

## SPECTRES DIAGNOSTIQUES DE RÉFLEXION DES MINÉRAUX DANS LE DOMAINE INFRAROUGE LOINTAIN.

Mikhail Ostroumov<sup>1</sup>,  
Bernard Lasnier<sup>2</sup>,  
Emmanuel Fritsch<sup>2</sup>, et  
Serge Lefrant<sup>2</sup>

### RÉSUMÉ

Ce travail présente la première étude minéralogique en spectrométrie infrarouge de réflexion dans le domaine lointain. Dans ce domaine, les spectres de réflexion sont surtout typiques pour les composés à force de liaison interatomique relativement faible (sulfures, oxydes d'éléments de basse valence, halogénures, carbonates, sulfates, nitrates). En même temps, les composés chimiques à forces de liaison relativement élevées (silicates) présentent aussi des profils caractéristiques. Avec la spectrométrie Raman, cette méthode non destructive pourra aider à la résolution des problèmes actuels de minéralogie mais offre aussi des perspectives d'utilisation en géologie cosmique, volcanologie, planétologie et astronomie.

Mots-clés: Spectrométrie infrarouge de réflexion, infrarouge lointain, minéraux.

### RESUMEN

Este trabajo presenta el primer estudio mineralógico de la espectrometría infrarroja de reflexión en la región lejana. En esta región los espectros de reflexión son sobre todo típicos para los compuestos con fuerza de enlace interatómico relativamente débil (sulfuros, óxidos de elementos de baja valencia, halogenuros, carbonatos, sulfatos, nitratos). Al mismo tiempo, los compuestos químicos con fuerzas de enlace relativamente elevadas (silicatos) presentan también los espectros característicos. Con la espectrometría Raman este método no destructivo podrá ayudar en la resolución no solamente de los problemas actuales de mineralogía, también ofrece las perspectivas del uso en geología cósmica, vulcanología, planetología y astronomía.

Palabras clave: Espectrometría infrarroja de reflexión, infrarrojo lejano, minerales.

### ABSTRACT

This paper presents the first mineralogical study of far infrared reflection spectrometry. In this domain, spectra are particularly typical for compounds with a relatively weak strength of the interatomic bond (sulphides, oxides of the low valence elements, halogenides, carbonates, sulphates, nitrates). At the same time, chemical compounds with a relatively high bondings (silicates) present also characteristic profiles. This non-destructive method, together with Raman spectrometry, will be capable of solving some of the present problems in mineralogy as well as in cosmic geology, volcanology, planetology and astronomy.

Keywords: Infrared reflection spectrometry, far infrared, minerals.

---

<sup>1</sup>Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, Departamento de Geología y Mineralogía, Edificio "U", Ciudad Universitaria, 58000 Morelia, Michoacán, México.  
ostroum@zeus.ccu.umich.mx

<sup>2</sup>Laboratoire de Physique Cristalline, Institut des Matériaux de Nantes, Université de Nantes, 2 Rue de la Houssinière, B.P. 32229, 44322 Nantes, cedex 3, France.  
lasnier@chimie.univ-nantes.fr, fritsch@cnsr-immn.fr, lefrant@cnsr-immn.fr

## INTRODUCTION

Le domaine infrarouge se subdivise en trois régions: infrarouge proche (PIR : 13,333-4,000  $\text{cm}^{-1}$  ou 0.8-2.5  $\mu\text{m}$ ); infrarouge moyen (IRM: 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  ou 2.5-25  $\mu\text{m}$ ); infrarouge lointain (IRL : 400-10  $\text{cm}^{-1}$  ou 25-1000  $\mu\text{m}$ ).

Le domaine du proche infrarouge est favorable pour l'identification des bandes typiques de certains groupes chimiques ou ions tels que  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ . On peut donc utiliser ces bandes d'absorption pour l'analyse qualitative ou semiquantitative de ces entités et aussi pour déterminer quelques éléments.

Dans le domaine infrarouge moyen les bandes d'absorption ou de réflexion sont normalement dues aux divers groupements atomiques des minéraux. Les spectres dans l'infrarouge moyen d'un minéral apportent toujours des informations importantes sur les groupements fonctionnels qui le constituent. La plupart des bandes caractéristiques des minéraux se rencontrent dans la zone moyenne du spectre infrarouge. De ce fait, les recherches sur les minéraux et les gemmes sont nombreuses dans ce domaine. En particulier, un catalogue des spectres infrarouges de réflexion des minéraux et des matériaux gemmes est maintenant en cours d'impression (Ostroumov et al., à paraître) car la spectrométrie infrarouge de réflexion présente de nombreux avantages comparée à la spectrométrie infrarouge d'absorption des minéraux (Ostroumov et al., 1995).

Le domaine de l'infrarouge lointain est la zone où l'on observe les bandes fondamentales de basses fréquences des différents groupements atomiques. Cette zone n'est pas ce jour bien étudiée pour les minéraux.

Ce travail a été entrepris pour combler l'absence de références sur la spectrométrie infrarouge de réflexion des minéraux en général et des gemmes en particulier dans le domaine lointain.

Le détail des méthodes expérimentales, l'échantillonnage, l'obtention des spectres et les instruments utilisés font l'objet d'une publication antérieure (Ostroumov et al., 1995). Soulignons seulement que tous les spectres, discutés dans ce travail, ont été acquis au moyen d'un spectromètre Nicolet 20SXC-FTIR. Enregistrés sur disquettes, tous les spectres sont disponibles au Laboratoire de Physique Cristalline de l'IMN et au Laboratoire de Gemmologie de l'Université de Nantes.

## QUELQUES DONNÉES THÉORIQUE

On sait que la position des bandes fondamentales dans le spectre infrarouge des minéraux dépend de la force relative des liaisons chimiques entre des atomes adjacents. La force relative à son tour dépend de la valence du cation et de l'anion, du nombre de coordination du cation, de la distance inter-atomique cation-anion et de la masse du cation. Les limites des fréquences de vibration caractéristiques de différents groupes atomiques ont été calculées en utilisant les données structurales des

minéraux (Povarennykh, 1978). L'auteur de cette recherche a montré que les limites des fréquences vibrationnelles pour chaque classe cristallographique dépendent des variations de composition, de la dimension et de la masse des atomes d'une classe donnée. Les données calculées par A.Povarennykh confirment la présence des bandes caractéristiques dans le domaine infrarouge lointain de certains minéraux. On suppose que ces bandes sont surtout typiques des entités à faible force relative de liaison interatomique comme c'est le cas dans les sulfures, les oxydes d'éléments de basse valence, les halogénures, les carbonates, les sulfates et les nitrates.

## RÉSULTATS ANALYTIQUES

Ce travail est la première étape d'une étude systématique des spectres effectuée en réflexion dans le domaine de l'infrarouge lointain de certains minéraux et gemmes. Nous avons examiné environ 70 espèces et variétés minérales. En considérant l'effet d'orientation des cristaux et des pierres brutes, nous avons effectué des enregistrements des spectres infrarouges en réflexion sur les cristaux d'orientation connue, ce qui donne un total de plus de 100 spectres de réflexion.

Selon nos données, il est possible d'affirmer que dans le domaine infrarouge lointain, les minéraux sont caractérisés par plusieurs bandes étroites et intenses. Le spectre de réflexion dans l'infrarouge lointain étant lié directement à la structure de la matière, c'est-à-dire aux constantes physiques de celle-ci, il est donc tout indiqué pour tenter d'identifier l'espèce minérale. Chaque minéral, gemme naturel ou de synthèse présente un spectre de réflexion l'infrarouge lointain bien particulier, ce qui permet, comme dans le domaine moyen, une identification rapide de l'espèce minérale. La nature physique des bandes d'absorption et parfois de réflexion des minéraux a été déjà examinée par différents auteurs (Lazarev, 1966; Povarennykh, 1978; Farmer, 1983, etc.). Cette recherche n'est donc pas discutée ici, notre recherche ayant surtout un but diagnostique.

En premier lieu, les données expérimentales confirment en général les calculs théoriques. Dans les spectres obtenus, nous observons la présence de bandes caractéristiques des minéraux des différentes classes cristallographiques: sulfures, oxydes, halogénures, carbonates, sulfates, phosphates (Figure 1, A-H). En plus, dans le domaine infrarouge lointain, nous avons détecté quelques bandes typiques pour les silicates. Il faut indiquer que pour plusieurs minéraux les spectres de réflexion de l'infrarouge lointain sont souvent plus caractéristiques par la forme et le nombre des bandes que les mêmes spectres dans le domaine moyen. Dans le Tableau 1, on peut voir les bandes de réflexion les plus intenses des différents minéraux. Toutes les bandes caractéristiques, d'intensité moyenne ou faible seront données dans le catalogue spécial en préparation.

Les spectres infrarouges de réflexion des silicates, comme bien sûr aussi des autres minéraux, dépendent de leur composition chimique et de leur particularités structurales. Dans le domaine infrarouge lointain des silicates, nous pouvons

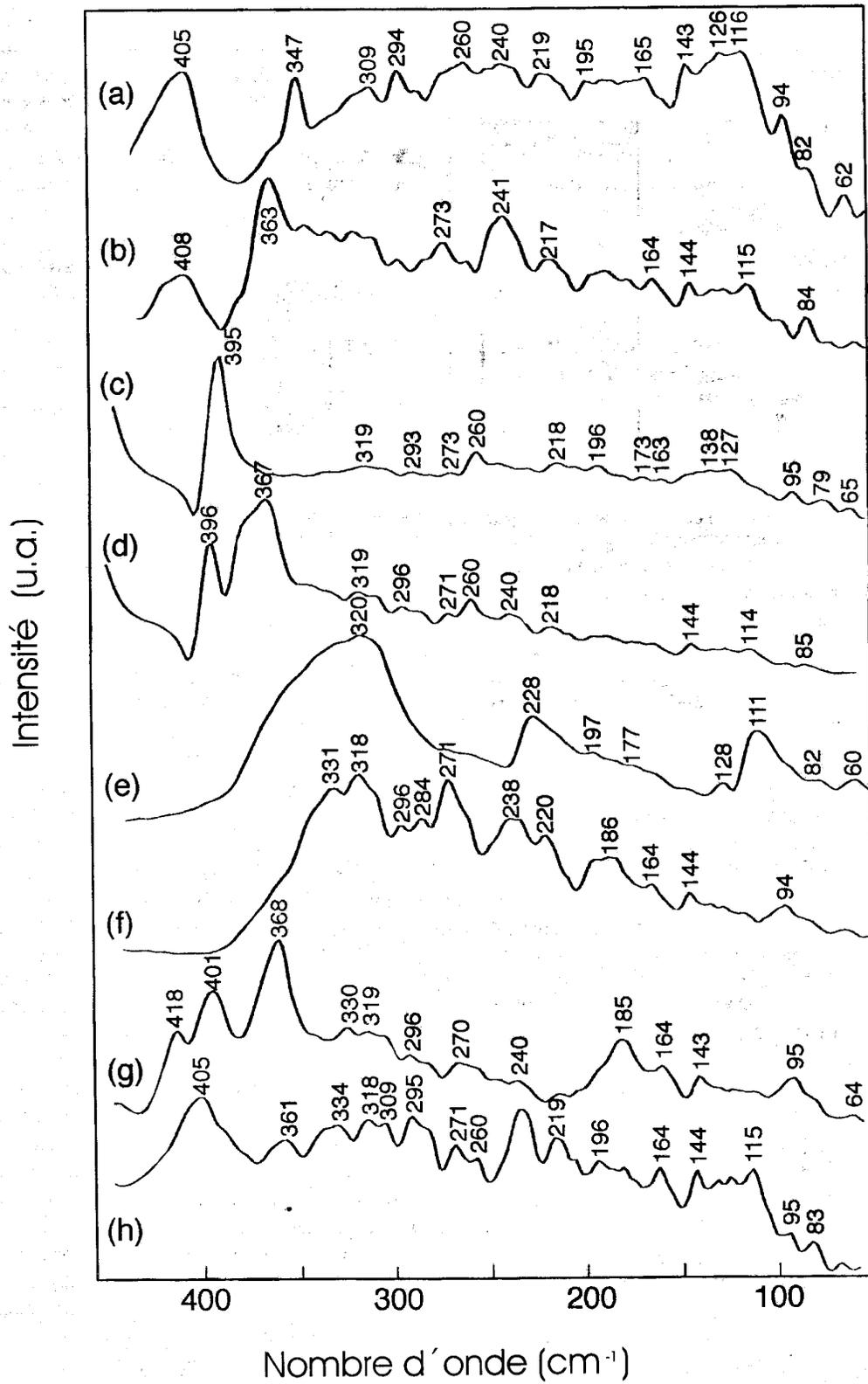


Figure 1: Spectres infrarouges de réflexion des minéraux dans le domaine lointain : A - Pyrite, B - Gibbsite, C - Quartz I c, D - Quartz II c, E - Calcite, F - Apatite, G - Oligoclase, H - Labradorite.

Tableau 1. Bandes caractéristiques des certaines composés avec faibles liaisons interatomiques.

| Minéral         | Maximum de réflexion (en $\text{cm}^{-1}$ ) |            |            |      |
|-----------------|---|------------|------------|------|
|                 | >300  | 300-200    | 200-100    | <100 |
| Sulfures        |   |            |            |      |
| Pyrite          | 405<br>347                                  | 294        |            |      |
| Oxydes          |   |            |            |      |
| Spinelles       | 307   | 258        | 164        |      |
| Chrysobéryl     | 365   | 259        | 198        |      |
| Corindon        | 322   | 258        | 197        |      |
| Quartz II c 396 | 260<br>367                                  | 163        | 144        | 85   |
| Sels oxygénés   |   |            |            |      |
| Apatite         |   |            |            |      |
| Turquoise 318   | 331<br>238                                  | 271        | 186        | 94   |
| Calcite         | 310   | 260        | 198        | 83   |
| Baryte          | 320   | 228<br>209 | 111<br>199 | 95   |
| Wulfénite       |   |            | 182<br>123 | 62   |

observer certaines bandes (Tableau 2) et donc obtenir beaucoup d'informations détaillées sur la nature des espèces de cette classe cristallochimique. Dans ce domaine également les spectres de réflexion des composés chimiques avec force de liaison élevée (silicates) présentent aussi des profils caractéristiques.

#### QUELQUES EXEMPLES PRATIQUES

La littérature internationale ne montre pas beaucoup de recherches sur la spectrométrie infrarouge des minéraux dans le domaine lointain. On sait, par exemple, une étude particulière et détaillée sur les spectres d'absorption des silicates dans ce domaine (John et al., 1975). D'après ces auteurs, les spectres obtenus dans l'infrarouge lointain permettent en général de déterminer pour certains silicates la symétrie, le nombre de coordination et l'ordre du cation dans la structure, les caractéristiques des mélanges isomorphes et le degré de désordre de la structure cristalline. Nos résultats obtenus à l'aide des spectres de réflexion confirment ces possibilités pour les olivines, pyroxènes, feldspaths, etc. Par exemple, dans la série des feldspaths Na-Ca (plagioclases), nous observons la bande caractéristique de vibration Cation-Anion près de  $200 \text{ cm}^{-1}$ . Dans le spectre de réflexion des plagioclases acides (albite-oligoclase) cette bande se situe à  $187\text{-}184 \text{ cm}^{-1}$  (Figure 1 G). La dernière bande se place à des longueurs d'onde plus courtes (fréquences plus hautes) jusqu'à  $240\text{-}237 \text{ cm}^{-1}$  selon l'augmentation de la teneur en anorthite dans la composition chimique des plagioclases (Figure 1H). Dans ce cas il est possible de connaître l'espèce du feldspath en utilisant les courbes de calibrage.

La turquoise (phosphate complexe) est un autre exemple. La turquoise a été soumise depuis longtemps à divers traitements afin d'améliorer sa valeur en tant que gemme. De plus, on trouve sur le marché de nombreuses imitations. Séparer la turquoise naturelle non traitée de celle traitée et identifier

Tableau 2. Bandes typiques des composés avec forte liaison interatomique (silicates).

| Subdivision de silicates | Minéral            | Maximum de réflexion (en $\text{cm}^{-1}$ ) |         |         |      |
|--------------------------|--------------------|---|---------|---------|------|
|                          |                    | >300  | 300-200 | 200-100 | <100 |
| Néosilicates             | Olivine            | 360   | 292     | 165     |      |
|                          | Alm. <sup>1</sup>  | 380   | 235     | 192     |      |
|                          |                    | 318   |         | 135     |      |
|                          |                    | 397   |         | 144     | 64   |
| Cyclosilicates           | Zircon             | 313   |         |         |      |
|                          | Béryl              | 361   | 257     | 145     |      |
|                          |                    | Tour. <sup>2</sup>                          | 362     | 260     | 198  |
|                          | Diopside           | 403   | 292     | 144     |      |
|                          |                    | 332   |         |         |      |
| Phylosilicates           | Jadeite            | 360   | 249     | 137     |      |
|                          | Act. <sup>3</sup>  | 318   | 230     | 131     |      |
|                          | Musc. <sup>4</sup> | 345   | 259     | 140     | 91   |
| Tectosilicates           | Micr. <sup>5</sup> | 328   | 272     | 146     |      |
|                          |                    |   |         | 109     |      |
|                          | Sanidine           | 380   | 297     | 163     | 85   |
|                          |                    |   |         | 114     |      |
|                          | Olig. <sup>6</sup> | 401<br>368                                  |         | 185     | 95   |
| Labr. <sup>7</sup>       | 405                | 238   | 125     |         |      |
|                          | 318                |   |         |         |      |

1. Almandino; 2. Tourmaline; 3. Actinolite; 4. Muscovite; 5. Microcline; 6. Oligoclase; 7. Labradorite.

sans équivoque la turquoise synthétique ou d'imitation se révèle difficile avec les méthodes courantes utilisées généralement en gemmologie. Cependant, en appliquant la spectrométrie infrarouge de réflexion, le gemmologue peut obtenir les données nécessaires pour déterminer correctement la matière et son origine. Par exemple, la turquoise synthétique de Russie, qu'on vend en Europe, donne un spectre de réflexion dans le domaine lointain identique à la Gibbsite (hydroxyde d'aluminium) avec les pics principaux de cette phase situés à  $363$  et  $241 \text{ cm}^{-1}$  (Figure 1B). Sur le marché mexicain certains échantillons de la "turquoise" montrent les spectres caractéristiques de la magnésite.

#### CONCLUSION

La spectrométrie infrarouge de réflexion dans le domaine lointain complète bien la spectrométrie dans l'infrarouge moyen pour les différentes classes cristallochimiques des minéraux. Avec la spectrométrie Raman, cette méthode non-destructive permet de déterminer les espèces et les variétés minérales. A notre avis, la spectrométrie infrarouge de réflexion dans les domaines différents pourra aider à la résolution des problèmes actuels de minéralogie, comme par exemple, la détermination des minéraux proches par la composition chimique, les particularités de zonation, d'orientation optique, d'inclusions et de pléochroïsme. De même cette technique peut conduire à l'identification non-destructive des gemmes et des objets d'art, à la séparation entre les cristaux naturels et synthétiques, à l'identification du traitement et de l'imprégnation des

différentes substances de matériaux gemmes, etc. A l'aide de cette méthode on peut identifier à distance, de près ou de loin, les minéraux bruts ou taillés, dont les gemmes et les roches en géologie cosmique, en astronomie, en planétologie, en volcanologie.

## RÉFÉRENCES

- Farmer, V.C., 1983, The infrared spectra of minerals: Mineralogical Society of London, Second Edition.
- John, K.J., Hiser, A.L., et Karr, C.J., 1975, Far infrared spectroscopy of minerals—Infrared and Raman Spectroscopy of Lunar and Terrestrial Minerals: Bureau of Mines, Morgantown Energy Research Center, Academic Press, New York, p. 231-254.
- Lazarev, A.N., 1972, Vibrational Spectra of Silicates: Consultants Bureau, New York.
- Ostroumov, M.N., Lasnier, B.; Fritsch, E.; et Lefrant, S. (à paraître), Catalogue des spectres infrarouges de réflexion des minéraux et des matériaux gemmes: Bröker.
- Ostroumov, M.N., Lasnier, B., et Lefrant, S., 1995, Spectrométrie infrarouge de réflexion des matériaux gemmes: *Analisis*, v. 23, p.39-44.
- Povarennykh, A.S., 1978, The use of infrared spectra for the determination of minerals: *American Mineralogist*, v. 63, p. 956-959.

Manuscrit reçu: May 1, 1998

Manuscrit accepte: Decembre 8, 1998