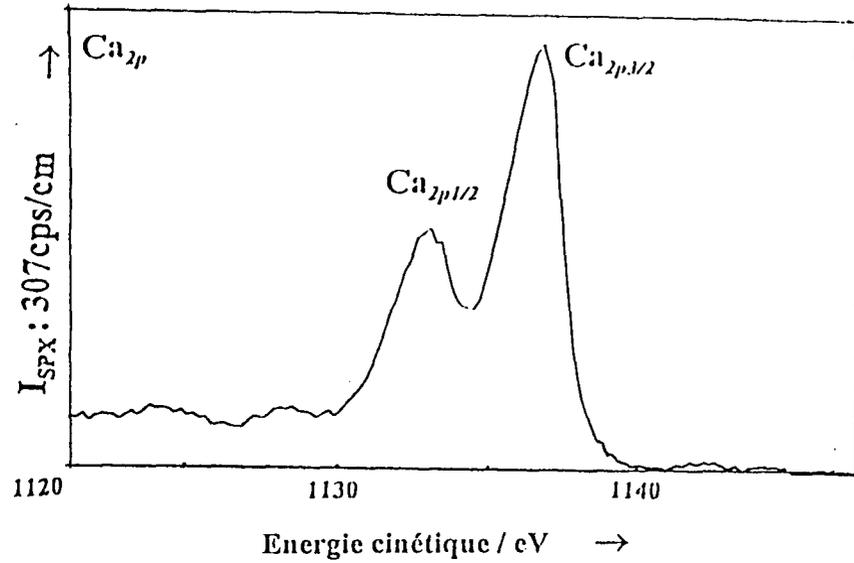
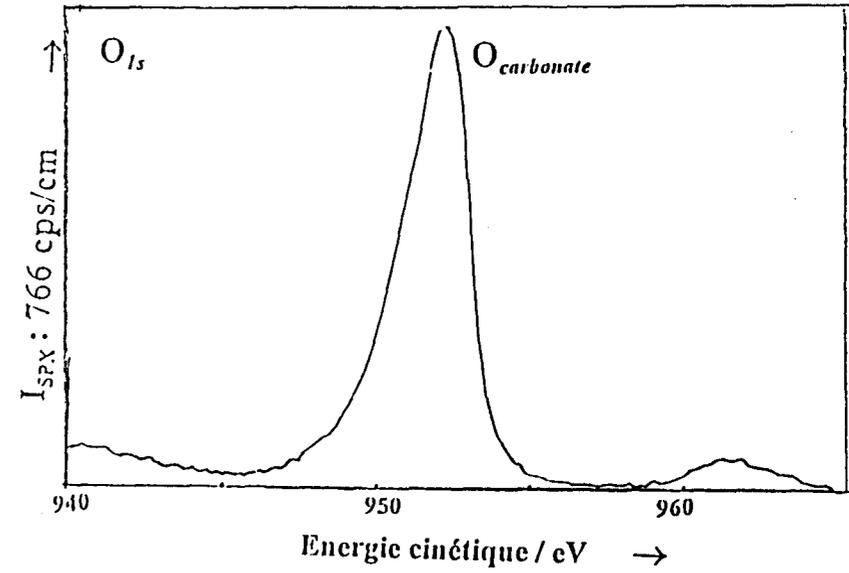
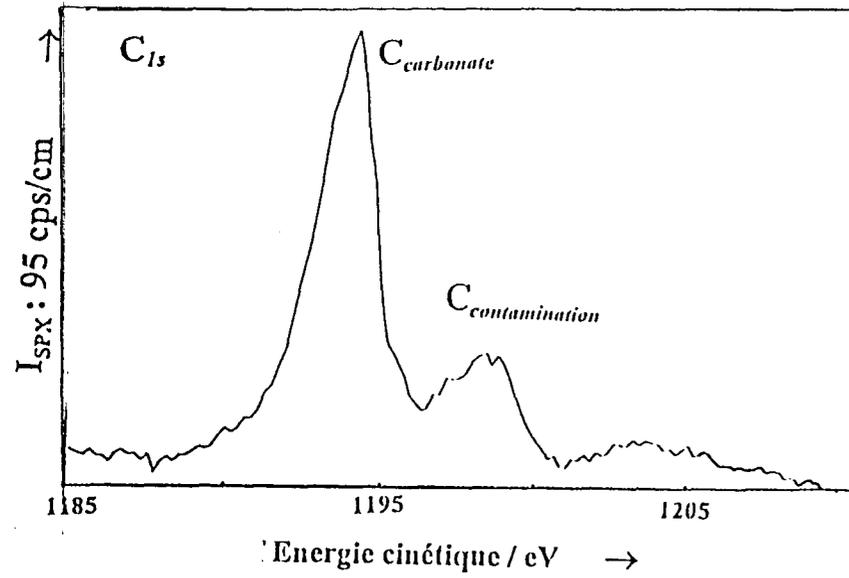


Figure IV- 1 : Spectres SPX de photoélectrons des niveaux C_{1s} , O_{1s} , Ca_{2p} et $Cu_{2p} 3/2$ à la température ambiante.

	Temps de réaction	$C_{1s}^{(a)}$	$O_{1s}^{(a)}$	$Ca_{2p}^{(a)}$	$Cu_{2/2}^{(a)}$	$I_{sat}/I_{pp}^{(b)}$ pour le cuivre
Vatérite seule		289,6 <2,1> ^(c)	531,4 <2,4> ^(c)	347,0 <2,3> ^(c)		
Solides récupérés d'un mélange : vatérite+Cu ²⁺ (10 ⁻³ M) dans l'eau ultra-pure	1 jour	289,8 <2,1>	531,6 <2,4>	347,0 <2,3>	934,8 <3,6>	0,78
	4 jours	289,9 <2,2>	531,7 <2,4>	347,2 <2,2>	934,5 <4,4>	0,62
	7 jours	289,8 <2,1>	531,6 <2,4>	347,1 <2,2>	934,8 <4,0>	0,74

(a) Les pics photoélectroniques C_{1s} , O_{1s} , Ca_{2p} , et Cu_{2p} sont référés à celui du carbone C_{1s} de contamination à 285 eV. Les énergies de liaison sont exprimées en eV.

(b) I_{sat} : pic photoélectronique satellite ; I_{pp} : pic photoélectronique principal.

(c) <> : largeur de pic à mi-hauteur (exprimée en eV).

Temps de réaction /en jour	$I(O)/I(Ca)^*$	$n(O)/n(Ca)$		$I(Cu)/I(Ca)$	$n(Cu)/n(Ca)$	$n(Cu)/n(Cu)+n(Ca)$
1	1,80	3,35		0,97	0,25	0,20
4	1,84	3,43		0,95	0,24	0,19(3)
7	1,94	3,61(5)		1,46	0,38	0,27(5)

(*) Pour la vatérite pure, nous avons trouvé un rapport d'intensité $I(O)/I(Ca)=1,61$. Ce rapport correspond à 3 atomes d'oxygène pour 1 atome de calcium.

Tableau II : Paramètres SPX obtenues pour les échantillons solides récupérés [par filtration] au cours de la transformation cristalline de la vatérite mis en suspension dans une solution d'ions cuivriques de concentration égale à 10⁻³M. Ces paramètres ont été comparés à ceux de la vatérite pure.

transmission du spectromètre mesurée pour la valeur de l'énergie cinétique du photoélectron. Le terme Ψ est un paramètre dépendant à la fois de l'appareil, du matériaux et des atomes 1 et 2. Connaissant la « constante de l'appareil » et la valeur de *Photoionization Cross Section* mesurée sur la raie AlK_{α} pour chaque atome (consulter les tables de Scofield, 1976), il est possible d'atteindre la valeur de $\Psi(at.1/at.2)$ en considérant les deux atomes 1 et 2. Les données SPX [énergies de liaison (W en eV) ; rapports d'intensité $I(at.1/at.2)$; et rapports atomiques $n(at.1/at.2)$] sont consignées dans le tableau II. De ces résultats, nous en avons déduit la composition chimique moyenne de la matière recouvrant les grains de vatérite : $Cu_{0,2}Ca_{0,8}CO_3$ avec $x=0,2$. Nous avons également analysé par la technique SPX d'autres échantillons solides récupérés par filtration d'un mélange vatérite + $Cu^{2+}(10^{-3}M)$ dans l'eau ultra-pure après des temps de réaction plus longs allant jusqu'à 7 jours. Nos calculs révèlent que le coefficient stoechiométrique (x) du cuivre reste constant jusqu'à quatre jours ($x \sim 0,20$), puis augmente de manière significative après 7 jours de réaction pour atteindre une valeur moyenne de $x \cong 0,27$. Cet enrichissement de cuivre à la surface des grains de carbonate de calcium confirme nos résultats RPE décrits dans le chapitre III où nous avons démontré l'existence d'agrégats de cuivre (dimères et/ou « clusters ») associés à la matrice $CaCO_3$ [ce phénomène s'est manifesté sur les spectres RPE par l'apparition (après 7-8 jours de réaction) d'un large signal d'absorption résultant des fortes interactions dipolaires spin- spin $Cu^{2+} - Cu^{2+}$ dans ces agrégats, voir Fig.III-20 du chapitre III].

Des études antérieures ont montré que le rapport des intensités de pics photoélectroniques I_{sat}/I_{pp} trouvés pour l'atome Cu_{2p} (où I_{sat} et I_{pp} représentent respectivement les intensités des pics photoélectroniques $Cu_{2p3/2}$ satellite et principal) varie avec le caractère covalent de la liaison $Cu^{2+} - O^{2-}$ (Larson, 1974 ; D'Huysser,1982 ; et D'Huysser et al., 1984). La connaissance de ce rapport a permis d'obtenir des informations importantes sur l'environnement chimique de ce métal lorsqu'il est présent dans une matrice solide cristalline. En effet, il a été

démontré que lorsque l'ion Cu^{2+} passe d'une symétrie tétraédrique avec 4 liaisons de coordination à une symétrie octaédrique avec 6 liaisons de coordination le caractère covalent de l'ion augmente et le rapport $I_{\text{sat}}/I_{\text{pp}}$ passe de 0,85 à 0,55 (D'Huysser, 1982). De plus, il a été récemment démontré que ce rapport peut être inférieur à 0,55 (0,23-0,25) ; Bechara et al, 1990 si le nombre de coordination autour de cuivre est supérieur à 6. Compte tenu de ces données bibliographiques, et afin d'obtenir des informations sur l'environnement chimique du cuivre(II) présent à la surface des micro-grains de CaCO_3 [récupérés après 1, 4, 7 jours de réaction d'un mélange vatérite- Cu^{2+} (10^{-3}M) dans l'eau ultra-pure], nous avons mesuré les intensités de pic I_{sat} et I_{pp} sur les spectres XPS de nos échantillons , puis calculé les rapports $I_{\text{sat}}/I_{\text{pp}}$, voir tableau II. Nous trouvons que : i) *après 1 jour de réaction* le rapport $I_{\text{sat}}/I_{\text{pp}}$ est égal à 0,78 ce qui semble montrer que le cuivre(II) possède un nombre de coordination compris entre 4 et 6 [ce résultat est en accord avec ceux trouvés au moyen de la technique RPE et reportés au chapitre III] ; ii) *après 4 jours de réaction* le rapport $I_{\text{sat}}/I_{\text{pp}}$ diminue (0,62) et révèle un début de changement d'environnement chimique de ce métal [puisque la valeur trouvée se rapproche de celle correspondant à un cuivre(II) dans un site de coordination octaédrique (0,55)] ; et finalement iii) *après 7 jours de réaction* le rapport $I_{\text{sat}}/I_{\text{pp}}$ re- augmente (0,74) ce qui tend à conforter notre hypothèse selon laquelle des modifications chimiques importantes surviennent à la surface des micro-grains de carbonate de calcium et résultent d'une lente décomposition /dissolution du complexe cuivrique et donc de la couche « protectrice » [qui va ensuite entraîner une instabilité cristalline de la vatérite dans le milieu].

Nous nous sommes également intéressés au système « vatérite- Mn^{2+} (10^{-3}M)- H_2O ». Nous avons enregistré à la température ambiante le spectre SPX du solide récupéré après 4h de lavage. Les spectres de photoélectrons des atomes C_{1s} , O_{1s} , Ca_{2p} et Mn_{2p} sont représentés sur la figure IV-2; et les données SPX obtenues sont consignées dans le tableau III. Une analyse semi-quantative, similaire à celle

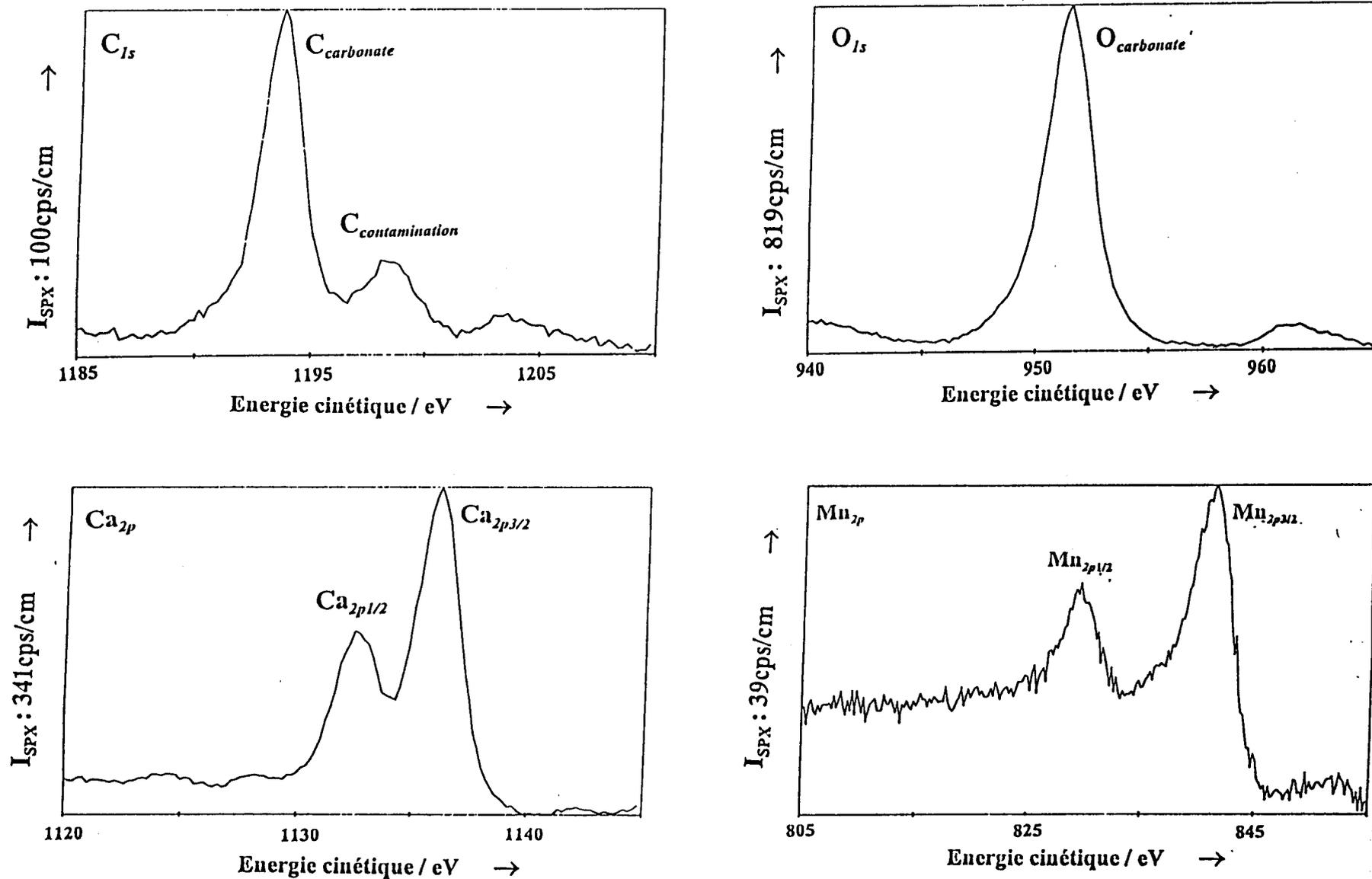


Figure IV- 2 : Spectres SPX de photoélectrons des niveaux C_{1s} , O_{1s} , Ca_{2p} et Mn_{2p} à la température ambiante.

décrite pour le cuivre, a été effectuée sur cet échantillon et, nous a permis d'évaluer la composition chimique du composé présent à la surface des grains de CaCO_3 (voir tableau III). Nous avons trouvé : $\text{Mn}_{0,08}\text{Ca}_{0,98}\text{CO}_3$ avec $x=0,08$. Cette faible valeur de x obtenue après seulement 4 heures de réaction nous laisse à penser que les ions Mn^{2+} diffusent assez rapidement à l'intérieur de la masse du carbonate de calcium.

	Temps de réaction	I(O)/I(Ca)	n(O)/n(Ca)	I(Mn)/I(Ca)	n(Mn)/n(Ca)	n(Mn)/n(Mn)+n(Ca)
solides récupérés d'un mélange vatérite+ $\text{Mn}^{2+}(10^{-3}\text{M})$	4 heures	1,78	3,32	0,24	0,080	0,076

	Temps de réaction	$\text{C}_{1s}^{(a)}$	$\text{O}_{1s}^{(a)}$	$\text{Ca}_{2p}^{(a)}$	$\text{Mn}_{2p}^{(a)}$
solides récupérés lors de la réaction vatérite+ $\text{Mn}^{2+}(10^{-3}\text{M})$ dans l'eau ultra-pure	4 heures	289,7 <2,2> ^(b)	531,6 <2,3> ^(b)	347,1 <2,3> ^(b)	641,7 <4,8> ^(b)

(a) Les pics photoélectroniques C_{1s} , O_{1s} , Ca_{2p} , et Mn_{2p} sont référés à celui du carbone C_{1s} de contamination à 285 eV. Les énergies de liaison sont exprimées en eV.

(b) < > : largeur de pic à mi-hauteur (exprimée en eV).

Tableau III : Paramètres SPX obtenus pour les échantillons solides récupérés [par filtration] au cours de la transformation cristalline de la vatérite mis en suspension dans une solution de manganèse(II) de concentration égale à 10^{-3}M .

Dans ce qui suit, nous avons tenté d'apporter une explication thermodynamique sur la relative stabilité de la vatérite lorsque les grains de ce carbonate de calcium métastable se trouve recouvert d'un composé du type : $\text{Me}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$.

3) CALCUL THERMODYNAMIQUE

Avant d'aborder l'étude thermodynamique sur la stabilité de la vatérite dans les systèmes « vatérite - Me^{2+} - H_2O » il nous fallait connaître la répartition des différentes espèces ioniques présentes dans la phase liquide. Pour cela, nous avons entrepris cette spéciation grâce aux traitements informatiques.

a) Calcul informatique

Les calculs (spéciation, simulation, précipitation, etc.) ont été réalisés à l'aide de logiciels mis au point au laboratoire (Fischer et al., 1990) ou du programme MINEQL⁺ (Schecher et McAvoy, 1994). Les logiciels utilisés ne nécessitent que la connaissance de la concentration totale des constituants du système (métaux, complexants) et des valeurs des constantes globales de stabilité des complexes retenus pour l'étude (produits de solubilité dans le cas de solides). Les principales données nécessaires aux calculs figurent dans le tableau IV ci-dessous .

Dans la partie **ANNEXE**, nous avons décrit le principe du programme de calcul utilisé pour un système chimique généré en solution par n constituants pouvant donner naissance à m complexants.

Grâce au programme MINEQL⁺, nous avons étudié les systèmes CaCO_3 - Me^{2+} - H_2O . Ainsi, ce traitement informatique nous a permis d'atteindre les concentrations des diverses espèces (solubles et solides) et complexes mis en jeu

Espèces	log K	Espèces	log K
"H ₂ CO ₃ "	16,68	Cu(CO ₃) ₂ ²⁻	9,83
HCO ₃ ⁻	10,33	MnOH ⁺	-10,59*
CaOH ⁺	-12,60*	Mn(OH) ₃ ⁻	-34,80*
CaHCO ₃ ⁺	11,33	MnHCO ₃ ⁺	11,60
CaCO ₃ aq	3,15	MnCl ⁺	0,61
Cu ₂ (OH) ₂ ²⁺	-10,36*	MnCl ₃ ⁻	-0,31
Cu(OH) ₃ ⁻	-26,90*	MnCl ₂ aq.	0,04
Cu(OH) ₄ ²⁻	-39,60*		
CuOH ⁺	-8,00*	Cu(OH) ₂	-8,64*
Cu(OH) ₂ aq.	-13,68*	CuCO ₃	9,63
CuHCO ₃ ⁺	13,00	MnCl ₂ .4 H ₂ O	-2,71
CuCl ⁺	0,43	Malachite	5,18*
CuCl ₂ aq.	0,16	Azurite	16,92*
CuCl ₃ ⁻	-2,29	Ténorite	-7,62*
CuCl ₄ ²⁻	-4,59	Calcite	8,48
CuCO ₃ aq.	6,73	Rhodochrosite	10,41

(*) "Constantes d'acidité"

Tableau IV: Espèces et constantes de stabilité utilisées dans les calculs. La pression partielle de CO₂ a été prise égale à 10^{-3.5} atm.

dans une suspension aqueuse de calcite en contact avec des teneurs croissantes de cuivre(II). Sur la figure IV-3, nous avons représenté les variations de solubilité des ions Cu²⁺ en fonction du pH lorsque ce métal est en présence d'un excès de carbonate de calcium. Et sur la figure IV-4 nous avons représenté la répartition en fonction du pH des composés du cuivre précipités [*azurite, malachite et ténorite*] présents dans les systèmes Cu²⁺ - calcite - H₂O avec des concentrations de cuivre(II) égale à 10⁻², 10⁻³ et 10⁻⁴M. Globalement, à partir de ces courbes nous pouvons conclure *d'un point de vue purement théorique et sans tenir compte de la cinétique des réactions mis en jeu* :

- i) dans la zone de pH ≤ 5,5-5,6 existe une compétition entre les deux réactions de formation des minéraux *malachite et azurite*, mais qu'en

Solubilité du Cuivre en présence de calcite

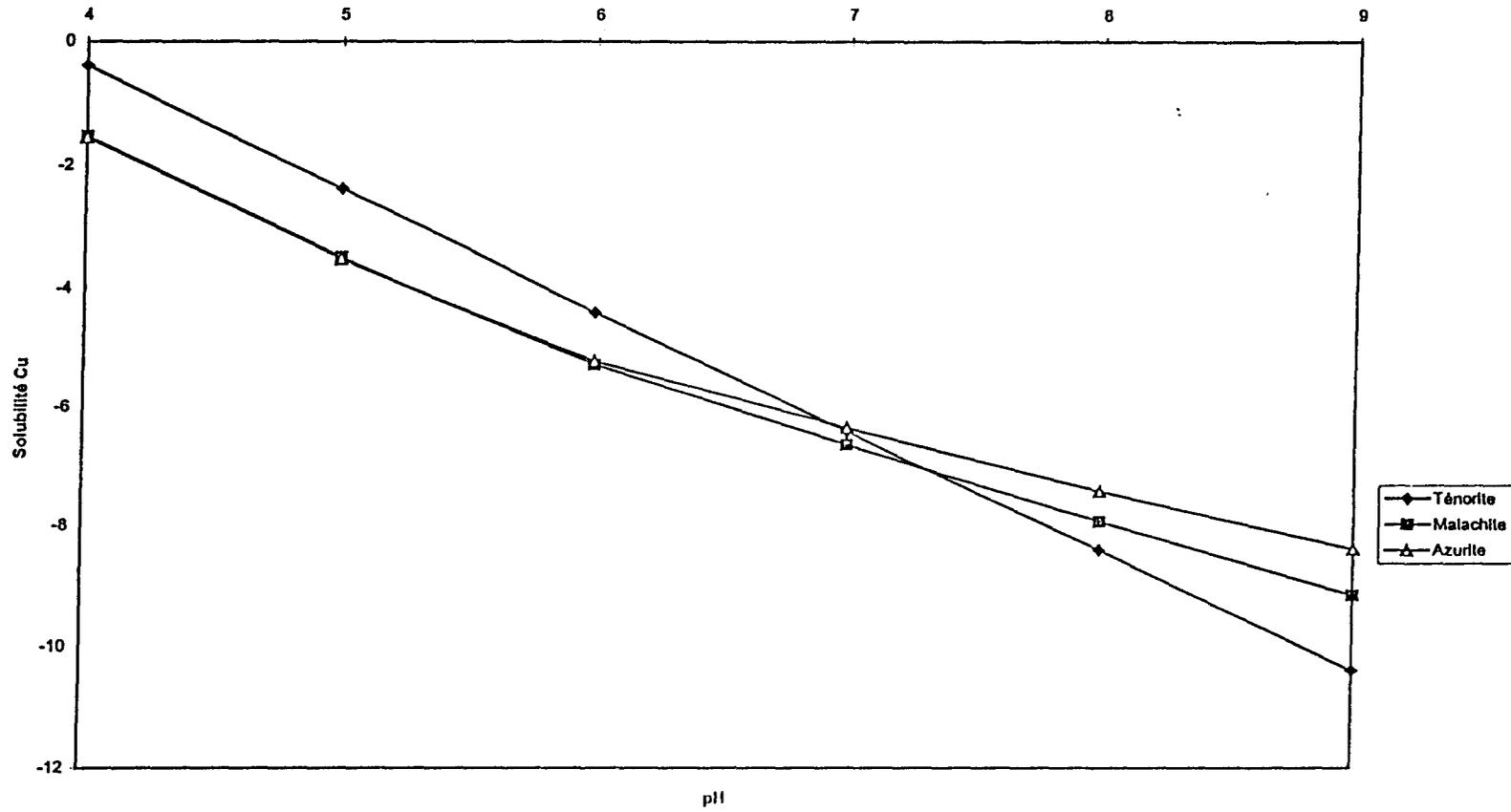


Figure IV- 3 : Variations de solubilité des ions cuivriques en fonction de pH lorsque ce métal se trouve en présence d'un excès de carbonate de calcium.

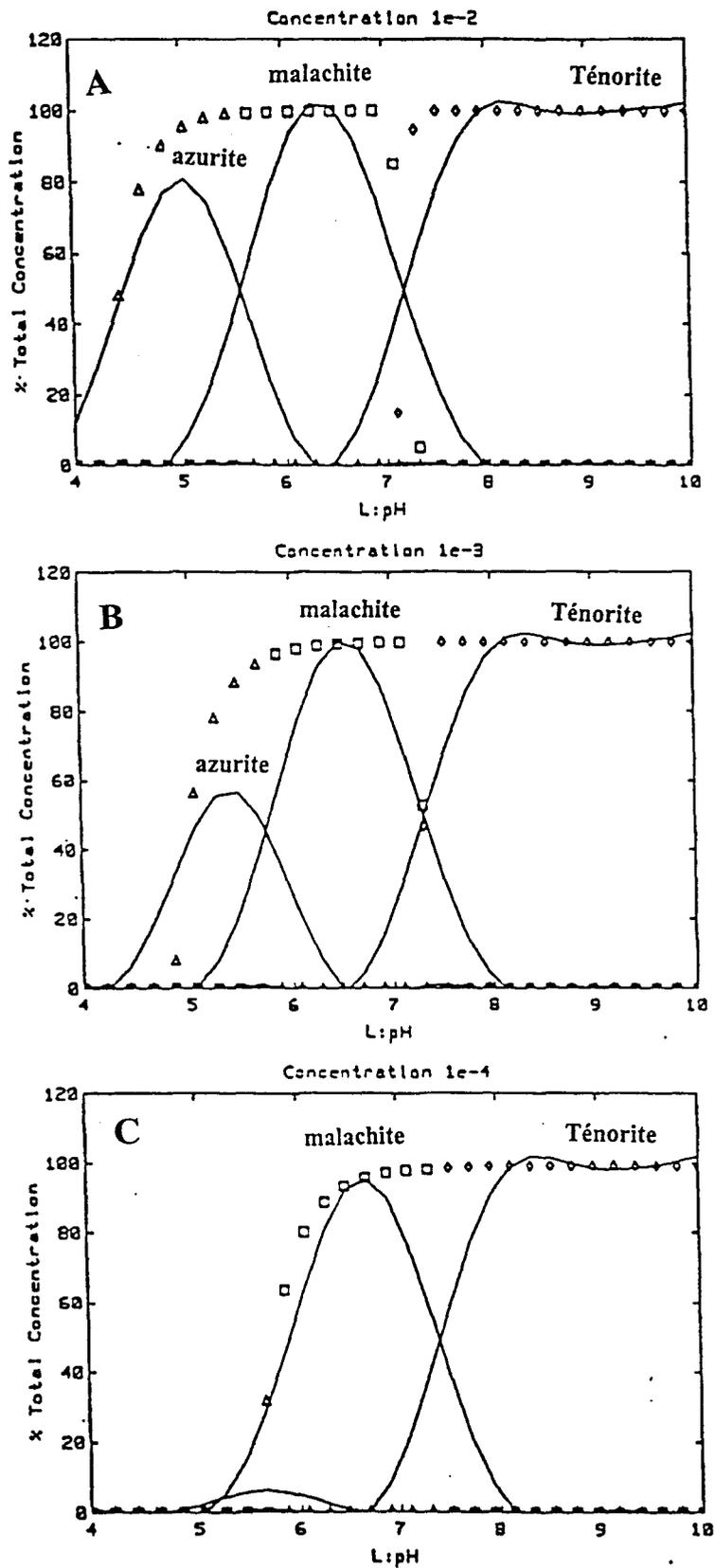


Figure IV- 4 : Répartition des composés du cuivre précipités [*azurite, malachite et ténorite*] en fonction du pH dans le système Cu^{2+} - calcite - H_2O avec des concentrations de cuivre(II) égale à : A) 10^{-2} ; B) 10^{-3} ; C) 10^{-4} M.

raison de la faible quantité de carbonate présent dans ces milieux acides seule la malachite doit être formée.

ii) si le pH est inférieure à $\sim 7,3$ la solubilité du cuivre(II) est imposée par la réaction de dissociation ionique de la malachite.

iii) et finalement si le pH est supérieure à $\sim 7,3$ les ions Cu^{2+} devraient précipiter en monoxyde de cuivre(II) (CuO).

Cependant quelle que soit la technique spectroscopique utilisée , nous n'avons jusqu'à ce jour jamais pu détecter la présence de la ténorite (CuO) dans nos échantillons de vatérite dopée au cuivre(II) dans l'eau ultra-pure malgré que sa formation est thermodynamiquement possible dans nos conditions expérimentales (d'après les courbes de précipitation représentées sur la figure IV-4). Par exemple, nous avons comparé les spectres IR de nos échantillons solides [vatérite mis en suspension dans des solutions d'ions cuivriques 10^{-3} et 10^{-2} M pendant plusieurs jours] avec celui de la ténorite naturelle (voir figures IV-5A et IV-5B) et avec ceux de mélanges « vatérite + ténorite naturelle » (voir figures IV-6A et IV-6B) [la composition de ces derniers a été calculée de manière à obtenir un rapport massique Cu/CaCO_3 comparables à ceux trouvés dans les solides récupérés par filtration des systèmes « vatérite - $\text{Cu}^{2+}(10^{-3}$ et 10^{-2} M)- H_2O »]. L'examen détaillé des spectres IR détectés avec nos échantillons de vatérite dopée au cuivre(II) (Fig.IV-5 et IV-6) révèle l'absence de toutes bandes IR attribuées à la ténorite, du moins dans la limite de détection de notre appareil. Malgré cela, nous n'avons pas totalement exclu la présence de ce minérale dans nos échantillons qui serait éventuellement généré en très faibles quantités et donc difficilement détectable.

Afin de réaliser nos calculs thermodynamiques sur la distribution du manganèse(II) et cuivre(II) entre la phase solide [carbonate de calcium] et la phase liquide [eau], nous avons reporté dans la partie ANNEXE les concentrations des différentes espèces solubles et solides [calculées à l'aide du programme MINEQL⁺] présentes dans une solution d'ions Me^{2+} ($\text{Me}^{2+}=\text{Cu}^{2+}$ et Mn^{2+} de concentration égale à 10^{-4} , 10^{-3} et 10^{-2} M) contenant 4g de calcite, et avons

consigné dans les tableaux ci-dessous les % des principales espèces métalliques solubles (espèces carbonates, hydroxydes et métal(II) libre) ; tableaux V et VI et du carbone inorganique soluble (tableau VII).

A	Cu^{2+}	CuOH^+	$\text{Cu(OH)}_{2\text{aq}}$	CuHCO_3^+	$\text{CuCO}_{3\text{aq}}$
Concentration des principales espèces cuivriques solubles	$3,55 \cdot 10^{-7}$	$0,355 \cdot 10^{-7}$	$7,41 \cdot 10^{-7}$	$1,86 \cdot 10^{-7}$	$10,0 \cdot 10^{-7}$
%	15,3	1,5	32,0	8,0	43,2

B	Cu^{2+}	CuOH^+	$\text{Cu(OH)}_{2\text{aq}}$	CuHCO_3^+	$\text{CuCO}_{3\text{aq}}$
Concentration des principales espèces cuivriques solubles	$2,52 \cdot 10^{-7}$	$0,252 \cdot 10^{-7}$	$5,27 \cdot 10^{-7}$	$2,62 \cdot 10^{-7}$	$14,1 \cdot 10^{-7}$
%	10,2	1,0	21,3	10,5	57,0

C	Cu^{2+}	CuOH^+	$\text{Cu(OH)}_{2\text{aq}}$	CuHCO_3^+	$\text{CuCO}_{3\text{aq}}$
Concentration des principales espèces cuivriques solubles	$2,43 \cdot 10^{-7}$	$0,243 \cdot 10^{-7}$	$5,07 \cdot 10^{-7}$	$2,72 \cdot 10^{-7}$	$14,6 \cdot 10^{-7}$
%	9,7	1,0	20,2	10,9	58,2

Tableau V : Répartition des espèces ioniques dans une suspension aqueuse de calcite(4g) en contact avec des solutions d'ions cuivriques de concentrations égales à : A) 10^{-2}M ; B) 10^{-3}M ; et C) 10^{-4}M .

	Mn ²⁺	Mn(OH) ₃ ⁻	MnHCO ₃	MnCl ⁺
Concentration des principales espèces de manganèse(II) solubles (10 ⁻³ M en Mn ²⁺)	2,43.10 ⁻⁵	2,05.10 ⁻⁸	4,71.10 ⁻⁷	1,96.10 ⁻⁷
%	97,25	0,08	1,88	0,78

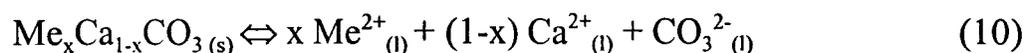
Tableau VI : Répartition des espèces ioniques dans une suspension aqueuse de calcite(4g) en contact avec une solution de manganèse(II) de concentration égale à 10⁻³M .

	HCO ₃ ⁻	H ₂ CO ₃ (aq)	CaHCO ₃ ⁺	CaCO ₃ (aq)	CO ₃ ²⁻
concentration en mole l ⁻¹	8,71.10 ⁻⁴	1,05.10 ⁻⁵	3,85.10 ⁻⁶	4,73.10 ⁻⁶	7,85.10 ⁻⁶
% C _{inorganique}	97,02	1,17	0,43	0,53	0,85

Tableau VII : Répartition des espèces carbonatées ioniques dans une suspension aqueuse de calcite(4g) en contact avec une solution d'ions métalliques Me²⁺ (Me=Cu et Mn) de concentration égale à 10⁻³M.

b) Propriétés thermodynamiques du composé Me_xCa_{1-x}CO₃ (formé à la surface des micro-grains de vatérite)

Si l'on considère l'équilibre chimique de dissociation ionique:



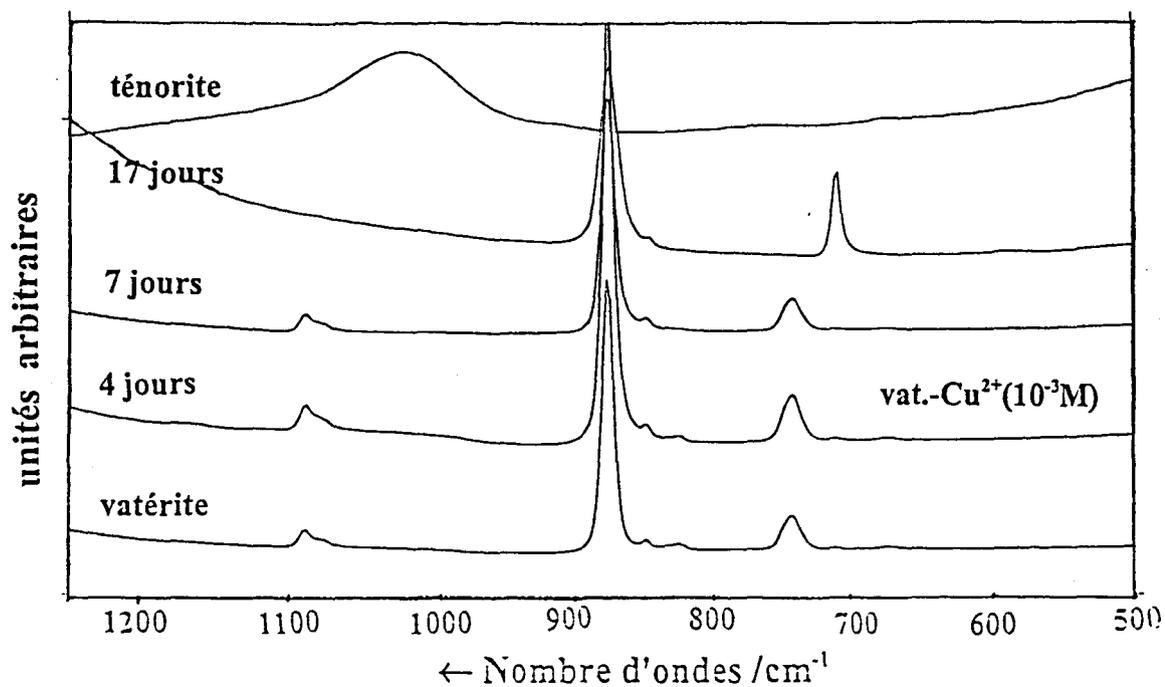


Figure IV- 5A : Evolution en fonction du temps des spectres IR des échantillons solides récupérés [par filtration] au cours de la transformation cristalline de la vaterite mis en suspension dans une solution de cuivre(II) de concentration égale à 10^{-3} M. Ces spectres ont été comparés à ceux de la ténorite naturelle et de la vaterite pure.

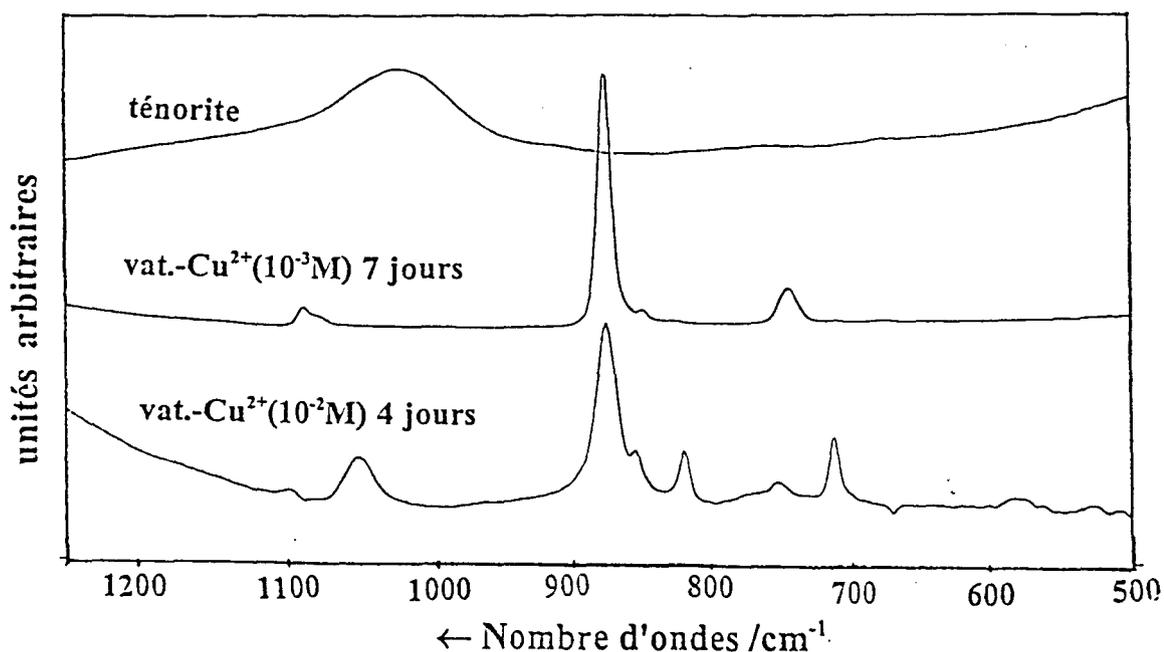


Figure IV- 5B : Evolution en fonction du temps des spectres IR des échantillons solides récupérés [par filtration] au cours de la transformation cristalline de la vaterite mis en suspension dans une solution de cuivre(II) de concentration égale à 10^{-3} M et 10^{-2} M. Ces spectres ont été comparés à ceux de la ténorite naturelle.

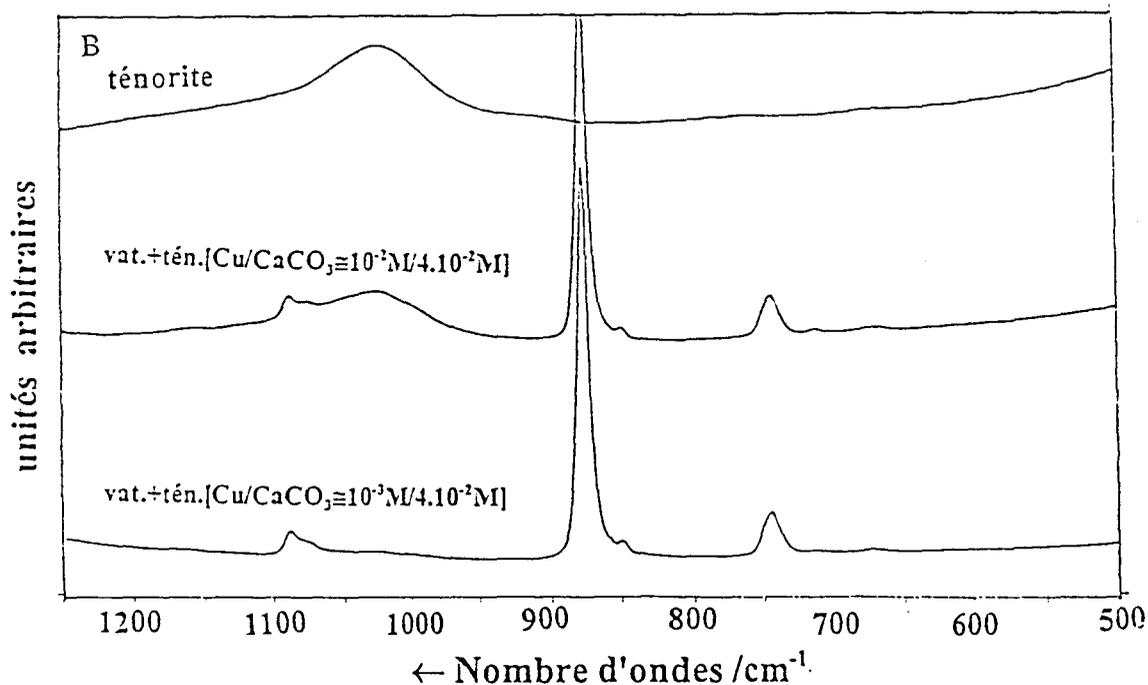
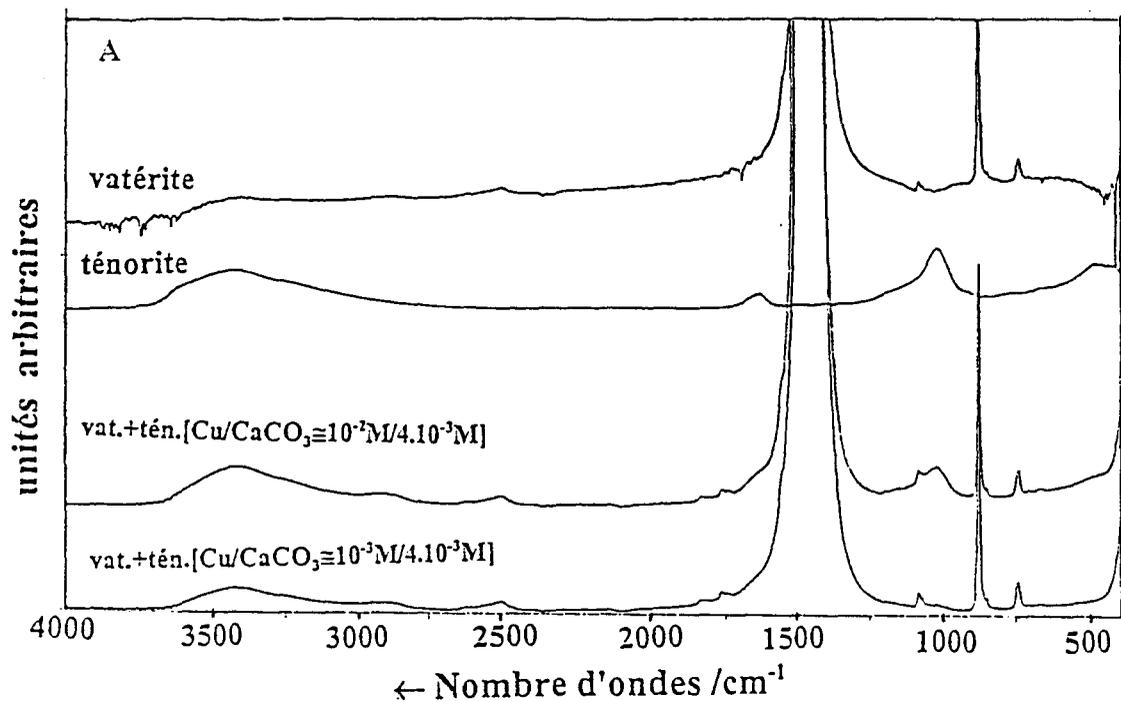


Figure IV - 6 : Spectres IR obtenus avec des mélanges « vaterite+ténorite naturelle » dont la composition chimique a été calculée de manière à obtenir un rapport massique Cu/CaCO_3 égal à ceux trouvés dans les solides récupérés par filtration des systèmes « vaterite + Cu^{2+} (10^{-3} et $10^{-2}\text{M}-\text{H}_2\text{O}$) ». Ces spectres ont été comparés à ceux de la vaterite pure et la tenorite naturelle.

la constante thermodynamique est donnée par l'expression :

$$K_{(s.s)} = \frac{(Me^{2+})_{(l)}^x (Ca^{2+})_{(l)}^{1-x} (CO_3^{2-})_{(l)}}{(Me_x Ca_{1-x} CO_3)_{(s)}} \quad (11)$$

avec *s.s* : solution solide $Me_xCa_{1-x}CO_3$.

Pour atteindre la concentration totale des espèces ioniques Me(II) et Ca(II) dans la phase liquide (en équilibre avec $CaCO_3$), $[Me]_{Total}$ et $[Ca]_{Total}$, nous avons entrepris l'analyse ICP-AES des filtrats récupérés à différents temps de réaction d'un mélange : vatérite (4g) + $Me^{2+}(10^{-3}M)$ dans l'eau ultra-pure (Me = Cu et Mn). Pour obtenir la teneur totale de carbone inorganique dans le filtrat $[C_{inorg.}]_{Total}$, nous avons réalisé son dosage par une solution diluée d'acide chlorhydrique. Grâce au programme MINEQL⁺, nous avons évalué le pourcentage de métal, de calcium et carbonate en espèces ioniques libres dans le milieu considéré (voir tableaux V, VI et VII), puis calculé les concentrations : $[Me^{2+}]_{libre}$, $[Ca^{2+}]_{libre}$ et $[CO_3^{2-}]_{libre}$. En supposant que la solution solide $Me_xCa_{1-x}CO_3$ est idéale, son activité est égale à 1. Il est alors possible d'estimer la constante d'équilibre $K_{(s.s)}$ de la réaction (10) : $K_{(s.s)} = 6,08 \times 10^{-9}$ et $3,78 \times 10^{-6}$ pour Me = Cu et Mn respectivement. Nous pouvons ensuite calculer l'énergie libre de la réaction (10) à partir de l'équation thermodynamique :

$$\Delta G^\circ(10) = -RT \ln [K_{(s.s)}] \quad (12)$$

Nous obtenons $\Delta G^\circ(10) = +47,2$ et $31,2$ kJ mole⁻¹ pour Me = Cu et Mn respectivement. Puis, à partir de cette valeur de $\Delta G^\circ(10)$ et des énergies libres de formation des espèces dissoutes mises en jeu (voir tableau VIII), nous avons évalué l'énergie libre de formation de l'entité $Me_xCa_{1-x}CO_3$ à partir de l'expression mathématique :

$$\Delta G_f(\text{Me}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3) = x \Delta G_f(\text{Me}^{2+}) + (1-x) \Delta G_f(\text{Ca}^{2+}) + \Delta G_f(\text{CO}_3^{2-}) - \Delta G^\circ(10)$$

(13)

Sur un même diagramme d'énergie figure IV-9, nous avons représenté les énergies libres de formation des solutions solides de Cu et Mn, de la calcite et vaterite. Nous pouvons constater que la différence d'énergie libre de formation $\delta\Delta G_f$ entre la solution solide $\text{Me}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$ et la calcite est élevée ($\delta\Delta G_f = 125,1$ et $43,4$ kJ pour Cu et Mn, respectivement) et, reste aussi importante que celle trouvée entre la vaterite et la calcite : $\delta\Delta G_f(\text{vat.} \rightarrow \text{cal.}) = 93$ kJ.

	$\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}$	$\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$	$\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})}$	$\text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	$\text{OH}^{-}_{(\text{aq})}$	calcite	vaterite(*)
ΔG_f en kJ mole ^{-1(a)}	-552,8	+65,5	-228,0	-528,0	-237,18	-157,35	-1129,4	-1036,4

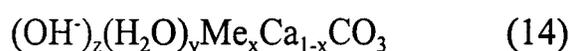
(*) L'énergie libre de formation de la vaterite a été estimée à partir de la constante de dissociation ionique $K(\text{vaterite})=10^{-7,73}$ et des énergies libres de formation de Ca^{2+} et CO_3^{2-}

(a) Ces valeurs de ΔG_f (énergie libre de formation) sont tirées de : Handbook of Chemistry, 1982 ; G. Michard, 1989.

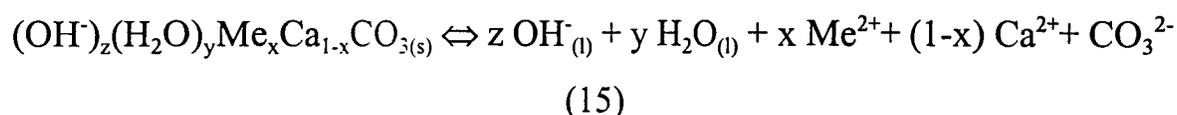
Tableau VIII : Energies libres de formation (ΔG_f) des espèces solubles mises en jeu dans les systèmes « $\text{CaCO}_3 - \text{Me}^{2+} - \text{H}_2\text{O}$ » avec Me^{2+} : Cu^{2+} et Mn^{2+} .

Ces données thermodynamiques ne peuvent donc pas expliquer la relative stabilité de la vaterite dans le système « vaterite(4g)- $\text{Me}^{2+}(10^{-3})\text{M} - \text{H}_2\text{O}$ » observée au cours de nos expériences. Cependant, il est important de noter qu'au cours de nos études SPX le pic photoélectronique de l'atome d'oxygène 1s du groupement CO_3 présente une légère dissymétrie (par rapport à un pic SPX théorique de formes Gaussienne et/ou Lorentzienne) due à la présence d'un signal SPX O_{1s} de faible intensité correspondant à des groupements OH^- et/ou des traces d'eau à la surface des grains de vaterite [malgré le vide poussé de 10^{-8} à 10^{-9} mb

maintenu dans le système de mesure SPX, nous pensons qu'une partie de l'eau présent dans nos échantillons solides n'est pas éliminée au cours de ces analyses]. Ceci est d'ailleurs confirmé par un excès d'oxygène trouvé dans nos échantillons par rapport à la stoechiométrie attendue : $\text{Me}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_{3,3-3,5}$ au lieu de $\text{Me}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_{3,0}$. Ces observations nous laissent à supposer que l'eau et/ou les groupements OH^- doivent jouer un rôle dans la stabilité de la vatérite dans le système « vatérite- Me^{2+} - H_2O ». En effet, citons pour exemples les nombreuses études réalisées sur les calcites magnésiennes où les auteurs ont démontré que la présence de l'eau dans ces solides est un facteur important pour leur stabilité (Reeder, 1983 et Stumm, 1992). Des complexes du type :



pourraient donc être générés à la surface des grains de vatérite. Cette hypothèse est d'ailleurs confortée par la coloration bleu-pâle de nos échantillons solides récupérés lors de la réaction vatérite + Cu^{2+} (10^{-3}M) dans l'eau ultra-pure après des temps de réaction de 1 à 4 jours. Dans ce cas, l'équilibre de dissociation ionique du complexe (14) peut s'écrire:



et l'énergie libre de formation du complexe (14) est déterminée à partir de l'équation:

$$\Delta G_f[\text{complexe}(14)] = z\Delta G_f(\text{OH}^-) + y\Delta G_f(\text{H}_2\text{O}) + x\Delta G_f(\text{Me}^{2+}) + (1-x)\Delta G_f(\text{Ca}^{2+}) + \Delta G_f(\text{CO}_3^{2-}) - \Delta G^\circ(15) \quad (16)$$

où $\Delta G^\circ(15)$ représente l'énergie libre de la réaction (15). A partir des énergies libres des espèces solubles (voir tableau VIII), les applications numériques nous conduisent aux équations simplifiées :

$$\Delta G_f^{\text{Cu}}[\text{complexe}(14)] = -1004,3 - 237,18y - 157,35z \quad (17)$$

pour le complexe de cuivre(II)

$$\Delta G_f^{\text{Mn}}[\text{complexe}(14)] = -1086,0 - 237,18y - 157,35z \quad (18)$$

pour le complexe de manganèse(II)

Ces deux équations montrent bien que pour certaines valeurs de y et z (y et z sont des nombres entiers), les complexes (14) peuvent devenir plus stable que la vatérite, et donc que la différence d'énergie libre de formation $\delta\Delta G_f$ entre ces complexes (14) et la calcite doit diminuer sensiblement.

Dans la partie suivante, nous avons tenté d'évaluer la quantité d'eau présente dans nos échantillons solides [et donc le coefficient stoechiométrique y] par thermogravimétrie, et avons suivi la perte d'eau au moyen de la technique infrarouge.

3) ANALYSE INFRA-ROUGE ET THERMOGRAVIMETRIQUE

Tous nos échantillons solides ont été séchés de manière identique (pendant 3 jours sous la hotte à flux laminaire). Ils sont ensuite été analysés par la technique IR selon la procédure opératoire suivante :

- i) toutes les pastilles IR ont été préparées en respectant les quantités de solides suivantes : 115mg de KBr (préalablement bien séchés à 110°C pendant 2 jours dans une étuve) + 1,5 mg de produit à analyser.
- ii) toutes ces pastilles ont été pressées à la même pression : 10 tons /cm²

Sur les figures IV-7A et IV-7B, nous avons représenté l'évolution en fonction du temps de réaction (entre 1 et 17 jours) des spectres IR des échantillons solides récupérés au cours de la transformation cristalline de la vatérite mis en suspension dans une solution d'ions Cu^{2+} de concentration égale à 10^{-3}M . Nous pouvons remarquer sur ces spectres IR qu'aux alentours de 3400cm^{-1} apparaît une large bande IR correspondant à la vibration d'élongation de la liaison O-H. L'intensité de cette raie IR est importante dans les spectres IR des solides récupérés après 1 à 4 jours de réaction ; puis elle diminue sensiblement après 7 jours de lavage pour pratiquement disparaître après 17 jours de réaction. Cette décroissance de la bande IR de vibration de la liaison O-H coïncide bien avec le déroulement de la transformation de la vatérite en calcite qui est probablement rendue possible par la lente destruction/dissolution du complexe (14) présent à la surface des grains de CaCO_3 . Un phénomène similaire a été observé avec le système « vatérite - Mn^{2+} - H_2O (Figure VI-7C et VI-7D). Nous avons suivi la perte d'eau par spectroscopie IR en chauffant nos échantillons solides à $110\text{-}120^\circ\text{C}$ et à 150°C . Nos résultats montrent qu'après 2h de chauffage à 150°C la bande IR attribuée à la vibration O-H disparaît ce qui laisse supposer l'absence d'eau dans ces solides séchés (Figure IV-8). Cette disparition de bande nous a permis également d'affirmer l'absence de groupement OH dans le complexe(14) [avant sa déshydratation] (bien que nous n'avons pas totalement exclu l'existence d'hydroxyde cuivrique à l'état de traces à la surface des grains de CaCO_3 : les molécules de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ seraient générées avant la formation de combinaisons « $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{CuCO}_3)_m$ » avec $m=1$ *malachite* et $m=2$ *azurite*). Par thermogravimétrie, nous avons déterminé l'eau présente dans une quantité donnée de solide (300mg), et avons évalué le coefficient stoechiométrique (y) relatif à la molécule H_2O présent dans les complexes $(\text{H}_2\text{O})_y\text{Me}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$ avec $\text{Me}^{2+}=\text{Cu}^{2+}$ et Mn^{2+} . Nous avons obtenu : $y=0,60$ et $y=0,11$. Grâce à ces valeurs de y, il est alors possible d'estimer l'énergie libre de formation de ces complexes à partir des équations (17) et (18). Nous avons trouvé : $\Delta G_f[\text{complexe}(14)] \sim -1146,6 -$

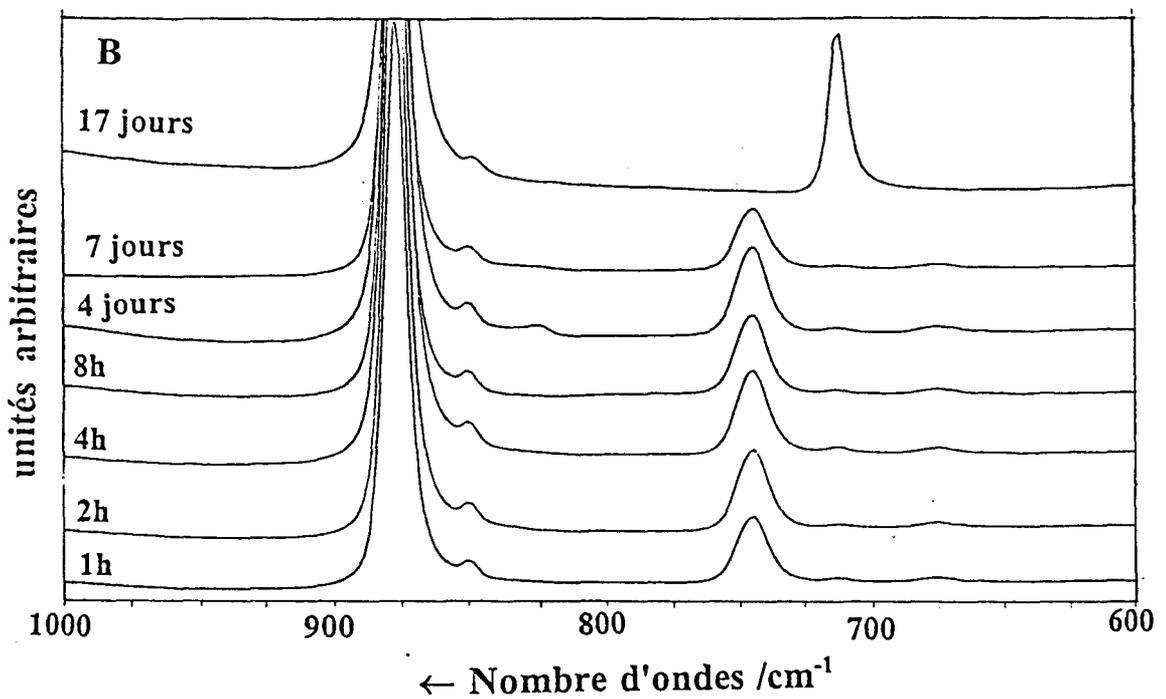
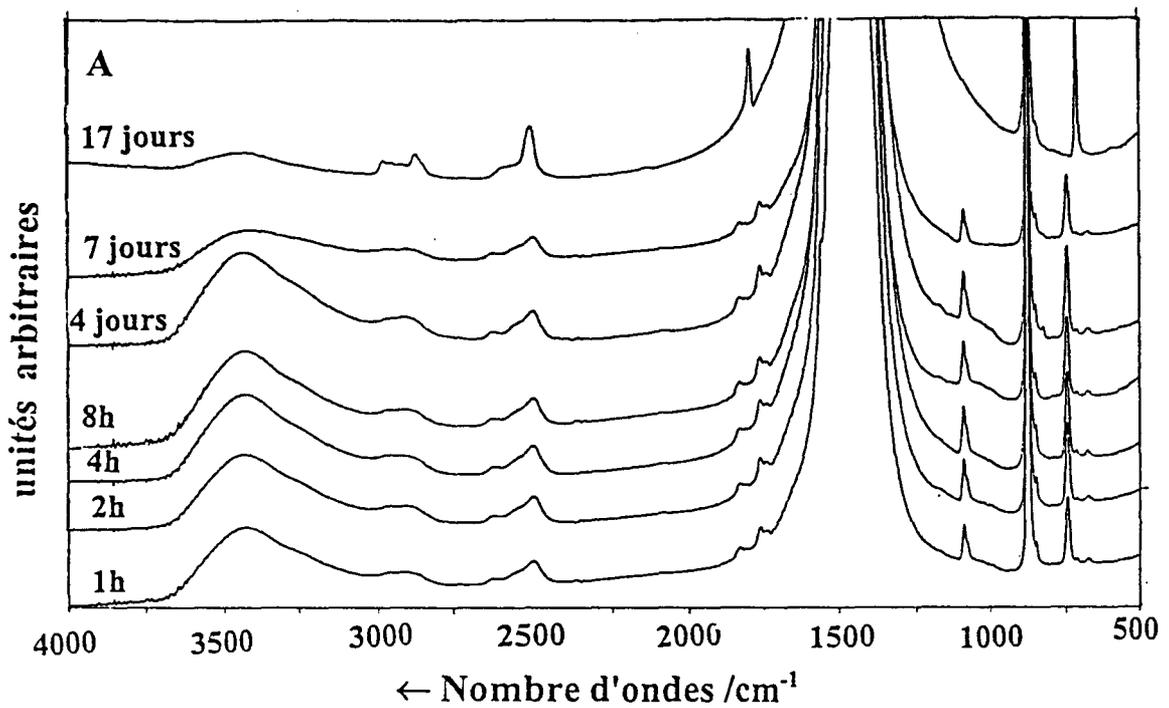


Figure IV - 7(A-B) : Evolution des spectres IR des échantillons récupérés [par filtration] au cours de la transformation cristalline de la vaterite mis en suspension dans une solution d'ions cuivriques de concentration égale à 10^{-3} M.

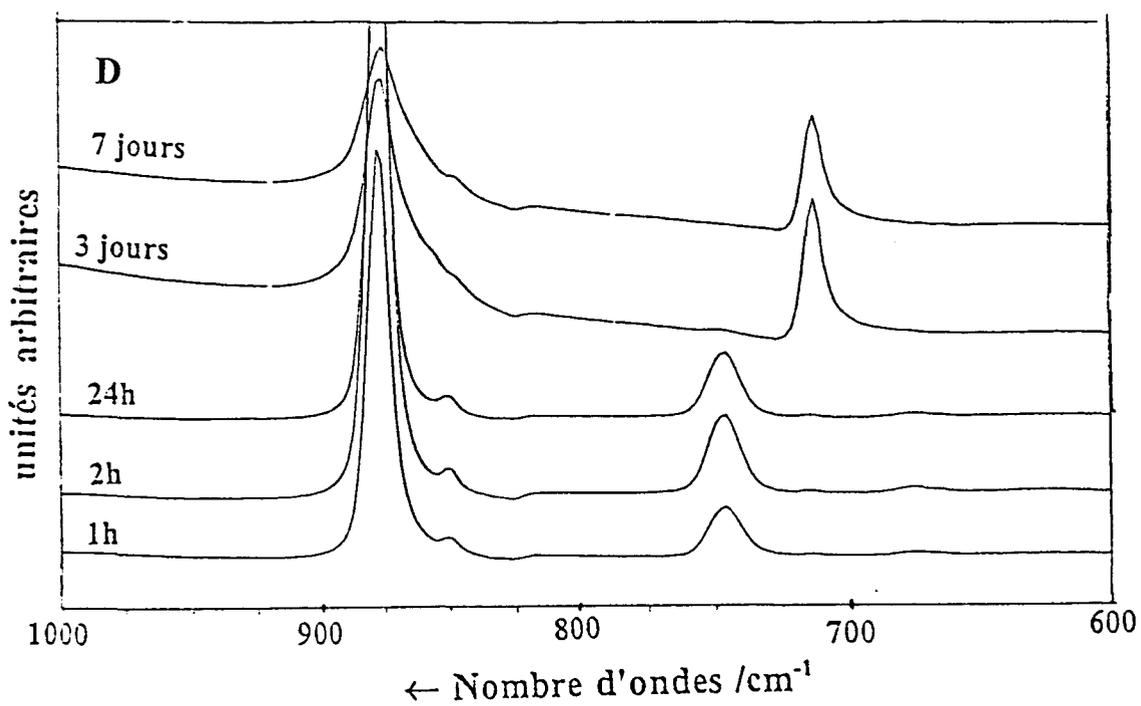
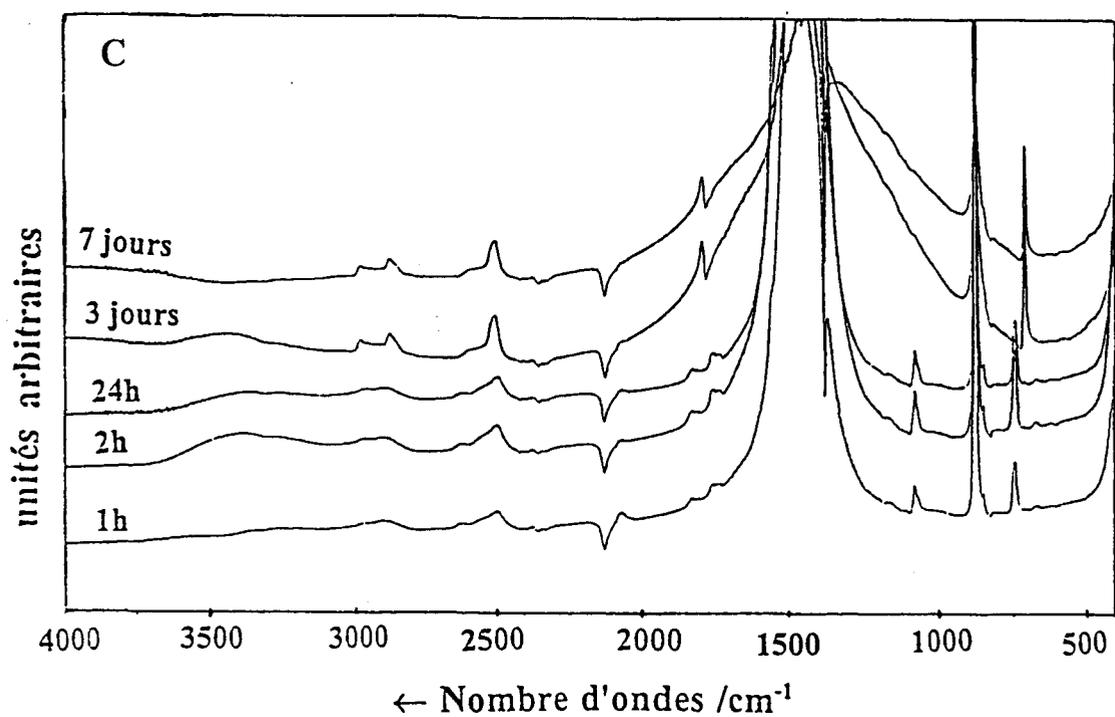


Figure IV - 7(C-D) : Evolution des spectres IR des échantillons récupérés [par filtration] au cours de la transformation cristalline de la vaterite mis en suspension dans une solution de manganèse(II) de concentration égale à 10^{-3} M.

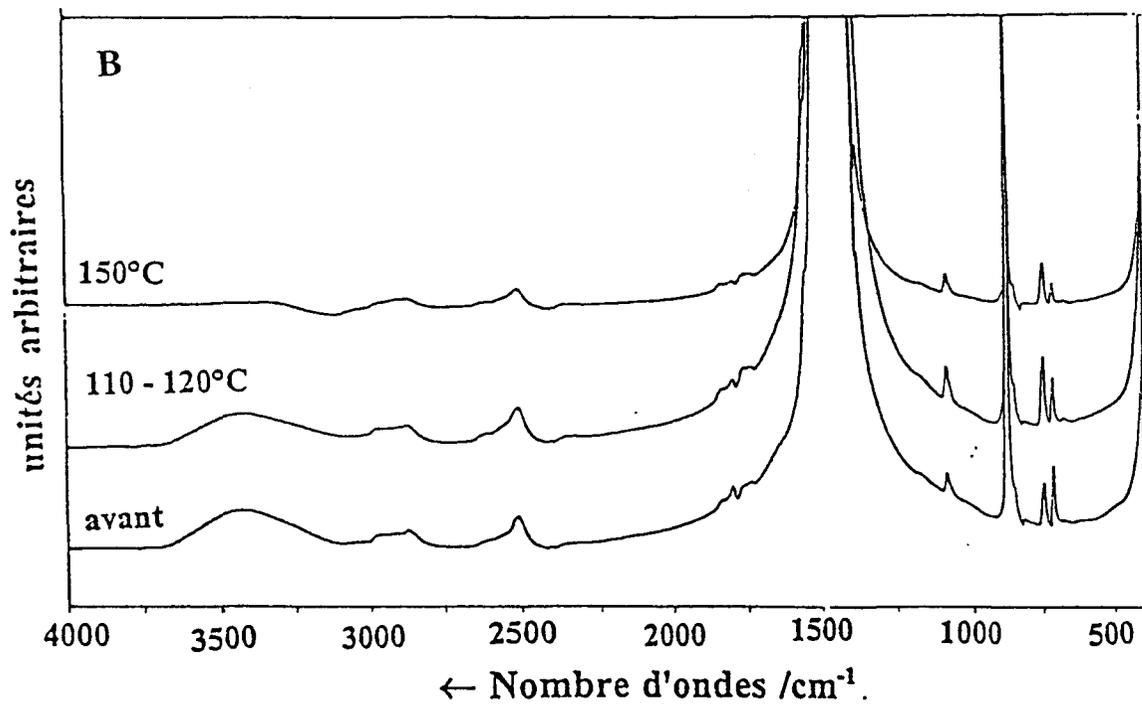
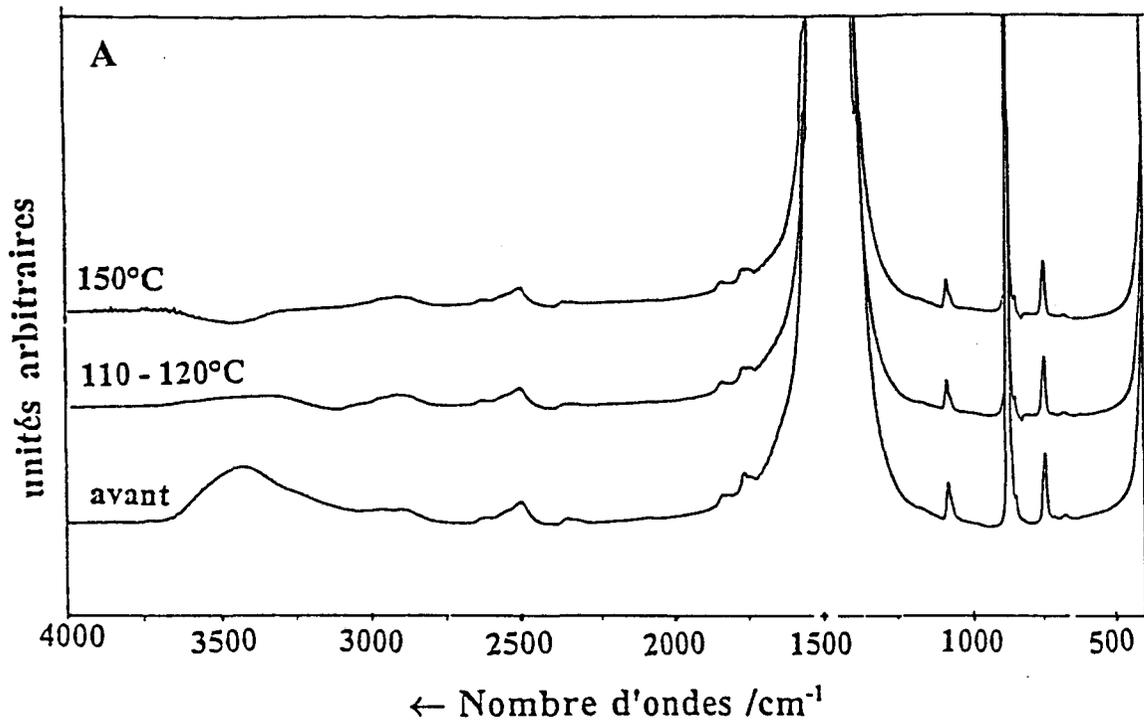


Figure IV - 8 : Evolution des spectres IR en fonction du température de chauffage des échantillons récupérés par filtration au cours de la transformation cristalline de la vaterite mis en suspension dans une solution d'ions : A) Cu²⁺; et B) Mn²⁺ de concentration égale à 10⁻³M.

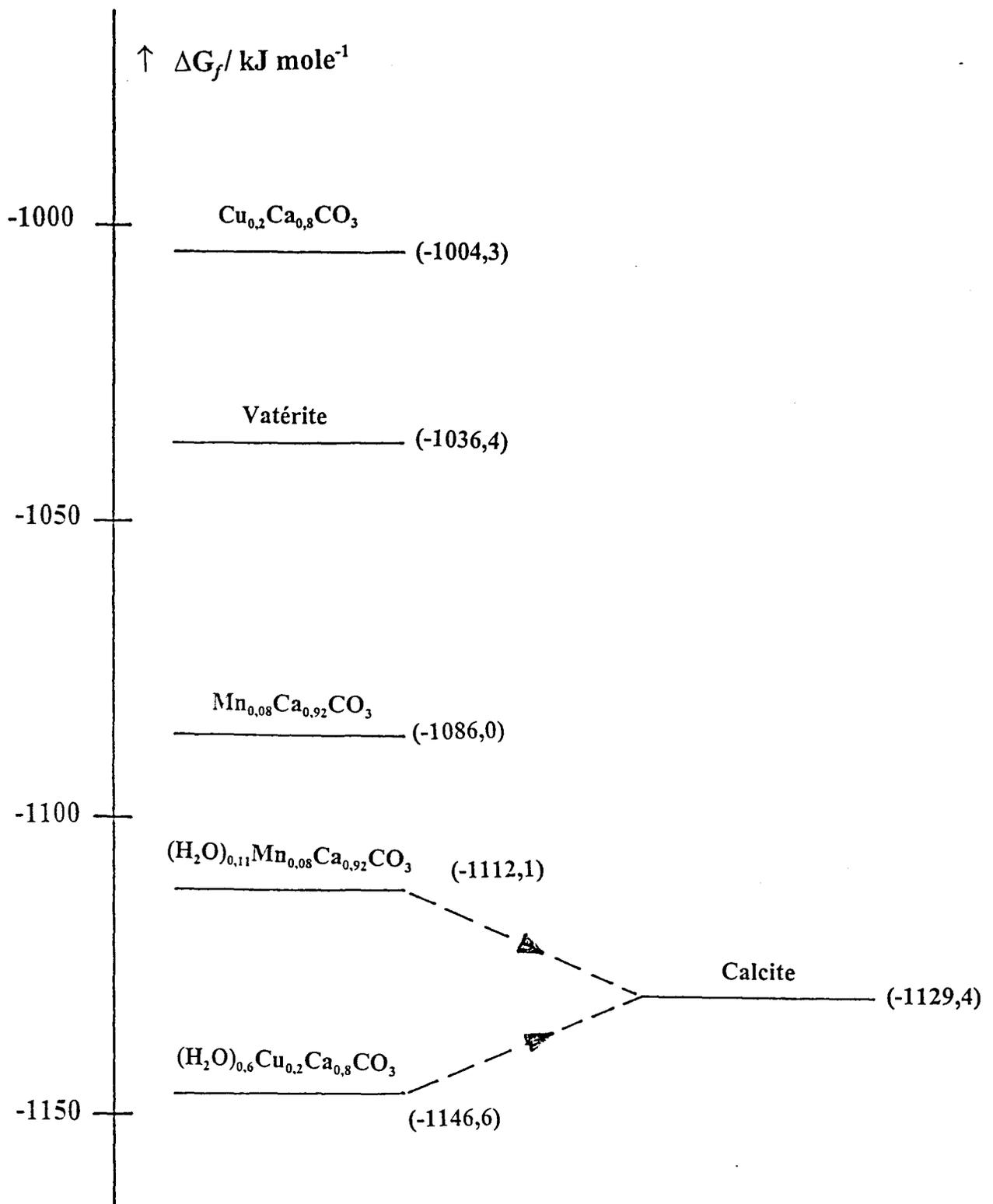


Figure IV - 9 : Diagramme énergétique. ΔG_f représente l'énergie libre de formation des composés carbonatés.

1112,1 kJ mole⁻¹, respectivement pour Cu et Mn. Nous avons reporté ces valeurs d'énergie sur le diagramme de la figure IV-9. De ce diagramme d'énergie, nous pouvons conclure que : i) dans le cas du cuivre, la valeur de ΔG_f trouvée est assez proche de celle de la calcite ce qui semble interpréter le phénomène de relative stabilité des micro-grains de vatérite lorsque ces derniers sont recouverts de complexe cuivrique ; ii) dans le cas du manganèse, la valeur de ΔG_f obtenue est encore trop importante par rapport à celle de la calcite et explique la faible stabilité de la vatérite dans le système vatérite-Mn²⁺(10⁻³M)-H₂O constaté lors de nos nombreuses études spectroscopiques décrites ci - avant.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Bechara, R., Abou kaïs, A. , Guelton, M., D'Huysser, A. , Grimblot, J. and Bonnelle, J.P., 1990. An XPS and comparative study of eight- coordination of copper(II) ions in the CuThO compounds. Spectros. Letters, 23(10) : 1237-1251.

Briggs, D. and Seah, N. P., 1990. In Practical Surface Analysis. Second edition vol. 1. Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy. Wiley Chichester.

Davis, J. A. , Fuller, C.C. and Cook, A. D. , 1987. A model for trace metal sorption processes at the calcite surface : Adsorption of Cd^{2+} and subsequent solid solution formation. Geochim. Cosmochim. Acta, 51: 1477-1490.

D'Huysser, A., 1982. Etude par la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X de la repartition des ions cuivre Cu^+ et Cu^{++} dans des structures de type spinelle: $Cu_{1-x}Fe_{2+x}O_4$ et $Cu_xCr_{3-x}O_4$. Thèse de doctorat. USTL (Lille I) pp.130.

D'Huysser, A., Le Calonnec, D., Lenglet, M., Bonnelle, J.P. Jorgensen, C.K., 1990. Mat. Res. Bull., 19 :1157.

Fischer, J.C., Ouddane, B. , Douez, C. et Wartel, M., 1990. Océanis, vol.16, fasc. 4, 305-311.

Garrels, R. M. and Christ, C. L. , 1967. Solutions, minerals and equilibria. Harper and Row, New York.

Kinsman, D. J.J. and Holland, H.D. , 1969. The coprecipitation of cations with CaCO_3 - IV. The coprecipitation of Sr^{2+} with aragonite between 16° and 96°C. *Geochimi. Cosmochim. Acta* ,33: 1-17.

Larson, P.E., 1979. *J. Electron Spectros. Relat. Phenom.* 4 : 213.

Lorens, R. B., 1981. Sr, Cd, Mn, and Co distribution coefficients in calcite as a function of calcite precipitation rate. *Geochimi. Acta* . , 44: 1265-1278.

Michard, G. , 1989. *Equilibres chimiques dans les eaux naturelles*. Publisud. Pp.357.

Mucci, A. and Morse, J.W. , 1990. Chemistry of low-temperature abiotic calcites : Experimental studies of coprecipitation, stability and fractionation. *Rev. In aquatic Sciences.*, 3: 217-254.

Pingitore, N. E. , 1978. The behavior of Zn^{2+} and Mn^{2+} during carbonate diagenesis : theory and applications. *J. Sediment. Petrol.*, 48: 799-814.

Reeder, R. J., 1983. *Reviews in Mineralogy* .Vol.11. Carbonates: Mineralogy and Chemistry. Series ed. Paul H. Ribbe. Mineralogical Society of America. pp.394.

Schecher, W.D.et McAvoy, D.C., 1994. *MINEQL⁺* : A chemical Equilibrium Program for Personal computers. Proctor and Gamble Company.

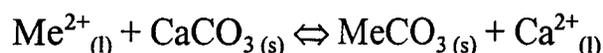
Scofield, J. H. , 1976. *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.* ,8: 129-.

Stumm, W., 1992. Chemistry of the solid-water interface. A Wiley-Interscience Publication. New York U.S.A. pp.428.

Weast, R.C. and Astle, M.V., 1981-1982. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 62nd edition. CRC Press , Florida USA.

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à la substitution d'ions calcium(II) par des ions métalliques divalents (Mn^{2+} et Cu^{2+}) à la surface de micro-grains de vaterite (*carbonate de calcium métastable*) selon la réaction :



avec des concentrations de manganèse(II) et cuivre(II) égales à 10^{-4} , 10^{-3} et 10^{-2} M. Pour cela nous avons réalisé : i) **des analyses macroscopiques** (ICP-AES, DRX, IR, RPE et BET) ; et ii) **des analyses microscopiques** (MEB, microspectrométrie Raman). Grâce à l'utilisation combinée de ces techniques, nous avons déterminé la composition des composés générés dans le milieu et évalué l'effet des changements morphologiques et d'aire spécifique de ces micro-particules de $CaCO_3$ sur le métal adsorbé ; de plus, nous avons montré que la morphologie de ces micro-grains et l'étendue de la transformation cristalline de la vaterite en calcite dépendent de la nature même du cation divalent incorporé à la surface des solides $CaCO_3$ et de la concentration d'ions Me^{2+} dans le milieu.

Pour résumer, nous avons trouvé qu'aux concentrations élevées d'ions métalliques (10^{-2} M), l'interaction entre la vaterite et les ions Me^{2+} conduit à : i) un mélange de rhodochrosite et calcite dans le cas du manganèse(II); et ii) un mélange d'aragonite, calcite et malachite ($CuCO_3, Cu(OH)_2$) dans le cas de

cuivre(II); et nous avons pu donner une représentation microscopique et/ou moléculaire de la surface de ces échantillons solides et discerner les différentes phases carbonatées mises en jeu dans les systèmes : « vaterite-métal(II)-H₂O ». Cependant, pour une concentration d'ions métalliques égale à 10⁻³M nous avons constaté un retard de cette transformation [de quelques heures pour le manganèse(II) et de quelques jours pour le cuivre(II)] en raison de la formation de complexes du type (H₂O)_yMe_xCa_{1-x}CO₃ qui sont comparables aux calcites magnésiennes [composés naturels chimiquement plus stables que la calcite pure] et que nous avons supposé être plus stables que la vaterite. Pour conforter cette hypothèse, nous avons voulu obtenir plus d'informations sur la nature chimique de cette « couche protectrice »[constituée de ces complexes] présente à la surface des micro-grains de vaterite. Pour cela, nous avons utilisé la technique d'analyse de surfaces solides SPX (spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X) pour atteindre les coefficients stoechiométriques des différents éléments de surface C, Ca, Me et O_{carbonate} constituant la « couche protectrice » et avons déterminé la quantité d'eau (y) que contiennent nos échantillons solides au moyen de la thermogravimétrie. Nous avons trouvé les compositions chimiques suivantes : i) (H₂O)_{0,6}Cu_{0,2}Ca_{0,8}CO₃ pour le complexe présent à la surface du système « vaterite-Cu²⁺(10⁻³M)-H₂O » après 1 jour de réaction ; et ii) (H₂O)_{0,11}Mn_{0,08}Ca_{0,92}CO₃ pour le complexe présent à la surface du système « vaterite-Mn²⁺-H₂O » après 4 heures de réaction. Le calcul thermodynamique nous a permis d'expliquer le phénomène de relative stabilité de ces complexes [formant une « couche protectrice » à la surface des grains de vaterite] dans l'eau par rapport à celle du carbonate de calcium métastable : *vaterite*

La capacité d'adsorption de la vaterite utilisée est plus grande que celle de la calcite cubique en raison de sa grande surface spécifique. Son affinité pour les cations métalliques divalents augmente avec la capacité de ces derniers à générer des complexes de surface. Cette affinité est également dépendante du rayon

ionique de ces ions métalliques divalents. Ainsi, comme le manganèse(II) a un rayon ionique se rapprochant de celui de Ca^{2+} [$r(\text{Ca}^{2+})=0,99\text{\AA}$ et $r(\text{Mn}^{2+})=0,80\text{\AA}$ (Weast et Astle , 1982)] il peut se substituer aisément aux ions Ca^{2+} sur les sites de surface accessibles. Par contre, le cuivre(II) ainsi que le magnésium(II) ont un rayon ionique plus petit que celui du Mn(II) et donc de celui du calcium(II) [$r(\text{Cu}^{2+})=0,72\text{\AA}$ et $r(\text{Mg}^{2+})=0,66\text{\AA}$ (Weast et Astle,1982)] ce qui confère à ces métaux un comportement chimique particulier lorsqu'ils sont en interaction avec le carbonate de calcium. De plus, les propriétés *très complexantes* du cuivre(II) [d'après La classification d'Irving - Williams : $\text{Mn}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Zn}^{2+}$] seraient à l'origine de la facilité que possède ce métal à former un hydroxyde cuivrique et/ou des complexes/combinaisons: carbonate(s)/hydroxyde(s) de cuivre(II) [$(\text{CuCO}_3)_m\text{Cu}(\text{OH})_2$] à la surface des micro-grains de vaterite.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Weast, R.C. and Astle, M.V., 1981-1982. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 62nd edition. CRC Press , Florida USA.

Irving, H. and Williams, R. J. P., 1953. J. Chem. Soc., 3192.

ANNEXE

ANNEXE

I-PRINCIPE DE LA RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE (RPE)

INTRODUCTION

La Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) est largement utilisée dans l'étude d'espèces possédant un ou plusieurs électrons non appariés. La nature des informations obtenues peut varier de la simple confirmation de la présence d'une entité paramagnétique à la description détaillée de la symétrie, de l'état d'oxydation, des atomes voisins, du nombre de ligands et de la nature des liaisons. Comparé à d'autres techniques spectroscopiques telles que le Raman, l'infrarouge, la Spectroscopie de photoélectron induits par Rayon X (SPX), etc..., la RPE semble être la mieux adaptée à l'étude, au dosage et à l'identification des espèces paramagnétiques de très faibles teneurs (de l'ordre du ppm et même inférieur pour certains éléments) dans des conditions expérimentales non destructives .

Dans certains cas, l'allure des spectres RPE semble complexes à analyser, particulièrement pour les ions de métaux de transition possédant plusieurs électrons non appariés (Mn^{2+} , Fe^{3+} , etc) ; En effet, dans ces cas précis, une structure fine apparaît et le système éclate en plusieurs états en raison de l'effet Zeemann Pour l'interprétation de ces spectres , il est important également de tenir compte des interactions d'échange isotrope et anisotrope ainsi que les interactions dipolaires du spectre RPE. Malgré l'étude approfondie de ces spectres, certains points peuvent restés inexpliqués ; et dans ces conditions on a alors recours à la simulation, ceci

tout en utilisant les données expérimentales, afin de mieux comprendre et interpréter les signaux complexes.

Principe

Un électron libre possède un moment angulaire de spin S , auquel est associé un moment magnétique de spin électronique μ_e avec

$$\vec{\mu}_e = -g_e \beta \vec{S}$$

où $g_e=2,0023$ représente le facteur g de l'électron libre et β est le magnéton de Bohr électronique.

La projection du vecteur moment angulaire ou magnétique de spin de l'électron est quantifiée suivant une direction donnée, (qui sera ultérieurement la direction du champ appliqué). Cette quantification est exprimée par l'équation mathématique:

$$S_z = M_s h \quad \text{ou} \quad \mu_{e_s} = -2M_s \beta$$

où M_s représente le nombre quantique de spin, il peut prendre les valeurs $+1/2$ et $-1/2$.

Quand on applique un champ magnétique H sur l'électron libre, une énergie d'interaction entre S et μ_e se produit. Cette interaction est traduite par l'hamiltonien (Bersohn et al 1966):

$$\mathcal{H} = \beta \vec{H} g_e \vec{S} \quad [\text{I. 1}]$$

Sous l'action du champ, il y a levée de la dégénérescence des deux états de spins de l'électron i.e. $M_s = +1/2$ et $M_s = -1/2$, ce phénomène est connu sous le nom d'effet Zeeman. Les deux sous-niveaux s'écartent d'autant plus que le champ appliqué H est grand comme exprimé par l'équation :

$$\Delta E = g_e \beta H \text{ (fig. II. 1).}$$

Le principe de la résonance paramagnétique électronique consiste à soumettre l'échantillon analysé à une source micro-onde (génératrice de photons de fréquence ν) dont l'énergie va correspondre à celle de l'électron paramagnétique transitant des niveaux énergétiques $M_s = -1/2$ à $M_s = +1/2$ lorsque ce dernier se trouve sous l'influence d'un champ magnétique. Ce phénomène est appelé effet Zeeman et la condition de résonance est traduite par

$$\Delta E = +\frac{1}{2} g_e \beta H - \left(-\frac{1}{2} g_e \beta H\right) = g_e \beta H$$

$$\text{d'où } h\nu = g_e \beta H \quad [\text{I. 2}]$$

Les appareils de RPE (Fig.1) fonctionnent à fréquence constante et à champ magnétique variable. Par exemple, si on considère une fréquence fixe de (bande X; $\nu \sim 9,3$ GHz), l'utilisation de l'égalité précédente nous permet d'estimer le champ magnétique de l'électron libéraire à ~ 3000 G.

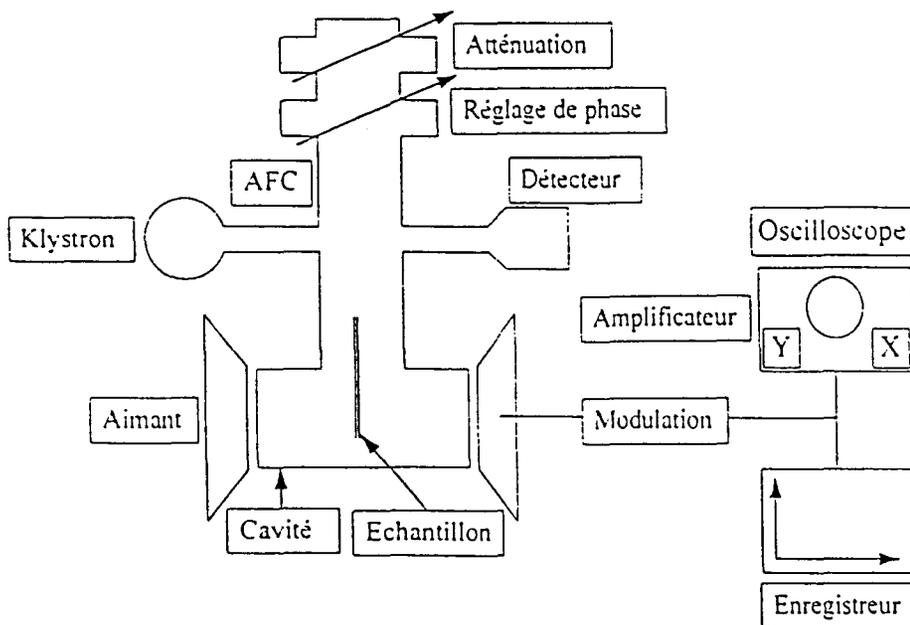


Figure 1 : Schéma général d'un spectromètre RPE

En réalité, on ne peut pas travailler avec un seul électron libre puisque dans une matrice donnée il existe un ensemble d'électrons identiques. Autrement dit, les deux niveaux énergétiques, générés par un champ magnétique H et définis par $M_s = -1/2$ et $M_s = +1/2$ seront peuplés respectivement par N_1 et N_2 électrons libres avec $N_1 > N_2$. Lorsque le système étudié est en équilibre thermique, les deux populations N_1 et N_2 obéissent à la distribution élaborée par Maxwell-Boltzmann selon l'expression mathématique :

$$N_2/N_1 = e^{-\Delta E/kT}$$

où k est la constante de Boltzmann et ΔE représente la séparation énergétique entre les deux niveaux de l'électron célibataire.

Facteur de Landé g

L'expérience montre que, l'électron n'est en fait jamais complètement libre. Il fait partie d'une matrice qui agit sur lui par l'intermédiaire de son champ cristallin. Il s'en suit que l'électron peut interagir avec son atome ou sa molécule. Interviennent alors le couplage spin-orbite (λLS) et l'effet Zeeman orbital ($\beta H L$). L'hamiltonien s'écrit alors :

$$\mathcal{H} = \underbrace{\lambda \vec{L} \vec{S}}_{\text{couplage spin-orbite}} + \underbrace{\beta \vec{H} (\vec{L} + g_e \vec{S})}_{\text{effet Zeeman orbital}} \quad [I. 3]$$

ou \vec{L} représente le moment cinétique orbital et λ correspond à la constante de couplage spin-orbite (qui est plus ou moins grande suivant l'importance de ce couplage) ; la constante λ dépend de l'état de valence de l'élément et sa valeur est déterminée par des méthodes spectroscopiques telle que la spectrophotométrie.

Par analogie avec la relation [I. 1], nous pouvons écrire :

$$\mathcal{H} = \beta \vec{H} \vec{g}_{\text{eff}} \vec{S} \quad [\text{I. 4}]$$

ceci à condition de remplacer g_e par un tenseur \vec{g} effectif (Carrington et al 1967) ce dernier présentent l'intérêt de tenir compte de toutes les perturbations induites à l'électron lorsque il se trouve sous l'influence d'une matrice bien déterminée.

D'après l'hamiltonien de spin défini en [I. 4] et la théorie de perturbation, les valeurs propres du tenseur g suivant une direction donnée i peuvent être calculées d'après (Che et al 1985) :

$$g_{ii} = g_e - 2\lambda \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | L_i | n \rangle \langle n | L_i | 0 \rangle}{E_n - E_0} \quad [\text{I. 5}]$$

où L_i est le moment cinétique orbital suivant la direction i , $|0\rangle$ et $|n\rangle$ représentent les états fondamentaux et excités respectivement et E_0 et E_n les énergies correspondantes.

g_{eff} sera inférieur ou supérieur à g_e suivant que λ est positif ou négatif respectivement (Pake 1962). Les valeurs propres du tenseur g_{eff} (g_{xx} , g_{yy} et g_{zz}) varient selon l'orientation du champ magnétique par rapport aux axes du potentiel cristallin. La description de ce tenseur peut se faire par un ellipsoïde (Nye 1957) où Ox , Oy et Oz sont les trois axes du potentiel cristallin d'un monocristal (fig. 2). Le champ magnétique appliqué H et g_{eff} sont dans la direction OZ qui fait un angle θ avec Oz et dont la projection dans le plan (xOy) fait un angle ϕ avec l'axe Ox . g_{xx} , g_{yy} et g_{zz} étant les valeurs propres du tenseur g suivant les axes Ox , Oy et Oz respectivement, et g_{eff} peut être défini comme une fonction de θ et ϕ selon (Kneubuhl ;1960) :

$$g_{\text{eff}} = \left[g_{xx}^2 \sin^2 \theta \cos^2 \phi + g_{yy}^2 \sin^2 \theta \sin^2 \phi + g_{zz}^2 \cos^2 \theta \right]^{\frac{1}{2}} \quad [\text{I. 6}]$$

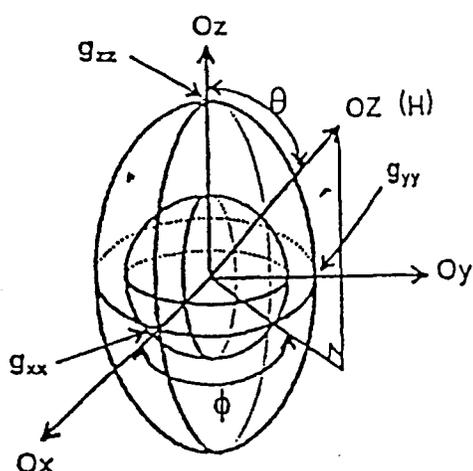


Figure 2 : Ellipsoïde représentant le facteur g

Pour un monocristal, on observera une résonance avec trois valeurs de H différents (H_{xx} , H_{yy} et H_{zz}) qui correspondent à trois valeurs de g (g_{xx} , g_{yy} et g_{zz}) suivant que le champ H est orienté parallèlement à Ox ($\theta = \pi/2$; $\phi = 0$), ou Oy ($\theta = \pi/2$; $\phi = \pi/2$) ou Oz ($\theta = 0$). Par contre, dans le cas d'une poudre, on observe une superposition des raies RPE (Che et al 1969) correspondant à toutes les orientations possibles ($0 < \theta < \pi/2$) et ($0 < \phi < \pi/2$) puisque les spins sont orientés au hasard dans l'espace.

Le nombre de valeurs observées pour le tenseur g indique la symétrie dans laquelle se trouve l'espèce paramagnétique étudiée. Le cas le plus simple est celui d'une symétrie parfaite i.e.: octaédrique, tétraédrique ou sphérique, on dira que le facteur g est isotropique ($g_{xx} = g_{yy} = g_{zz} = g_{iso}$), dans ce cas précis les termes en θ et ϕ dans l'expression de g_{eff} n'interviennent plus. Le signal RPE isotropique observé présente une symétrie sphérique (fig.3 a).

Pour une symétrie axiale et en considérant que Oz est l'axe de symétrie, le spectre d'absorption présente deux maxima (fig. 3.b) correspondant à $g_{zz} = g_{\parallel}$ et $g_{xx} = g_{yy} = g_{\perp}$. Dans ce cas, l'expression de g_{eff} devient indépendante de ϕ (Bleaney 1951) et s'écrit :

$$g_{\text{eff}} = \left[g_{\perp}^2 \sin^2 \theta + g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta \right]^{\frac{1}{2}} \quad [\text{I. 7}]$$

Enfin, dans le cas d'une anisotropie totale de g ou bien avec une symétrie orthorhombique, les valeurs propres du tenseur g suivant les trois directions Ox , Oy et Oz sont distinctes : $g_{xx} \neq g_{yy} \neq g_{zz}$ (fig. 3c), et g_{eff} est en fonction des paramètres θ et ϕ [équ. I. 6].

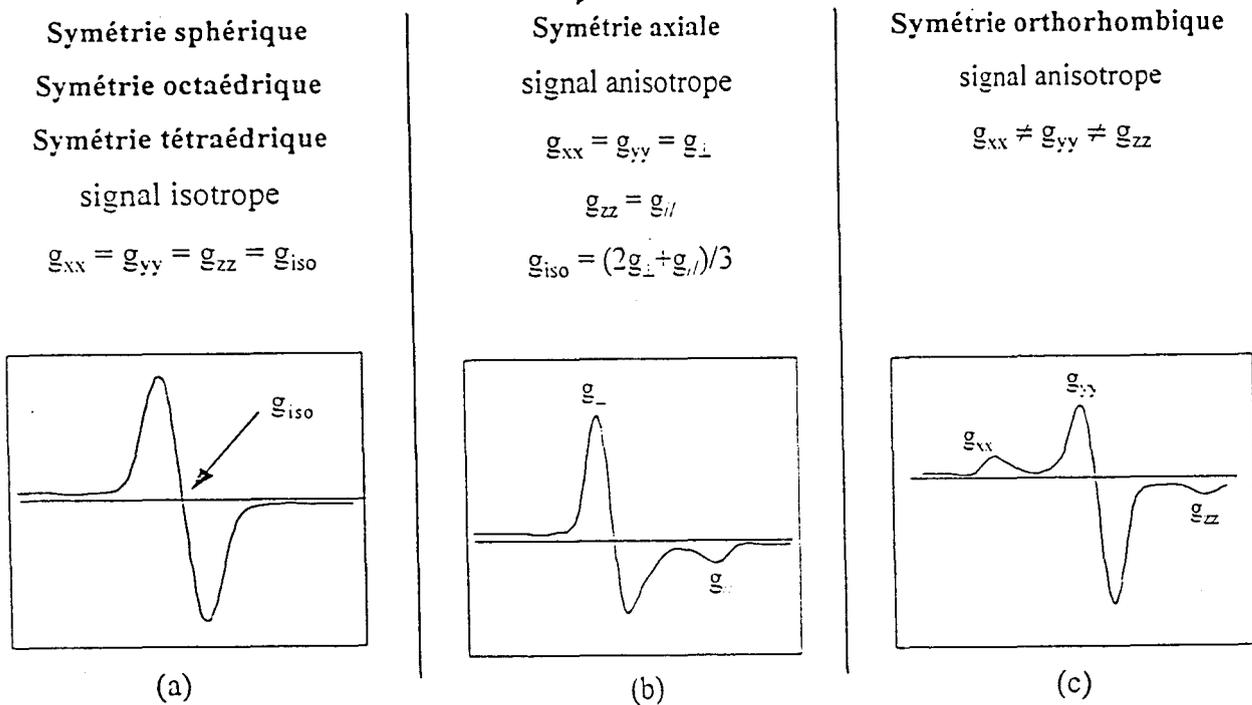


Figure 3 : Les différents signaux RPE. Le nombre de valeurs propres pour le tenseur g , indique la symétrie dans laquelle se trouve l'espèce paramagnétique étudiée.

I. B. FORME ET LARGEUR DE RAIE

Les formes des raies sont déterminées par les types d'interaction entre le spin électronique et son environnement, tandis que les largeurs de raies dépendent fortement de plusieurs facteurs tels que le temps de relaxation spin-réseau, la température ou encore la concentration de l'espèce

paramagnétique. Un spectre de poudre est la superposition des raies élémentaires de résonance attribuées à tous les les cristallites, et sa forme sera fonction de l'importance en intensité que représente , individuellement chacune de ces résonances paramagnétiques présentes dans l'échantillon . En général, si le milieu est homogène, le signal RPE aura une forme lorentzienne . O'reilly et al (1965). Dans le cas contraire , on observent des signaux d'allure gaussienne.

L'étude du forme lorentzienne et gaussienne du spectres RPE a fait l'objet de nombreux travaux (Searl et al , Kneubuhl et al 1961), Lebedev (1963). D'après l'expression de g_{eff} proposée pour d'une symétrie axiale [I. 7], en supposant que le solide polycristallin considéré présente les caractéristiques suivantes :

- * les angles θ sont distribués au hasard
- * les interactions hyperfines sont nulles
- * la raie RPE individuelle a une forme lorentzienne ou gaussienne
- * la largeur de la raie RPE individuelle est indépendante de θ
- * l'anisotropie est faible, c'est à dire que :

$$\Delta H_{\text{an}} = |H_{\perp} - H_{\parallel}| \ll H_0, H$$

et en posant :

H_0 : champ de résonance au centre de la raie individuelle

H : champ de résonance en un point quelconque de la raie

$f(H-H_0)$: forme de la raie individuelle

ΔH_i : la mi-largeur à mi-hauteur de la raie individuelle lorentzienne

$\frac{1}{2} \sqrt{\text{Log}2}$ de la largeur à mi-hauteur de la raie individuelle gaussienne.

(Lebedev 1963)a montré que la forme de la raie est donnée par l'équation :

$$I(H) = \int_{H_1}^{H_0} f\left(\frac{H-H_0}{\Delta H_i}\right) \left(|H_0-H_1|\right)^{-1/2} dH_0 \quad [I. 8]$$

avec

$$f\left(\frac{H-H_0}{\Delta H_i}\right) = \begin{cases} \left(\pi^{1/2} \Delta H_i\right)^{-1} \exp\left(-\left(\frac{H-H_0}{\Delta H_i}\right)^2\right) & : \text{gaussienne} \\ \left(\pi \Delta H_i\right)^{-1} \left[1 + \left(\frac{H-H_0}{\Delta H_i}\right)^2\right]^{-1} & : \text{lorentzienne} \end{cases}$$

en posant:

$$\delta = \frac{\Delta H_{an}}{\Delta H_i} \quad x = \frac{H-H_1}{\Delta H_i} \quad y = \frac{H_0-H_1}{\Delta H_i}$$

ou δ représente le facteur d'anisotropie. L'équation donnant la forme du signal RPE s'écrit :

$$I(x) = \int_0^\delta f(x-y) y^{-1/2} dy \quad [I. 9]$$

Si la largeur de la raie dépend de θ , McCalley et al. (1972) ont élaboré une relation entre cette largeur et l'angle θ dans le cas d'une symétrie axiale :

$$\sigma(\theta) = \left(\sigma_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + \sigma_{\perp}^2 \sin^2 \theta\right)^{1/2} \quad [I. 10]$$

σ_{\perp} et σ_{\parallel} étant les mi-largeurs à mi-hauteur (lorentzienne) ou aux points d'inflexion (gaussienne) des raies d'absorption perpendiculaire et parallèle.

I. C. STRUCTURE HYPERFINE

Si le spin nucléaire I de l'ion n'est pas nul, une interaction entre celui-ci et le spin électronique est possible. Ce couplage électron-noyau est dit hyperfin. Chaque sous-niveau de spin électronique sera décomposé en $2I+1$ sous-niveaux nucléaires correspondant aux $2I+1$ valeurs de M_I . Les transitions permises en RPE sont $\Delta M_S = \pm 1$ et $\Delta M_I = 0$. Par exemple, l'ion Cu^{2+} a un spin électronique $S=1/2$ et un spin nucléaire $I=3/2$. Dans le cas d'une structure hyperfine, on observera quatre raies au lieu d'une (fig. 4). Cette interaction électron-noyau se manifeste dans l'hamiltonien de spin par l'ajout d'un terme qui fait intervenir le tenseur de couplage hyperfin A (Abragam et al 1951).

$$\mathcal{H} = \beta \vec{H} \vec{g}_{\text{eff}} \vec{S} + \underbrace{\vec{S} \vec{A} \vec{I}}_{\text{couplage hyperfin}} \quad [\text{I. 11}]$$

Le tenseur A est défini par trois valeurs propres seront A_x , A_y et A_z . Suivant que la symétrie est totale, axiale ou orthorhombique, les valeurs propres seront $A_x=A_y=A_z=A_{\text{iso}}$, $A_x = A_y = A_{\perp} \neq A_{\parallel} = A_z$ et $A_x \neq A_y \neq A_z$, respectivement.

Le tenseur A est constitué d'une partie isotrope (contact de Fermi) qui dépend de la densité électronique au noyau et d'une partie anisotrope due à l'interaction dipolaire entre le noyau et l'électron. La connaissance de ces composantes va nous permettre de déterminer le pourcentage de caractère s , ainsi que de caractère p ou d de l'orbitale dans laquelle se trouve l'électron non apparié (Morton 1964).

La structure hyperfine nous permet donc de déterminer si l'électron est localisé plus ou moins près du noyau. L'observation de telle structure peut constituer un moyen simple d'évaluer le degré de dispersion des espèces paramagnétiques dans une matrice. De plus, à partir des

valeurs de constantes de couplage A, il est possible d'obtenir des informations importantes sur la symétrie d'environnement de l'espèce paramagnétique .

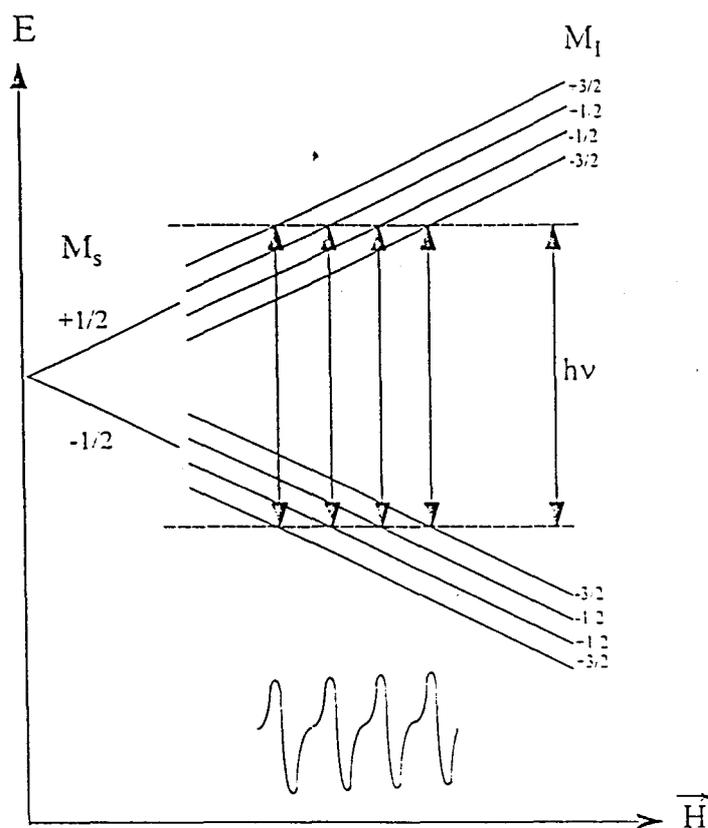


Figure 4 : Transitions RPE permises correspondant à une interaction hyperfine d'un électron avec un noyau de spin $I = 3/2$. (cas de la symétrie parfaite de l'ion cuivre)

I. D. STRUCTURE FINE

Les spectres RPE sont parfois très complexes et difficiles à interpréter, particulièrement pour les ions des métaux de transition possédant plusieurs électrons non appariés et pour les dimères ou les trimères des espèces paramagnétiques possédant chacune un seul électron non apparié.

Cas d'un ion possédant plusieurs électrons non apparié : Mn^{2+}

Le cas le plus simple et le plus fréquemment rencontré étant celui des ions Mn^{2+} . En effet, un ion Mn^{2+} possède cinq électrons non appariés dans son orbitale 3d : son terme spectroscopique à l'état fondamental est donc ${}^6S_{5/2}$. Le moment angulaire de spin $S = 5/2$ de tel ion, est quantifié dans l'espace et sa projection sur un axe confondu avec la direction du champ magnétique appliqué est définie par $M_S = \pm 5/2, \pm 3/2$ et $\pm 1/2$.

En présence d'un champ magnétique, le moment magnétique associé au moment angulaire spin est aussi quantifié dans l'espace. Les séparations énergétiques entre les six orientations croient avec l'augmentation du champ.

De plus, le spin nucléaire ($I = 5/2$ pour l'ion Mn^{2+}) peut interagir avec le spin électronique total S ; et chaque niveau énergétique défini par M_S sera subdivisé en $2I+1$ sous-niveaux définis par $M_I = \pm 5/2, \pm 3/2$ et $\pm 1/2$. De ce fait le nombre de niveaux énergétiques sera égal à $(2S+1)(2I+1)=36$. Ces états énergétiques sont décrits par l'Hamiltonien :

$$H = g_{\parallel} B H_z S_z + g_{\perp} B (H_x S_x + H_y S_y) + A_{\parallel} S_z I_z + A_{\perp} (S_x I_x + S_y I_y) + D [S_z^2 - 1/3 S(S+1)] + JS_1 S_2$$

A champ normal, des transitions interdites ($\Delta M_I = \pm 1$) peuvent être observées quand la constante d'interaction dipolaire n'est pas nulle. En effet, l'intensité relative I_r pour les transitions :

$$\begin{array}{l} |M_S, M_I\rangle \quad |M_S-1, M_I\rangle \quad (\text{permise}) \\ \text{et} \\ |M_S, M_I-1\rangle \quad |M_S-1, M_I\rangle \quad (\text{interdite}) \end{array}$$

où M_S et M_I sont les nombres quantiques magnétiques, électronique et nucléaire, respectivement, peut être exprimée comme suit (Abragam et al 1971) :

$$I_r = \frac{I(\Delta M_I = \pm 1)}{I(\Delta M_I = 0)} = \left(\frac{3D \sin 2\theta}{4g\beta H_0} \right)^2 \left[1 + \frac{S(S+1)}{3M_S(M_S-1)} \right]^2 [I(I+1) - M_I^2 + M_I] \quad [I. 21]$$

où S et I sont les spins électronique total et nucléaire total respectivement; H_0 correspond à un champ magnétique correspondant à la transition entre les niveaux de spins; $I(\Delta M_I = \pm 1)$ et $I(\Delta M_I = 0)$ représentent respectivement les intensités des transitions interdites et permises; θ est l'angle entre le champ magnétique appliqué et l'axe Oz du monocristal étudié. Comme les valeurs de θ varient entre 0 et $\pi/2$, dans un spectre de poudre, on peut remplacer $\sin^2 2\theta$ par 8/15.

Enfin, la formule de Bleaney et Rubins utilisée pour l'étude des formes de spectres RPE (Beltran - Lopez et al 1980) , peut également être employée pour calculer D :

$$\Delta H = \left(\frac{2D^2}{H_i} \right) \left\{ 1 + \left(\frac{16}{H_i} \right) \frac{(H_i - 8AM_I)^2}{(9H_i - 64AM_I)} \right\} \quad [I. 22]$$

où ΔH est la largeur moyenne des raies correspondantes aux transitions permises, H_i étant H_{iso} du signal à champ normal et A représente la constante du couplage hyperfin.

Cas des dimères

Lorsque deux ions paramagnétiques sont suffisamment proches, un couplage entre leurs deux électrons célibataires se produit. Sachant que chacun de ces électrons possède un spin $S=1/2$, ceci conduit à deux états: un état singulet diamagnétique ($S=0$) et un état triplet paramagnétique ($S=1$). Selon la nature des espèces constituant le dimère, l'état triplet peut être fondamental ou excité; il en est de même pour l'état singulet. La figure 6 représente le diagramme énergétique pour deux électrons couplés et les transitions possibles. Les transitions entre l'état singulet et l'état triplet sont interdites ($\Delta S=1$).

La transition $\Delta M_S = \pm 2$ dans l'état triplet est normalement interdite, cependant elle observable et grâce à cette dernière, l'existence de dimères est confirmée. En tenant compte des interactions d'échange isotrope et anisotrope entre les deux électrons et des interactions dipolaires et nucléaires, le système peut alors être décrit par l'hamiltonien de spin Smith and Pilbrow (1974) :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 + \underbrace{\bar{S} \bar{D} \bar{S}}_{\text{interaction d'échange anisotrope}} + \underbrace{J \bar{S}_1 \bar{S}_2}_{\text{interaction d'échange isotrope}} \quad [\text{I. 12}]$$

où \bar{S} est le spin électronique total, \bar{S}_1 et \bar{S}_2 représentent les spins électroniques des deux ions 1 et 2 respectivement . J est la constante d'interaction d'échange isotrope ou la séparation énergétique entre l'état singulet et l'état triplet.(J est négatif pour les interactions antiferromagnétiques et positif dans le cas contraire) ; D est la constante d'interaction d'échange anisotrope,[elle représente également la séparation entre les composantes ($M_S=0$ et $M_S=\pm 1$) de l'état triplet à un champ magnétique nul]. D peut être considérée comme étant la somme d'une interaction pseudo-dipolaire et une autre purement dipolaire: $D = D_{\text{ex}} + D_{\text{dip}}$. \mathcal{H}_1 et \mathcal{H}_2 sont les hamiltoniens de spin des ions 1 et 2, qui tiennent compte des interactions hyperfines :

$$\mathcal{H}_{i=1,2} = \sum_{j=x,y,z} \left(\beta \bar{g}_j \bar{S}_{ij} \bar{H}_j + \bar{S}_{ij} \bar{A}_j \bar{I}_{ij} \right) \quad [\text{I. 13}]$$

où H_j est le champ magnétique appliqué selon la direction j , A_i et I_{ij} sont respectivement la constante de couplage hyperfin et le spin nucléaire de l'ion i dans la direction j .

Dans le cas où la symétrie des tenseurs g , D et A est axiale, l'hamiltonien de spin s'écrit:

$$\mathcal{H} = g_{//}\beta H_z S_z + g_{\perp}\beta(H_x S_x + H_y S_y) + A_{//}S_z I_z + A_{\perp}(S_x I_x + S_y I_y) + D\left[S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)\right] + JS_1 S_2$$

[I. 14]

D étant défini par les équations :

$$D_{ex} = -\frac{1}{8}J\left[\frac{1}{4}(g_{//} - 2)^2 - (g_{\perp} - 2)^2\right] \quad \text{et} \quad D_{dip} = -\left(g_{//}^2 + \frac{1}{2}g_{\perp}^2\right)\frac{\beta^2}{r^3}$$

[I. 15]

Dans le cas où $J < 0$, $D_{ex} > 0$. D_{dip} est toujours négatif.

D peut être déterminé expérimentalement en mesurant la séparation entre les deux composantes parallèles ou perpendiculaires dans le cas d'une structure fine.

$$d_{//} = \frac{2D}{g_{//}\beta} \quad d_{\perp} = \frac{D}{g_{\perp}\beta}$$

[I. 16]

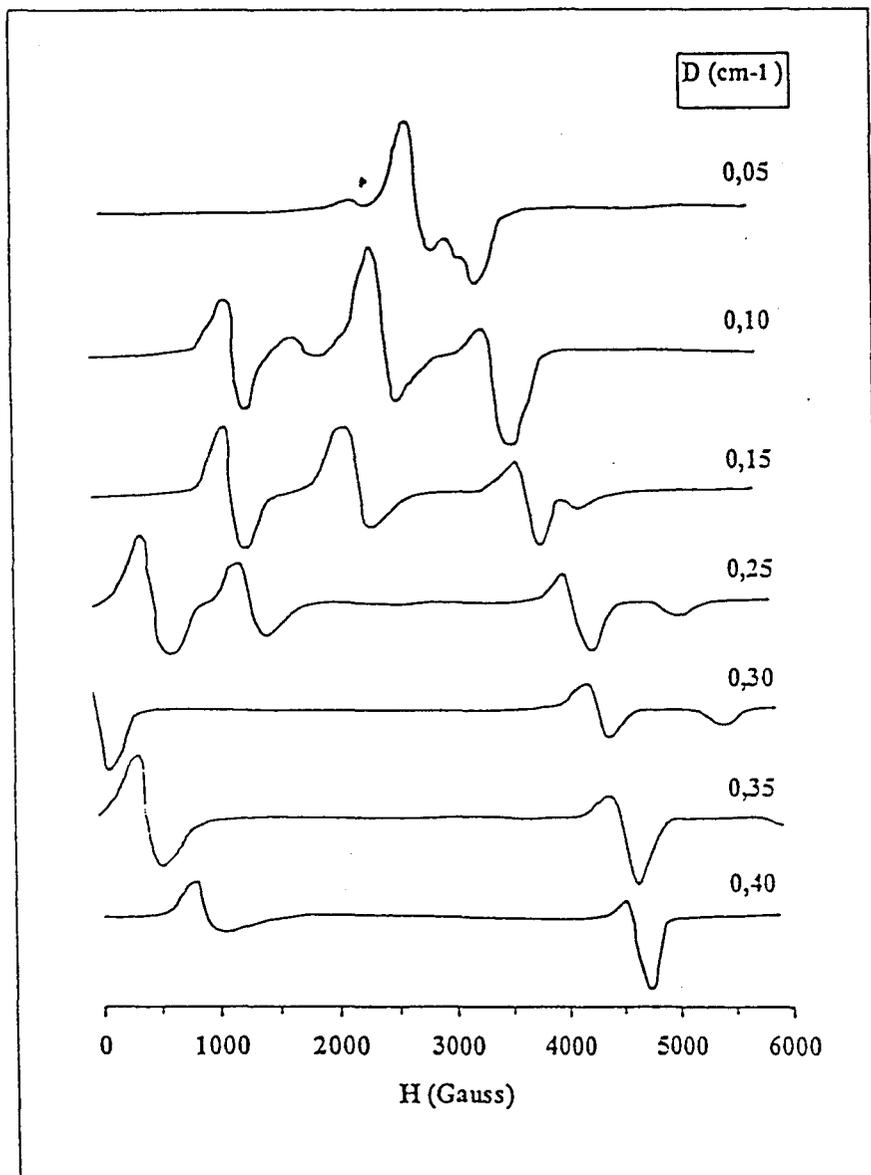
La constante d'interaction d'échange isotrope (J) peut être calculée en mesurant la variation d'intensité du signal de dimère en fonction de la température. La population de l'état triplet varie selon la loi de distribution de Boltzmann et de la loi de Curie selon l'expression :

$$\frac{2S+1}{T} e^{-\frac{J}{kT}}$$

[I. 17]

S étant le spin électronique total, dans le cas de deux électrons non appariés (S=1),

$$\frac{3}{T} e^{-\frac{J}{kT}}$$



Evolution de la forme du signal RPE des dimères en fonction de D (27).

ou k représente la constante de Boltzmann et T est la température de l'enregistrement du spectre. Notons que, dans le cas des dimères, si l'intensité du signal croît avec l'augmentation de la température, l'état singulet correspond à l'état fondamental. Par contre, si l'intensité décroît alors l'état triplet devient l'état fondamental. J peut également être déterminé à partir de l'équation [I. 15].

De plus, il a été démontré (Kneubuhl et al 1960) que la forme d'un spectre de dimères est en étroite relation avec la distance inter-ionique qui constituent les deux ions du dimère et avec l'interaction dipolaire entre eux. Pour une distance inter-ionique donnée, le spectre se déplace vers les champs faibles quand l'interaction dipolaire augmente, et dans certains cas, le signal à champ moitié disparaît.

La distance inter-ionique (r) dans une paire d'ions peut être calculée à partir des intensités relatives observées pour les transitions à champ moitié $\Delta M_S = \pm 2$ (interdite) et à champ normal $\Delta M_S = \pm 1$ (permise) et ceci grâce à l'équation (Eaton et al; Eaton et al 1985; 1986) (17,18) :

$$\frac{I(\Delta M_S = \pm 2)}{I(\Delta M_S = \pm 1)} = \frac{A}{r^6} \quad [\text{I. 18}]$$

où la distance r est exprimé en Å et A est une constante qui dépend de la fréquence du spectromètre (ν en GHz) et des valeurs de g du dimère (19) :

$$A = (19,5 + 10,9\Delta g) \left(\frac{9,1}{\nu} \right)^2 \quad [\text{I. 19}]$$

avec $\Delta g = |g_{\max} - g_{\min}|$

Dans le cas où le spectre RPE présente une structure fine bien résolue, la distance inter-ionique (r) peut être calculée directement à partir de la valeur d'interaction dipolaire en utilisant l'équation simplifiée (17,18) :

$$D = D_{dip} = \frac{3g_{iso}\beta}{2r^3} = 1,39 \times 10^4 \left(\frac{g_{iso}}{r^3} \right) \quad [I. 20]$$

où D est exprimée en Gauss et r en Å. Cette dernière équation n'est valable que dans le cas où la constante d'interaction d'échange anisotrope D est égale à la constante d'interaction dipolaire D_{dip} .

SIMULATION DE SPECTRE RPE

L'application de la résonance paramagnétique électronique à l'étude des solides polycristallins est souvent limitée en raison de la complexité des spectres observés. C'est ainsi le cas des catalyseurs : ces derniers se présentent sous la forme d'une poudre microcristalline dont les caractéristiques paramagnétiques sont difficilement interprétables pour une bonne identification des espèces paramagnétiques mises en jeu. En effet, l'hamiltonien de spin (exprimant une anisotropie importante du facteur g et du couplage hyperfin) donne, naissance à un spectre de poudre dont l'allure ne peut pas être prévue de façon très précise, excepte lorsque le spectre observé expérimentalement est simulé par le calcul. L'intérêt de la simulation est donc double: i) elle permet d'une part de vérifier qu'un hamiltonien de spin donné, associé à une espèce paramagnétique que l'on suppose être responsable d'un spectre de poudre, engendre bien ce spectre et ii) d'autre part, elle rend possible de déterminer de façon précise les paramètres de cet hamiltonien de spin, ainsi que les largeurs de raies.

Nos simulations de spectres ont été effectuées sur un P.C. 486 / 66 MHz à partir d'un programme interactif élaboré par (Chachaty et al. 1985 1991). Le programme est basé sur les études théoriques d'Iwasaki (1974) où une perturbation du second ordre est utilisée dans le traitement de l'hamiltonien de spin, (ceci dans le cas le plus général).

Les largeurs et les formes de raies ont été calculées à partir des équations établies par McCalley et al. (1972). Ainsi pour un spectre de poudre ($0 < \theta < \pi/2$ et $0 < \phi < \pi/2$), on peut effectuer

un calcul utilisant jusqu'à 360 valeurs de θ et de ϕ dans le perspective d'améliorer la résolution du spectre. Un élargissement supplémentaire lorentzien ou gaussien ,qui serait indépendant des orientations peut être introduit dans le calcul considérée ceci par une convolution du spectre final.

Dans le cas où les raies sont complètement indépendantes des orientations, le spectre d'absorption peut être simulé par simple (lorentzienne ou gaussienne) ou double (lorentzienne et gaussienne) convolution d'un histogramme dont les éléments,[qui sont proportionnés par les probabilités de transitions et les intensités relatives (structure hyperfine)], sont centrés au champ de résonance H_r .

Pour des questions de commodité, nous avons calculés séparément les spectres correspondant aux transitions $\Delta M_s = \pm 1$ et $\Delta M_s = \pm 2$ et les avons additionnés par la suite tout en respectant les intensités relatives de chaque composante du spectre. (EPR)

RÉFÉRENCES

Abragam A., Pryce M.H.L., 1951. Theory of the nuclear hyperfine structure of paramagnetic resonance spectra in crystals . Proc. Roy. Soc., London, A 205, 135 - 153.

Abragam, A., Bleaney B., dans «Résonance Paramagnétique Electronique des Ions de Transition», Presse Univ. de France, Paris, 1971, p 194-213.

Beltran-Lopez V. and Castro-Tello J., 1980. EPR lineshapes in polycrystalline samples : ${}^6\text{S}_{5/2}$ ions in axial and cubic crystal fields. J. Magn. Reson., 39, 437- 460.

Bersohn , M. , Baird J.C., An Introduction to EPR, W. A. Benjamin Eds, New York, 1966.

Bleaney B. and Rubins R.S., 1961 Explanation of some forbidden transitions in paramagnetic resonance Proc. Phys. Soc., 77, 103-112.

Bleaney B., 1951 . Hyperfine structure in paramagnetic salts and nuclear alignment . Phil.Mag, 4, 441- 458 .

Carrington A., McLachlan A.D., Introduction to Magnetic Resonance, HAPER, ROW Eds, New York, 1967.

Chachaty C., Soulie E., Wolf C., 1991. Some recent applications of computer simulations of ESR spectra to the dynamics of spin probes in gels and membranes. J. Chim. Phys., 88, 153-172.

Chachaty C., 1985. Simulations of magnetic resonance spectra applied to molecular dynamics in anisotropic media. J. Chim. Phys , 85, 621- 630.

Che M., Vedrine J.C., Naccache C., 1969. g-factor of the electron : physical representation and electron spin resonance measurement. *Methods for analyzing spectra of powders. J. Chim. Phys.*, 1969, 66, 579-594

Che M., Ben Taarit Y., 1985. The paramagnetic resonance . Principle and fundamental parameters in powder spectra. *Adv. in Colloid and Interface Sci.*, 23, 179.

Coffman R.E., Pezeshk A., 1986. Analytical considerations of Eaton's formula for the interspin distance between unpaired electrons in ESR. *J. Magn. Reson.*, 70, 21-33.

Eaton S.S., Eaton G.R., Chang C.K., 1985. Synthesis and geometry determination of cofacial diporphyrins. EPR spectroscopy of dicopper diporphyrins in frozen solution. *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 3177-3184.

Eaton S.S., More K.M., Sawant B.M., Eaton G.R., 1983. Use of the ESR half field transition to determine the interspin distance and the orientation of the interspin vector systems with two unpaired electrons. *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 6560-6567.

Iwasaki M., 1974. Second order perturbation treatment of the general spin Hamiltonian in an arbitrary coordinate system. *J. Magn. Res.* 16, 417-423.

Kneubuhl F.K., 1960. Line shapes of electron paramagnetic resonance signals produced by powders glasses and viscous liquids. *J. Chem. Phys.*, 33, 1074.

Kneubuhl F.K., Natterer B., 1961. Paramagnetic resonance intensity of anisotropic substances and its influence on line shapes. *Helv. Phys. Acta.*, 34, 710.

Lebedev Y.S., 1963. Calculation of electron paramagnetic resonance (EPR) spectra with an electronic computer. II. Assymmetric lines. *Zh. Strukt. Khim.*, 4, 19.

McCalley R.C., Shimshick F.J., McConnell H.M., Chem. Phys. Letters, 1972, 13, 115.

Morton R.J., Chem. Rev., 1964, 64, 453.

Nye J.F., 1957 Physical Properties of Crystals, Oxford Press, London,.

O'reilly D.E., Anderson J.H., 1965. Magnetic Properties dans «Physics and Chem. of Orga. Solid State», Vol. II; D. FOX, M. M. LABES, A. WEISSBERGER Eds, Interscience, New York.

Pake G.E., 1962. Paramagnetic Resonance, W. A. BENJAMIN Eds, New York .

Searl J.W., Smith R.C., Wyard S.J., 1961. Electron spin resonance absorption for polycryst. Substances. Proc. Phys. Soc., , A 78, 1174.

Smith T.D., Pilbrow J.R., 1974. The determination of structural properties of dimeric transition metal ion complexes from EPR spectra. Coord. Chem. Rev., 13, 173.

$|B|$: matrice des écarts

$\left| \frac{\partial B}{\partial \mathcal{X}_0} \right|$: Jacobien

$|\Delta|$: vecteur dont les coordonnées sont les termes correcteurs des variables

Les corrections apportées sont de la forme :

$$(C_{0j})_{\text{nouvelle}} = (C_{0j})_{\text{précédente}} + \Delta C_j$$

Afin d'éviter l'obtention de concentration négatives, nous avons utilisé un artifice proposé par NOWOGROCKI et al (1976) c'est à dire :

$$(C_{0j})_{\text{nouvelle}} = (C_{0j})_{\text{précédente}} \cdot \left(1 + \frac{\Delta C_{0j}}{C_{0j}}\right) = (C_{0j})_{\text{précédente}} \cdot \text{Exp}\left(\frac{\Delta C_{0j}}{C_{0j}}\right)$$

$\left(\frac{\Delta C_{0j}}{C_{0j}}\right)$ tendant vers zéro lorsque l'on tend vers la solution du problème

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

Ouddane, B., 1990. Comportement des éléments majeurs et mineurs dans un milieu soumis à des gradients physico-chimiques marqués : cas de l'estuarine de la Seine. Thèse de Doctorat.U.S.T.L. pp.227.

Nowogrocki, G. , Cannone, J. , Wozniak, M. , 1976. Exploitation générale des neutralisations de mélanges de protolytes. Bulletin de la Société Chimique de France, 1-2 : 5.

PRINCIPE DE CALCUL DE LA SPECIATION DES METAUX EN PHASE DISSOLUE

L'ensemble des m complexes, mettant en jeu les métaux et les complexants en solution (n constituants), peut être décrit mathématiquement par les équations suivantes :

$$CC_i = \beta \prod_{j=1}^n C_{0j}^{a(i,j)} \quad (i \text{ variant de } 1 \text{ à } m)$$

$$B_j = \sum_{i=1}^m a(i,j)CC_i - AT_j \quad (j \text{ variant de } 1 \text{ à } n)$$

avec :

CC_i : concentration du complexe i

β_i : constante globale de stabilité du complexe i

C_{0j} : concentration libre du constituant j

$a(i,j)$: coefficient stoechiométrique de C_{0j} dans le complexe i

AT_j : concentration totale du constituant j

B_j : écart entre la concentration totale calculée et la concentration totale analytique du constituant j

Le problème revient à déterminer l'ensemble des valeurs C_j qui annulent (ou minimisent) tous les B_j .

Un développement en série de Taylor réduit au 1^o degré au voisinage de AT_j permet d'exprimer l'écart B_j :

$$B_j = \sum_{k=1}^n \frac{\partial B_j}{\partial C_{0k}} C_{0k}$$

avec :

ΔC_{0k} = correction apportée à la grandeur C_k après chaque itération

Le problème peut être écrit sous forme matricielle :

$$|B| = \left| \frac{\partial B}{\partial C_0} \right| \cdot |\Delta|$$

avec :

$|B|$: matrice des écarts

$\left| \frac{\partial B}{\partial C_0} \right|$: Jacobien

$|\Delta|$: vecteur dont les coordonnées sont les termes correcteurs des variables

Les corrections apportées sont de la forme :

$$(C_{0j})_{\text{nouvelle}} = (C_{0j})_{\text{précédente}} + \Delta C_j$$

Afin d'éviter l'obtention de concentration négatives, nous avons utilisé un artifice proposé par NOWOGROCKI et al (1976) c'est à dire :

$$(C_{0j})_{\text{nouvelle}} = (C_{0j})_{\text{précédente}} \cdot \left(1 + \frac{\Delta C_j}{C_{0j}}\right) = (C_{0j})_{\text{précédente}} \cdot \text{Exp}\left(\frac{\Delta C_{0j}}{C_{0j}}\right)$$

$\left(\frac{\Delta C_{0j}}{C_{0j}}\right)$ tendant vers zéro lorsque l'on tend vers la solution du problème

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

Ouddane, B., 1990. Comportement des éléments majeurs et mineurs dans un milieu soumis à des gradients physico-chimiques marqués : cas de l'estuarine de la Seine. Thèse de Doctorat.U.S.T.L. pp.227.

Nowogrocki, G. , Cannone, J. , Wozniak, M. , 1976. Exploitation générale des neutralisations de mélanges de protolytes. Bulletin de la Société Chimique de France, 1-2 : 5.

Listes des appareils utilisées :

ICP-AES : A.R.L. modèle 3510 piloté par un ordinateur IBM-PCXT

MEB : JEOL JSMT 330A

IR : Perkin Elmer FTIR 1600 modèle spectrophotomètre

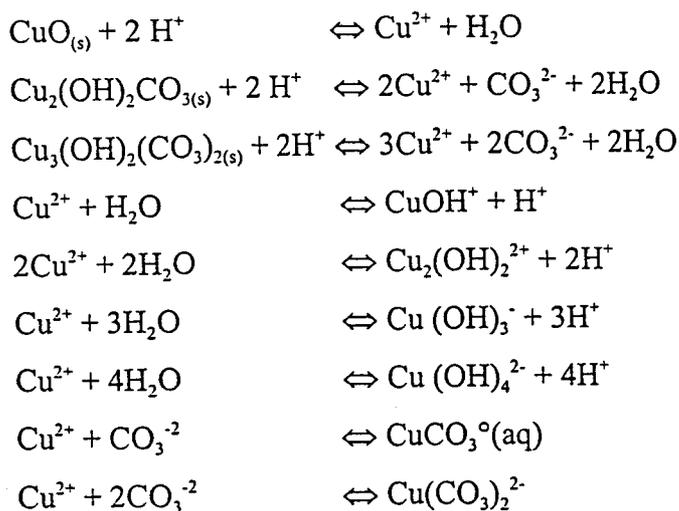
RPE : Varian E9 spectromètre

DRX : spectrophotomètre Philips PW 1730

SPX : Leybold-Heraeus S10 et AEI-ES 200B spectromètre

Ultra pure water is prepared as follows : A *Milli-Q Plus* water purification system (Millipore) is currently used in our laboratory to provide up to 1.5 L/min of ultra pure water on demand for chemical analysis and synthesis .[A QPAK₂ purification pack (Millipore) is used for this compact *Milli-Q Plus* system pretreated by resin de-ionized water ; it contains 0.5 µm prefilter to protect other purification media from colloidal, organic, bacterial, pyrogenic and particulate contamination often entrained in water pretreated by regenerated ion exchange resin ; this pack also contains activated carbon, nuclear- grade ion exchange resin and Organex-Q organic scavenger mixture.

programme MINEQL⁺



pour la ténorite : $\log [\text{Cu}^{2+}] = 7,62 - 2\text{pH}$

pour la malachite : $\log [\text{Cu}^{2+}] = -2,59 - \text{pH} - 0,5 \log [\text{CO}_3^{2-}]$

pour l'azurite : $\log [\text{Cu}^{2+}] = -5,64 - 2/3 \text{pH} - 2/3 \log [\text{CO}_3^{2-}]$

Obs.	Species ID	Name	Type	Conc.	LogC	LogK	%Total
4	30	Cu(2+)	1	3.55E-07	-6.45	0	0
4	13100	Cu2(OH)2+2 (+2)	2	5.5E-10	-9.259	-10.36	0
4	13200	Cu(OH)3 - (-1)	2	4.47E-13	-12.349	-26.9	0
4	13300	Cu(OH)4 -2 (-2)	2	8.91E-19	-18.05	-39.6	0
4	13400	CuOH + (+1)	2	3.55E-08	-7.45	-8	0
4	13500	Cu(OH)2 AQ	2	7.41E-07	-6.13	-13.68	0
4	31900	CuHCO3 + (+1)	2	1.86E-07	-6.73	13	0
4	89000	CuCl3 - (-1)	2	1.45E-14	-13.837	-2.29	0
4	89100	CuCl2 AQ	2	2.05E-10	-9.688	0.16	0
4	89200	CuCl4 -2 1 (-2)	2	1.46E-18	-17.836	-4.59	0
4	89300	CuCl + (+1)	2	1.91E-08	-7.719	0.43	0
4	95100	CuCO3 AQ	2	1E-06	-6	6.73	0
4	95200	Cu(CO3)2-2 (-2)	2	6.62E-10	-9.179	9.83	0
4	190600	MALACHITE	4	0.005	-2.301	5.18	100
4	190500	AZURITE	5	0.102	-0.99	16.92	####
4	189300	ATACAMITE	5	0.115	-0.939	-7.34	####
4	192400	TENORITE	5	0.851	-0.07	-7.62	####
4	192500	CU(OH)2	5	0.0812	-1.09	-8.64	####
4	221400	MELANOTHALLI	5	2.64E-14	-13.578	-3.73	####
4	224300	CUCO3	5	0.000795	-3.1	9.63	####

Répartition des espèces solubles et solides du cuivre(II) dans le système : « calcite(4g)-Cu²⁺(10⁻²M)-H₂O » à la température et sous atmosphère ambiante.

Obs.	Species ID	Name	Type	Conc.	LogC	LogK	%Total
4	30	Cu(2+)	1	2.43E-07	-6.615	0	0
4	13100	Cu ₂ (OH) ₂ +2 (+2)	2	2.58E-10	-9.589	-10.36	0
4	13200	Cu(OH) ₃ - (-1)	2	3.06E-13	-12.514	-26.9	0
4	13300	Cu(OH) ₄ -2 (-2)	2	6.1E-19	-18.215	-39.6	0
4	13400	CuOH + (+1)	2	2.43E-08	-7.615	-8	0
4	13500	Cu(OH) ₂ AQ	2	5.07E-07	-6.295	-13.68	0
4	31900	CuHCO ₃ + (+1)	2	2.72E-07	-6.565	13	0
4	89000	CuCl ₃ - (-1)	2	9.96E-21	-20.002	-2.29	0
4	89100	CuCl ₂ AQ	2	1.4E-14	-13.853	0.16	0
4	89200	CuCl ₄ -2 1 (-2)	2	9.98E-27	-26.001	-4.59	0
4	89300	CuCl + (+1)	2	1.31E-10	-9.884	0.43	0
4	95100	CuCO ₃ AQ	2	1.46E-06	-5.835	6.73	1.5
4	95200	Cu(CO ₃) ₂ -2 (-2)	2	2.06E-09	-8.685	9.83	0
4	190600	MALACHITE	4	4.87E-05	-4.312	5.18	97.5
4	190500	AZURITE	5	0.15	-0.825	16.92	#####
4	189300	ATACAMITE	5	0.000539	-3.269	-7.34	#####
4	192400	TENORITE	5	0.582	-0.235	-7.62	#####
4	192500	CU(OH) ₂	5	0.0556	-1.255	-8.64	#####
4	221400	MELANOTHALLI	5	1.81E-18	-17.743	-3.73	#####
4	224300	CUCO ₃	5	0.00116	-2.935	9.63	#####

Répartition des espèces solubles et solides du cuivre(II) dans le système : « calcite(4g)-Cu²⁺(10⁻⁴M)-H₂O » à la température et sous atmosphère ambiante.

Obs.	Species ID	Name	Type	Conc.	LogC	LogK	%Total
4	30	Cu(2+)	1	2.52E-07	-6.598	0	0
4	13100	Cu ₂ (OH) ₂ +2 (+2)	2	2.78E-10	-9.556	-10.36	0
4	13200	Cu(OH) ₃ - (-1)	2	3.18E-13	-12.497	-26.9	0
4	13300	Cu(OH) ₄ -2 (-2)	2	6.3E-19	-18.198	-39.6	0
4	13400	CuOH + (+1)	2	2.52E-08	-7.598	-8	0
4	13500	Cu(OH) ₂ AQ	2	5.27E-07	-6.278	-13.68	0
4	31900	CuHCO ₃ + (+1)	2	2.62E-07	-6.582	13	0
4	89000	CuCl ₃ - (-1)	2	1.03E-17	-16.985	-2.29	0
4	89100	CuCl ₂ AQ	2	1.46E-12	-11.836	0.16	0
4	89200	CuCl ₄ -2 1 (-2)	2	1.04E-22	-21.984	-4.59	0
4	89300	CuCl + (+1)	2	1.36E-09	-8.867	0.43	0
4	95100	CuCO ₃ AQ	2	1.41E-06	-5.852	6.73	0
4	95200	Cu(CO ₃) ₂ -2 (-2)	2	1.84E-09	-8.735	9.83	0
4	190600	MALACHITE	4	0.000499	-3.302	5.18	99.8
4	190500	AZURITE	5	0.144	-0.842	16.92	#####
4	189300	ATACAMITE	5	0.00531	-2.236	-7.34	#####
4	192400	TENORITE	5	0.605	-0.218	-7.62	#####
4	192500	CU(OH) ₂	5	0.0578	-1.238	-8.64	#####
4	221400	MELANOTHALLI	5	1.88E-16	-15.726	-3.73	#####
4	224300	CUCO ₃	5	0.00112	-2.952	9.63	#####

Répartition des espèces solubles et solides du cuivre(II) dans le système : « calcite(4g)-Cu²⁺(10⁻³M)-H₂O » à la température et sous atmosphère ambiante.

Obs.	Species ID	Name	Type	Conc.	LogC	LogK	%Total
1	16	Ca(2+)	1	0.000442	-3.355	0	0
1	7300	CaOH +	(+1)	2.08E-08	-7.683	-12.6	0
1	28400	CaHCO3 +	(+1)	3.85E-06	-5.415	11.33	0
1	71800	CaCO3 AQ	2	4.73E-06	-5.325	3.15	0
1	218900	CALCITE	4	1	0	8.48	100
1	186800	PORTLANDITE	5	3.24E-10	-9.49	-22.67	####
1	218800	ARAGONITE	5	0.767	-0.115	8.36	####
1	186700	LIME	5	2.44E-20	-19.612	-32.8	####

Répartition du calcium(II) dans le système « calcite *en excès* - H₂O » à la température et sous atmosphère ambiante.

Obs.	Species ID	Name	Type	Conc.	LogC	LogK	%Total
1	23	CO3(2-)	1	7.58E-06	-5.12	0	0
1	28400	CaHCO3 +	(+1)	3.85E-06	-5.415	11.33	0
1	31700	H2CO3 AQ	2	1.05E-05	-4.979	16.68	0
1	31800	HCO3 -	(-1)	0.000871	-3.06	10.33	0
1	71800	CaCO3 AQ	2	4.73E-06	-5.325	3.15	0
1	175300	CO2 (g)	3	-0.000447	-3.35	21.66	####
1	218900	CALCITE	4	1	0	8.48	99.9
1	218800	ARAGONITE	5	0.767	-0.115	8.36	####

Répartition du carbone dans le système « calcite *en excès* - H₂O » à la température et sous atmosphère ambiante.

Obs.	Species ID	Name	Type	Conc.	LogC	LogK	%Total
18	42 Mn(2+)		1	1.82E-05	-4.74	0	18.2
18	18000 MnOH +	(+1)	2	1.54E-08	-7.813	-10.59	0
18	18100 Mn(OH)3 -1	(-1)	2	1.03E-17	-16.988	-34.8	0
18	32100 MnHCO3 +	(+1)	2	4.71E-07	-6.327	11.6	0
18	90100 MnCl +	(+1)	2	1.47E-08	-7.832	0.61	0
18	90200 MnCl3 -	(-1)	2	7.21E-17	-16.142	-0.31	0
18	90300 MnCl2 AQ		2	8E-13	-12.097	0.04	0
18	224800 RHODOCHRCSIT		4	8.13E-05	-4.09	10.41	81.3
18	197600 PYROCROITE		5	1.61E-05	-4.793	-15.09	####
18	205300 MNCL2, 4H2O		5	1.42E-15	-14.848	-2.71	####

Répartition des espèces solubles et solides du manganèse(II) dans le système : « calcite(4g)-Mn²⁺(10⁻⁴M)-H₂O » à la température et sous atmosphère ambiante. (pH d'équilibre : 7,52).

Obs.	Species ID	Name	Type	Conc.	LogC	LogK	%Total
18	42 Mn(2+)		1	2.43E-05	-4.615	0	2.4
18	18000 MnOH +	(+1)	2	2.05E-08	-7.688	-10.59	0
18	18100 Mn(OH)3 -1	(-1)	2	1.37E-17	-16.863	-34.8	0
18	32100 MnHCO3 +	(+1)	2	4.71E-07	-6.327	11.6	0
18	90100 MnCl +	(+1)	2	1.96E-07	-6.707	0.61	0
18	90200 MnCl3 -	(-1)	2	9.62E-14	-13.017	-0.31	0
18	90300 MnCl2 AQ		2	1.07E-10	-9.972	0.04	0
18	224800 RHODOCHRCSIT		4	0.000975	-3.011	10.41	97.5
18	197600 PYROCROITE		5	2.15E-05	-4.668	-15.09	####
18	205300 MNCL2, 4H2O		5	1.89E-13	-12.723	-2.71	####

Répartition des espèces solubles et solides du manganèse(II) dans le système : « calcite(4g)-Mn²⁺(10⁻³M)-H₂O » à la température et sous atmosphère ambiante. (pH d'équilibre : 7,52).

Obs.	Species ID	Name	Type	Conc.	LogC	LogK	%Total
18	42 Mn(2+)		1	0.000117	-3.931	0	1.2
18	18000 MnOH +	(+1)	2	9.92E-08	-7.003	-10.59	0
18	18100 Mn(OH)3 -1	(-1)	2	6.63E-17	-16.179	-34.8	0
18	32100 MnHCO3 +	(+1)	2	4.71E-07	-6.327	11.6	0
18	90100 MnCl +	(+1)	2	9.49E-06	-5.023	0.61	0
18	90200 MnCl3 -	(-1)	2	4.64E-10	-9.333	-0.31	0
18	90300 MnCl2 AQ		2	5.15E-08	-7.288	0.04	0
18	224800 RHODOCHRCSIT		4	0.00987	-2.006	10.41	98.7
18	197600 PYROCROITE		5	0.000104	-3.984	-15.09	####
18	205300 MNCL2, 4H2O		5	9.14E-11	-10.039	-2.71	####

Répartition des espèces solubles et solides du manganèse(II) dans le système : « calcite(4g)-Mn²⁺(10⁻²M)-H₂O » à la température et sous atmosphère ambiante. (pH d'équilibre : 7,52).

Electron paramagnetic resonance (EPR) study of Cu^{2+} and Mn^{2+} ions interacting as probes with calcium carbonate during the transformation of vaterite into cubic calcite

N. Nassrallah-Aboukais,^{a*} A. Boughriet,^a J. C. Fischer,^a M. Wartel,^a H. R. Langelin^b and A. Aboukais^c

^aLaboratoire de Chimie Analytique et Marine, CNRS URA 1363, Université des Sciences et Technologies de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq, France

^bL'HOIST, Unité de Recherche Appliquée, 62132 Caffiers, France

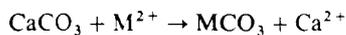
^cLaboratoire de Catalyse et Environnement and CNRS URA 402, Université du Littoral, 17 Avenue Blériot, 62100 Calais, France

The interactions between trace elements and carbonates (CaCO_3) in deionized water have been evaluated. The behaviour of Cu and Mn was investigated using spectrometric techniques, namely electron paramagnetic resonance, plasma atomic emission and high resolution electron microscopy. The results obtained show that, for low concentrations (10^{-4} mol dm^{-3}), these metals do not form a precipitated phase on vaterite and cubic calcite, but they interact favourably with the CaCO_3 structure leading to the transformation of vaterite into cubic calcite. Our investigations have resolved that these two metals can be used successfully as probes to follow and control this crystalline transformation and to assess its extent with time.

Carbonate minerals, abundant in natural waters as components of soil, marine sediments and suspended matter in fresh water, play an important role as adsorption-active surfaces for trace metals. The mineralogy of the CaCO_3 phase is the prime factor determining the concentration of a trace element in its structure. A rhombohedral carbonate structure can be visualized as alternating planes of triangular CO_3^{2-} ions and cations. The structural site for the cation is situated such that it is coordinated to six oxygen atoms (each from a different CO_3^{2-} ion) in an octahedral configuration, noting that the Ca—O distance in calcite is 2.38 Å. The structure of the orthorhombic carbonates can be described as layers of pseudo-hexagonally arranged metal atoms parallel to (001) with an *abab* layer sequence along *c*. The metal layers are not planar; alternate atoms are displaced approximately ± 0.05 Å out of the planes. They are separated by layers of CO_3 groups which have a pseudo-hexagonal arrangement in the *ab* plane. The metal ions are coordinated to nine oxygen atoms. The carbonate groups are metrically trigonal with a C—O distance of 1.28 Å and an O—C—O angle of 120° .¹

The incorporation of trace elements into carbonates can be explained by the following methods: (i) substitution for Ca^{2+} in the CaCO_3 structure; (ii) interstitial substitution between the planes; (iii) substitution at vacant lattice positions due to structure defects; (iv) adsorption due to remnant ionic charges. At present, the first factor is understood by different works, while other factors are not amenable to quantitative treatment.

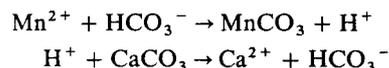
McIntire² reported that the incorporation of a divalent metal into calcite can be expressed by the following reaction:



Recent studies of Mn^{2+} adsorption on calcite showed that such an ion was absorbed strongly on CaCO_3 at concentrations below that required for MnCO_3 solubility control. The lack of a maximum adsorption was due to precipitation and adsorption, both involved with the uptake of Mn^{2+} from solution on to the calcite surfaces.^{3,4} The importance of these works indicates that chemisorption of Mn^{2+} on CaCO_3 surfaces is strong at concentrations below that required for MnCO_3 solubility control. Thus, the formation of a surface

solid solution can be effective in maintaining low solution concentrations of certain heavy metals. This process may be important because it may effectively immobilize metals capable of fitting into the surface sites of carbonates.

McIntire also reported that the reaction between Mn and CaCO_3 was due to an exchange process (chemisorption), whereas Morse⁵ and McBride⁶ confirmed that the relation between adsorption and the solid to solution ratio was not linear, and that the Mn^{2+} uptake was balanced approximately by the Ca^{2+} release. It was suggested that the calcium release is not the result of direct displacement, but may be the result of the following equilibrium reactions:



Copper adsorption on carbonates has also received significant attention. In fact, Heydemann⁷ found that the adsorption of Cu on the surface of calcite is due to a chemical reaction. Kitano *et al.*⁸ found that the extent of copper adsorption onto calcite depended on the procedures used for preparing the carbonates. Morse⁵ reported that in distilled water, the amount of copper adsorbed on calcite increased linearly with the concentration of Cu remaining in the solution. He also indicated that the major removal of Cu from solution may be due to the formation of a precipitate on the calcite surface since the total concentration of adsorbed Cu exceeds that needed for monolayer coverage.

This work is devoted to determining the relationship between carbonates, namely vaterite and cubic calcite, with trace metals such as Cu^{2+} and Mn^{2+} , and the behaviour of these metals during the transformation of vaterite (orthorhombic crystal) into cubic calcite (rhombohedral crystal). This will aid our understanding of the nature of the incorporation of Mn^{2+} and Cu^{2+} into synthetic calcites, and into orthorhombic carbonates such as vaterite.

Experimental

Mineral acids and reagents were of analytical reagent-grade quality. The metal solutions (copper and manganese chlorides)

were prepared by dissolving a definite amount of the metal salt in deionized water to obtain 10^{-4} mol dm $^{-3}$ CuCl $_2$ and 10^{-4} mol dm $^{-3}$ MnCl $_2$ solutions, from a milli-Q system (Millipore). Subsequently, the solutions were added to a known amount of carbonate (2 g per 0.5 dm 3). The preparations were shaken to obtain a homogeneous carbonate phase at 298 K. Samples were filtered at different times. Carbonates were prepared previously by the Group L'Hoist (France). Filtration equipment and sampling bottles were leached in HNO $_3$ solutions for several days and rinsed thoroughly with milli-Q water before use.

The scanning electron microscope used was a JEOL JSMT 330A. The sample was ground to a fine powder which was suspended in water.

IR spectra were scanned on a Perkin Elmer FTIR 1600 model spectrophotometer. The pressed samples were inserted in a quartz sample holder for the IR studies.

The Raman spectra were recorded using a Dilor XY triple monochromator with subtractive dispersion of the first two stages and photodiode array as the detector. The same objective of a conventional optical microscope (80 \times ; 48.6 $^\circ$ half acceptance angle) was used to focus the laser beam within a spot (4 μ m 2) at the surface of the sample and to collect the scattered light of the focal point. The samples were excited using the 514.5 nm line of a Spectra Physics (San Jose, CA) argon ion laser.

Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP/AES) was used to determine the total amounts of Mn, Cu and Ca in the prepared samples after dissolution in 1 ml of an ultra-pure acid solution of HNO $_3$ and the addition of a definite amount of milli-Q water.

EPR spectra were recorded at 77 K on a Varian E9 spectrometer operating at a microwave frequency of 9.3 GHz (X band) with a field range of 40–4000 G centred at 3300 G, a scan time of 4–8 min, and 100 kHz field modulation amplitude of 0.63–1.25, depending on the spectral linewidth. The magnetic field of the sample was calculated with a 'strong pitch' as reference ($g = 2.0028$). Samples were introduced into quartz tubes as little cuts or rolled moist strips of filter.

Results and Discussion

Scanning electron microscopy (SEM) results

Fig. 1 shows SEM images taken at different times after washing the pure vaterite sample with milli-Q water. Before washing, the vaterite crystals appear spherical, with diameters in the range 0.5–3.3 μ m. After washing, the spheres transform progressively with time into cubic particles with sides of 1.5–4.5 μ m. During this transformation, the spheres of vaterite agglomerate to form other spheres with larger diameters (2.5–5.5 μ m) before changing finally into cubes. A complete transformation of vaterite to cubic calcite is achieved after 24 h of washing, which confirms that transformation proceeds by dissolution and reprecipitation, where the following processes are involved:¹ (i) dissolution at the surface of the parent crystal; (ii) nucleation of the product crystal; (iii) transport of complexes in solution; and (iv) precipitation at the surface of the product crystal.

Specific surface area measurements

During the washing, the specific surface area of vaterite (measured by the BET method) decreases with time from ca. 28 m 2 g $^{-1}$ to <1 m 2 g $^{-1}$. This latter value corresponds exactly to that obtained for the cubic calcite. This decrease is probably correlated to the structural transformation of vaterite. Indeed, it is well known that vaterite is crystallized in a hexagonal system with $a = 4.11$ Å and $c = 8.51$ Å, whereas

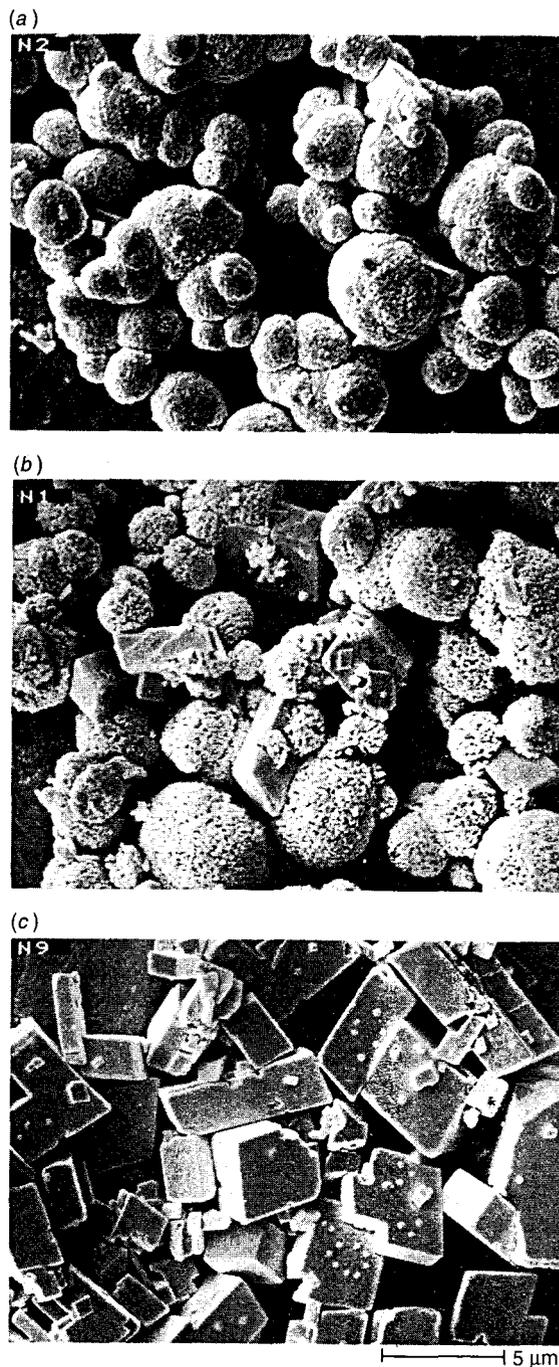


Fig. 1 Scanning electron micrographs of vaterite taken after washing with milli-Q water at different times: (a) 0 h; (b) 1 h; (c) 24 h

the unit cell of the cubic calcite is rhombohedral with $a = 6.40$ Å and $\alpha = 46^\circ 1'$ or $a = 12.82$ Å and $\alpha = 101^\circ 54' 3''$.

Raman and IR results

It has been demonstrated that IR and Raman spectroscopies can be used to distinguish structural carbonate minerals.^{9,10} Raman spectral features are found mainly in the range 100–1200 cm $^{-1}$ (Fig. 2). Several Raman bands are detected for vaterite [Fig. 2B (a): (i) the internal $A_{1g, \text{int}}$ mode (ν_1 , symmetric stretch) of the carbonate ion located at ca. 1100 cm $^{-1}$; (ii) the internal $E_{g, \text{int}}$ mode (ν_4 , planar bending) at 755 cm $^{-1}$; (iii) the external $E_{g, \text{ext}}$ modes observed in the region of 305–200 cm $^{-1}$ and (iv) the weak intensity lines detected at ca. 1450 and 1750 cm $^{-1}$ ascribed to the ν_3 vibrational mode and the combination bands of $\nu_1 + \nu_4$, respectively]. During the course of the vaterite–calcite transformation, pronounced changes

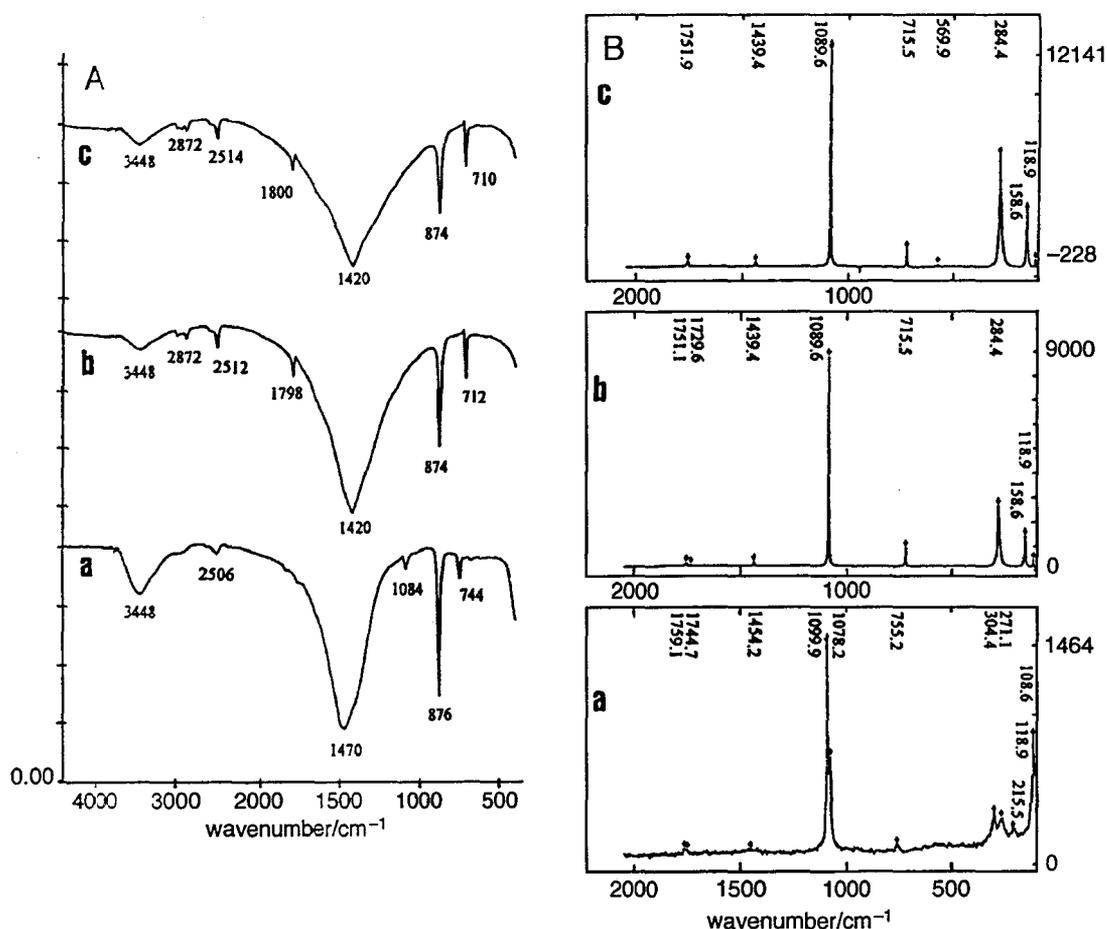


Fig. 2 A, IR and B. Raman spectra of vaterite before (a) and after (b) washing the solid with milli-Q water and (c) corresponding spectra of cubic calcite

were observed in the IR and Raman spectra (Fig. 2), e.g. (i) for the $E_{g, \text{int}}$ mode from 755 to 715.5 cm^{-1} (Raman) and from 744 to ca. 710 cm^{-1} (IR) and (ii) for the $E_{g, \text{ext}}$ modes from 304 to 284 cm^{-1} (Raman) and from 215.5 to 159 cm^{-1} (Raman). Such spectral shifts confirm the crystalline formation of cubic calcite from orthorhombic vaterite. The electron microscope results have already confirmed such results.

In order to understand fully the transformation of vaterite into cubic calcite, Cu^{2+} and Mn^{2+} ions were incorporated in the vaterite before and after the washing with milli-Q water. SEM, ICP/AES and EPR measurements were performed simultaneously on the solids at different times of this transformation.

Our results have revealed that the presence of copper and manganese on vaterite delays the transformation of vaterite into calcite. For both elements, the delay increases with the concentration. Indeed, in Fig. 3, SEM images show the progressive formation of the calcite structure when Cu^{2+} ions interact with vaterite in milli-Q water. Comparison with Fig. 1 shows clearly the delay in the transformation of the solid. This phenomenon can be explained by the formation on the vaterite surface of a layer of copper- or manganese-based compounds. These species, which form barriers between the spherical vaterite species, stop the agglomeration of spherical particles to give the cubic calcite. It follows that when the concentration of copper or manganese increases, the layer thus considered is more important and hence the vaterite transformation is slower.

Plasma atomic emission absorption results

Fig. 4 illustrates the evolution of the concentrations of the Cu^{2+} and Mn^{2+} ions adsorbed on vaterite and cubic calcite

vs. time. All reactions showed a staged removal of the metal from solution. An initial rapid uptake occurs in the first few hours. During the second stage there is apparently a relative slowing of the uptake process until the saturation of the mineral sites with metal ions occurs. Fig. 4 shows that the amounts of copper and manganese adsorbed on vaterite are larger than those obtained on cubic calcite. Such amounts are not directly correlated to the specific surface areas of both solids, since the variations are not in the same ratios. For both elements the adsorbed amounts on vaterite or on calcite increase with increasing concentrations. In addition, during adsorption, we observed an increase in the calcium concentration in the filtrates. This phenomenon is not just due to the dissolution of carbonate but to an exchange process between Ca and Cu or Mn in the carbonate structure. Indeed, Rivaro *et al.*¹¹ suggested that the enhancement of Ca was insignificant when the metal was not added to the solution. Franklin and Morse¹² suggested that the uptake was dependent on the amount of carbonate solid present, but was independent of the initial concentration of the metal.

EPR results

EPR of Cu^{2+} ions. Fig. 5 shows the EPR spectra obtained directly after the addition of Cu^{2+} ions (CuCl_2) on vaterite. Compared with the spectra of copper(II) species in different matrices,^{11,13} the spectra are characteristic of a d^9 -like ion ($g > g_e$) and can be assigned, without ambiguity, to Cu^{2+} ions. The resolution of the hyperfine structure of the observed signal suggests that the copper(II) species are isolated in the vaterite. The g and A anisotropic tensor values deduced from the signal ($g_{\parallel} = 2.367$; $g_{\perp} = 2.065$; $A_{\parallel} = 130$; $A_{\perp} = 23$ G) can be correlated to sites with distorted octahedral symmetries with five-fold coordination.¹⁴ After washing the solid, the

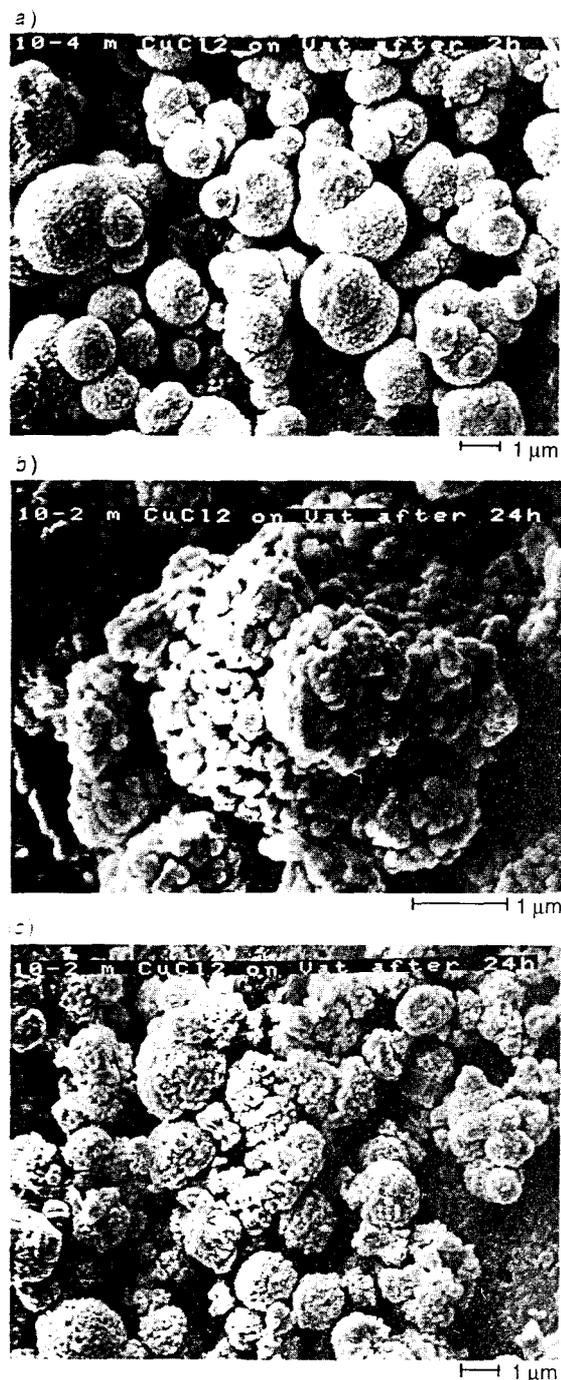


Fig. 3 Scanning electron micrographs of copper-supported vaterite taken after washing with water at different times: (a) 10^{-4} mol dm^{-3} CuCl_2 on vaterite washed for 2 h; (b) and (c) 10^{-2} mol dm^{-3} CuCl_2 on vaterite washed for 24 h

intensity of the signal decreases with time, and a new signal, centred at $g = 2.253$ with a peak-to-peak width of 65 G, appears after 24 h washing. The new signal can be considered either as an isotropic broad signal due to the formation of Cu^{2+} ion clusters on the solid from isolated copper(II) species, or as an anisotropic signal with inverted g values ($g_{\perp} = 2.277 > g = 2.083$).

Isotropic broad signals are generally obtained when the dipolar interactions between the paramagnetic species are strong.¹⁴ In our case, the Cu^{2+} ions gave a resolved EPR spectrum corresponding to isolated species in vaterite and a broad isotropic signal corresponding to Cu^{2+} ions in the form of clusters in cubic calcite. Since during the transformation of the solid from vaterite into calcite the specific surface area

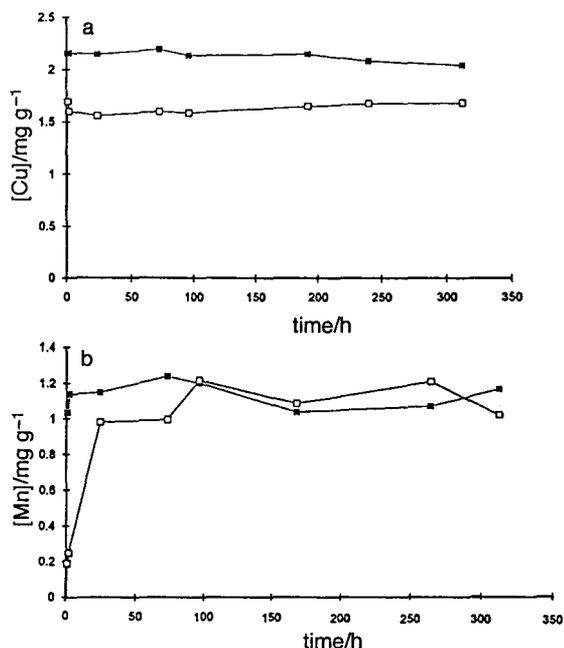


Fig. 4 Evolution of the Cu^{2+} (a) and Mn^{2+} (b) concentrations adsorbed on vaterite and cubic calcite as a function of time when 10^{-4} mol dm^{-3} of the metal is deposited on 2 g of the solid concerned: (■) vaterite (□) cubic calcite

decreases drastically from ca. 28 to ca. 1 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, the distances between the concerned paramagnetic species decrease. This implies that the dipolar interactions become stronger and lead to the formation of an isotropic signal in the place of a resolved signal. When copper(II) is introduced directly onto the cubic calcite, the EPR signal obtained is axial with parallel and perpendicular components (Fig. 5e), and is completely different from that observed after the transformation of vaterite into cubic calcite. This difference can be explained by the presence of Cu^{2+} ions in the bulk of the transformed calcite.

Inverted Cu^{2+} ion signals have been observed previously in several matrices, e.g. in Cu^{2+} exchanged sepiolites¹³ and in $\text{Cu}_2\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ oxide.¹⁵ The inversion in the g anisotropy values was interpreted by the Jahn-Teller theorem,^{16,17} according to which, copper(II) complexes can never be rigor-

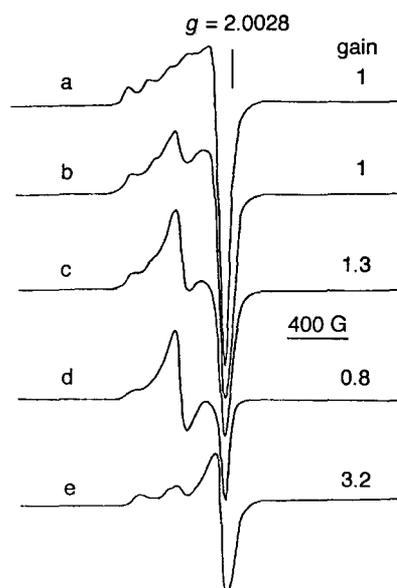


Fig. 5 EPR spectra recorded at 77 K of vaterite doped with copper(II) (CuCl_2 , 10^{-4} mol dm^{-3}) and washed with milli-Q water for different times: (a) 30 min; (b) 5 h; (c) 8 h; (d) 24 h; (e) 48 h

ously octahedral. The idealized geometry must be tetragonally distorted, and this distortion can result either in the elongation or in the compression of the octahedron. In principle, EPR spectroscopy can distinguish between these: $g_{\parallel} > g_{\perp}$ for elongation, and $g_{\parallel} < g_{\perp}$ for compression. However, these patterns are only trends if the complexes are magnetically dilute, since exchange interactions tend to average EPR spectra, and therefore crystal g tensors are not necessarily the same as molecular g tensors. Some authors^{13,18,19} have taken $g_{\parallel} > g_{\perp}$ to be typical when the ground state of the unpaired electron is $d_{x^2-y^2}$. This situation appears when the coordination geometry of the Cu^{2+} ions is tetragonally elongated octahedral, square pyramidal or square planar. The inverted signals are generally obtained when the ground state is d_{z^2} and appear when the coordination geometry is a tetragonally compressed or rhombohedrally distorted octahedron, tetragonally elongated tetrahedron, *cis*-distorted octahedron or trigonal bipyramidal configuration.¹³ Since during the transformation of vaterite into cubic calcite, the structure changes from orthorhombic to rhombohedral carbonates, this transformation leads to the inversion of the Cu^{2+} ion signals. Therefore, the symmetry of Cu^{2+} in the calcite becomes a distorted rhombohedral octahedron.

EPR of Mn^{2+} ions. In Fig. 6 EPR spectra represent the resonances of Mn^{2+} ions associated with vaterite. Previously, similar spectra were obtained in aragonite and calcite matrices²⁰⁻²⁶ and were attributed to a substitution of calcium by manganese in the lattices. The spectrum consists of a well resolved signal with a hyperfine structure of six principal lines ($A_{\text{iso}} = 97$ G) centred at $g_{\text{iso}} = 1.998$. Between these six lines, ten narrow lines are also observed in the spectrum, which resulted from a forbidden transition ($\Delta m_I = \pm 1$) rather than from fine structure. Indeed, the Mn^{2+} ion, characterized by a high spin level (having five unpaired electrons), possesses a sextet state ($2S + 1 = 6$) which is generally identified by its fine structure, then detected both in the normal ($g \approx 2$) and low ($g \approx 4.3$ and 9.4) magnetic fields. However, no such signals are observed, and therefore it follows that the ten narrow lines are due to nuclear-forbidden transitions. This phenomenon can appear when the zero-field splitting D (dipolar interactions) is non-zero. The deviation of the electric

field in the crystal from spherical symmetry in S -state ions is reflected by this parameter. Indeed, the relative intensity, I_R , for the transitions $|m_s, m_I\rangle > |m_s - 1, m_I\rangle$ (allowed) and $|m_s, m_I - 1\rangle > |m_s - 1, m_I\rangle$ (forbidden) where m_s and m_I are the electronic and nuclear magnetic quantum numbers, respectively, can be expressed as follows:²⁷

$$I_R = \left[\frac{I_{(\Delta m_I = \pm 1)}}{I_{(\Delta m_I = 0)}} \right] = \left(\frac{3D \sin 2\theta}{4g\beta H_0} \right)^2 \left\{ 1 + \left[\frac{S(S+1)}{3m_s(m_s-1)} \right] \right\}^2 \times [I(I+1) - m_I^2 + m_I]$$

where S and I are the total electronic and nuclear spins, respectively; H_0 is the magnetic field corresponding to the transition between spin levels; $I_{(\Delta m_I = \pm 1)}$ and $I_{(\Delta m_I = 0)}$ represent the surface of the forbidden lines and the six lines due to allowed transitions, respectively; θ is the angle between the magnetic field and the axis of the crystal studied. As the value of θ varies between 0 and $\pi/2$ in a powder spectrum, it can be approximated by the replacement of $\sin^2 2\theta$ with $8/15$.

From the above equation D was evaluated to $74.2 \pm 0.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. This value agrees well with that found for Mn^{2+} incorporated into calcite crystals.^{20,21}

After washing the vaterite, the well resolved signal disappears progressively and a large broad signal, centred at $g_{\text{iso}} \approx 2.0$, with a peak-to-peak width of 400 G appears (Fig. 6b, c). This broad signal may be due to strong dipolar interactions between Mn^{2+} ions during the transformation of vaterite into cubic calcite without the formation of MnCO_3 (rhodochrosite), as was found in other CaCO_3 lattices.¹¹ Indeed, when the solid is washed for a long time (> 1 day), the broad signal intensity decreases and a new signal with a hyperfine structure, characteristic of isolated Mn^{2+} ions, appears. When the Mn^{2+} ions are adsorbed directly on the cubic calcite, the spectrum obtained directly is a symmetrical broad signal. After 2-3 days, the signal transforms to a resolved hyperfine structure of isolated Mn^{2+} ions, similar to that obtained after washing the Mn^{2+} /vaterite.

Conclusion

The presence of Cu^{2+} or Mn^{2+} ions in vaterite can be used as probes to follow with the time the transformation of this solid into cubic calcite in milli-Q water. In vaterite, such cations are located in isolated sites with different environmental symmetries. In cubic calcite, the Cu^{2+} ions are trapped in the bulk of the solid in form of small clusters, whereas the Mn^{2+} ions remain isolated. It seems, then, that the manganese replaces easily the calcium in the carbonates even in the bulk, whereas the copper ions are more readily located in substitutional positions on the surface of the solid than in the bulk.

References

- 1 *Carbonates: Mineralogy and Chemistry*, ed. R. J. Reeder, vol II, *Rev. Mineral.*, 1983, **11**, 394.
- 2 W. L. McIntire, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1963, **27**, 1209.
- 3 P. Boischoit, M. Durroux and G. Sylvester, *Ann. Inst. Natl. Rech. Agron., Ser. A*, 1952, **1**, 307.
- 4 G. W. Leeper, *Ann. Rev. Plant Physiol.*, 1952, **3**, 1.
- 5 J. W. Morse, *Mar. Chem.*, 1986, **20**, 91.
- 6 M. B. McBride, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1979, **43**, 693.
- 7 A. Heydemann, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1959, **15**, 305.
- 8 Y. Kitano, N. Kanamori and S. Yoshioka, *Geochem. J.*, 1976, **10**, 175.
- 9 R. G. Herman, C. E. Bogdan, A. J. Sommer and D. R. Simpson, *Appl. Spectrosc.*, 1987, **4**, 437.
- 10 H. W. Van der Marel and H. Bentelbacher, *Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their Admixtures*, Elsevier Scientific, New York, 1976, p. 396.

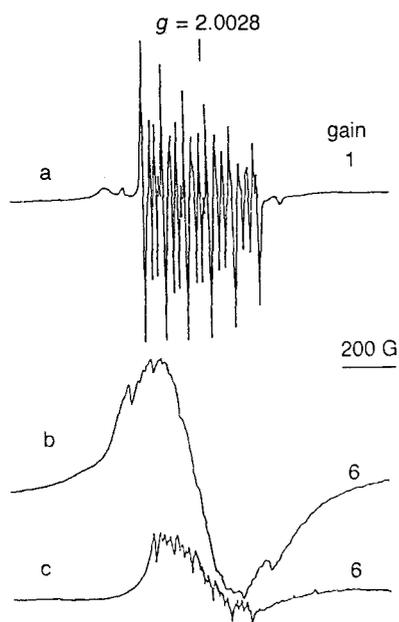


Fig. 6 EPR spectra recorded at 77 K of vaterite doped with manganese(II) ($10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ MnCl}_2$) and washed with milli-Q water at different times: (a) 5 h; (b) 48 h; (c) 96 h

- 11 P. Rivaro, R. Frache, A. Mazzucotelli, F. Cariati and A. Pozzi, *Analyst*, 1994, **119**, 2485.
- 12 M. L. Franklin and J. W. Morse, *Mar. Chem.*, 1983, **12**, 241.
- 13 A. Corma, J. Perez-Pariente and J. Soria, *Clay Minerals*, 1985, **20**, 467.
- 14 A. Aboukais, A. Bennani, C. F. Aïssi, G. Wrobel, M. Guelton and J. C. Vedrine, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1992, **88**, 615 and references therein.
- 15 A. Aboukais, F. Delmaire, M. Rigole, R. Hübaut and G. Mairresse, *Chem. Mater.*, 1993, **5**, 1819.
- 16 R. G. Herman, *Inorg. Chem.*, 1979, **18**, 995.
- 17 A. Bencini and D. Gatteschi, *J. Magn. Reson.*, 1979, **34**, 653.
- 18 B. J. Hathaway and D. E. Billing, *Coord. Chem. News*, 1970, **5**, 143.
- 19 S. K. Hoffman and J. Goslar, *J. Solid. State Chem.*, 1982, **44**, 343.
- 20 A. Boughriet, B. Ouddane and M. Wartel, *Mar. Chem.*, 1992, **37**, 149.
- 21 T. Wildeman, *Chem. Geol.*, 1969/1970, **5**, 167.
- 22 N. E. Pingitore, M. P. Eastman, M. Sandidge, K. Oden and B. Freiha, *Mar. Chem.*, 1988, **25**, 107.
- 23 M. B. McBride, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1979, **43**, 693.
- 24 J. M. Diaz, H. A. Farach and C. P. Poole, Jr, *Am. Mineral.*, 1990, **75**, 262.
- 25 M. Wartel, M. Skiker, Y. Auger and A. Boughriet, *Mar. Chem.*, 1990, **29**, 99 and references therein.
- 26 L. K. White, A. Szabo, P. Carkner and N. D. Chasteen, *J. Phys. Chem.*, 1977, **81**, 1420.
- 27 H. Abragam and B. Bleaney, *Résonance Paramagnétique Electronique des Ions de Transitions*, Presse Universitaire de France, Paris, 1971, pp. 194–213.

Paper 6/01503D; Received 4th March, 1996

Transformation of Vaterite into Cubic Calcite in the Presence of Copper(II) Species

N. Nassrallah-Aboukais,[†] A. Boughriet,[‡] J. Laureyns,[§] A. Aboukais,^{*1}
J. C. Fischer,[†] H. R. Langelin,[†] and M. Wartel[†]

Laboratoire de Chimie Analytique et Marine, CNRS URA 1363, Université des Sciences et Technologies de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq, France; IUT Béthune, Dept Chimie, Rue de l'Université, 62408 Bethune Cedex, France; Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman, du CNRS, Centre d'Etudes et de Recherches Laser et Applications, Université de Lille I, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France; and Laboratoire de Catalyse et Environnement, MREID, Université du Littoral-Côte d'Opale, 145 Route du Pertuis d'Amont, 59140 Dunkerque, France

Received June 4, 1997. Revised Manuscript Received September 26, 1997[®]

By a simple washing of vaterite with ultrapure water, it transforms rapidly into cubic calcite. When the solid is washed with Cu^{2+} solutions, the transformation depends on the concentrations of the copper solutions applied in the process. For concentrations of 10^{-4} mol dm^{-3} , a certain delay in the transformation process is detected, and the obtained cubic calcite seems to be in the form of $\text{Cu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$. For concentrations of 10^{-3} mol dm^{-3} , the vaterite structure remains stable with time, and this stability seems to be correlated with the saturation of the surface by Cu^{2+} in place of Ca^{2+} . For concentrations of 10^{-2} mol dm^{-3} , a mixture of vaterite, aragonite, cubic calcite, and malachite is obtained during the transformation process.

Introduction

Vaterite and cubic calcite are two different forms of calcium carbonates (CaCO_3). The first one possesses an orthorhombic structure, whereas the second a rhombohedral structure. It is well-known that the vaterite transforms into cubic calcite by simple washing with water.¹⁻⁸

Copper adsorption on carbonate surfaces has received significant attention during the past two decades. For instance, Heydemann⁹ found that the adsorption of Cu^{2+} onto calcite surfaces is complex indicating a mechanism of multiple steps. Kitano et al.¹⁰ found that the extent of copper adsorption on calcite is much less significant in sea water than in pure water and depends on the preparation procedures that are used. Terjesen et al.¹¹ demonstrated that copper is capable of significantly

influencing dissolution rates of CaCO_3 . Franklin and Morse¹² showed that in distilled water Cu sorption into calcite is 90% complete during the first 3 min of interaction. The general behavior found for Cu^{2+} and Mn^{2+} on calcite surfaces shows certain differences. Indeed, in the interaction of manganese with calcite, the coprecipitate $\text{Ca}_x\text{Mn}_{1-x}\text{CO}_3$ is observed to form in sea water, while relatively pure MnCO_3 is formed in distilled water. In contrast to results concerning copper, the same authors noted that copper uptake is directly proportional to the concentration of Cu^{2+} in solution. In this context, a precipitate in form of $\text{Cu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$ may then be deposited on the calcite surface. Morse¹³ reported that in distilled water, the amount of adsorbed copper on calcite increases linearly with the concentration of Cu remaining in solution. He also indicated that removal of Cu from solution may be due to the formation of a precipitate on the calcite surface since the total Cu adsorbed concentration exceeds that needed for monolayer coverage.

In a recent work,⁸ it was demonstrated that the presence of Cu^{2+} ions at low concentrations (10^{-4} mol dm^{-3}) in vaterite can be used as probes to follow the transformation of this solid into cubic calcite in pure water as a function of time. These ions do not form a precipitated phase on vaterite and cubic calcite, but they interact favorably with the CaCO_3 structure. Indeed, when a Cu^{2+} solution is added onto vaterite, these are stages of removal of the metal from solution. An initial rapid uptake occurs in the first few minutes, while

* To whom correspondence should be addressed.

[†] Laboratoire de Chimie Analytique et Marine.

[‡] IUT Béthune.

[§] Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman.

¹ Laboratoire de Catalyse et Environnement.

[®] Abstract published in *Advance ACS Abstracts*, XXXXXXXX YY, ZZZZ.

(1) Bischoff, J. L. *Am. J. Sci.* 1968, 266, 80.

(2) Albright, J. N. *Am. Mineral.* 1971, 56, 620.

(3) Turnbull, A. G. *Geochim. Cosmochim. Acta* 1973, 37, 1593.

(4) Nakahara, Y.; Tazawa, T.; Miyata, K. *Nippon Kagaku Kaishi* 1976, 5, 732.

(5) Langelin, H. R. Thesis, Lille, France, 1979.

(6) Yamaguchi, T.; Murakawa, K. *Zairyo* 1981, 30, 856.

(7) Ogino, T.; Suzuki, T.; Sawada, K. *Geochim. Cosmochim. Acta* 1987, 51, 2757.

(8) Nassrallah-Aboukais, N.; Boughriet, A.; Fischer, J. C.; Wartel, M.; Langelin, H. R.; Aboukais, A. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1996, 92, 3211.

(9) Heydemann, A. *Geochim. Cosmochim. Acta* 1959, 15, 305.

(10) Kitano, Y.; Kanamori, N.; Yoshioka, S. *Geochem. J.* 1976, 10, 175.

(11) Terjesen, S. G.; Erga, O.; Thorsen, G.; Ve, A. *Chem. Eng. Sci.* 1961, 74, 277.

(12) Franklin, M. L.; Morse, J. W. *Mar. Chem.* 1983, 12, 241.

(13) Morse, J. W. *Mar. Chem.* 1986, 20, 91.

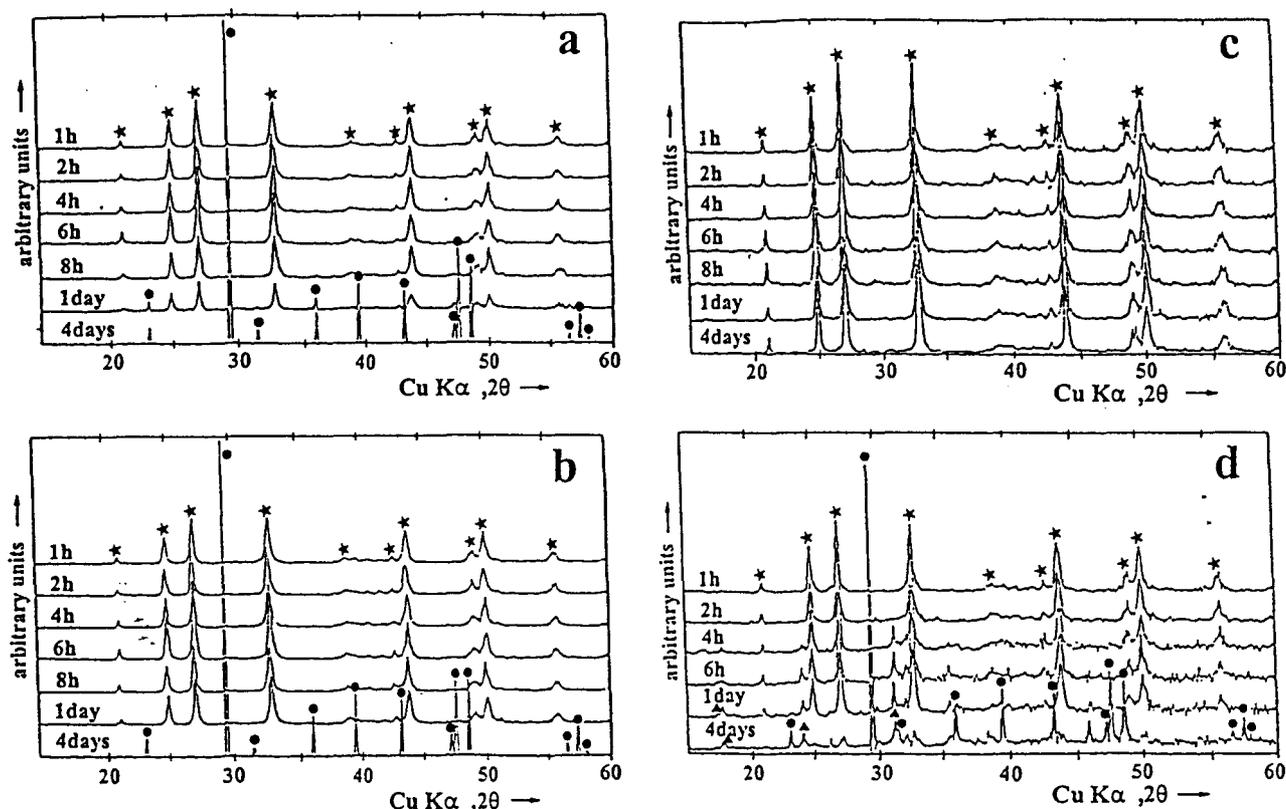


Figure 1. XRD patterns obtained during the transformation process of vaterite as a function of time after washing the solids with (a) pure Milli-Q water; (b) 10^{-4} mol dm^{-3} ; (c) 10^{-3} mol dm^{-3} ; (d) 10^{-2} mol dm^{-3} Cu^{2+} solutions. (★) vaterite; (●) cubic calcite; (▲) malachite.

during a second stage there is apparently a relative slowing of the uptake process until the mineral sites are saturated with metal ions. The amounts of copper adsorbed on the carbonates increase with concentration of the specific metal, and an increase in the calcium concentration of the filtrate is also observed. This phenomenon is due not just to the dissolution of the carbonate but also to an exchange process between Ca and Cu in the solid structure.

The purpose of this work is to investigate by different spectroscopic techniques the behavior of copper(II) ions of different solution concentrations added onto vaterite during its transformation into cubic calcite in pure water.

Experimental Section

Cu^{2+} /vaterite samples with different copper(II) concentrations are prepared in ultrapure water, by adding 10^{-4} , 10^{-3} , and 10^{-2} mol dm^{-3} of CuCl_2 solutions to a known amount of vaterite ($2 \text{ g}/0.5 \text{ dm}^3$). These latter solutions are shaken to obtain homogeneous carbonate phases at 293 K. Samples are filtered at different lapses of time on a $45 \mu\text{m}$ Sartorius filter. Subsequently, they are studied by the following techniques.

Ultrapure water is prepared as follows: A Milli-Q Plus water purification system (Millipore) is currently used in our laboratory to provide up to 1.5 L/min of ultrapure water on demand for chemical analysis and synthesis. A QPAK₂ purification pack (Millipore) is used for this compact Milli-Q Plus system pretreated by resin deionized water; it contains a $0.5 \mu\text{m}$ prefilter to protect other purification media from colloidal, organic, bacterial, pyrogenic, and particulate contamination often entrained in water pretreated by regenerated ion-exchange resin; this pack also contains activated carbon, nuclear-grade ion-exchange resin and Organex-Q organic scavenger mixture.

The scanning electron micrographs of the solids during their different phases of transformation are taken on a JEOL JSMT 330A microscope. Each sample is ground to a fine powder which is suspended in water.

The specific areas of solids are determined by the BET method using a Quantasorb Junior apparatus, and the gas adsorbed at 77 K is pure nitrogen.

The structures of solids are analyzed by X-ray diffraction (XRD) techniques in a Siemens D5000 diffractometer equipped with a copper anode. Such an apparatus allows working with samples under a given atmosphere at different temperatures. The values of 2θ are used to estimate the observed reflections of maximum intensity.

Infrared (IR) spectra are scanned on a Perkin-Elmer FTIR Model 1600 spectrophotometer. The pressed samples are obtained using KBr disks, each one containing 1.5 mg of sample + 120 mg of KBr.

The electron paramagnetic resonance (EPR) measurements are performed at 77 and 293 K on a Varian E9 spectrometer. A cavity operating with a frequency of 9.3 GHz (X-band) is used. The magnetic field is modulated at 100 kHz. Precise g values are determined by comparison with a reference sample ($g = 2.0028$).

Results and Discussions

X-ray Diffraction. Figure 1 shows the changes in X-ray diffraction (XRD) patterns of Cu/vaterite during its transformation into cubic calcite. In the absence of copper and before washing, the XRD spectrum obtained is characteristic of the vaterite phase. After 6 h of washing, certain lines corresponding to the cubic calcite phase appear, whereas the intensities of those corresponding to vaterite decrease. A complete transformation of vaterite into cubic calcite is achieved after 24 h of washing. This observation is already confirmed by other techniques in a previous study.⁸

When vaterite is washed with Cu^{2+} ion solutions, the rate of the transformation process of this solid into cubic calcite is much slower when compared to that observed in the transformation of the pure solid. The time of the transformation rate increases with an increase of copper concentration on the vaterite solid.

The transformation into cubic calcite needs more than 24 h when vaterite is washed with a 10^{-4} mol dm^{-3} Cu^{2+} solution. Only two phases of vaterite and cubic calcite are observed by the XRD technique during this transformation process. Such a result indicates that copper is incorporated into the cubic calcite structure in place of Ca to give a solid solution of $\text{Cu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$. Franklin and Morse¹⁴ have already demonstrated the formation of this latter solid when a Cu^{2+} solution is added to cubic calcite.

When vaterite is washed with a 10^{-3} mol dm^{-3} Cu^{2+} solution, the transformation is not observed even after a long time of washing. Only the XRD lines ascribed to vaterite are detected. The solid structure is then stable for this concentration of copper. This stability seems to be related to the surface saturation of Cu^{2+} in place of Ca^{2+} leading therefore to the formation of one layer or more on the vaterite surface which would be responsible of the nontransformation of the solid.

When vaterite is washed with a 10^{-2} mol dm^{-3} Cu^{2+} solution, another phase besides vaterite and cubic calcite is detected during the transformation process. Indeed, after 4 h of washing, broad XRD lines with weak intensities appear in addition to those already attributed to vaterite and calcite phases. These new lines are assigned to the malachite phase $[\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2]$. But, since these lines are broad and weak, these XRD characteristics indicate the presence of the malachite phase in the form of a not well-crystallized solid. The amount of the new solid reaches a maximum after 24 h of washing. The malachite possesses a monoclinic structure where there are four molecules in one unit. In this structure, there are two slightly different sites of copper where each copper has two hydroxyl and two carbonate oxygen atoms as neighbors, approximately at the corners of a square. In addition, one copper has two more oxygen atoms whereas the other has two additional hydroxyls.

The formation of malachite phase during the transformation process of vaterite is probably due to the presence of Cu^{2+} ions in excess in solution and its acid character. Indeed, in one side, the formation of such a phase is observed at high copper(II) concentrations ($>10^{-3}$ mol dm^{-3}) rather than at low ones. Franklin and Morse¹⁶ have demonstrated that the uptake of copper by the surface of calcite is directly proportional to the concentration of Cu in solution. From a concentration of 1.3×10^{-5} mol dm^{-3} , a precipitate of the form $\text{Cu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$ may be deposited onto the calcite surface in distilled water, whereas in sea water a malachite phase can be formed. Since in our case, the formation of malachite is obtained in distilled water, this result is in disagreement with the suggestion of Franklin and

Morse.¹⁶ On the other side, when a 10^{-2} mol dm^{-3} Cu^{2+} solution is added to vaterite, the pH value is about 4.8 and remains constant until 24 h of washing; subsequently it increases to finally reach a value of 7.3. The acid character of the solution that remains for a relatively long time in contact with the vaterite surface is probably responsible for the solid surface dissolution and the formation of the malachite phase. Conversely, such a phenomenon cannot be detected with lower copper(II) concentrations (10^{-4} and 10^{-3} mol dm^{-3}) because in both cases the initial pH values measured increase rapidly from 5.0 to 7.2 within only a few seconds of contact between the copper solution and the vaterite.

Scanning electron microscopy (SEM). Figure 2 illustrates the SEM images taken after washing the vaterite with a solution of 10^{-2} mol dm^{-3} of Cu^{2+} ions at different lapses of time. The image exhibits clearly the presence of four phases: remaining vaterite in small amounts; transformed cubic calcite; aragonite (needle-like structure); and malachite (in the form of small particles deposited on other phases).

When vaterite is washed with a 10^{-3} mol dm^{-3} Cu^{2+} solution, the corresponding SEM image reveals that vaterite remains stable after washing for a relatively long time (ca. 4 days) with Milli-Q water.

Specific Areas. Figure 3 shows the variation of specific areas of vaterite washed with different copper(II) concentrations. In the absence of Cu^{2+} ions in solution, the specific area changes from 16.7 to 2.0 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ when vaterite transforms completely into cubic calcite.⁸

When vaterite is washed with a 10^{-4} mol dm^{-3} Cu^{2+} solution, the area decreases slightly ($15.7 \text{m}^2 \text{g}^{-1}$) after a washing period of 3 days. This result can be explained by the formation of a $\text{Cu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$ solid solution when Cu^{2+} ions replace Ca^{2+} ions on the surface of CaCO_3 particles during the transformation process of vaterite. This phase is completely different from that obtained when Cu^{2+} ions are directly added on a pure cubic calcite. Indeed, the specific area obtained in this case ($2.4 \text{m}^2 \text{g}^{-1}$) is slightly higher than that determined for a pure cubic calcite ($2 \text{m}^2 \text{g}^{-1}$). Therefore, the copper ions replace only the calcium ions of the cubic calcite surface without incorporation into the bulk of the solid.

When the vaterite is washed with a 10^{-3} mol dm^{-3} Cu^{2+} solution, the specific area increases from 16.7 to 24.4 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. Compared to that obtained above, this high value can be explained by a complete replacement of Ca^{2+} by Cu^{2+} on the vaterite surface. In this case, all the Ca^{2+} ions are replaced by Cu^{2+} ions, forming then a layer of CuCO_3 on the solid surface. These species, which form barriers between the spherical vaterite particles, stop the dissolution of the vaterite process and as a consequence stop the transformation process. When such a solution is used to wash directly pure cubic calcite, the specific area obtained ($2.8 \text{m}^2 \text{g}^{-1}$) is completely different from that obtained for vaterite. This result confirms that the vaterite structure remains stable for this Cu^{2+} concentration.

After washing the vaterite with a 10^{-2} mol dm^{-3} Cu^{2+} solution, the specific area increases to 33.4 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. This increase is closely related to the formation of the malachite phase after the achieved of the transforma-

(14) Franklin, M. L.; Morse, J. W. *Ocean Sci. Eng.* 1982, 7, 147.

(15) Fujiwara, S.; Katsumata, S.; Seki, T. *J. Phys. Chem.* 1967, 71, 115.

(16) Iwazaki, M. *J. Magn. Reson.* 1974, 16, 417.

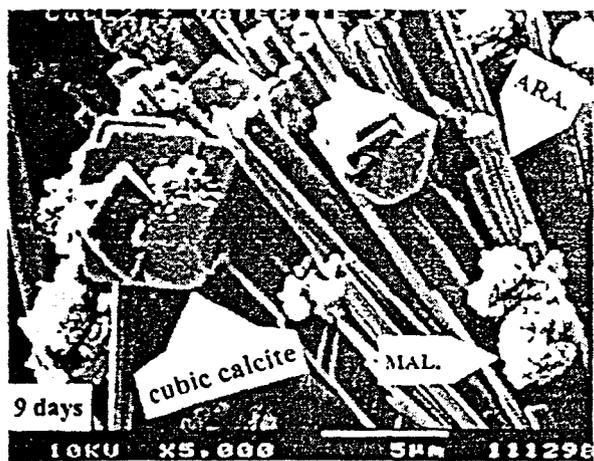
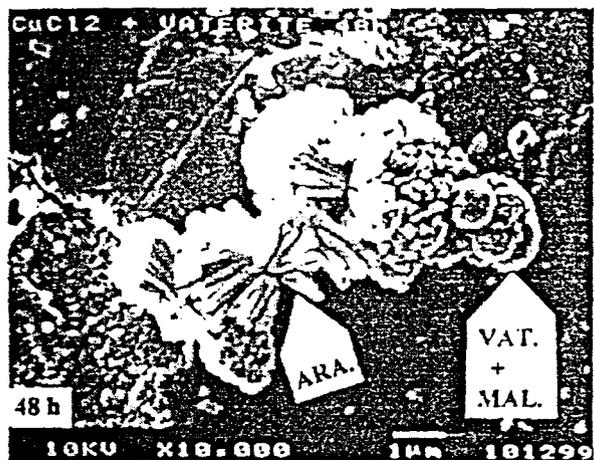


Figure 2. Scanning electromicrograph of vaterite taken after washing solids with a $10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \text{ Cu}^{2+}$ solution for (a) 24 h, (b) 48 h, and (c) 9 days. Vat.: spherical micropellets; Ara.: needlelike structures; Mal.: small particles deposited on other phases; cubic calcite: rhombohedral crystals.

tion process. Indeed, XRD techniques show that non-well-crystallized malachite forms during the washing of vaterite with a high copper concentration ($10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$); in addition, malachite prepared in the laboratory at 293 K is generally amorphous and has a specific area of about $55 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, whereas well-crystallized malachite (as a natural malachite or a solid obtained after calcination under air at 1073 K of amorphous $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$

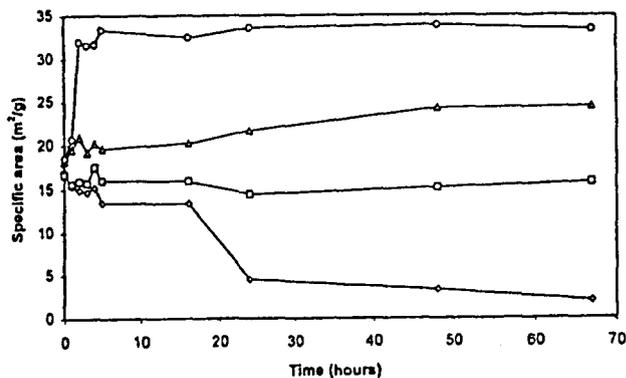


Figure 3. Variation of the specific surface area during the transformation process of vaterite as a function of time after washing solids with (\diamond) pure Milli-Q water; (\square) $10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$; (\triangle) $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$; (\circ) $10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \text{ Cu}^{2+}$ solutions.

solids) possesses a specific area of about $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. After the transformation process, XRD data show the presence of a malachite phase as well as vaterite and calcite at the same time. The simultaneous presence of these three phases can explain why the specific area ($33.4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) obtained after the washing is lower than $55.4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. In addition, when pure cubic calcite ($2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) is washed with such a solution, the specific area of the concerned solid drastically increases to $33 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. This value is nearly the same as that obtained in the case of vaterite. Such a result also indicates the formation of the malachite phase directly from cubic calcite. Consequently, the acid character of the $10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \text{ Cu}^{2+}$ solution is responsible, as in the case of vaterite, the dissolution of cubic calcite.

From these results, it is obvious that the copper ions replace the calcium ones in vaterite before its transformation into cubic calcite. For a low copper concentration, all the Ca ions on the surface are not totally replaced by Cu^{2+} and the transformation into cubic calcite is possible. On the contrary, when all the Ca^{2+} ions on the vaterite surface are substituted, the course of the transformation is stopped.

Infrared. Figure 4 shows the IR spectra obtained after washing vaterite with different Cu^{2+} solution concentrations. When vaterite is washed with a $10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ Cu}^{2+}$ solution, the transformation of vaterite into cubic calcite is similar to that obtained for pure vaterite.⁸ The band at 744 cm^{-1} , which is characteristic of vaterite, disappears with time whereas the 712 cm^{-1} band attributed to cubic calcite appears. For washing with a $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ Cu}^{2+}$ solution no change in the general features of the IR spectrum attributed to vaterite is observed with time during washing. This finding confirms that vaterite remains stable for this copper concentration. On the contrary, for washing with a $10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \text{ Cu}^{2+}$ solution, the IR spectrum of vaterite changes. The spectrum obtained is in fact the superposition of two spectra: the first one is characterized by a band of 712 cm^{-1} and is attributed to cubic calcite; the other is assigned to both malachite and aragonite with specific IR bands at 817 and 855 cm^{-1} , respectively. These bands are assigned from IR spectra recorded separately for the above-mentioned solids (Figure 5).

EPR. Figure 6 shows the EPR spectra obtained when vaterite is washed with a $10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ solution. All

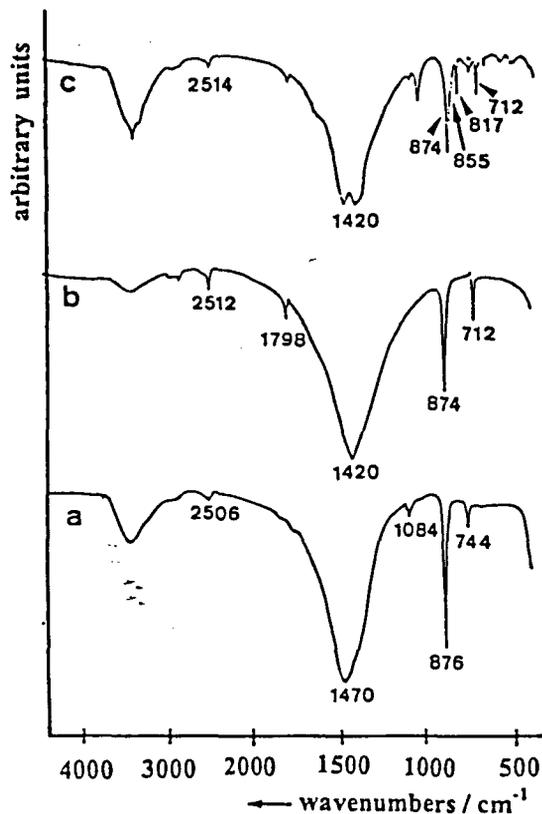


Figure 4. IR spectra obtained during the transformation process of vaterite as a function of time after washing solids with (a) 10^{-4} mol dm^{-3} ; (b) 10^{-3} mol dm^{-3} ; (c) 10^{-2} mol dm^{-3} Cu^{2+} solutions.

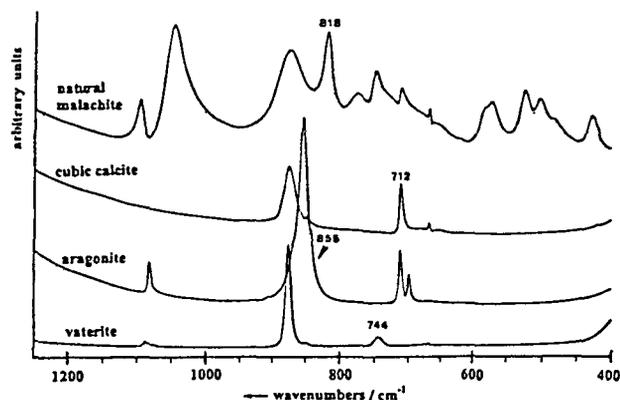


Figure 5. IR spectra recorded for vaterite, aragonite, cubic calcite, and natural malachite.

the signals observed correspond, without ambiguity, to isolated clusters of Cu^{2+} ions.¹⁵⁻¹⁸

For vaterite washed with a 10^{-4} mol dm^{-3} solution, the spectra obtained after washing the solid were widely studied in previous work.⁸ Briefly, before washing the solid, the copper(II) ions are isolated in vaterite and localized in sites with distorted octahedral symmetries and 5-fold coordination. After washing the solid, clusters of Cu^{2+} are formed from the isolated species and are localized in the bulk of the cubic calcite.

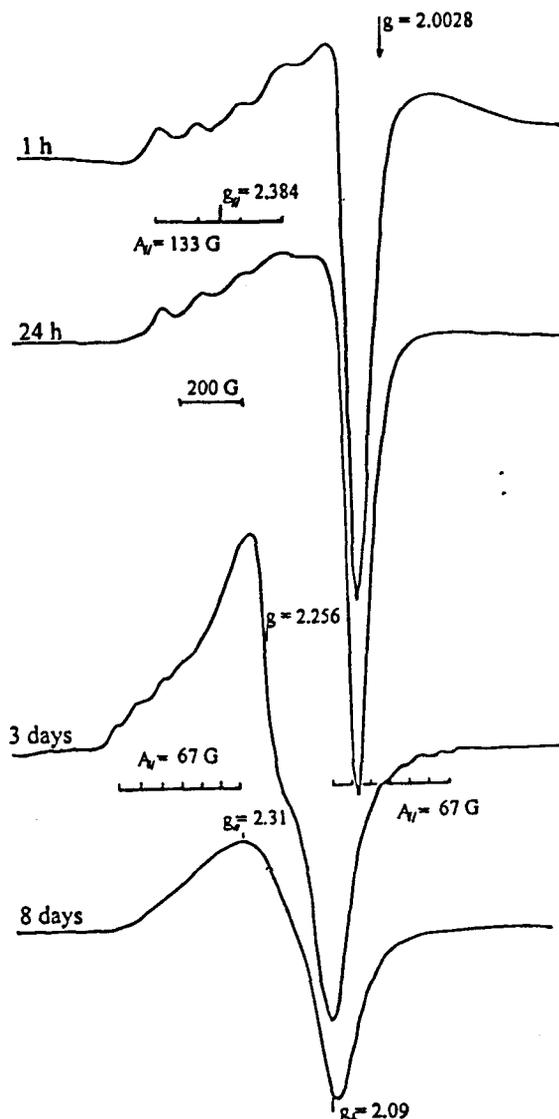


Figure 6. EPR spectra recorded at 77 K of vaterite after washing solids with a 10^{-2} mol dm^{-3} Cu^{2+} solution.

When vaterite is washed with a 10^{-3} mol dm^{-3} solution, the spectrum obtained is similar to that observed in the case of vaterite containing a low copper concentration ($g_{\parallel} = 2.384$; $g_{\perp} = 2.078$; $g_{\text{iso}} = 2.180$; $A_{\parallel} = 133$ G; $A_{\perp} = 30$ G; $A_{\text{iso}} = 64$ G). After washing, this signal does not change with time even after 10 days. This phenomenon can be explained by the stability of the vaterite structure for such a copper concentration. These results confirm those obtained for this solid using XRD technique where no transformation of vaterite phase after washing is detected. In addition, since only one signal of isolated Cu^{2+} ions is detected and it is similar to that obtained in the case of 10^{-4} mol dm^{-3} solution, it is then evident to suggest that all the Ca^{2+} ions of vaterite are replaced by copper(II) leading then to the formation of a CuCO_3 layer as a coating which would be responsible for structure stability of vaterite.

For vaterite washed with a 10^{-2} mol dm^{-3} solution, the EPR signal observed after 24 h of washing is similar to those obtained with the preceding solutions. After 3 days of washing, the signal transforms into a complex spectrum constituted of three signals. The first one is symmetric ($\Delta H = 75$ G) and centered at $g = 2.256$ with a weak anisotropic feature and inverted g values ($g_{\parallel} <$

(17) Nakuta, N.; Kazusaka, A.; Yamasaki, A.; Muiyaha, J. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1984, 80, 3245.

(18) Aboukaïs, A.; Bechara, R.; Ghousoub, D.; Aissi, C. F.; Guelton, M.; Bonnelle, J. P. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1991, 87, 631 and references including within.

g_{\perp}); the second one is strongly anisotropic with an axial symmetry ($g_{\parallel} = 2.31$; $g_{\perp} = 2.09$) and is manifested by the absence of the hyperfine structure arising from the coupling between the single electron and the nuclear spin of copper(II) ($I = 3/2$); and the third is identified by the presence of numerous weak lines in each side of the spectrum which are separated by ca. 67 G. For a long time of washing, the intensity of the first signal decreases and finally disappears after 8 days, whereas that of the third one remains relatively weak.

The first signal is similar to that already obtained when vaterite is washed for a period of 8 days with a 10^{-4} mol dm^{-3} Cu^{2+} solution.⁸ This signal was attributed to Cu^{2+} ions located in rhombohedral sites in cubic calcite. Contrary to that observed for a low copper concentration, this signal disappears after washing the solid for 8 days with the 10^{-2} mol dm^{-3} Cu^{2+} solution and the intensity of the second signal increases. Since the two signals are correlated, it is then evident to attribute the second one to specific sites of copper(II) in calcite after complete structural stabilization of this latter solid.

Since after the transformation process of vaterite, the malachite phase is formed in a small amounts with cubic calcite, it is then interesting to attribute an EPR signal to copper(II) present in solid $[\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2]$. Since the Cu^{2+} signal, which is observed at the beginning of washing of vaterite, has a parallel hyperfine splitting constant (133 G) nearly double that observed for the weak narrow lines (67 G) obtained after washing the solid, this suggests that the third signal corresponds to a dimer of Cu^{2+} ions.¹⁹ Fine structure is not observed because the intensity of the corresponding signal is relatively weak when it is compared to that attributed to copper(II) in cubic calcite. Such a dimer can be assigned to copper(II) species in the malachite phase $[\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2]$. In fact, the intensity of the third signal decreases after washing the solid for a period of

8 days. XRD technique methods also show that the amount of malachite phase decreases in the same range of washing.

On the other hand, a synthesized (amorphous) and a natural (crystallized) malachite have been studied with EPR. The signals obtained are symmetric and centered respectively at $g \sim 2.055$ with $\Delta H = 600$ G and $g = 2.007$ with $\Delta H = 50$ G. Consequently, the signals of such species can be present in the spectrum obtained after washing vaterite but their intensities, compared to those of other signals, ought be weak.

Conclusion

In this work different techniques are used to follow the transformation of vaterite washeing with cupric solutions. The transformation depends intimately on the copper concentration. Thus, for a 10^{-4} mol dm^{-3} concentration, the transformation occurs with the formation of only cubic calcite. For a 10^{-3} mol dm^{-3} copper(II) concentration, the vaterite structure remains stable; and this stability is due to the formation of CuCO_3 layers on the solid surface. Such a coating stops the dissolution of spherical particles of vaterite which is responsible for the transformation. For a 10^{-2} mol dm^{-3} Cu^{2+} solution, the vaterite transforms in a first stage into aragonite, malachite, and cubic calcite; subsequently, the aragonite phase disappears, whereas malachite remains in small amounts in addition to pure crystals of cubic calcite.

Acknowledgment. The authors wish to thank Mrs. L. Burylo (Laboratoire de Cristallochimie et Physicochimie du solide, University of Lille, France) for recording the XRD spectra. The authors are indebted to J. Godde and E. Rency (Université Du Littoral, France), who carefully determined the specific surface area of the solids.

(19) Smith, T. D.; Pilbrow, J. R. *Coord. Chem. Rev.* 1974, 13, 173 and references including within.