

Application de la RPE à la localisation des Substitutions isomorphiques dans les micas: Localisation du Fe³⁺ dans les muscovites et les phlogopites

D. OLIVIER, J. C. VEDRINE*, ET H. PEZERAT

Université Pierre et Marie Curie, Laboratoire de Chimie des Solides, 4, Place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05, France

Received July 6, 1976; in revised form October 18, 1976

Electron spin resonance spectra attributed to four Fe³⁺ centers designated *O_a*, *O_b*, *T_a*, *T_b* have been observed in crystals of muscovite and phlogopite. The results are discussed using the spin Hamiltonian

$$\mathcal{H}_s = g_e \mu_B \mathbf{H} \cdot \mathbf{S} + D(S_z^2 - \frac{1}{3}\bar{S}^2) + E(\bar{S}_x^2 - \bar{S}_y^2)$$

with $g_e \sim 2.002$. The angular variation of the resonance lines is used to determine the ESR axes of the four different sites. Two species are octahedrally coordinated (*O_a* and *O_b*) and are assigned to two different surroundings of Fe³⁺ in the octahedral sheet. The remaining two species (*T_a* and *T_b*) may be assigned to the tetrahedral FeO₄. The *T_a* sites have a symmetry axis lying along one of the Fe-O bonds. The symmetry axis is created by an excess of negative charge on the oxygen bound to the neighboring tetrahedral substitution. Rhombic symmetry of the *T_b* sites is due to the presence of fluorine anions substituting some hydroxyl ions. One of the ESR axes is directed toward the fluorine ion.

1. Introduction

La sensibilité de la RPE à l'environnement des sites paramagnétiques étudiés (symétrie, nature de la liaison avec les coordinats) nous a conduit à utiliser cette technique pour résoudre un problème important dans l'étude des argiles: la localisation des substitutions isomorphiques. Le cation Fe³⁺ présent fréquemment dans les phyllosilicates en substitution de Al³⁺, Si⁴⁺, Fe²⁺, ou Mg²⁺ s'avère un entité paramagnétique de choix qui perturbe peu le solide étudié et que l'on peut utiliser comme traceur (sonde radicalaire en RPE).

Les phyllosilicates 2/1 sont caractérisés par un feuillet symétrique constitué par la superposition de trois couches: une couche octaédrique, coincée entre deux couches tétraédriques de silice présentant des tétraèdres qui sont tous orientés du même côté. Ces

feuillet peuvent être neutres ou chargés; lorsqu'ils ne sont pas neutres, la charge provient de la présence de substitutions isomorphiques situées soit en couche tétraédrique (Si-Al), soit en couche octaédrique (Al, Mg, Li). La compensation des charges se fait par l'addition de cations tels que K, Na, Ca qui se placent en position interfoliaire. La conservation de la charpente tridimensionnelle dans les phyllosilicates nous a permis de généraliser les attributions des différents signaux obtenus à partir des monocristaux de référence bien étudiés sur le plan cristallographique, à des minéraux de diverses origines sous forme mono ou même polycristalline (1, 2).

L'ion ferrique a un état fondamental ⁶S_{5/2}. Lorsqu'il est engagé dans certaines structures, le champ cristallin correspondant a pour effet de lever la dégénérescence du niveau fondamental en trois doublets de Kramer. Les niveaux d'énergie et les transitions permises peuvent être évalués en utilisant l'hamiltonien

* Institut de recherches sur la catalyse, C.N.R.S., 39, Boulevard du 11 Novembre 1918, 69626, Villeurbanne, France.

suivant: $\mathcal{H}_s = g_e \mu_B \mathbf{H} \cdot \mathbf{S} + D[\tilde{S}_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)] + E(\tilde{S}_x^2 - \tilde{S}_y^2)$ avec $g_e = 2.002$ (3), les probabilités de transition à l'intérieur de chaque doublet de Kramer dépendent de l'angle que fait le champ magnétique \mathbf{H} par rapport aux axes du tenseur \tilde{D} . On utilise fréquemment le paramètre $\lambda = |E|/|D|$ pour caractériser la symétrie et l'amplitude du champ cristallin auquel est soumis l'ion considéré et on définit un facteur g par la relation $h\nu = g\mu_B H$ (4, 5). Les valeurs de g selon les axes du tenseur fin \tilde{D} ont été calculées en fonction de λ (4) et elles sont désignées par 1g , 2g et 3g pour les doublets $\pm\frac{5}{2}$, $\pm\frac{3}{2}$ et $\pm\frac{1}{2}$, respectivement. Les probabilités des transitions permises et les valeurs de g ont été calculées récemment (6, 7) en fonction de paramètres tels que $D/h\nu$, conduisant à des abaques que l'on peut utiliser pour déduire les valeurs de λ à partir des données expérimentales.

2. Méthode expérimentale

Les échantillons de références sont des monocristaux rectangulaires dont la dimension principale est parallèle aux axes \mathbf{a} ou \mathbf{b} du cristal. Ils présentent l'avantage d'avoir été très bien étudiés sur le plan cristallographique. Les autres phyllosilicates sont des monocristaux ou a défaut des films orientés. Du fait des problèmes posés par l'interprétation des spectres (6-8) les échantillons pulvérulents n'ont été utilisés que lorsque la cohésion du film orienté n'était pas suffisante pour une étude RPE.

Nous avons utilisé un spectromètre du type E9 de la marque Varian, en bande X (9.5 GHz), à la température ambiante, car au rapport d'intensité près les spectres obtenus sont les mêmes à la température de l'azote liquide. Les mesures précises de g ont été effectuées sur un appareil Bruker BER 400 équipé d'un compteur de fréquence et d'une sonde RMN de mesure du champ magnétique. Les valeurs données dans le texte sont celles obtenues en étalonnant le spectromètre Varian par rapport au spectromètre Bruker.

Les axes cristallins des monocristaux étudiés sont repérés aux rayons X. Le porte cristal est orienté dans la cavité résonante de telle sorte

que le champ magnétique soit situé successivement dans les plans (ab), (ac^*) et (bc^*) et tourne, respectivement, autour d'un axe perpendiculaire aux plans (ab), (ac^*), (bc^*). Pour chaque plan étudié nous avons tracé les graphes des variations des valeurs des facteurs g expérimentaux en fonction de l'orientation du champ magnétique statique par rapport aux axes cristallins.

Les spectres obtenus sont difficiles à dépouiller du fait du plus ou moins grand recouvrement de certains signaux, néanmoins si l'intervalle angulaire est inférieur à 10° , on peut suivre l'évolution de la position de chaque raie mais avec une incertitude lorsqu'il y a superposition; dans ce cas les valeurs de g sont prises au sommet des courbes dérivées.

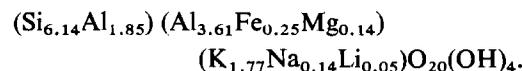
Les axes magnétiques sont repérés à partir des extrémums en position et surtout en intensité des signaux de résonance: au voisinage des axes magnétiques, quand le champ magnétique et les spins sont parallèles, l'intensité du signal d'adsorption augmente considérablement. Par contre l'intensité est beaucoup plus faible en position antiparallèle, ce qui conduit à une certaine incertitude que l'on observera sur les figures ci-dessous. La position des axes magnétiques est repérée avec une précision satisfaisante, l'imprécision la plus grande concerne la valeur exacte du facteur g obtenu dans le cas des résonances en champ faible.

Les valeurs de g obtenues le long des axes magnétiques sont comparées aux abaques de Wickman (4) et de Dowsing et Gibson (6); elles nous permettent d'identifier la transition électronique, d'évaluer une valeur approchée de λ , donc d'en déduire la symétrie du champ cristallin pour l'espèce considérée.

3. Resultats Experimentaux

3.1 Muscovite

L'échantillon de référence utilisé caractérisé par Gatineau (1) a pour formule:



L'analyse que nous possédons ne précise pas les quantités relatives de Fe^{2+} et de Fe^{3+} . De

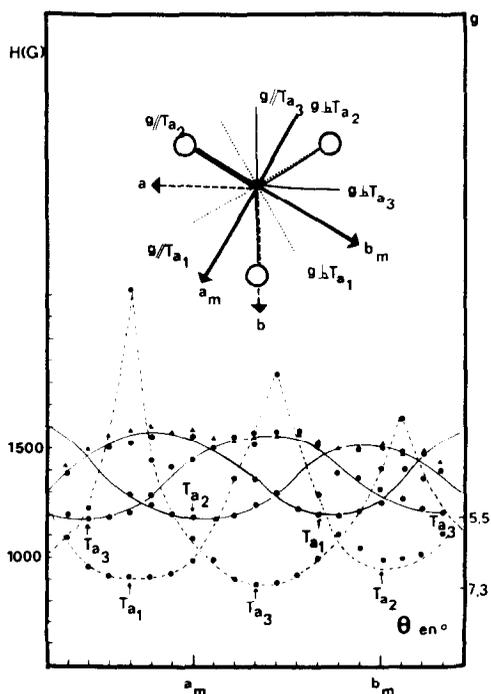


FIG. 1. Muscovite: variation angulaire du facteur g à la température ambiante (bande X) quand le champ magnétique tourne dans le plan $a_m b_m$.

plus, il est probable qu'une fraction des ions Fe^{3+} est en couche tétraédrique et non seulement en couche octaédrique comme l'indique la formule.

Rappelons que la muscovite (polytype $2M_1$) est monoclinique.

Afin d'éviter toute confusion entre les axes magnétiques et les axes cristallins, nous réserverons l'appellation Ox, Oy, Oz pour les axes magnétiques et nous appellerons a, b, c , respectivement les axes cristallins.

Dans le cas de la muscovite les axes de la maille font un angle de 60° avec les axes du feuillet (Fig. 1). Nous appellerons a, b , les axes du feuillet et a_m et b_m les axes de la maille. c^* est la perpendiculaire au plan du feuillet.

Nous travaillons avec la direction du champ magnétique successivement: dans le plan $a_m b_m$ (Fig. 1); dans le plan normal au feuillet et passant par l'axe a_m (plan $a_m c^*$) Fig. 2; dans le plan normal au feuillet et passant par l'axe b_m ($b_m c^*$) Fig. 3.

L'ensemble des signaux peut être décrit à partir de deux sites de localisation de Fe^{3+} .

(1) Un signal intense isotrope à $g \sim 4.17$ caractérise une espèce que nous appellerons O_b (nous justifierons plus loin cette appellation).

(2) Les autres signaux paramagnétiques moins intenses sont attribués à une seconde espèce que nous appellerons T_a répartie dans des sites qui ne diffèrent entre eux que par une rotation moyenne de 120° de leurs axes RPE autour de l'axe c^* .

Sur les Fig. 1, 2 et 3 nous avons classé les signaux des espèces T_a en deux groupes: un

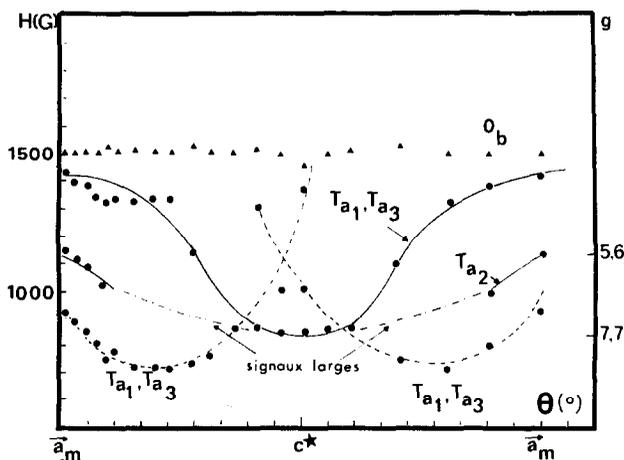


FIG. 2. Muscovite: variation angulaire du facteur g à la température ambiante (bande X) quand le champ magnétique tourne dans le plan $a_m c^*$.

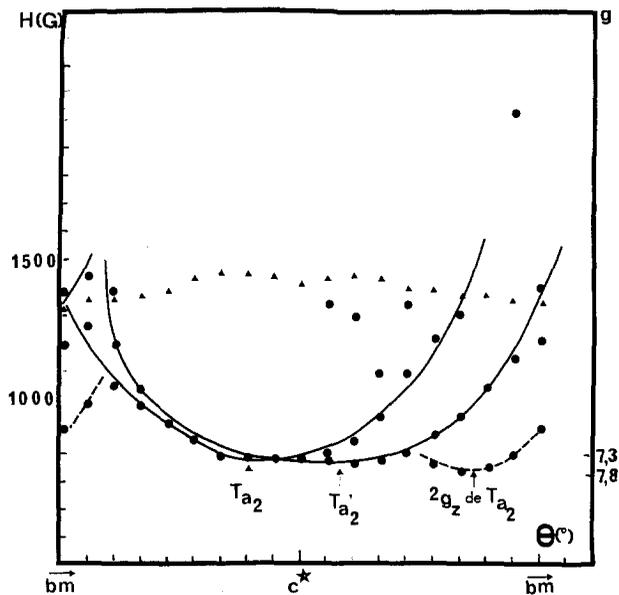


FIG. 3. Muscovite: variation angulaire du facteur g à la température ambiante (bande X) quand le champ magnétique tourne dans le plan $b_m c^*$.

groupe d'intensité moyenne dont les variations angulaires de g sont représentées par des traits pleins et un groupe d'intensité faible, dont les variations sont représentées en pointillés, et qui correspond à des transitions permises de

faible probabilité. Les déterminations de g effectuées sur ce groupe sont beaucoup plus imprécises (en particulier quand H et les spins correspondants sont antiparallèles et que l'intensité est fortement réduite).

Dans le plan ($b_m c^*$) Fig. 3 nous mesurons un facteur ${}^3g_y = 7.3 \pm 0.1$ le long de deux directions à $\pm(20^\circ \pm 5^\circ)$ de c^* . Les discontinuités à $\pm(20^\circ \pm 5^\circ)$ de b_m correspondent aux 3g_z . Des mesures effectuées dans des plans perpendiculaires à ($a_m b_m$) faisant un angle de $\pm 60^\circ$ avec le plan ($b_m c^*$) conduisent aux mêmes résultats.

${}^3g_x = 5.5 \pm 0.1$ est mesuré le long de l'axe a_m et dans le plan ($a_m b_m$) à $\pm 60^\circ$ de a_m .

Les autres signaux plus faibles correspondent aux transitions du doublet 2g . La valeur observée ${}^2g_z \sim 7.8$ est un peu élevée mais l'imprécision tient au fait que le signal est faible et large.

Les valeurs de g obtenues le long des axes Ox , Oy , Oz correspondent à une valeur de $\lambda \sim 0.02$ donc à un site de symétrie nettement axiale.

Quatre muscovites différentes ont été étudiées sous forme de monocristal: une muscovite de Guyane (réf. 72144 de la collection du Museum), une muscovite de la col-

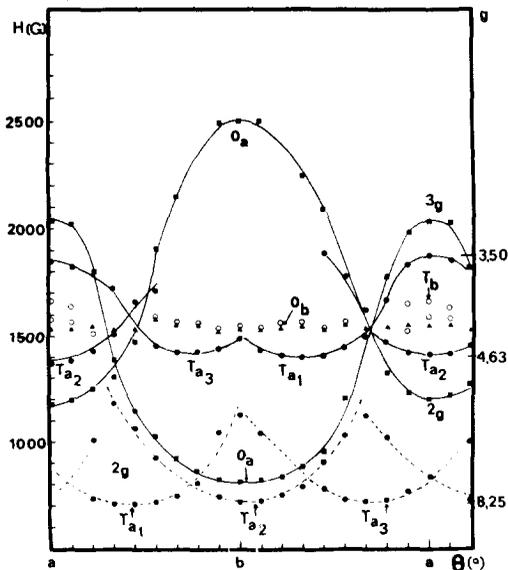


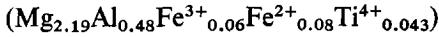
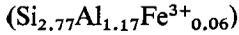
FIG. 4. Phlogopite I: variation angulaire du facteur g à la température ambiante (bande X) quand le champ magnétique tourne dans le plan ab .

lection de la Sorbonne, une muscovite de Madagascar et une muscovite de Lubersac.

Dans tous les cas les résultats sont identiques à ceux obtenus pour la muscovite de Gatineau.

3.2. Phlogopite

La formule de l'échantillon de Réf. (2) est;



Les variations angulaires des facteurs g des différentes espèces paramagnétiques observées, quand H tourne dans les plans (ab) , (ac^*) et (bc^*) , respectivement, autour des axes c^* , b , et a sont représentées sur les Fig. 4-6.

L'ensemble des signaux peut être décrit à partir de quatre espèces que nous pouvons classer en deux groupes suivant l'intensité plus ou moins grande des signaux RPE; deux espèces à signaux intenses et deux espèces dont l'intensité des signaux est plus faible.

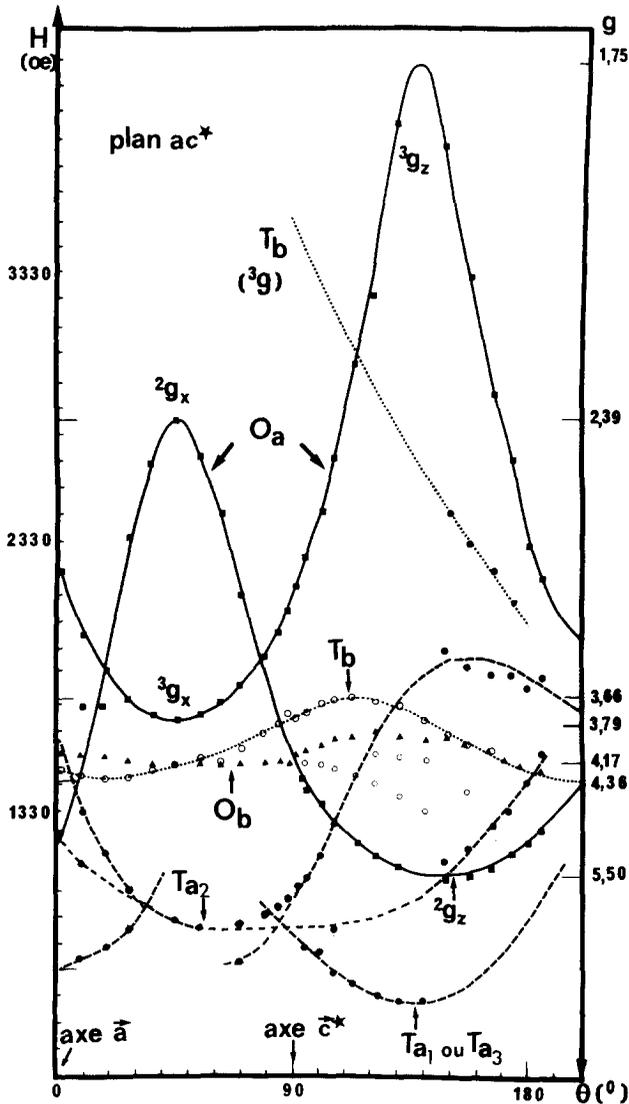


FIG. 5. Phlogopite I: variation angulaire du facteur g à la température ambiante (bande X) quand le champ magnétique tourne dans le plan ac^* .

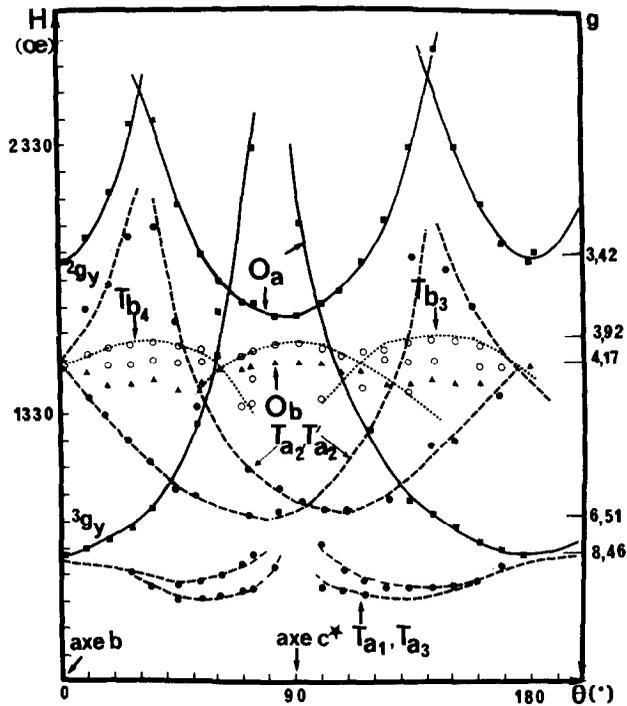


FIG. 6. Phlogopite I: variation angulaire du facteur g à la température ambiante (bande X) quand le champ magnétique tourne dans le plan bc^* .

Les signaux les plus intenses correspondent :

3.2.1. A une espèce O_b semblable à celle déjà identifiée pour la muscovite et caractérisée par un signal isotrope à $g \sim 4.17$. L'intensité du signal est maximum le long de l'axe b et dans le plan (ac^*) : à 60° de a , et à 60° de c .

3.2.2. A une espèce O_a qui n'existait pas dans la muscovite (nous justifierons l'appellation dans la discussion).

Les transitions des doublets 3g et 2g sont visibles pour cette espèce.

Les axes Ox et Oz sont situés dans le plan (ac^*) à $\pm 45^\circ$ de c^* . L'axe Oy est confondu avec l'axe b . Les valeurs de g mesurées le long de cet axe sont :

$$\begin{array}{ll} {}^3g_z = 1.75, & {}^2g_z = 5.50, \\ {}^3g_x = 3.79, & {}^2g_x = 2.39, \\ {}^3g_y = 8.46, & {}^2g_y = 3.42. \end{array}$$

Ces valeurs de g sont cohérentes avec les abaques de Wickman (4) et correspondent à $\lambda \sim 0.1$ donc à un champ cristallin de symétrie axiale.

Les signaux les moins intenses peuvent être répartis entre deux espèces.

3.2.3. Une espèce T_a , ressemblant à celle identifiée dans la muscovite, répartie dans des sites qui ne diffèrent que par une rotation des axes magnétiques de 120° autour de l'axe c^* (Figs. 7 et 8). Les transitions des doublets 3g et 2g sont visibles, mais celles du doublet 2g comme pour la muscovite ont une intensité très faible.

Chacun des sites T_a possède un axe Ox dans le plan (ab) le long duquel $^3g_x \sim 4.63$. Les deux autres sont situés dans des plans perpendiculaires à (ab) , à $\pm 30^\circ$ de (ac^*) et confondus avec (bc^*) . Dans chacun de ces plans $^3g_y \sim 6.51$ dans une direction à $\pm(30^\circ \pm 5^\circ)$ de c^* , et 3g_z est difficilement mesurable mais sans doute voisin de 2. Les valeurs de 3g le long des axes correspondent à $\lambda \sim 0.06$ donc à un champ cristallin à symétrie fortement axiale.

3.2.4. Les signaux restants dont le facteur g est voisin de 4 sont attribués à une espèce que nous appellerons T_b .

Dans le plan (ab) ces signaux présentent des

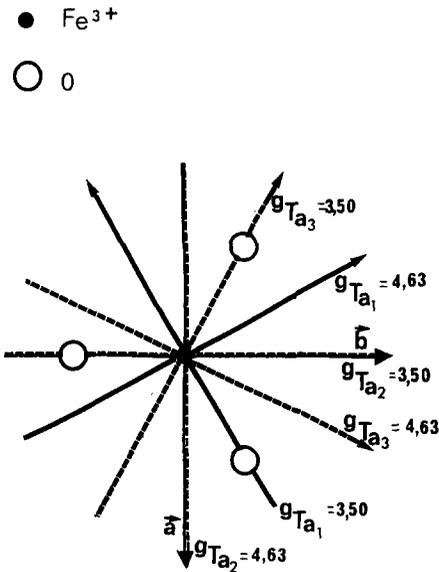


FIG. 7. Phlogopite I: projection des axes magnétiques des sites tétraédriques T_a sur le plan ab . Valeurs des facteurs g observés quand le champ magnétique est parallèle à ces axes.

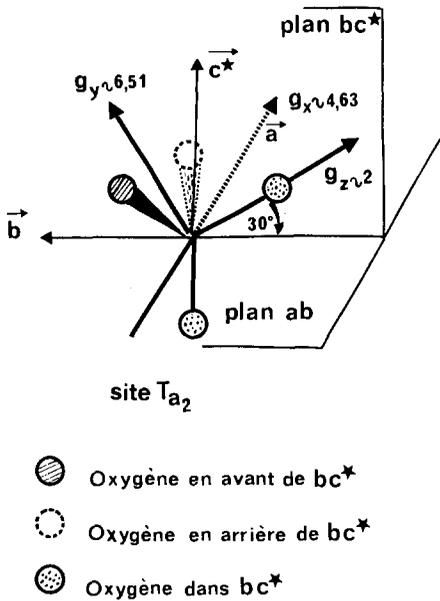


FIG. 8. Phlogopite I: orientation des axes magnétiques des sites tétraédriques T_{a_2} par rapport aux axes du cristal.

maxima d'intensité le long de a et dans des directions à 40° et 50° de a que nous avons représentées sur la Fig. 9.

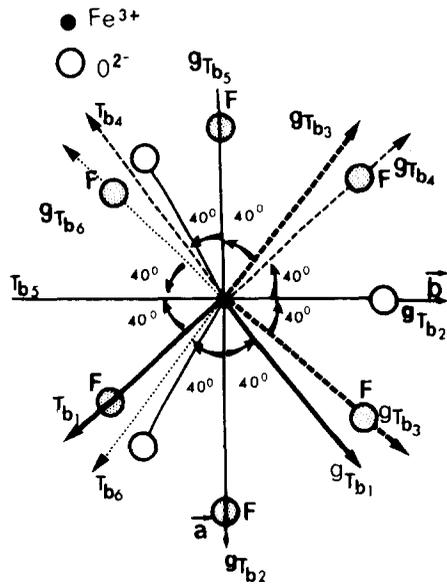


FIG. 9. Phlogopite I: projection des axes du tétraèdre à symétrie rhombique T_b sur le plan ab .

Dans le plan (ac^*) nous mesurons $^2g_y = 4.36$ dans une direction à 20° du plan du feuillet et $^2g_x = 3.66$. Les axes Oz sont situés dans le plan du feuillet ab , le long de b et à $\pm 40^\circ$ de l'axe a .

Nous pouvons remarquer dans le plan (bc^*) la présence de signaux à $g \sim 3.92$ dans des directions à $\pm 30^\circ$ de b . Ces signaux doivent correspondre à des sites T_b dont les axes Oy ne sont pas situés dans ce plan.

Des mesures effectuées à champ fort, dans les trois plans, montrent l'existence de signaux de résonance pour des champs magnétiques supérieurs à 3300 G. Dans le plan ac^* nous avons détecté des signaux plus intenses dans une direction faisant un angle voisin de 20° avec c^* . Les valeurs correspondent à celles attendues (d'après Wickman) de $^3g_x \sim 1.6$ pour T_b et de $^2g_y \sim 1.1$ pour T_a . Dans le plan bc^* , le long de b nous observons $^3g_y \sim 1.1$ pour T_b .

3.2.5. Nous avons étudié sous forme de monocristaux des prélèvements différents d'un gros monocristal de la phlogopite étalon, ainsi que trois échantillons de divers phlogopites: deux phlogopites de Madagascar 39 292 et 9465 (collection du Museum) et une phlogopite ABL n°2 Fig. 10 et 11.

Nous retrouvons les quatre sites identifiés dans la phlogopite de référence: seules les

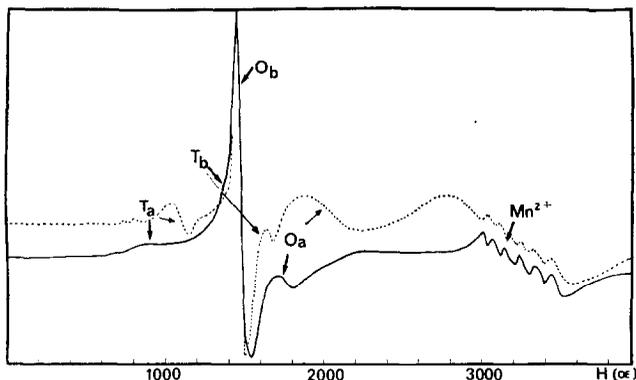


FIG. 10. Spectre RPE de la phlogopite ABL n°2 à la température ambiante en bande X (en pointillé le spectre de la phlogopite I dans les mêmes conditions) (H parallèle à c^*).

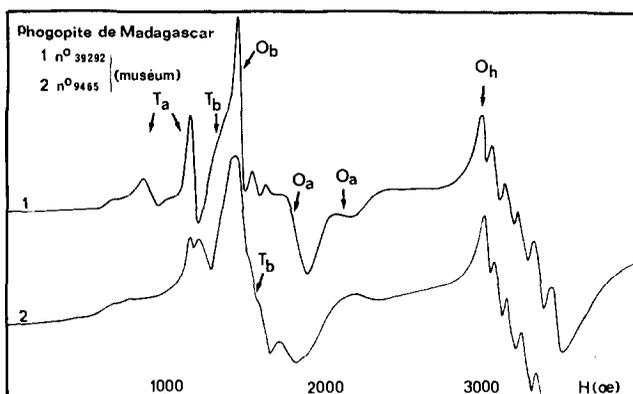


FIG. 11. Phlogopite de Madagascar: spectre RPE à la température ambiante en bande X: (H parallèle à c^*).

intensités relatives des signaux T_a et T_b varient. Les proportions relatives des sites T_a et T_b varient dans les différents prélèvements d'un même monocristal, nous confirmant ainsi l'hétérogénéité des échantillons naturels.

Dans les phlogopites de Madagascar il apparaît un signal à $g \sim 2$ dont l'intensité est maximum quand $H \parallel c^*$. On ne peut exclure que la présence de ce signal soit liée à l'existence d'impuretés ferrifères en inclusion.

4. Discussion des Resultats

Nous devons remarquer que nos mesures n'ont pas été effectuées dans tout l'espace mais dans trois plans perpendiculaires. Les valeurs extrêmes obtenues pour g ne correspondent aux valeurs principales de ce tenseur

que si les axes principaux sont dans les plans considérés. Cette dernière hypothèse nous paraît justifiée ici, compte tenu de la structure des phyllosilicates et du champ cristallin autour de chaque site de substitution. De plus, les valeurs de g obtenues dans les trois plans sont en excellent accord avec celles données par les abaques de Wickman (4). Nous admettrons donc dans la suite de notre discussion que les axes magnétiques sont dans les étudiés.

4.1. Identification des Sites de Localisation du Fe^{3+}

4.1.1. Site O_b , $\lambda \sim \frac{1}{3}$. Les travaux effectués sur la résonance paramagnétique du Fe^{3+} ont montré qu'un facteur g isotrope voisin de 4 correspond à $\lambda \approx \frac{1}{3}$. Griffith (9) puis Loveridge et Park (10) ont montré que cette valeur était

la conséquence d'un champ cristallin de symétrie rhombique C_{2v} .

La nature du réseau des phyllosilicates ne permet que des environnements octaédriques ou tétraédriques des ions Fe^{3+} . Dans la muscovite Fe^{3+} est substitué à Al^{3+} , la probabilité de le trouver en site octaédrique sera deux fois plus grande que celle de le trouver en site tétraédrique (2 Al^{3+} octaédrique pour 1 Al^{3+} tétraédrique).

Dans la phlogopite de référence, Mamy (2) a trouvé 2.66 Fe^{3+} octaédrique pour 1 Fe^{3+} tétraédrique. C'est pourquoi nous attribuons les signaux les plus intenses aux espèces octaédriques d'où le symbole O . L'appellation O_b sera utilisée par référence aux travaux effectués par effet Mössbauer sur ces sites octaédriques de symétrie C_{2v} (11).

Les axes RPE (repérés à partir des maxima d'intensité) coïncident aussi bien dans le cas de la muscovite que dans celui de la phlogopite avec ceux des octaédres $\text{FeO}_4(\text{OH})_2$ où les deux OH sont en position cis (Fig. 12). La symétrie C_{2e} est la conséquence de l'angle entre la liaison OH et la liaison Fe-O qui empêche l'existence d'un plan de symétrie pour l'octaèdre considéré (12).

4.1.2. Site O_a $\lambda \sim 0.1$. Dans la phlogopite les signaux correspondants sont les plus intenses de tout le spectre après ceux de l'espèce O_b . L'axe Oz de cette espèce est voisin de celui des octaédres $\text{FeO}_4(\text{OH})_2$ où les deux hydroxyles sont situés à l'extrémité de l'axe (Fig. 13). Nous appellerons O_a cette espèce octaédrique à symétrie axiale. Ces signaux sont moins intenses que ceux de l'espèce O_b , car dans un mica trioctaédrique les sites O_b sont deux fois plus nombreux que les sites O_a . Les sites O_a n'existent pas dans la muscovite ce qui confirme donc son appartenance au groupe spatial $C_{2/m}$. Rappelons que, pour ce minéral deux cavités octaédriques sur trois sont occupées. Les OH étant en position donnée, il en résulte que, suivant la localisation des Al, il y a apparition ou non des O_a . En cas d'absence de ce site, la localisation des Al est univoque et conduit au groupe spatial $C_{2/m}$ (Fig. 14).

4.1.3. Site T_a . Les sites O_a et O_b sont les seuls sites octaédriques possibles pour les minéraux étudiés, les signaux de l'espèce T_a étant moins intenses que les précédents, nous

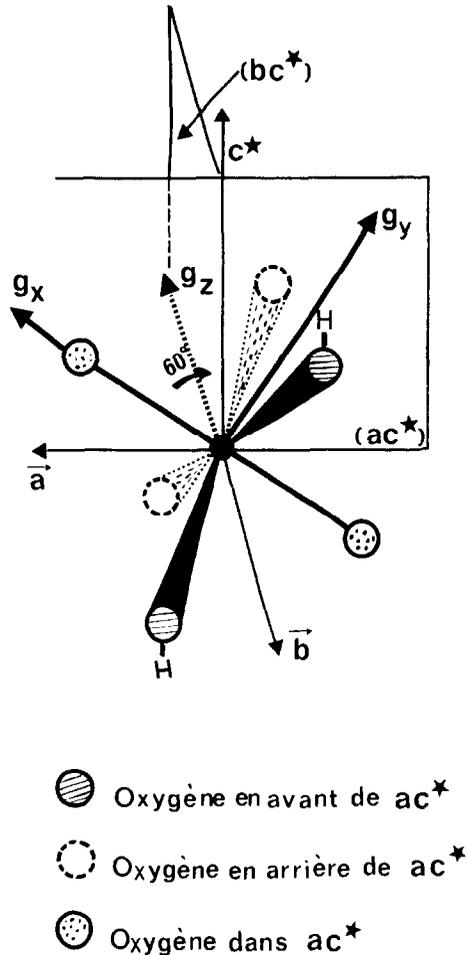
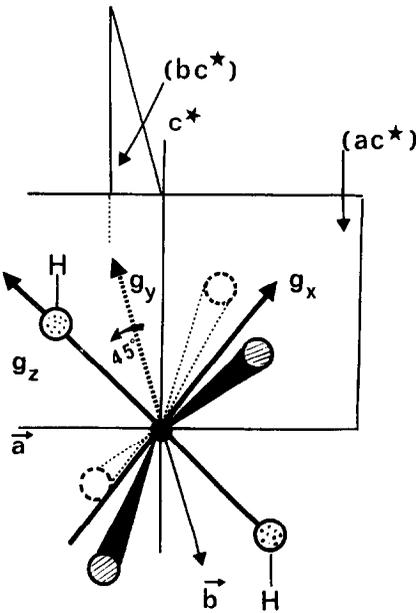


FIG. 12. Phlogopite I: orientation des axes magnétiques du site O_b par rapport aux axes cristallins.

les attribuerons à une espèce tétraédrique FeO_4 . Les valeurs de g observées le long des axes sont parfaitement cohérentes entre elles et correspondent d'après les abaques de Wickman à $\lambda \sim 0.02$ et $\lambda \sim 0.06$ donc à une symétrie fortement uniaxiale du champ cristallin.

Aussi bien dans le cas de la muscovite que dans le cas de la phlogopite, les axes Oz des sites tétraédriques T_a sont confondus avec les trois directions de liaison Fe-O allant d'un site tétraédrique voisin (Figs. 1, 7 et 8). Par exemple, dans le plan $(b_m c^*)$ de la muscovite et (bc^*) de la phlogopite il existe deux liaisons FeO symétriques l'une de l'autre par rapport au plan ac^* (en pointillés sur la Fig. 14), et nous observons effectivement Figs. 3 et 6 deux sites



-  Oxygène en avant de ac^*
-  Oxygène en arrière de ac^*
-  Oxygène dans ac^*

FIG. 13. Phlogopite I: orientation des axes magnétiques du site O_a par rapport aux axes cristallins. Valeurs de g le long de ces axes.

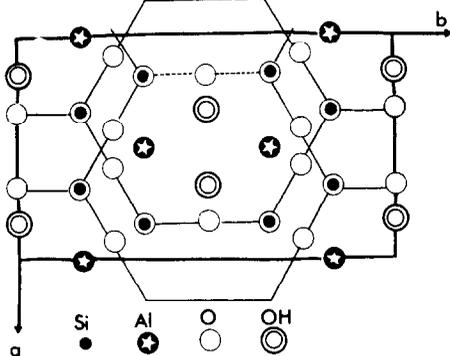


FIG. 14. Muscovite: schéma structural pour le groupe $C_{2/m}$: projection d'un feuillet sur le plan (ab) .

T_a et T'_a dans ce plan dont les axes sont symétriques par rapport à (ac^*) .

Dans le cas de la muscovite, Gatineau a montré (1) que les substitutions tétraédriques

formaient des chaînes parallèles aux directions $[10]$, $[11]$, et $[1\bar{1}]$. Les observations de Gatineau conduisent aux mêmes interprétations dans les phlogopites. La substitution d'un Fe^{3+} à un Si^{4+} crée une charge négative statistiquement répartie sur les trois oxygènes à la surface du feuillet. Dans une même chaîne, chaque oxygène relié à deux substitutions trivalentes (Al^{3+} ou Fe^{3+}) voisins possède un excès de charge négative, entraînant ainsi une dissymétrie du champ cristallin. Statistiquement les axes de champ cristallin sont répartis suivant les trois directions de liaison FeO (Fig. 15). Ce schéma correspond au cas idéal où il n'y a pas de rotations de tétraèdres. L'existence de ces rotations peut contribuer à l'origine de l'aplatissement des maxima de g pour le site T_a .

4.1.4. Site T_b , $\lambda \sim 0.3$ (Fig. 16). La faible intensité des signaux de cette espèce, et la valeur de λ , nous conduit à les attribuer à des espèces tétraédriques de symétries C_{2v} . Les axes O_y de ces sites T_b sont dirigés vers le centre des six positions possibles des groupes

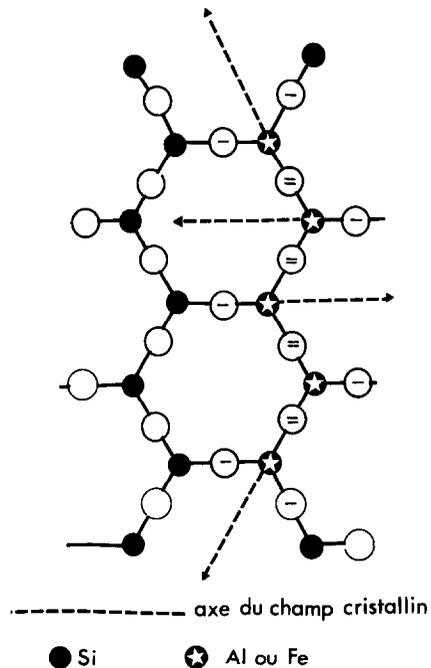
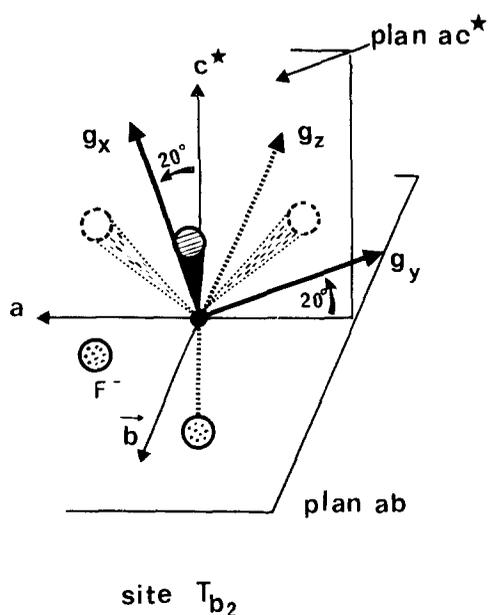


FIG. 15. Schéma traduisant la localisation possible des substitutions tétraédriques, et les conséquences sur la symétrie du champ cristallin autour des cations Fe^{3+} .



- site T_{b2}
-  Oxygène en avant de ac^*
 -  Oxygène en arrière de ac^*
 -  Oxygène dans ac^*

FIG. 16. Phlogopite I: orientation des axes magnétiques du site tétraédrique T_b par rapport aux axes du cristal.

OH^- ou F^- . La formule de la phlogopite étudiée nous indique une substitution d'environ 10% des hydroxyles par des ions F^- . Nous pensons que ces ions F^- créent une dissymétrie supplémentaire du champ cristallin, susceptible d'entraîner une symétrie C_{2v} pour le site tétraédrique. Deux faits semblent confirmer cette hypothèse.

(a) Nous n'avons jamais pu identifier un site T_b dans une muscovite: ce qui en accord avec le fait qu'en général le taux de fluor n'y est jamais supérieur à 1% alors qu'il est fréquemment supérieur à 5% dans les phlogopites.

(b) L'une des phlogopites étudiée (ABL n°2) contient un taux de fluor particulièrement important, et nous observons que l'épaulement au voisinage de $g \sim 4$ caractéristique de l'espèce T_b y est plus important que pour la phlogopite de référence (Fig. 10).

Nous devons donc remarquer ici, que la symétrie du champ cristallin autour des ions Fe^{3+} n'est pas due uniquement à l'environnement immédiat, puisque les ions F^- situés à plus grande distance influencent le tenseur du 2e ordre de l'hamiltonien de spin, au point de transformer la symétrie axiale en symétrie rhombique.

4.2. Application des graphes $g=f(\theta)$ à la détermination des substitutions isomorphes dans les micas

4.2.1. La conservation de la charpente du réseau tridimensionnel dans les phyllosilicates nous a conduit à comparer les variations angulaires de g obtenues pour les échantillons de références aux valeurs de g obtenues pour d'autres phyllosilicates pour une orientation donnée de H par rapport aux axes cristallins, dans le but de localiser les ions Fe^{3+} dans ces échantillons.

Dans le cas où les échantillons étudiés sont des monocristaux suffisamment gros pour être orientés avec précision dans le champ H , la généralisation est facile et sans ambiguïté; dans la mesure où les axes principaux du tenseur g sont situés dans les plans étudiés, les graphes obtenus peuvent être directement comparés à ceux des micas de référence.

Lorsqu'une étude sur monocristal est impossible le travail sur film orienté, avec le champ H perpendiculaire au plan des feuillets, permet une analyse rapide de l'échantillon par comparaison avec les spectres des cristaux de référence quand H est parallèle à c^* .

Le travail sur poudre devra le plus souvent être évité: les espèces O_a et T_a donneront des signaux larges, se recouvrant et leur distinction sera difficile. Néanmoins la présence de signaux intenses à $g \sim 2.4$ permettra de présumer l'existence de l'espèce O_a . De plus les spectres de poudre sont particulièrement difficiles à interpréter du fait de l'apparition des signaux parasites.

Les autres échantillons de micas étudiés sont des céladonites et des pyrophyllites.

4.2.2. *Céladonites formule idéale* $\text{KSi}_4\text{Al-MgO}_{10}(\text{OH})_2$. Nous avons étudié deux échantillons: l'un naturel fourni et étudié par M. Desprairie, l'autre de synthèse dopé au Fe^{3+} fourni par M. Velde. Ces céladonites n'existent

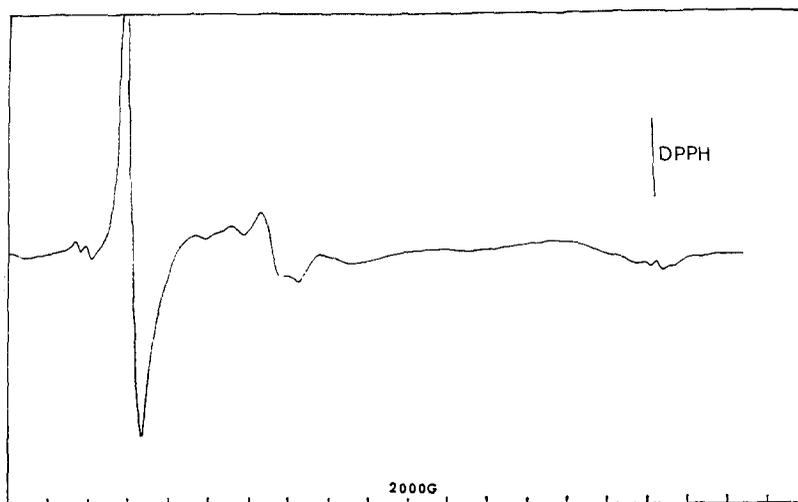


FIG. 17. Spectre RPE de la pyrophyllite de Zermatt en bande X à la température ambiante.

malheureusement qu'en poudre. Leurs spectres RPE ne présentent qu'un seul signal, large, ferromagnétique, très intense. Le ferromagnétisme gêne l'observation, de sorte qu'on ne peut se prononcer de façon certaine sur l'existence d'un ou deux sites octaédriques, et en conséquence sur le groupe spatial. Cependant la non apparition de signaux au voisinage de $g = 4.17$, laisse présumer l'inexistence ou un taux très faible de substitution en couche tétraédrique.

4.2.3. *Pyrophyllite formule idéale* $\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Deux échantillons fournis par le Museum ont été étudiés: une pyrophyllite de Zermatt (Fig. 17) et une de Caroline du nord. Ils se présentaient sous forme d'aiguilles et nous avons travaillé avec H perpendiculaire à l'axe de ces aiguilles. Le signal de résonance apparaît entre 650 et 700 G. Il ne peut s'agir de l'espèce T_a , car le Fe^{3+} y est substitué essentiellement en couche octaédrique. Dowsing et Gibson (6) ont montré qu'une espèce de symétrie rhombique, avec $\lambda \approx \frac{1}{3}$ mais pour laquelle D était de l'ordre de $h\nu$, doit présenter des signaux de résonance pour de telles valeurs de H . Ces résultats correspondent donc à la présence d'un site octaédrique unique O_b , situé dans un champ cristallin plus faible; la pyrophyllite semble donc appartenir au groupe spatial centro symétrique $C_{2/m}$.

5. Conclusion

L'environnement du Fe^{3+} dans les micas est matière à étude depuis de nombreuses années (13-16). Les auteurs affirment généralement que Fe^{2+} et Fe^{3+} sont octaédriquement coordonnés. Taylor et coll. (11) ont mis en évidence, par effet Mössbauer, l'existence de Fe^{3+} en site tétraédrique. Néanmoins, les déplacements chimiques étant voisins, il est très difficile de séparer par effet Mössbauer le Fe^{3+} octaédrique du Fe^{3+} tétraédrique; de plus l'interférence des signaux rend difficile l'appréciation même approchée des quantités relatives des deux sites. Il est donc impossible de distinguer les différents sites tétraédriques (T_a et T_b) et octaédriques entre eux (O_a et O_b). De plus l'effet Mössbauer ne donne aucune indication concernant les axes de champ cristallin, donc ne permet pas une vérification des attributions à partir des données cristallographiques. La R.P.E. apparaît donc comme une méthode beaucoup plus fine, dans la localisation des substitutions isomorphiques. Les résultats obtenus sont cohérents avec les répartitions données par les formules des échantillons étudiés. Les résultats obtenus concernant les sites octaédriques sont cohérents avec ceux trouvés par Kemp (17) pour une phlogopite et viennent les compléter:

cependant l'apport le plus original de ce travail concerne les sites tétraédriques T_a et T_b .

En première approximation dans les minéraux n'ayant pas subi d'altération oxydante, le cation Fe^{3+} est réparti suivant les mêmes lois que le cation Al^{3+} , donc apparaît comme un véritable élément traceur. Il est évident que les attributions des différents sites à partir de la valeur du facteur g expérimental ne saurait être généralisées à une charpente différente de celles des phyllosilicates. Mais au sein de la famille des micas, la R.P.E. nous permet d'obtenir des résultats intéressants concernant la structure. De plus les quantités relatives de Fe^{3+} en couche octaédrique ou tétraédrique peuvent aider à prévoir la localisation du déficit de charge dont dépend la réactivité du feuillet (sous réserve de probabilité de transitions comparables).

Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier très vivement Monsieur le Professeur Livage, laboratoire de Chimie du Solide, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris, qui a mis son appareil Jeol à notre disposition, Monsieur le Professeur E. G. Derouane, Facultés Universitaires de Namur (Belgique) pour l'utilisation de son spectromètre Bruker BER 400, et Mademoiselle de la Calle qui a repéré sur les monocristaux la direction des axes cristallins.

Références

1. L. GATINEAU, *Bull. Soc. Fr. Mineral Crystallogr.* **87**, 321–355 (1964).
2. MAMY, Communication personnelle (1974).
3. A. ABRAGAM ET B. BLEANEY, "RPE des ion de transition," Chap. 3, PUF (1971).
4. H. WICKMANN, M. P. KLEIN, ET D. A. SHISLEY. *J. Chem. Phys.* **42**, 2113 (1965).
5. W. E. BLUMBERG, *Magn. Resonance Biol. Syst.* **119**, (1967).
6. R. D. DOWSING ET J. F. GIBSON, *J. Chem. Phys.* **50** (1) 294 (1969). R. D. DOWSING, J. F. GIBSON, M. GOODGAM, ET P. J. HAYWARD, *J. Chem. Soc.*, 187 (1969).
7. R. ASA, *J. Chem. Phys.* **52**, 3919 (1970).
8. W. W. SWEENEY, D. COUCOUVANIS, ET R. E. COFFMAN, *J. Chem. Phys.* **59**, 369 (1973).
9. J. S. GRIFFITH, *Molec. Phys.* **23**, 310 (1964).
10. D. LOVERIDGE ET S. PARKE, *Chem. Glasses* **12**, 19 (1971).
11. G. B. TAYLOR, A. P. RUOTSALA, ET RO KEELONG, *Clays Clays*, **16**, 381–391 (1968).
12. W. VEDDER, *Amer. Mineral.* **49**, 736–767 (1964).
13. H. POLLAK, M. DE COSTER, ET S. AMELINCK, *Phys. Status Solidi* **2**, 1653–1659 (1962).
14. P. J. MALDEN ET R. MEADS, *Nature* **215**, 844–846 (1967). P. J. MALDEN ET R. MEADS, *Clay Minerals* **10**, 313 (1975).
15. C. L. HERZENBERG, D. L. RILEY, ET R. LAMOREAUX, *Nature (London)* **219**, 364–365.
16. J. JONES, B. ANGEL, ET P. HALL, *Clay Mineral.* **10**, 257 (1974).
17. R. C. KEMP, *Phys. Status Solidi.* **57**, K 79 (1973). R. C. KEMP, *J. Phys. Chim. C. Solid State Phys.* **5**, 3566–3572 (1972).