

La microspectrométrie Raman des grenats X₃Y₂Z₃O₁₂. I, La série calcique naturelle ouvarovite-grossulaire-andradite = Raman microspectrometry of garnets X₃Y₂Z₃O₁₂. I, The natural calcic series uvarovite-grossular-andradite

Autor(en): **Pinet, Michèle / Smith, David C.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen
= Bulletin suisse de minéralogie et pétrographie**

Band (Jahr): **73 (1993)**

Heft 1

PDF erstellt am: **19.04.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-55559>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

La microspectrométrie Raman des grenats $X_3Y_2Z_3O_{12}$:

I. La série calcique naturelle ouvarovite-grossulaire-andradite

Raman microspectrometry of garnets $X_3Y_2Z_3O_{12}$:

I. The natural calcic series uvarovite-grossular-andradite

par Michèle Pinet¹ et David C. Smith¹

Abstract

The Raman spectra of forty calcic garnets belonging to the two continuous solid-solution series uvarovite-grossular and grossular-andradite are compared and contrasted. An examination of the wavenumber position of the sixteen major bands identified reveals trends which are reasonably linear for the principal high and low frequency bands which are under the indirect control of the trivalent cations, being the only variables in the system. On the other hand for certain medium frequency bands it seems that the ionic radii and/or the atomic masses of the trivalent cations act directly by creating specific bands which can be considered as «chemical markers» of Al^{3+} , Fe^{3+} or Cr^{3+} . This tripling of the bands raises doubts over the attribution of the garnet structure to the $Ia\bar{3}d$ space group (at least at the local level) for which the octahedral sites should not play any role. For the majority of the bands the wavenumber sequence of the end-members is correlated with that of the trivalent cations' ionic radii and/or atomic masses as well as with their unit cell parameter. Compared with the data presented by HOFMEISTER and CHOPELAS (1991) based on a theoretical approach and on spectra limited to the end-members, this «naturalistic» study on continuous series demonstrates some differences in interpolation between the end-members.

Keywords: Raman spectrometry, garnets, uvarovite, grossular, andradite.

Résumé

Les spectres Raman de quarante grenats calciques naturels appartenant aux séries continues ouvarovite-grossulaire et grossulaire-andradite sont comparés morphologiquement entre eux. Le suivi de la position du nombre d'onde des seize bandes importantes répertoriées montre des tendances globalement linéaires pour les principales bandes de hautes et de basses fréquences qui sont sous le contrôle indirect des cations trivalents, seules variables de ces séries. Par contre pour certaines bandes de moyennes fréquences il semble que les rayons ioniques et/ou les masses atomiques des cations trivalents agissent de façon directe en donnant naissance à des bandes spécifiques qui peuvent être considérées comme des «marqueurs chimiques» de Al^{3+} , Fe^{3+} ou Cr^{3+} . Ce triplement des bandes met en doute l'attribution de la structure grenat au groupe spatial $Ia\bar{3}d$ (au moins au niveau local) pour lequel les sites octaédriques ne devraient jouer aucun rôle. Pour la plupart des bandes la séquence du nombre d'onde des pôles chimiques est corrélée avec celle des rayons ioniques et/ou des masses atomiques des cations trivalents ainsi qu'avec celle du paramètre de la maille. Comparé aux données présentées par HOFMEISTER et CHOPELAS (1991) basées sur une approche théorique et sur des spectres limités aux pôles, cette étude «naturaliste» sur des séries continues démontre pour quelques bandes des différences d'interpolation entre les pôles.

1. Introduction

L'étude de la spectrométrie vibrationnelle Raman d'un grenat $X_3Y_2Z_3O_{12}$ par la théorie des groupes dans une symétrie idéale $Ia\bar{3}d$ (O_h^{10}),

montre que son spectre devrait présenter 25 bandes: $3A_{1g} + 8E_g + 14T_{2g}$ (TARTE, 1965; HURRELL et al., 1968; KONINGSTEIN et MORTENSEN, 1968; MOORE et al., 1971; DELANY, 1981; McMILLAN et al., 1989; HOFMEISTER et CHOPELAS, 1991; GILLET

¹ Laboratoire de Minéralogie, Muséum National d'Histoire Naturelle, 61, rue de Buffon, F-75005 Paris, France.

et al., 1992). Sur ces 25 bandes, quatorze ($2A_{1g} + 5E_g + 7T_{2g}$; bandes de 1 à 14 (HC1 à HC14 de HOFMEISTER et CHOPELAS) correspondraient aux vibrations internes des tétraèdres ν_1 à ν_4 , quatre ($1A_{1g} + 1E_g + 2T_{2g}$; HC15 à HC18) à leurs rotations $R(\text{SiO}_4)$ et quatre autres ($1E_g + 3T_{2g}$; HC26 à HC29) à leurs translations $T(\text{SiO}_4)$. Trois autres bandes ($1E_g + 2T_{2g}$; HC22, 24 et 25) sont attribuées aux translations des cations divalents $T(X)$, une quatrième (HC23) étant active seulement en infra-rouge. Cette règle de sélection n'attribue aucun rôle en Raman aux cations trivalents dans les sites octaédriques Y qui sont centrosymétriques, l'action de ces derniers serait observée uniquement en infra-rouge (HC19 à 21). Néanmoins la géométrie des tétraèdres, distribués dans la structure grenat (ex: NOVAK et GIBBS, 1971), est sous les multiples influences physico-chimiques qu'exercent les substitutions isovalentes dans les sites divalents et trivalents.

Les attributions des bandes Raman (par exemple: GRIFFITH, 1969, 1975 et 1987; MOORE et al., 1971; WHITE, 1975; DELANY, 1981; HOFMEISTER et CHOPELAS, 1991) ne sont pas unanimes pour ces différents auteurs: par exemple, la bande Raman située vers 826 cm^{-1} pour le grossulaire appartient pour MOORE et al. (1971) à (E_g), pour DELANY (1981) simultanément à ($T_{2g} + E_g$) et pour HOFMEISTER et CHOPELAS (1991) à (T_{2g}). D'autre part la composition chimique des plages minérales mesurées en Raman n'est pas toujours bien précisée ou même pas du tout; en outre les pôles des séries sont souvent seuls pris en compte; de plus les ouvarovites ont été peu étudiées en Raman; et enfin certaines études sont faites sur des produits synthétiques. Ces diverses raisons justifient d'étendre l'étude en microspectrométrie Raman à des grenats naturels appartenant à des séries continues afin de suivre pas à pas les modifications de morphologies des spectres Raman ainsi que les glissements en fréquences des bandes suivant les remplacements entre cations isovalents situés dans des sites cristallins équivalents de la structure grenat (Figs 1a-c).

Deux premières courtes publications sur les spectres Raman des grenats (BOYER et al., 1988; SMITH et PINET, 1989) ainsi que quelques résumés publiés par notre équipe (SMITH et al., 1988; PINET et SMITH, 1990; SMITH et PINET, 1993) ont démontré que souvent des glissements de bandes Raman peuvent être corrélés linéairement avec des échanges chimiques. Il convient donc de développer ces observations dans une série d'articles qui aborderont ce sujet sous des angles différents concernant par exemple: (a) les effets significatifs de l'orientation de la structure sous le champ électrique du laser ainsi que du type de polarisa-

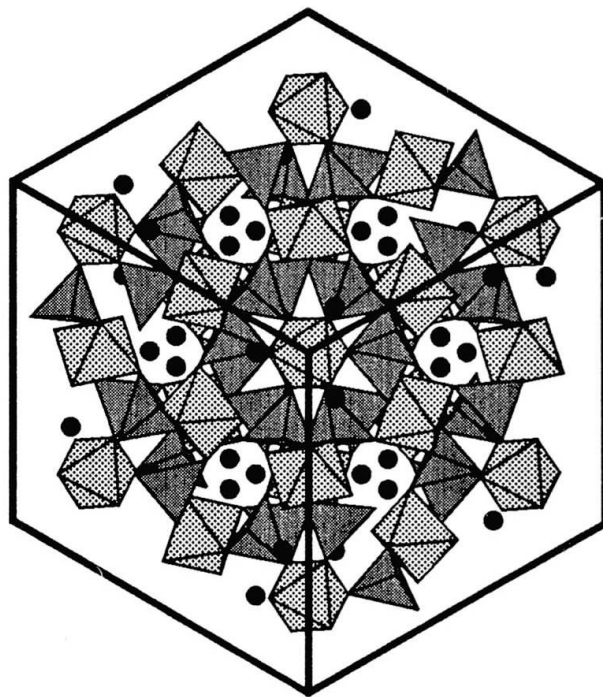


Fig. 1 a) Structure du grenat $X_3Y_2Z_3O_{12}$ dessinée perpendiculairement à (111) pour le groupe spatial $Ia\bar{3}d$ montrant pour plus de clarté une maille cubique un peu plus grande (traits forts) que la réalité. Les octaèdres YO_6 (O) se situent aux 8 sommets, au 12 moitiés des arêtes, aux 6 centres des faces, au centre de la maille ainsi qu'aux 8 positions intermédiaires. Les tétraèdres ZO_4 (T) se situent systématiquement entre les octaèdres de façon à créer des chaînes sinueuses où Z et Y alternent, par exemple le long des arêtes. Les dodécaèdres XO_8 (D) occupent des sites intermédiaires afin de créer des chaînes avec des octaèdres ou avec des tétraèdres; ils sont représentés ici par leur cation central X (ronds pleins). La symétrie d'ordre 3 est très visible.

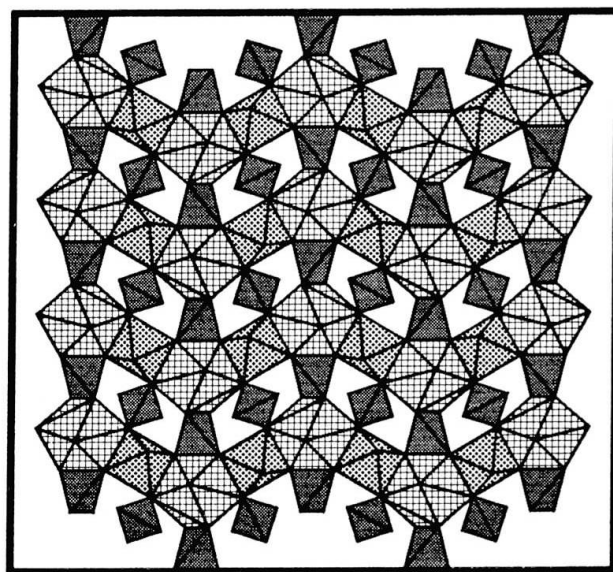


Fig. 1 b) Dessin d'une seule couche d'octaèdres parallèlement à (100). Ce schéma montre bien les chaînes sinueuses O-D-O-D-O-D (horizontales), O-T-O-T-O-T (horizontales et verticales) et D-T-D-T-D-T (verticales) qui existent dans ce plan.

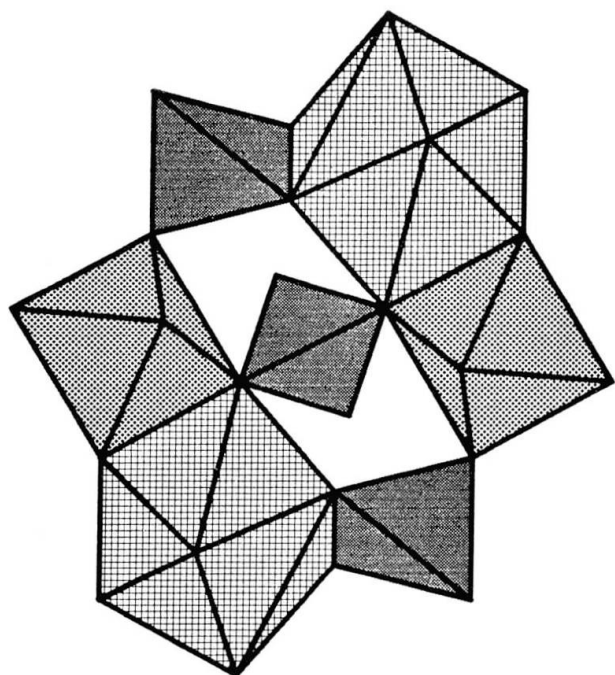


Fig. 1 c) Détail de la configuration des polyèdres dans la structure grenat. Dans la nature X, Y et Z sont occupés par les cations X = Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} , (Zn^{2+}), (Na^{+}) ou (REE) dans les dodécaèdres; Y = Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} , Ti^{3+} , V^{2+} , Fe^{2+} , (Zr^{2+}) ou (Sn^{4+}) dans les octaèdres; Z = Si^{4+} , Fe^{3+} , (P^{5+}), (Ti^{4+}) ou (Al^{3+}) dans les tétraèdres. Les parenthèses indiquent des substitutions rares ou peu sûres. Chaque oxygène est lié à la fois aux trois types de polyèdres (1T, 1O et 2D) qui partagent entre eux des arêtes ou des sommets mais pas de faces. Ces dessins ont utilisé le logiciel «ATOMS» d'Eric Dowty de SHAPE SOFTWARE (R).

tion; (b) les corrélations en espace chimique multidimensionnel par voie de la méthode développée par SMITH et PINET (1989); et (c) les corrélations avec la géométrie cristalline établies par diffraction de rayons-X sur monocristal (LEONA et al., 1993). En raison des articles (a), (b) et (c) en préparation, nous ne traitons ici que les compositions *unidimensionnelles* représentées par les axes $Al/(Al+Cr^{3+})$ et $Al/(Al+Fe^{3+})$ et de la maille cristalline, sans tenir compte du rôle de l'orientation sur les intensités.

Ce premier article étudie donc l'influence que peut avoir la nature du remplissage des sites octaédriques (Y) des *grenats calciques* ($X = Ca^{2+}$) sur la réponse Raman de ces minéraux. Ces sites Y sont occupés par des cations Al^{3+} pour le grossulaire (Gro), Fe^{3+} pour l'andradite (And) et Cr^{3+} pour l'ouvarovite (Ouv). Un deuxième article (PINET et SMITH, en préparation) aborde pour les *grenats alumineux* ($Y = Al^{3+}$) l'influence jouée en Raman par les substitutions dans les sites X occu-

pés par des cations divalents: Mg^{2+} pour le pyrope (Pyr), Fe^{2+} pour l'almandin (Alm) et Mn^{2+} pour la spessartite (Spe), et aussi Ca^{2+} pour le grossulaire qui est donc à la fois un grenat calcique et alumineux. Le troisième article (SMITH et al., en préparation) examine les *grenats titanifères* où les sites tétraédriques Z peuvent être occupés par Fe^{3+} au lieu de Si^{4+} .

Les conclusions acquises au cours du présent article se veulent essentiellement «*naturalistes*» fournissant des observations sur ce qui se passe plutôt qu'une vérification de ce qui devrait se passer suivant l'une ou l'autre théorie physico-chimique. Les volumes cristallins examinés sont de l'ordre de quelques microns cubes (microsondes électronique et Raman), ce qui permet de s'affranchir partiellement des problèmes de zonages des grenats qu'intègrent par contre d'autres techniques spectroscopiques ou diffractométriques.

2. Sources et compositions chimiques des grenats calciques naturels étudiés en Raman

Le tableau 1 fournit diverses indications sur les quarante échantillons de grenats calciques naturels étudiés. Ceux-ci ont été montés en sections polies et analysés chimiquement (microsonde électronique CAMEBAX, Muséum, Paris) selon les conditions définies par SMITH et PINET (1985). La plage minérale analysée a été très exactement repérée sur microphoto afin de n'effectuer les mesures en microspectrométrie Raman que sur un matériel chimiquement connu. Le tableau donne aussi les proportions des diverses solutions solides (Pyr-Alm-Spe-Gro-And-Ouv) qui permettent de situer ces différentes compositions dans un diagramme triangulaire Ouv-Gro+(Pyr+Alm+Spe)-And (Fig. 2) qui représente effectivement le triangle des cations $Cr^{3+}-Al^{3+}-Fe^{3+}$. Le pôle Ouv n'est pas encore représenté, la composition naturelle disponible la plus proche (U4) correspond à $Gro_{20}And_5Ouv_{75}$. Parmi les ouvarovites un seul échantillon (U7), pratiquement dépourvu de Al^{3+} , appartient à la série Ouv-And. Les Ouv peuvent renfermer du Fe^{3+} tandis que toutes les compositions de la série Gro-And sont pratiquement exemptes de Cr^{3+} . Comme les proportions de $(Mg+Fe+Mn)^{2+}$ sont peu importantes pour ces grenats calciques (la plupart < ou $\ll$ 5%, maximum 10%), le calcium sature effectivement les sites X^{2+} .

Les analyses chimiques pondérales indiquent aussi la présence de titane qui entre dans quelques unes des structures de grenats proches de l'And en donnant des variétés connues sous le

Tab. 1 Echantillons de grenats calciques naturels étudiés.

Ech.	Coll.	Localisation géographique et n° de collection	Composition en mol. %					Param. f_{Cr}	chim. f_{Fe}	Maille Å
			Pyr	Alm	Spe	Gro	And	Ouv		
A01	V	Miask, URSS	0,18	1,47	1,26	50,54	46,26	0,19	0,542	11,958
A09	V	Allochets, Tyrol, Autriche	1,05	2,00	1,66	45,46	49,44	0,39	0,511	
D01	M	Dobrowka, Nijni Tagilik, Oural, URSS, 113.102					99,95	0,05	0,000	12,052
D02	M	Campoformio, Val Malenco, Italie, 167.56					99,90	0,10	0,004	
D03	M	La Mezza, Piémont, Italie, 37.174	0,28			6,98	92,74		0,073	12,056
D04	M	Dognarski, Banat, Yougoslavie, 117.242					98,88	0,12	0,000	
D05	M	Zermatt, Suisse, 124.331	1,05			0,60	98,34		0,026	12,060
G01	M	Senet, Catalogne, Espagne, 108.684		3,50	0,57	38,40	57,08	0,45	0,425	11,924
G02	M	Rezbanya, Banat, Yougoslavie, 15.135	0,50		0,78	0,77	97,93	0,02	0,021	12,056
G03	M	Léna, Sibérie, URSS, 2.844				56,73	43,25	0,03	0,420	11,922
G04	M	Cziklowa, Banat, Yougoslavie, 104.977	2,15		0,35	75,87	21,63		0,803	11,921
G05	M	Ala, Piémont, Italie, 53.121	0,05	3,30	0,35	77,09	17,95	1,26	0,824	11,872
G06	M	Ala, Piémont, Italie, 87.247	1,03	8,46	1,31	56,79	32,02	0,39	0,696	11,903
G07	M	Ala, Piémont, Italie, 104.990	0,31	5,75	1,09	77,25	15,36	0,22	0,853	11,875
G08	M	Grisons, Suisse, 108.1058	0,23			80,10	19,67		0,812	11,905
G09	M	Pic Espade, Hautes Pyrénées, France, 95.279	0,61	3,98	0,56	78,74	15,87	0,24	0,856	11,885
G10	M	Ile aux Moines, Morbihan, France, 121.161	0,06	5,84	2,75	75,20	16,15		0,840	11,870
G11	M	Montfaucon, Hautes Pyrénées, France, 98.174		2,49	0,95	69,34	26,51	0,70	0,733	11,904
G12	M	Lys, Basses Pyrénées, France, 83.100		0,53	0,15	12,18	87,13	0,01	0,134	12,042
G13	G	Antropiana, Navare, Piémont, Italie		5,18	1,15	61,32	32,17	0,18	0,684	11,906
G14	G	Huneberg, Allemagne					99,99	0,01	0,000	12,057
G16	G	Barbet, Pyrénées orientales, France				98,85	1,14	0,01	0,991	11,858
G17	G	Huneberg, Allemagne		0,23	0,45	54,25	44,97	0,10	0,553	11,923
G18	G	Spitzenberg, Allemagne					99,88	0,12	0,000	
G19	G	Barbet, Pyrénées orientales, France		6,55	0,80	80,18	12,39	0,08	0,881	11,859
G20	G	Col de Jau, Pyrénées orientales, France		3,73	0,44	89,86	5,95	0,02	0,942	
I04	M	Magnet Cove, Arkansas, USA, 64.99				9,47	90,53		0,117	12,172
I06	M	St Félix, Chili, 35.2131		2,35	2,99	22,30	71,29	0,17	0,287	12,004
I07	M	Arendal, Norvège, 96.740	1,40	1,75	4,86	40,81	50,99	0,19	0,489	11,946
S03	V	Tongafeno, Madagascar		3,93	0,41	85,01	10,66		0,897	11,884
S04	V	Ankarongana, Betsiriry, Madagascar		5,85	0,36	87,24	6,55		0,947	11,857
S06	V	Midongy, Madagascar		2,35	0,67	83,32	13,66		0,866	11,871
S11	V	Midongy, Madagascar		3,90	0,27	85,99	9,72	0,12	0,910	11,895
U01	M	Outokumpu, Finlande, 170.142	2,02	0,92	1,82	35,28	1,10	58,87	0,407	11,926
U02	M	Bisserk, Oural, URSS, 135.361		0,97	0,22	24,12	2,80	71,89	0,269	11,963
U03	M	Brompton Lake, Québec, Canada, 170.227		3,59	0,38	74,68	17,88	3,46	0,820	11,902
U04	M	Bisserk, Oural, URSS, 135.361			0,52	19,37	5,04	75,08	0,210	11,982
U05	G	Outokumpu, Finlande, 231c	1,23	2,48	6,41	16,46	0,85	72,58	0,263	11,924
U06	G	Haute Loire, France	1,89	1,54	3,28	43,57	1,15	48,57	0,506	
U07	G	Jacksonville, Tuolumne Co., Californie, USA		0,59	0,27	0,77	34,30	65,70	0,070	

Notes: Collections: (G) Gatel, (M) Muséum National d'Histoire Naturelle, Paris, (V) Vésignié au MNHN, Paris. Paramètres chimiques $f_{Cr} = Al/(Al+Cr)$; $f_{Fe} = Al/(Al+Fe^{3+})$ par microsonde électronique. Maille par diffraction X.

nom d'ivaarite, schorlomite ou mélanite. Ce minéral est peu actif en Raman en raison de sa forte absorbance. Des teneurs inférieures à 10% de TiO_2 permettent cependant d'obtenir des spectres Raman encore exploitables (LEONA et al., 1993; SMITH et al., en préparation) mais les échantillons d'andradites titanifères ne sont pris en considération ici que lorsque les teneurs en titane sont minimales afin de pouvoir ignorer cet élément dans cet article. De nombreux autres éléments mineurs

ou en traces peuvent également être présents (ex: JAFFE, 1951) mais leur influence n'a pas été traitée ici.

3. Spectres Raman des grenats calciques naturels

L'acquisition des spectres a été obtenue avec la microsonde Raman DILOR, modèle XY, au Lab. ITODYS, Université de Paris VII. Les conditions

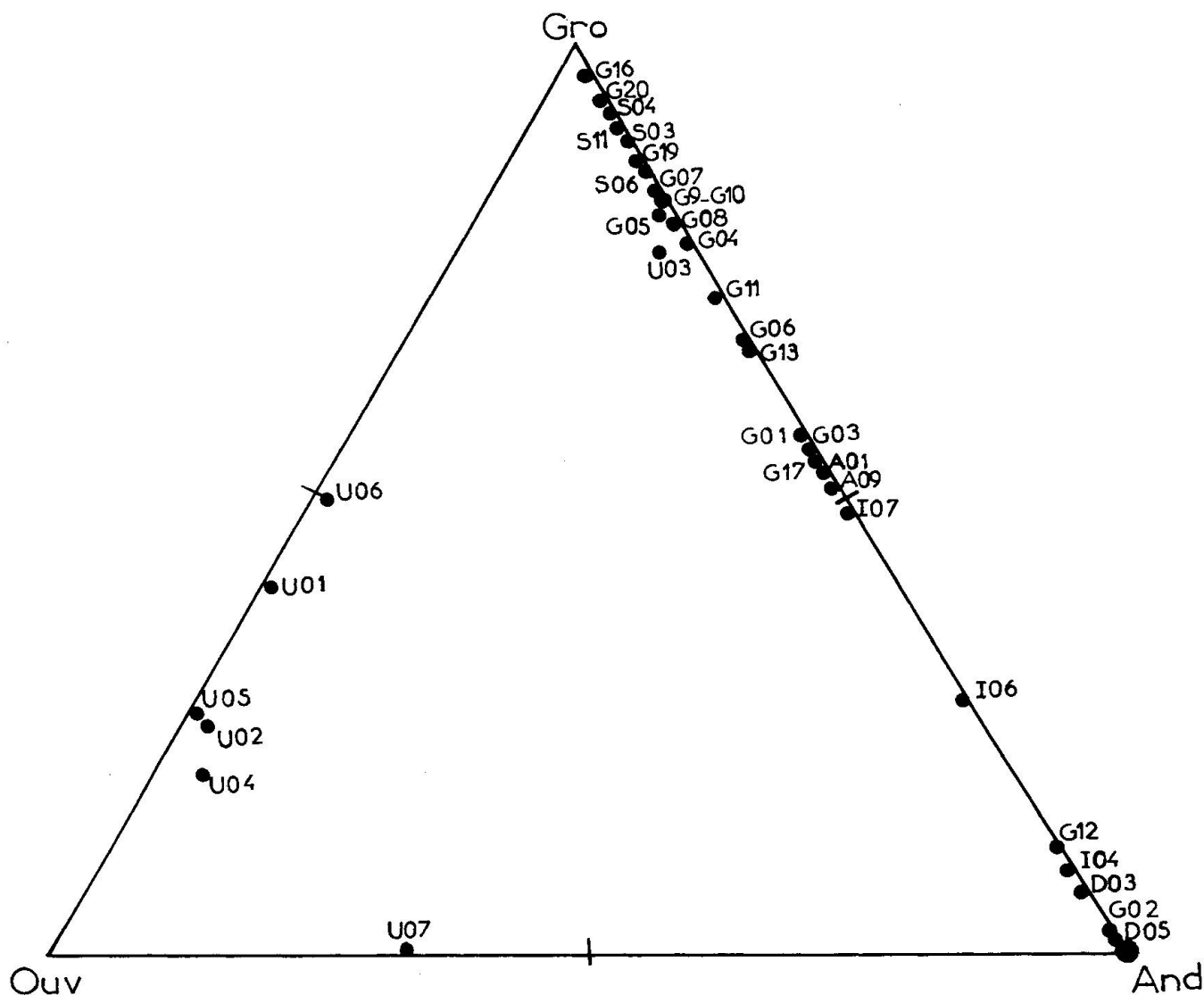


Fig. 2 Localisation dans le diagramme ternaire Ouv-Gro+(Alm+Pyr+Spe)-And des échantillons de grenats caliques étudiés en Raman. Le pôle And regroupe les échantillons D01, D02, D04, G14 et G18.

opérationnelles ont été identiques à savoir: laser argon (514,53 nm), intensité à la source 200 mW, temps d'acquisition (10 sec) et nombre de répétitions (20), fentes entrée/sortie (300/100 μm), objectifs ($\times 100$ ou $\times 50$), présence d'un filtre plasma et d'un filtre spatial, absence de lame demi-onde. La climatisation ($22\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$) permet actuellement une reproductibilité des pics Raman de l'ordre de $\pm 1\text{ cm}^{-1}$ (après étalonnage sur le pic à 1332 cm^{-1} du diamant) mais comme une certaine partie des données ont été acquises avant son installation, une précision de $\pm 3\text{ cm}^{-1}$ sur chacun des pics Raman est estimée plus réaliste et s'applique donc aux données présentées ici sauf pour les épaulements où la précision peut descendre à $\pm 5\text{ cm}^{-1}$.

Les spectres Raman des grenats caliques naturels offrent en moyenne seize bandes principales (Tab. 2). Afin de faciliter le repérage de ces bandes entre les différents spectres Raman, chacune d'elles est caractérisée par un chiffre romain dans un ordre croissant vers l'excitatrice. Certaines de ces bandes sont différenciées par une étoile suivie du symbole du cation dont la présence influe directement sur leur existence, leur intensité et leur position. Plusieurs bandes d'existence sporadique et/ou très faibles sont repérées par un suffixe (a, b ou c). Les zones de fréquences successivement considérées tiennent compte du regroupement des bandes Raman dans la morphologie générale des spectres obtenus pour les grenats caliques naturels.

Tab. 2 Bandes Raman répertoriées sur les spectres des divers grenats calciques naturels étudiés.

HCn°	Attrib.	Symétrie	Bande	HCGro	G16	G20	S04	S11	S03	G19	S06	G07	G09	G10	G05	G08
1	ν_3	T2g	I	1007	1014	1004 [985]	1006	[999]	1000	1008	996	1011	[1002]	1006 995 978 939	1003 983	1003 985
2	ν_3	Eg		904							[907]					
5	ν_1	Alg	II	881	<u>884</u>	<u>882</u>	880 [868]	878	878	882	876 [852]	882 [852]	880 [850]	882 [850]	880 [852]	882
6+3	$\nu_1+\nu_3$	Eg+T2g	III	852+850	854	849	[836]	[837]	[837]	[836]	[841]		[839]	837	841	[844]
4	ν_3	T2g	IV	826	828	828	825	817	<u>823</u>	<u>826</u>	<u>821</u>	<u>827</u>	828	826	825	826
			IV*Ti		777		776						778		778	
7	ν_4	T2g	V*Al V*Cr V*Fe Va	629	635	630	627	625	626	627	620	629	629	627	633	631
			VI*Al VI*Cr					[615] [582]				[610]	613	615	620	[617]
8	ν_4	Eg	VI*Al VI*Cr	590	[594]	[590]	591	[582]	583	[590]	580					
9	ν_4	T2g	VI*Fe	577				[569]	565	[570]	572	575	574	574	574	574
11	ν_2	Alg	VII	549	552	551	548	543	544	546	544	548	543	544	543	545
12+10	$\nu_2+\nu_4$	Eg+T2g	VIII*Al VIII*Cr VIII*Fe	526+509	513	511	515	[520]	510	505	506	[509]	520	[515]	515	[522]
			IX*Al IX*Cr IX*Fe													
13	ν_2	T2g	IX*Al IX*Cr IX*Fe	478	482	482	479	[470]	[477]	477	[490] 476	492	[496] 474	494	500	504
								[447]		[452] 437	459		452		453	[449]
14	ν_2	Eg	X Xa	416	420 408	419 [403]	414 399	406 395	409 [390]	412	410 [388]	415 404	411	410	410	413 [400]
15	R(SiO ₄)	T2g		383												
17	R(SiO ₄)	Alg	Xb	374	<u>378</u>	<u>377</u>			[372]			[373]			[374]	[377]
16	R(SiO ₄)	Eg	XI	369			<u>368</u>	<u>363</u>	<u>362</u>	<u>368</u>	<u>365</u>	<u>368</u>	<u>366</u>	<u>366</u>	<u>366</u>	<u>368</u>
18	R(SiO ₄)	T2g	XII	349				[344]	[342]	[349]	347	344	336	[347]	351	349
27	T(SiO ₄)	T2g	XIII	330	[334]	[334]	[325]	324	327	327	326	330	323	323	328	330
26	T(SiO ₄)	Eg	XIIIa XIIIb XIIIc	317	[318]	[315]	[313]					315		311		318
			XIV*Ca					295 286			[303]		[305]		307	
28	T(SiO ₄)mix	T2g	XIV*Ca	278	283	283	279	274	275	277	274	278	277	279	276	278 265
22	T(X)	T2g	XV	246	250	250	246	242	245	245	243	248	244	244	246	248
29	T(SiO ₄)mix	T2g		238	[248] [210]		[213] [204]	210	[238]		[223] [197]	[240]		[237]		[238]
24+25	T(X)	T2g+Eg	XVI	178+178	185	183	179	176	180	176	179	177	179	177	179	182

Notes: HCn° = numérotation d'après HOFMEISTER et CHOPELAS (1991) et HCGro et HCAnd = leurs valeurs pour les pôles.

R = rotation, T = translation, X = cation dodécaédrique.

Bande = numérotation dans cet article.

— = bande forte, [] = bande faible, { } = épaulement.

Les attributions de HOFMEISTER et CHOPELAS (1991) reposent sur une base uniquement théorique. Cette méthode n'est pas utilisée ici pour les raisons suivantes: d'abord il existe des incertitudes sur le vrai groupe spatial des grenats (donc sur le nombre des bandes qui devraient exister) de plus des contradictions apparaissent entre notre nomenclature et celle de HOFMEISTER et CHOPELAS

(reproduite dans le Tab. 2 afin de faciliter les comparaisons).

3.1. LA ZONE 1050–750 cm⁻¹: BANDES DE I A IV

Quatre bandes ont été reconnues sur les six bandes Raman ($2\nu_1$ et $4\nu_3$) théoriquement prévues

Tab. 2 (cont.)

Bande	G04	U03	G11	G06	G13	G01	G03	G17	A01	A09	I07	I06	G12	I04	D03	G02	D05	
I	1000	1003 987	[1002]	[990]	993	[1004]		[974] [937]	[999]	[1001]	[999]	[999]	998	997		[993]	992	994
														966				
														920 899			[915]	
II	877	879	<u>880</u>	882 [850]	878	881 853	878	<u>877</u>	878	<u>880</u>	<u>879</u>	<u>877</u>	<u>875</u>	871	<u>871</u>	<u>871</u>	<u>873</u>	
III	[838]	[843]	849	[841]	[844]	844	[839]	846	[844]	[842]	852	843	844	[847]	839	839	841	
IV	<u>819</u>	823	821	<u>825</u>	<u>825</u>	824	817	820	821	822	820	817	817	812	813	812	816	
IV*Ti		[765]												[765]	[745]			
V*Al	624	619	622	620	[620]	623	[619]	[620]	[622]				[615]					
V*Cr																		
V*Fe												580	578	[577]	574	574	577	
Va	605	601		[612]	[615]	[610]	[607]		[610]	[613]	[611]							
VI*Al			[585]															
VI*Cr																		
VI*Fe	575	[574]	[561]	568	567	565	558	560	565	560	561	556	556	547	549	551	554	
VII	541	541	533	535	540	538	533	532	535	535	530	525	519	518	515	514	516	
VIII*Al					[509]	[507]			[506]									
VIII*Cr																		
VIII*Fe		505	496	[491]	[495]	485	499		[500]	[496]	496	497	496	494	492	490	493	
IX*Al			[464]		[474]	[465]		[470]	[464]			[462]						
IX*Cr																		
IX*Fe				[447]	[440]			[457]	[444]		[446]	[450]	456	[451]	[449]	448	452	
X	408	410		[406]	[401]	[406]	396	399	[398]	400	395							
Xa	390	[400]	[400]	[389]								[388]	386		[382]	[379]	[382]	
Xb	<u>372</u>	<u>372</u>	[374]	[370]	372	378	[369]	[372]	<u>373</u>	[370]	[372]	[370]	372	364	368	366	370	
XI	[363]	[366]	<u>362</u>	<u>365</u>	[365]	[365]	<u>352</u>	<u>362</u>	[364]	<u>363</u>	<u>360</u>	<u>357</u>	<u>355</u>	<u>346</u>	<u>351</u>	<u>349</u>	<u>351</u>	
XII	341	[338]	338	[341]	338	342	336	337	[335]	336	[337]	330	326	325	[324]	322	[324]	
XIII	325	325	321	323	325	325	319	328	323	321	319	316	315	309	310	309	312	
XIIIa	315									[306]	[306]	[304]	299		295		[296]	
XIIIb			296					294						291		[292]		
XIIIc			284	281		[286]	[280]											
XIV*Ca	273	277	273		273	276	270	272	273	[271]	[268]	264	267	261	[263]	262	[265]	
			265															
XV	243	246	243	242	242	246		242	243	244	238	238	238	231	235	234	237	
				[229]		239								219				
					[210]	[217]												
		[192]		[202]	[193]	[196]	198		[190]									
XVI	177	180	178	176	177	182	176	178	180	178	176	177	176	168	173	171	175	

dans cette zone de fréquences (Tab. 2). Les bandes (ν_1) sont les plus puissantes (ex: McMILLAN et al., 1989) et correspondraient théoriquement aux bandes II (HC5) et III (HC6). Les bandes II et IV (HC4) sont généralement plus puissantes que la bande III dans les séries Gro-And (Fig. 3A) et Gro-Ouv (Fig. 3B).

La bande I (HC1) est en général large et peu puissante pour l'ensemble des grenats calciques. Cette bande évaluée (en cm^{-1}) pour les séries considérées (Fig. 4) suit la séquence: $\text{Gro}_{(1007)} >$

$\text{Ouv}_{(996^*)} > \text{And}_{(992)} \text{ cm}^{-1}$ (l'astérisque indique que la valeur a été extrapolée pour le pôle Ouv).

Entre $\text{Gro}_{50}\text{And}_{50}$ et le pôle And_{100} , et pour les compositions de la série Gro-Ouv, la bande II est toujours puissante. Le glissement en nombre d'onde de cette bande (Fig. 4) suit la séquence: $\text{Ouv}_{(892^*)} > \text{Gro}_{(882)} > \text{And}_{(872)} \text{ cm}^{-1}$ de sorte que l'évolution de l'Ouv vers Gro est l'inverse de la situation présentée par la bande I alors que celle du Gro vers l'And conserve la même évolution avec des *pentés identiques* dans la limite des er-

Tab. 2 (cont.)

D01	D02	D04	G14	G18	HCAnd	HBn°	Attrib.	Symétrie	Bande	U07	U04	U02	U05	U01	U06
[996]	[992]	[993]	993	994	995	1	ν_3	T2g	I	997	[996]	1000	999		999
												940	942		
874	871	873	873	873	874+872	2+5	$\nu_3+\nu_1$	Eg+Alg	II	891	891	889	892	889	893
												866			
842	840	[842]	842	841	843+842	6+3	$\nu_1+\nu_3$	Eg+T2g	III	856		857			
816	813	[815]	815	814	816	4	ν_3	T2g	IV	832	838	833	840	837	836
									IV*Ti	768	[765]	[762]		765	
									V*Al		[621]	616	[618]	[622]	623
									V*Cr	589	591	589	591	586	591
577	574	576	576	576	576	8	ν_4	Eg	V*Fe						
					593	7	ν_4	T2g	Va						
									VI*Al			570	560	[566]	[567]
									VI*Cr	563	[555]	552		[551]	
	[551]		554	553	553	9	ν_4	T2g	VI*Fe	551					
517	514	517	516	516	516	11	ν_2	Alg	VII	520	526	525	530	528	534
									VIII*Al		505	507	510	[504]	508
									VIII*Cr	509		[490]	[489]	[487]	
493					494+494	12+10	$\nu_2+\nu_4$	Eg+T2g	VIII*Fe	500					
									IX*Al				[468]		
									IX*Cr	457	[460]	456			
451	449	452	452	451	452	13	ν_2	T2g	IX*Fe	[438]					
				382	15	R(SiO ₄)		T2g	X	[415]	423	[426]	419		
{381}	{382}	{382}	{380}	385	382	15	R(SiO ₄)	T2g	Xa	[389]	397	394	399	[398]	405
370	368	[370]	370	370	370+370	17+16	R(SiO ₄)	Alg+Eg	Xb	[380]			390	380	[385]
352	349	351	352	351	352	14	ν_2	Eg	XI	368	368	366	368	366	370
[324]	[322]		325	324	325	18	R(SiO ₄)	T2g	XII	330	[339]	333	[338]	343	[344]
312	310	[311]	312	312	311	27	T(SiO ₄)	T2g	XIII			326	[322]	322	[325]
[298]		[296]		[297]	296	26	T(SiO ₄)	Eg	XIIIa			310	[305]		[300]
	[294]								XIIIb		[295]	297			
[277]									XIIIc						[281]
[267]	[262]	[263]	264	265	264	28	T(SiO ₄)mix	T2g	XIV*Ca	269	270	266	272	[268]	273
[249]													254	[250]	
236	235	237	237	236	235	22	T(X)	T2g	XV	238	241	238	240	237	243
[223]					229	29	T(SiO ₄)mix	T2g					214	[217]	
[203]		[204]									[202]	198	200	[202]	
[188]														[188]	
174	172	174	175	174	173+173	24+25	T(X)	Eg+T2g	XVI	178	177	175	176	173	178

reurs expérimentales. Cette bande correspond aux bandes HC2 et HC5 superposées pour l'And. Par contre la bande HC2 (904 cm⁻¹ pour le Gro) n'a pas été mise en évidence dans nos échantillons (Tab. 2) et seule existe HC5 (882 cm⁻¹) pour le Gro (bande II).

La bande III est présente au pôle Gro sous forme d'un épaulement sur la bande suivante IV jusqu'à Gro₅₀And₅₀, puis elle devient une bande spécifique de plus en plus intense pour les autres compositions vers le pôle And. Cette bande III

tend par contre à disparaître du pôle Gro au pôle Ouv (Fig. 3B). La bande III existe par contre pour U7 ce qui semble indiquer que la présence du Fe³⁺ favorise son expression comme c'est le cas dans la série Gro-And. L'évolution en nombre d'onde de III ne peut être suivie avec assez de confiance qu'entre Gro et And. Contrairement aux bandes précédentes il semble que And₍₈₄₂₎ > Gro₍₈₄₀₎ cm⁻¹. La large dispersion des points (Fig. 4) indique probablement que les bandes HC3 et HC6 sont présentes dans cette zone avec cependant un dé-

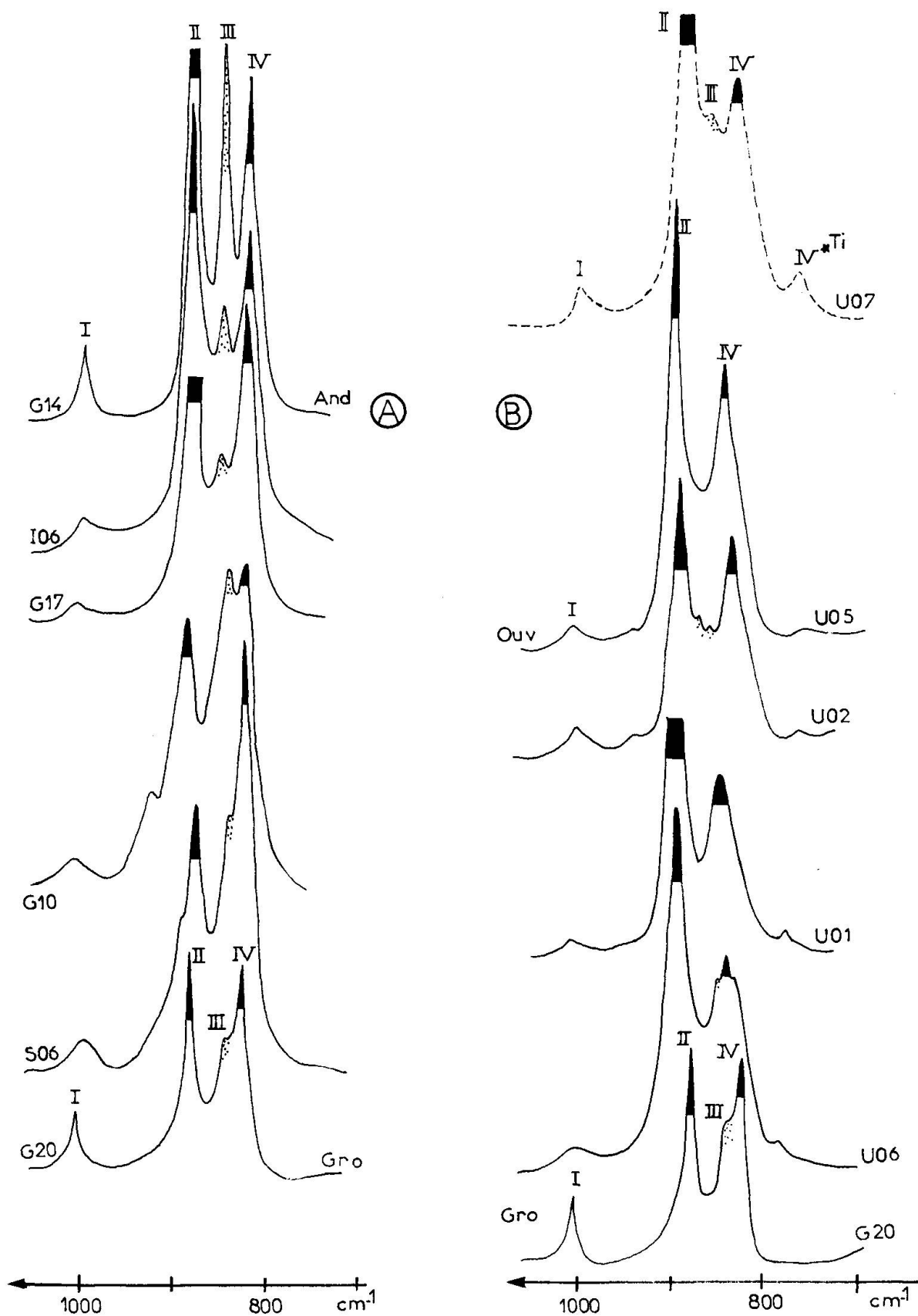


Fig. 3 Allure des spectres Raman fournis dans la zone des nombres d'onde compris entre 1050 et 750 cm⁻¹ pour des échantillons sélectionnés le long des séries Gro-And (A) et Gro-Ouv₈₀ (B) et pour une Ouv-And (U07). Les chiffres romains servent au repérage des bandes Raman de I à IV. La bande IV*Ti (U07) est symptomatique de la présence de Ti⁴⁺ dans les sites octaédriques de la structure de ce grenat, ce qui oblige des cations Fe³⁺ à occuper quelques sites tétraédriques (LEONA et al., 1993).

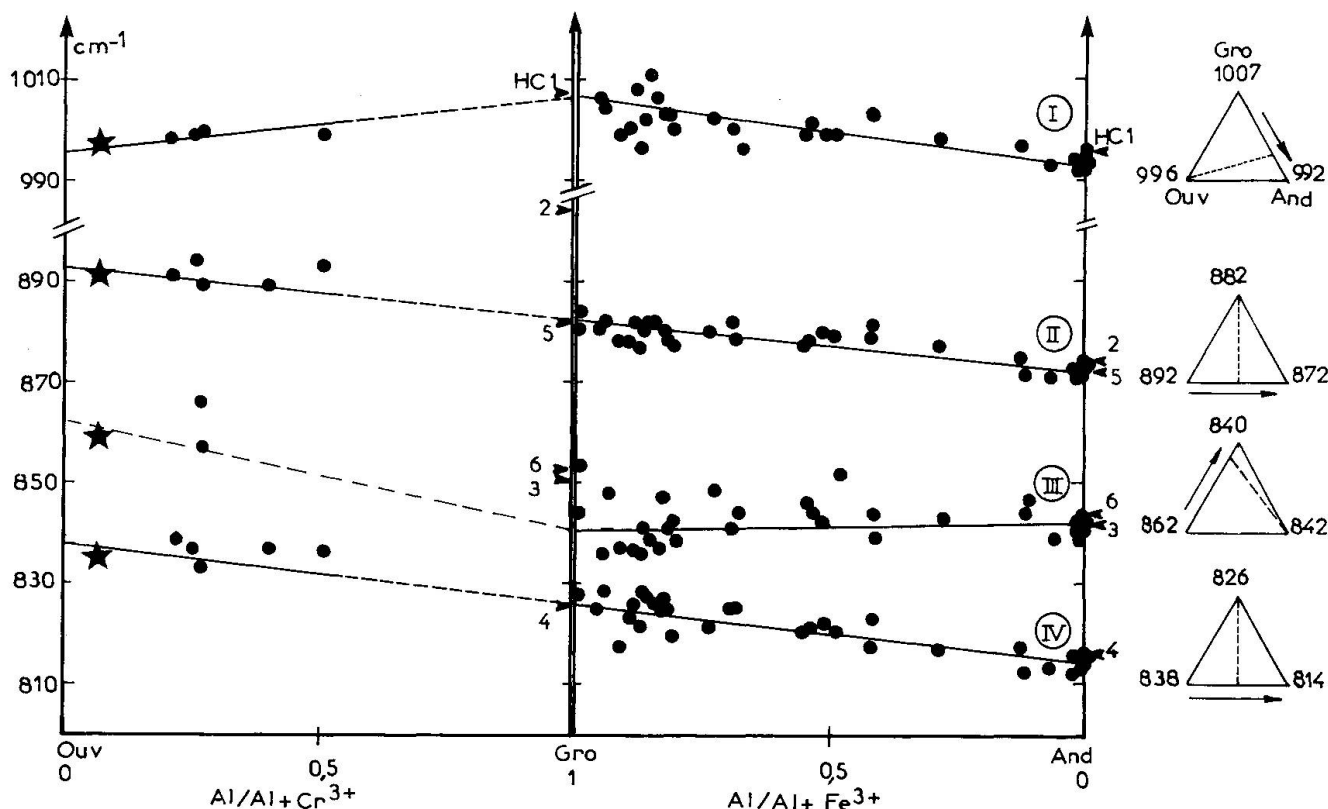


Fig. 4 Evolution des nombres d'onde des bandes Raman I, II, III et IV des grenats calciques naturels en fonction des substitutions isovalentes $\text{Cr}^{3+}\text{-Al}^{3+}$ et $\text{Al}^{3+}\text{-Fe}^{3+}$ dans les octaèdres de leur structure. Il s'agit de deux projections distinctes juxtaposées au pôle Gro. L'étoile représente U07. HC correspond aux attributions publiées par HOFMEISTER et CHOPELAS (1991). Les différentes tendances sont construites à partir de la position en nombre d'onde des bandes toujours présentes (ronds noirs) dans les spectres Raman des grenats calciques et repérées par un chiffre romain. En regard, aux sommets de chaque triangle apparaît la position en cm^{-1} de la bande aux pôles des séries. L'isopleth intermédiaire entre le plus grand et le plus petit nombre d'onde est tracé en tiret et une flèche donne le sens de l'évolution décroissante des nombres d'onde pour chaque bande.

calage plus important que celui indiqué par HOFMEISTER et CHOPELAS (Tab. 2).

La séquence pour la *bande IV* (Fig. 4) est du même type que celle de la *bande II*: $\text{Ouv}_{(838^*)} > \text{Gro}_{(826)} > \text{And}_{(814)} \text{ cm}^{-1}$ et les pentes de ces deux bandes sont identiques.

Quand du titane entre dans la composition chimique du grenat calcique sa présence se manifeste par l'existence d'un massif (indexé $\text{IV}^{*\text{Ti}}$ Tab. 2 et U7 Fig. 3B), centré autour de 770 cm^{-1} qui est probablement une vibration Fe^{3+}O_4 (LEONA et al., 1993; SMITH et al., en préparation).

3.2. LA ZONE: $750\text{--}450 \text{ cm}^{-1}$: BANDES DE V A IX

La zone comprise entre 750 et 670 cm^{-1} paraît inactive en Raman pour les grenats calciques. Entre 670 et vers 450 cm^{-1} une succession de faibles bandes apparaissent (Fig. 5A: série Gro-And, et 5B: série Gro-Ouv et U7) dont les cinq plus puis-

santes sont répertoriées de V à IX sur les sept prévues ($1A_{1g} + 2E_g + 4T_{2g}$) qui correspondraient à $3\nu_2$ et $4\nu_4$ dues théoriquement aux modifications de l'angle des liaisons O-Si-O à l'intérieur des tétraèdres SiO_4 (ex: MOORE et al., 1971). En raison de la multiplicité, des faibles intensités et de la complexité des bandes qui se manifestent dans ce domaine de fréquence leur signification ne peut être comprise qu'en suivant pas à pas les modifications morphologiques et en nombres d'onde des spectres Raman obtenus pour des séries chimiques continues.

La *bande VII* (HC11) reste une bande unique pour toutes les compositions et son évolution $\text{Gro}_{(550)} > \text{Ouv}_{(518^*)} > \text{And}_{(514)} \text{ cm}^{-1}$ (Fig. 6) est très semblable à celle de la *bande I*, mais significativement avec des pentes plus fortes. Cette bande est parmi les plus sûres en ce qui concerne la répartition des points autour d'une ligne droite.

A l'opposé les bandes V^* , VI^* , $VIII^*$ et IX^* semblent bien se séparer en bandes spécifiques

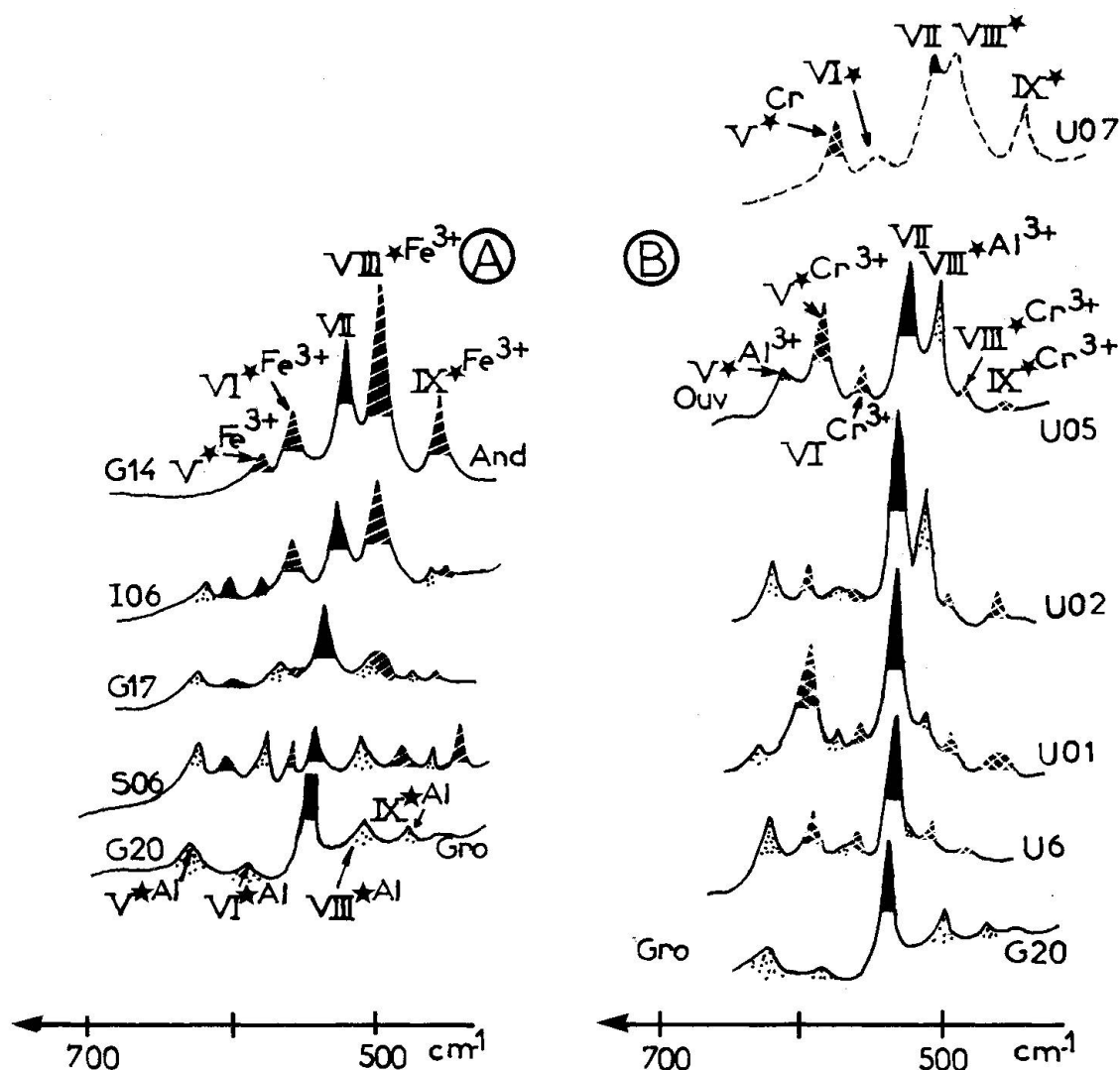


Fig. 5 Allure des spectres Raman fournis dans la zone 750–450 cm^{-1} pour les mêmes échantillons que ceux de la figure 3 et repérage par des chiffres romains, de V à IX, des principales bandes observées. Une étoile signale les bandes qui évoluent en fonction d'un cation spécifique dont le symbole chimique est ajouté. Lorsque l'attribution d'une bande à ce cation est ambiguë, ce symbole n'apparaît pas (cas de U07). Les bandes attribuées au Fe^{3+} sont ornementées d'un hachuré, les bandes attribuées à Al^{3+} sont en pointillées, celles représentatives du Cr^{3+} sont à damiers tandis que les autres bandes sont en noir.

pour chaque cation trivalent (d'où leur distinction par une étoile accompagnée par le cation concerné). Donc en substituant Al^{3+} par Fe^{3+} , c'est-à-dire en allant du pôle Gro vers le pôle And, au lieu d'avoir un seul pic qui diminue en nombre d'onde en fonction d'un site trivalent contenant un mélange de Al et Fe, comme la bande VII et les bandes I, II et IV, les bandes qui caractérisent Al^{3+} pour le Gro diminuent en intensité (en même temps qu'en nombre d'onde) pour disparaître tandis que les bandes symptomatiques de la présence de Fe^{3+} apparaissent et augmentent d'intensité (tout en diminuant de nombre d'onde sauf pour $\text{IX}^*\text{Fe}^{3+}$). S'il existe encore quelques incertitudes dans l'attribution de ces bandes qui ne peuvent être résolues actuellement avec les don-

nées disponibles, l'utilisation d'études statistiques en espace chimique multidimensionnel (travail en cours) devrait apporter des renseignements utiles. L'existence de bandes dédoublées (à deux modes) est une situation «classique» quand chaque cation exerce une influence *directe* sur certaines bandes comme c'est le cas des substitutions de Si^{4+} par Al^{3+} ou par Ge^{4+} dans les tétraèdres des micas ou de Al^{3+} par Ga^{3+} dans les octaèdres de ces mêmes minéraux (TLILI et al., 1988, 1989 a et b; TLILI, 1990). Le cas isolé de U7 sans Al^{3+} donne souvent deux pics dont les attributions à Cr^{3+} (carré plein) ou à Fe^{3+} (triangle plein) sont suggérées sur la figure 6.

Il est donc possible que les bandes V^* , VI^* , VIII^* et IX^* représentent des vibrations dans les

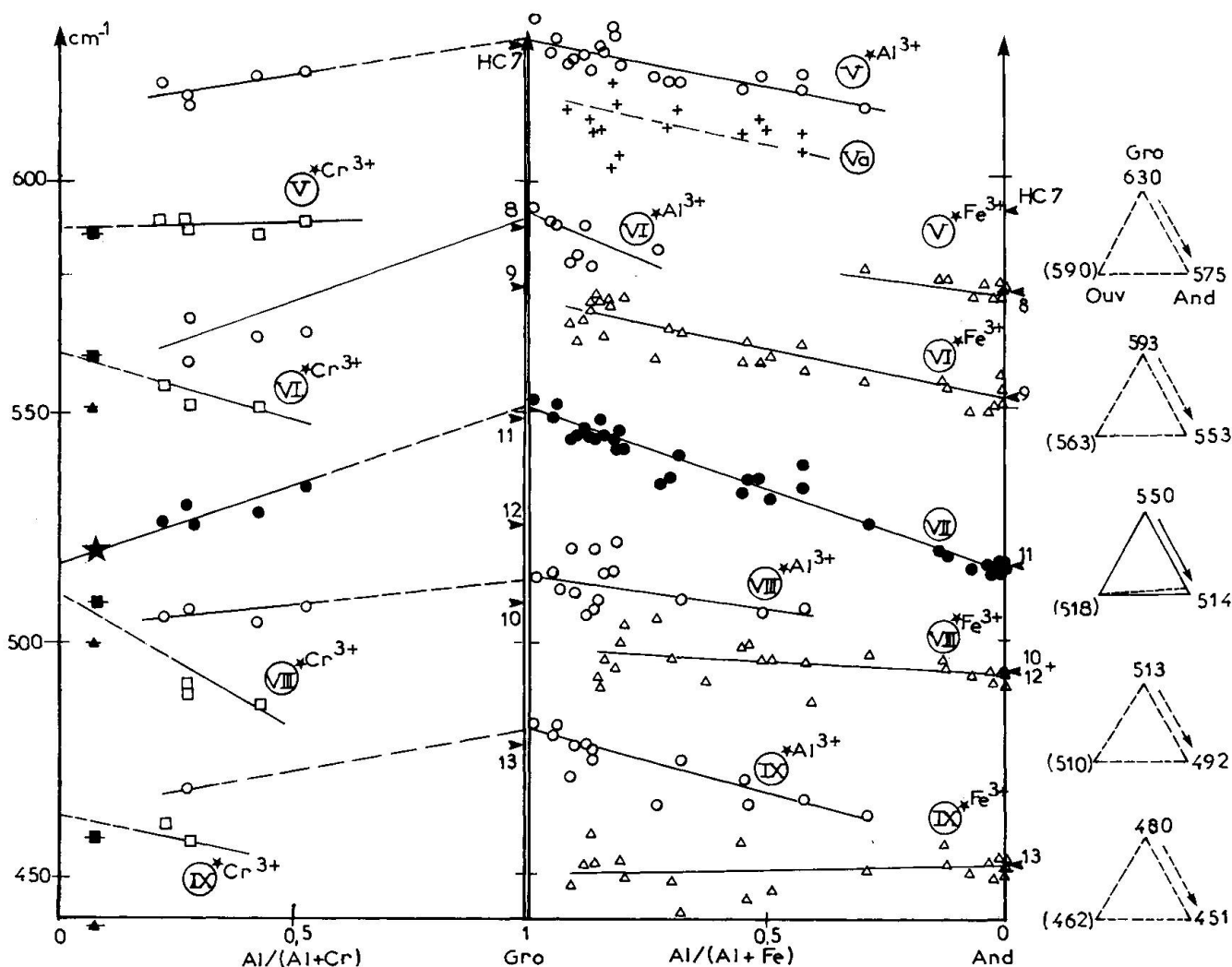


Fig. 6 Evolution des nombres d'onde des bandes Raman V*, VI*, VII, VIII* et IX* des grenats calciques naturels. Les tendances qui dépendent des cations trivalents sont signalées par des figurés vides: ronds pour Al^{3+} , triangles pour Fe^{3+} et carrés pour Cr^{3+} (ces deux derniers figurés sont pleins et barrés pour U07). Les triangles en regard des bandes contrôlées par un cation trivalent spécifique sont en pointillés, alors que dans le cas contraire, le triangle est en traits pleins. Le code de représentation pour ces triangles est le même que celui de la figure 4.

octaèdres YO_6 plutôt que dans les tétraèdres ZO_4 ou bien des vibrations de l'oxygène pontant Z-O-Y ce qui apporterait des implications importantes sur le véritable groupe spatial des grenats. Dans un grenat $\text{Ia}\bar{3}\text{d}$, les cations Y^{3+} sont dans des sites centrosymétriques qui devraient être inactifs en Raman. Les cations Y^{3+} restent immobiles mais ils modifient le nombre d'onde des vibrations dans les tétraèdres à cause des différents rayons ioniques et masses atomiques et donc des différentes constantes de force et masses réduites. Chaque tétraèdre est entouré de quatre octaèdres de sorte qu'il existe dans la série Gro-And cinq sortes de géométries locales possibles (Si entouré de 4Al, 3Al+1Fe, 2Al+2Fe, 1Al+3Fe, 4Fe) mais il n'existe que deux pics pour chaque bande V*, VI*, VIII* et IX* en Raman. Une comparaison de ces déductions «naturalistes» concernant le triplement

des bandes V*, VI*, VIII* et IX* pour les trois cations Y^{3+} par rapport aux modèles théoriques nécessite une discussion (en préparation) car il existe des contradictions. Nous nous contentons ici de constater les incompatibilités et incertitudes.

Par exemple HOFMEISTER et CHOPELAS attribuent la même vibration HC8 à la bande V^*Fe^{3+} pour And et à $\text{VI}^*\text{Al}^{3+}$ pour Gro, ces deux bandes ayant des nombres d'onde proches. La vibration HC7 (V^*Al^{3+}) ne peut pas être attribuée au pôle And et HC9 ($\text{VI}^*\text{Fe}^{3+}$) ne peut l'être au pôle Gro. Si l'on admettait que l'attribution de HC8 est correcte et donc concerne une bande continue, il manquerait les bandes V^*Fe^{3+} et $\text{VI}^*\text{Al}^{3+}$. Si l'on supposait que les bandes V^*Al^{3+} et $\text{VI}^*\text{Fe}^{3+}$ sont continues (bandes HC7 et HC9) il resterait une bande supplémentaire (Va) représentée par les

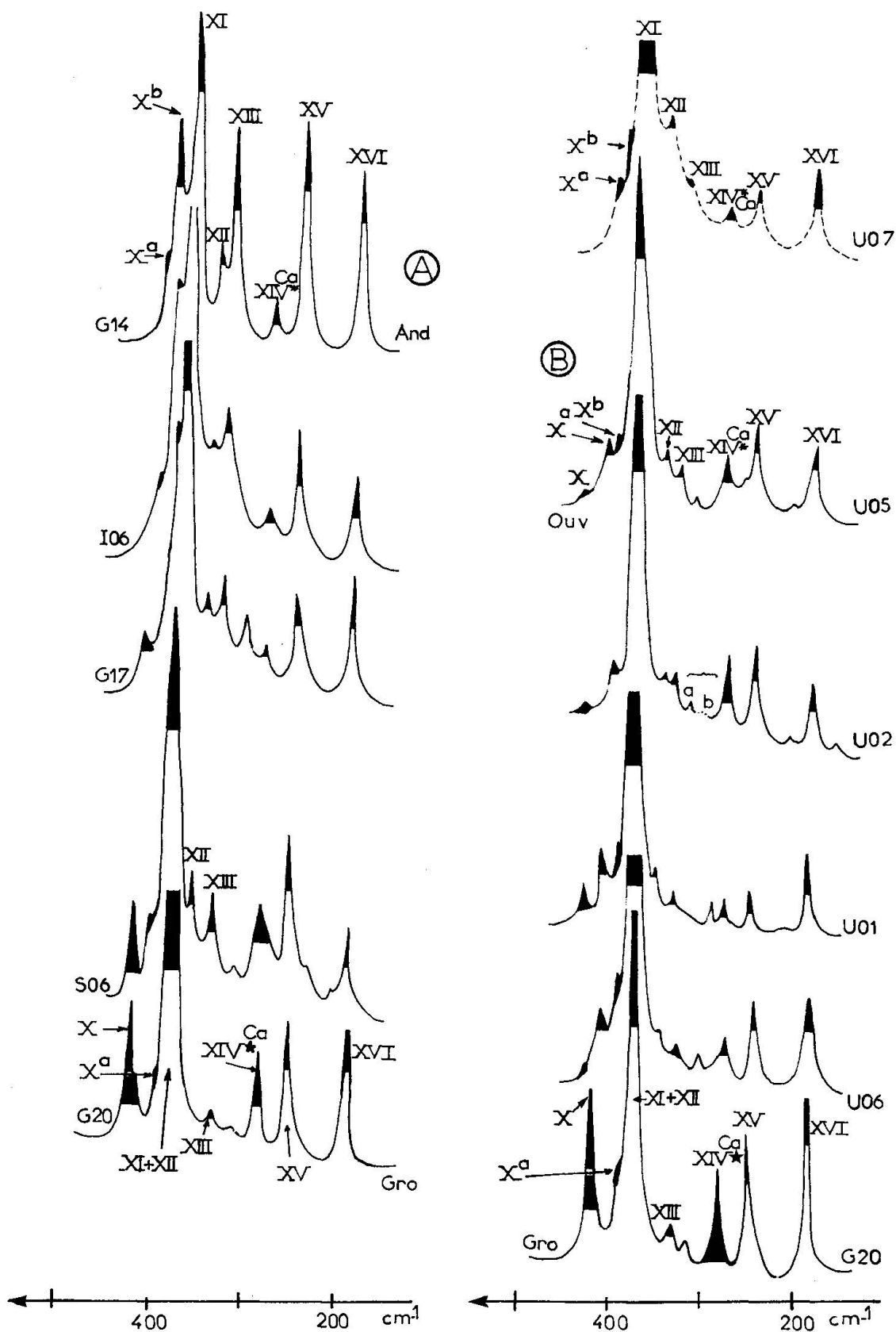


Fig. 7 Allure des spectres Raman fournis dans la zone 450–120 cm^{-1} pour les mêmes échantillons que ceux des figures 3 et 5 avec les mêmes codes de représentation. La bande XIV*Ca est une bande toujours présente dans les spectres Raman des grenats calciques. Elle caractérise le cation divalent Ca^{2+} .

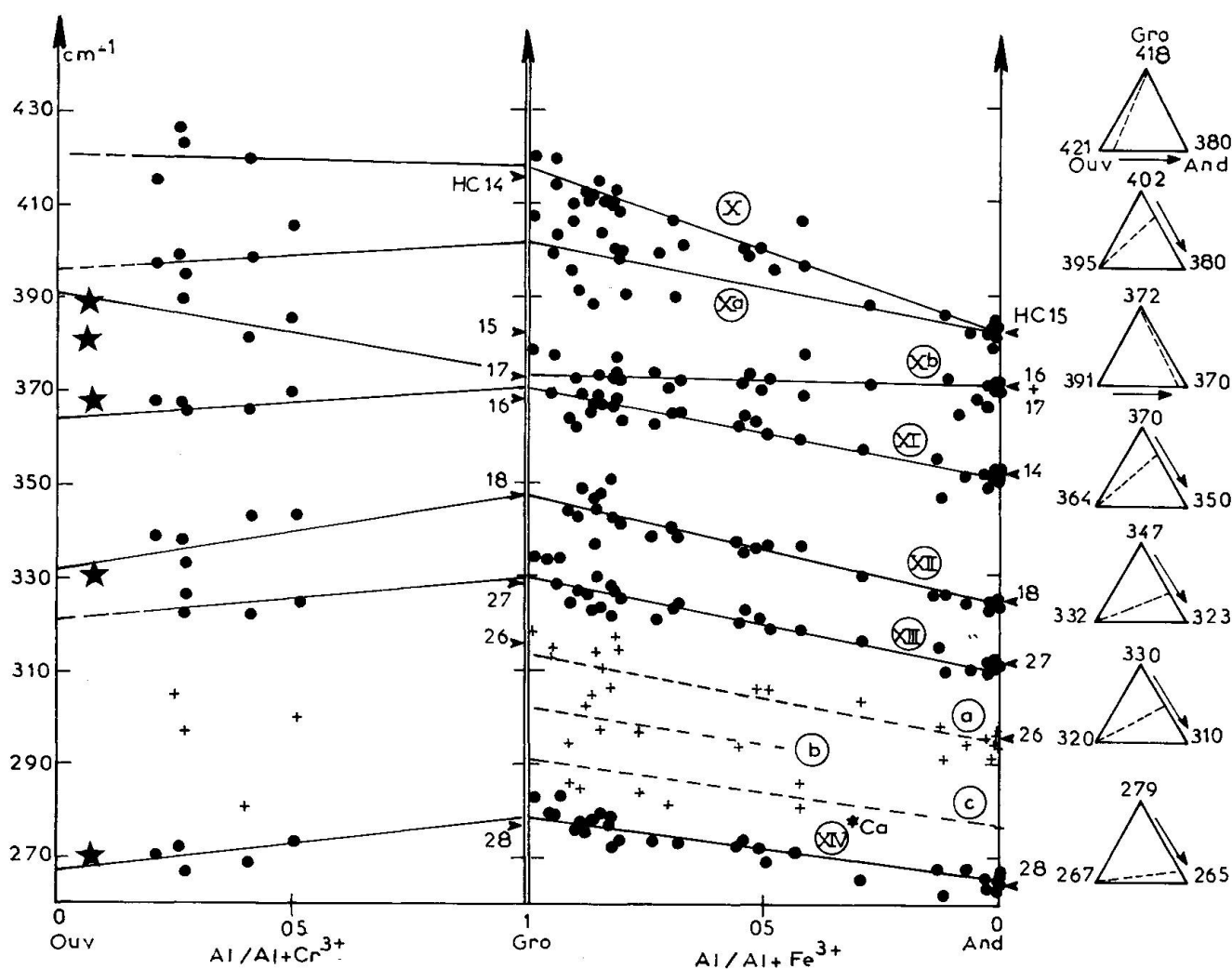


Fig. 8 Evolution des nombres d'onde des bandes Raman de X à XIV*Ca des grenats calciques naturels. Les symboles sont les mêmes que ceux des figures 4 et 6. Les croix correspondent à des bandes mineures et/ou occasionnelles permettant de tracer très approximativement les tendances (a) et (c) et éventuellement une bande intermédiaire (b).

croix (Fig. 6 et Fig. 5 où l'échantillon S6 présente quatre bandes avant la bande VII).

HOFMEISTER et CHOPELAS donnent le même nombre d'onde (494 cm^{-1}) pour les bandes HC10 et HC12 de l'And (VIII*Fe³⁺). Cependant pour le Gro leurs nombres d'onde (Tab. 2) sont assez différents (509 et 526 cm^{-1}) et ne correspondent pas à la tendance VIII*Fe³⁺ extrapolée mais plus à une situation moyenne où se situe la bande VIII*Al³⁺.

Pour les pôles Gro et And les vibrations HC13 correspondent respectivement à celles des bandes IX*Al³⁺ et IX*Fe³⁺ ce qui montre qu'il existe encore une bande non corrélée.

3.3. LA ZONE: $450\text{--}250 \text{ cm}^{-1}$: BANDES DE X A XIV*Ca

Entre 450 et 250 cm^{-1} où s'exerceraient les modes externes de vibration des tétraèdres SiO₄: rota-

tions ($1A_{1g} + 1E_g + 2T_{2g}$) et translations ($1E_g + 3T_{2g}$) se situent les bandes de X à XIV*Ca, cette dernière localisée vers 260 cm^{-1} étant toujours bien exprimée pour les grenats calciques; elle caractériserait la présence du calcium (DELANY, 1981) ou représenterait une bande mixte de translation des tétraèdres SiO₄ et des cations divalents (HOFMEISTER et CHOPELAS, 1991).

La bande XI de séquence Gro₍₃₇₀₎ > Ouv_(364*) > And₍₃₅₀₎ cm^{-1} (Fig. 8) comme les bandes I et VII, est toujours puissante. Pour le Gro cette bande correspond à HC16 ou HC17 (A_{1g} cf. MOORE et al., 1971; DELANY, 1981) mais pour l'And elle correspond à HC14 qui est le huitième ν_2 .

Dans la série Gro-And (Fig. 7), la bande XI est morphologiquement précédée au pôle Gro des bandes X et Xa (épaulement). Quand les compositions s'enrichissent en And ces bandes tendent à se confondre (ou l'une d'elles disparaît) en même temps qu'elles glissent vers de plus petits nombres

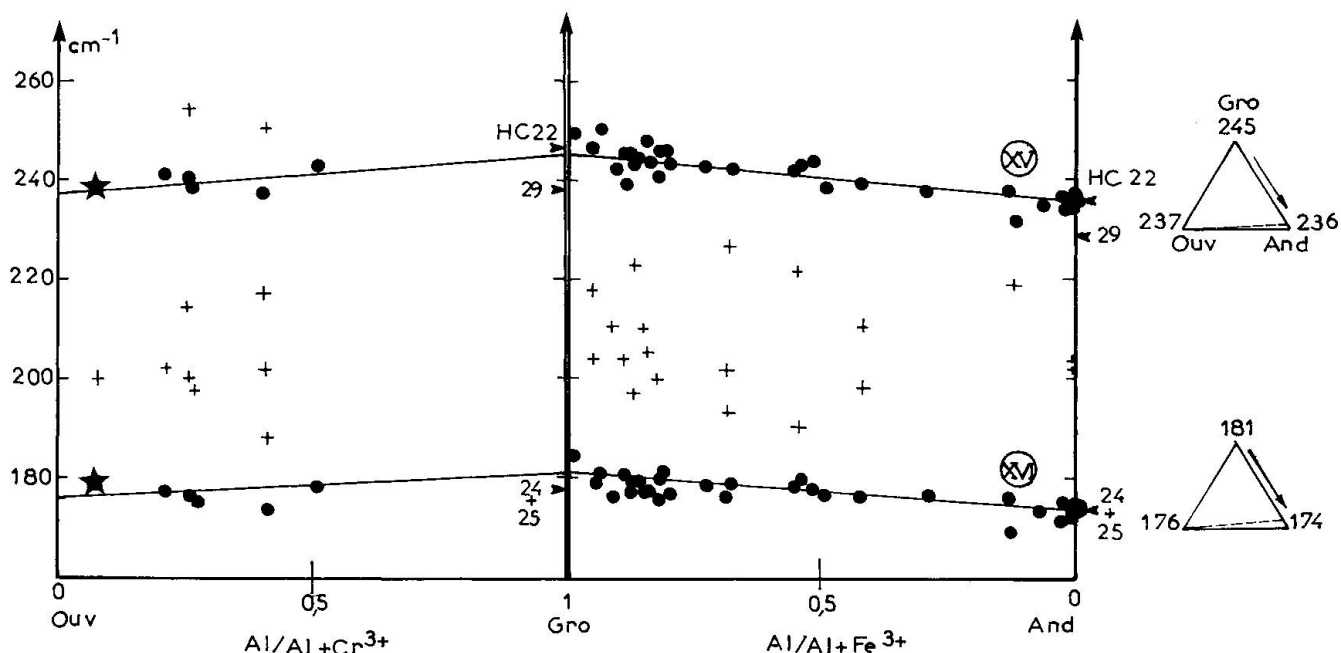


Fig. 9 Evolution des nombres d'onde des bandes XV et XVI des grenats calciques naturels. Les symboles sont les mêmes que pour les figures 4, 6 et 8.

d'onde. De la même façon au pôle And existe une *bande Xb* qui pour les compositions plus riches en Gro constitue un épaulement de la bande XI et disparaît (ou se confond) vers le pôle Gro sans changement de nombre d'onde. Dans la série Gro-Ouv existent également trois bandes précédant la bande XI.

La vibration HC14 (ν_2) est située à 416 cm^{-1} pour le Gro (bande X) mais à 352 cm^{-1} pour l'And (bande XI) ce qui nécessite une pente très forte et contredit les tendances pour la bande XI qui est particulièrement bien exprimée. HC15 correspond à Xa pour l'And (382 cm^{-1}) et à Xb pour le Gro (378 cm^{-1}). Les vibrations HC16 et HC17 se superposent à 370 cm^{-1} pour l'And (bande Xb) tandis que des nombres d'onde différents (369 et 374 cm^{-1}) sont donnés respectivement pour Gro où les bandes Xb et XI sont confondues.

La *bande XII* reste peu puissante pour l'ensemble des grenats calciques mais elle est toujours présente sauf au pôle Gro où elle semble se dissimuler dans la queue de la large bande XI (Fig. 7). La séquence du glissement de cette bande (Fig. 8) indique qu'elle est semblable à celle des bandes Xa et XI comme l'est également la *bande XIII*, une autre bande permanente, en général peu puissante, sauf au pôle And. Ces bandes correspondent respectivement aux bandes HC18 et HC27 (Tab. 2).

Entre la bande XIII et la bande XIV*Ca existent au moins deux bandes (XIIIa et XIIIc) peu puissantes avec des données intermédiaires

qui pourraient représenter une troisième bande (XIIIb). La dispersion des valeurs relevées pour celles-ci ne permet pas de discriminer avec précision de tendances particulières (Fig. 8). Si la bande XIIIa correspond à la bande HC26 il n'existe par contre aucune attribution pour les bandes XIIIb et XIIIc. DELANY (1981) a noté la présence de bandes à 316 et 289 cm^{-1} pour le Gro correspondant aux bandes (XIIIa) et (XIIIc).

Tous les grenats calciques présentent une *bande XIV*Ca* (HC28) assez bien exprimée entre 280 et 263 cm^{-1} qui n'existe pas dans les grenats alumineux non-calciques (SMITH et PINET, 1993, et PINET et SMITH, en préparation). Pour les séries Gro-And et Ouv-Gro la variation de la bande XIV*Ca (Fig. 8) montre qu'elle est semblable aux tendances des variations des bandes précédentes Xa, XI, XII et XIII dont les nombres d'onde suivent la séquence $\text{Gro} > \text{Ouv} > \text{And}$.

3.4. ZONE DE $250\text{--}120\text{ cm}^{-1}$: BANDES XV ET XVI

Dans ce domaine s'expriment clairement deux bandes XV et XVI (Fig. 7). Ces bandes ont été attribuées à des translations des cations divalents (MOORE et al., 1971). Les séquences aux pôles des séries (Fig. 9) sont les suivantes:

$$\begin{aligned} \text{bande XV: } & \text{Gro}_{(245)} > \text{Ouv}_{(237^*)} > \text{And}_{(236)} \text{ cm}^{-1} \\ \text{bande XVI: } & \text{Gro}_{(181)} > \text{Ouv}_{(176^*)} > \text{And}_{(174)} \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

et sont analogues à la situation des bandes I, VII et XIV*Ca. Comme c'est le cas entre les bandes

Tab. 3 Attribution des bandes Raman des grenats calciques naturels étudiés à leur sous-classe de tendance.

Sous-classe	Bandes
1 Ouv $\geq$ Gro $\gg$ And	(X)
2 Ouv $\gg$ Gro $\geq$ And	II, IV, (Xb)
3 Ouv $\geq$ And $\gg$ Gro	(III)
4 Ouv $\gg$ And $\geq$ Gro	
5 And $\geq$ Gro $\gg$ Ouv	
6 And $\gg$ Gro $\geq$ Ouv	
7 And $\geq$ Ouv $\gg$ Gro	
8 And $\gg$ Ouv $\geq$ Gro	
9 Gro $\geq$ And $\gg$ Ouv	
10 Gro $\gg$ And $\geq$ Ouv	
11 Gro $\geq$ Ouv $\gg$ And	(VIII*), (Xa), XI, I, (V*), (VI*), VII, (IX*), XII, XIII, (XIIIa), (XIIIc), XIV*Ca, XV, XVI
12 Gro $\gg$ Ouv $\geq$ And	

Note: () indique une tendance moins sûre.

XIII et XIV*Ca, il existe entre les bandes XV et XVI de nombreuses données émanant de petits pics qui signifient probablement la présence de plusieurs autres faibles bandes Raman (Tab. 2).

Les bandes XV et XVI correspondent respectivement aux vibrations HC22 et (HC24 + HC25) confondues (Tab. 2). Il reste une vibration (HC29) dans la nomenclature donnée par HOFMEISTER et CHOPELAS (1991) qui possède des nombres d'onde proches de ceux de la vibration HC22 mais plus élevés que la plupart de ceux indiqués par les croix (Fig. 9) de sorte que la bande XV comporte probablement les deux bandes HC22 et HC29. Ces dernières bandes n'ont pas encore d'attributions théoriques.

3.5. COMMENTAIRES

Du point de vue purement arithmétique, il existe six façons d'arranger trois pôles 1, 2 et 3 par ordre de grandeur. Ces arrangements correspondent à trois combinaisons possibles concernant la position des isopleths de nombre d'onde constant dessiné à droite dans les figures 4, 6, 8 et 9, multipliés par les deux possibilités liées au sens de la flèche (dessinée vers le nombre d'onde le plus bas). Cette classification de base peut être amplifiée en remplaçant $>$ par $\geq$ ou $\gg$ afin de créer deux sous-

classes qui distinguent si l'isopleth est plus proche de l'un ou l'autre des deux pôles. Si l'isopleth est exactement au centre (bisectrice du triangle) comme pour les bandes II et IV (Fig. 4) ou est exactement parallèle à un côté, le choix se fait entre deux sous-classes suivant l'allure des points sur les figures afin d'éviter la création de nouvelles sous-classes.

Parmi les douze sous-classes, cinq sont représentées par une ou plusieurs bandes Raman (Tab. 3). De ce tableau de synthèse il ressort les informations suivantes:

(i) Les bandes II et IV appartiennent aux sous-classe 1 ou 2 avec les bandes X, Xb et III; ce sont les seules bandes avec Ouv ayant le plus grand nombre d'onde. Ceci ne correspond ni au paramètre de la maille de l'Ouv ni au rayon ionique ou masse atomique du cation Cr^{3+} . La similitude des positions des isopleths pour les bandes II et IV indique des modes de vibration identiques. La bande III, en raison de la dispersion des points, pourrait appartenir aux sous-classes 2 ou 4. Dans ces sous-classes se regroupent les trois bandes puissantes de la zone 1050–750 cm^{-1} comportant deux modes ν_1 et trois des quatre ν_3 correspondant aux vibrations internes des tétraèdres ZO_4 géométriquement loin des cations Y^{3+} qui nécessairement contrôlent les variations en nombre d'onde de ces vibrations car seul ce paramètre chimique change.

(ii) Les bandes X et Xb se trouvent respectivement dans les sous-classes 1 et 2 et elles aussi pourraient correspondre aux vibrations internes.

(iii) Aucune bande n'est située dans les sous-classes avec And ayant le plus grand nombre d'onde.

(iv) Toutes les autres bandes se présentent dans les sous-classes 11 et 12 avec Gro ayant le plus grand nombre d'onde et And le plus petit. Ce sens correspond précisément à celui des valeurs du paramètre de la maille, du rayon ionique avec $\text{Al}_{0,535}^{3+} < \text{Cr}_{0,615}^{3+} < \text{Fe}_{0,645}^{3+}$ Å (SHANNON et PREWITT, 1969) et de la masse atomique $\text{Al}_{27} < \text{Cr}_{52} < \text{Fe}_{56}$ sachant que généralement en spectrométrie Raman ce sont les plus petites distances (rayons ou masses) qui donnent lieu aux plus grands nombre d'onde. Ainsi pour toutes ces bandes Raman les cations Y^{3+} exercent leur contrôle en fonction de leurs propres paramètres (par voie de leurs constantes de force et masses réduites), ce qui les distinguent des bandes II, III et IV. Il est difficile de discriminer l'importance relative du rayon ionique de la masse atomique, car ces paramètres agissent dans le même sens. Cependant comme le Cr^{3+} est beaucoup plus proche de Fe^{3+} en masse qu'en rayon ionique ceci indique que les grandes différences en nombres d'onde entre Ouv et And

sont mieux attribuables aux rayons ioniques qu'aux masses atomiques (ex: bandes Xa et XI, sous-classe 11, Tab. 3). Les charges des cations Y^{3+} étant identiques, ainsi que la nature des cations X^{2+} et Z^{4+} , ces paramètres ne peuvent pas avoir d'influence sur la réponse Raman des grenats calciques. Dans les sous-classes 11 et 12 sont rassemblées toutes les vibrations internes ν_2 et ν_4 , les rotations et translations des tétraèdres ZO_4 et les translations des cations X^{2+} , en l'absence, suivant la théorie des groupes, des translations des cations Y^{3+} supposées inactives en Raman. Des vibrations des octaèdres YO_6 ou des oxygènes pontants Y-O-Z sont apparemment exclus par le traitement théorique en raison de l'inversion de symétrie existant dans les sites Y dans le groupe spatial $Ia\bar{3}d$. Cependant la forte corrélation des vibrations Raman avec les rayons ioniques et/ou les masses atomiques des cations Y^{3+} permettent de douter de la validité de ce groupe spatial, au moins au niveau local sinon au niveau de la structure moyenne, et à suggérer une implication directe des cations Y^{3+} dans plusieurs vibrations Raman. D'autres groupes spatiaux ont déjà été proposés par différents auteurs (voir HOFMEISTER et CHOPELAS, 1991, p. 521). Le recours à un autre groupe spatial peut aussi expliquer la présence de bandes supplémentaires. Il existe peu de données diffractométriques pour penser que le groupe spatial moyen n'est autre que $Ia\bar{3}d$ qui est presque universellement reconnu par les cristallographes pour les grenats naturels, y compris ceux renfermant (OH) et F (SMYTH et al., 1990) ou pour les grenats synthétiques (ARMBRUSTER, 1992); cependant TAKÉUCHI et al. (1982), KINGMA et DOWNS (1989), ALLEN et BUSECK (1989) ont suggéré $I1$ et/ou $Im3m$. L'existence de bandes Raman séparées pour les bandes V^* , VI^* , $VIII^*$ et IX^* pourrait indiquer des environnements locaux suffisamment distincts pour pouvoir parler d'ordre local, comme c'est probablement le cas dans de nombreux autres groupes de minéraux où la diffraction-X fournit une structure moyenne et ne détecte donc pas un groupe spatial de symétrie plus basse parfois soupçonnée à partir d'autres données (ex: ordre Ti/Al et/ou O/F pour la titanite, OBERTI et al., 1991; ordre Al/Si dans la preiwerkite, TLILI, 1990; TLILI et SMITH, 1993).

(v) Les bandes qui apparemment se séparent en trois pics différents correspondant aux trois cations trivalents Al^{3+} , Cr^{3+} et Fe^{3+} et qui sont considérées comme des *marqueurs chimiques* se situent toutes dans la sous-classe (12), ou voisine (11), en parfaite compatibilité avec la relation déduite entre le nombre d'onde et la nature du cation octaédrique. Il faut souligner que les relations présentées dans le tableau III concernent les

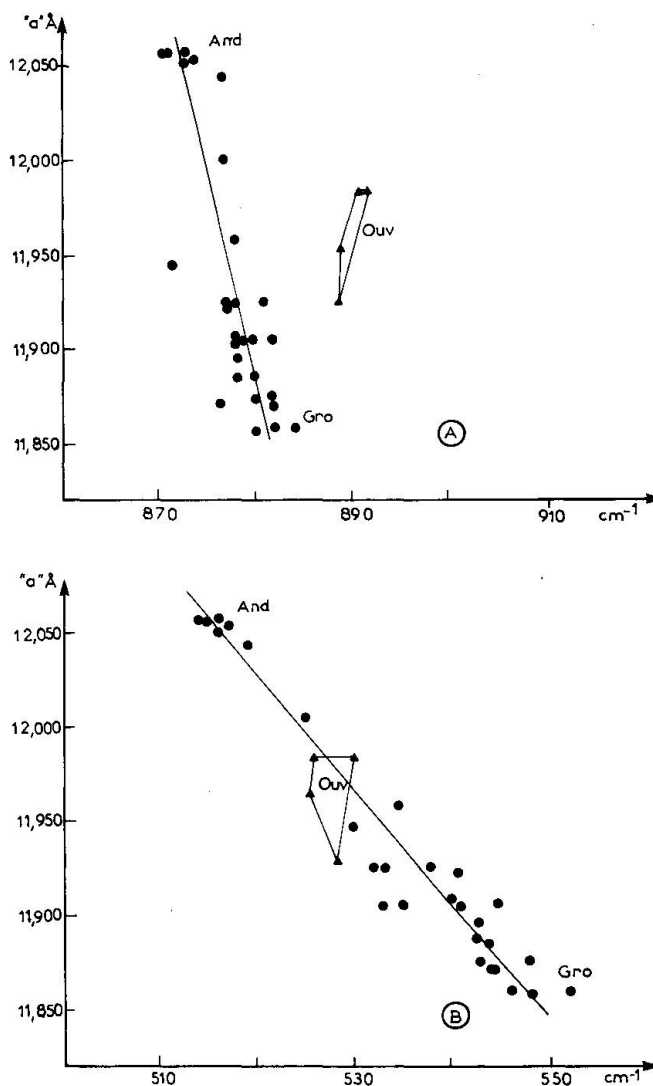


Fig. 10 Variation du nombre d'onde des bandes Raman II (A) et VII (B) en fonction de la maille a des grenats calciques naturels. Les tendances sont indiquées par des lignes qui relient les pôles Gro et And. Les échantillons chromifères (Ouv) se distinguent par leur nombre d'onde plus élevé pour la bande II que pour la bande VII où ces points sont approximativement distribués sur la droite Gro-And.

nombres d'onde des pôles et le fait que les bandes V^* , VI^* et IX^* se retrouvent dans la même sous-classe ne doit pas cacher le fait que les pentes des différentes bandes chimiques ($*Al^{3+}$, $*Fe^{3+}$, $*Cr^{3+}$) montrent des comportements assez différents; c'est pour cette raison que les petits triangles à droite des tendances sont dessinés en tiretés (Figs 6 et 8) car il n'existe pas un seul isopleth à l'intérieur des triangles mais trois. Bien que la plupart des distances interatomiques augmentent avec a quand un cation est remplacé par un autre plus grand, quelques distances diminuent en raison des distorsions géométriques subies par les polyèdres

CaO_8 , YO_6 et SiO_4 . Ainsi certains angles s'ouvrent tandis que d'autres se ferment. Il y a donc plusieurs possibilités de corrélation à explorer en relation avec des données fournies par des affinements de structure sur les mêmes monocristaux que ceux étudiés en Raman (recherches en cours avec l'équipe du CSCC de Pavie, Italie).

(vi) La dernière vibration ν_3 (bande I) se situe également dans la sous-classe 12 et donc non seulement elle se démarque des autres vibrations ν_3 mais elle se localise avec les autres vibrations pour lesquelles l'influence directe des cations Y^{3+} a été déduite.

4. Relations entre données Raman et la maille des grenats calciques naturels

L'andradite possède le plus petit nombre d'onde pour toutes les bandes Raman observées pour ce minéral (sauf pour éventuellement la bande III); ceci est compatible avec un minéral dont les octaèdres et les dodécaèdres sont occupés par des cations de grand rayon ionique (Fe^{3+} et Ca^{2+} respectivement). Le paramètre de 12,048 Å (SKINNER, 1956) est en effet plus grand que celui du Gro (11,851 Å: SKINNER, 1956) ou que celui de l'Ouv (11,996 Å: HUCKENHOLZ et KNITTEL, 1975) ce qui donne pour ces différentes mailles la séquence: And > Ouv > Gro. Cette séquence est simplement l'inverse, ce qui est normal en Raman, de celle de la majorité des nombres d'onde des bandes Raman observées (sous-classes 11 et 12, Tab. 3), ce qui rejoint les commentaires concernant le contrôle exercé par les rayons ioniques et/ou masses des cations trivalents.

Le paramètre réticulaire a de 33 échantillons de ces grenats calciques a été calculé par diffraction X pour les plans (420), (332) et (422) par rapport au plan (220) d'un étalon interne (KCl). Ce paramètre est donné dans le tableau I et suivi (Fig. 10A et B) pour les bandes II (sous-classe 2) et VII (sous-classe 12) comme exemples de deux sous-classes très différentes.

La dispersion considérable des points autour des tendances Gro-And ne correspond pas à leur composition chimique dans le système ternaire $\text{Cr}^{3+}\text{-Al}^{3+}\text{-Fe}^{3+}$ (Fig. 2). Elle peut être expliquée par trois facteurs: (a) les petites teneurs irrégulières en Mg^{2+} , Fe^{2+} ou Mn ignorées ici; (b) une hétérogénéité chimique (zonage) des poudres examinées aux rayons-X par rapport à l'analyse ponctuelle effectuée par les microsondes électroniques et Raman; et (c) par le simple fait que le paramètre a de la maille, qui est une sorte de moyenne de tous les autres paramètres géométriques, est un

mauvais indicateur de l'un ou l'autre de ces paramètres géométriques spécifiques qui eux peuvent être en bonne corrélation avec la position des bandes Raman. La grande importance de ce troisième facteur est signalée de façon éclatante par les grenats chromifères ayant des mailles intermédiaires mais des positions Raman extrêmes pour la bande II (Fig. 10A). Par contre les ouvrovites se situent sur la droite Gro-Ouv-And (Fig. 10B) pour la bande VII confirmant les corrélations entre les rayons ioniques des cations Y^{3+} avec le paramètre de la maille et avec le nombre d'onde Raman, ce qui n'est pas le cas pour les bandes de la sous-classe 2. Les schémas de la figure 10 sont donc compatibles et complémentaires au classement présenté dans le tableau 3.

5. Discussions et conclusions

(1) Les spectres Raman des grenats calciques sont typiques et reproductibles. Si la théorie des groupes permet de prévoir les bandes Raman susceptibles d'exister dans un grenat de symétrie donnée, cette étude comparative de *séries continues* de grenats calciques naturels apporte des informations supplémentaires sur l'influence que peut avoir chaque cation trivalent sur la position de leurs bandes Raman. Les études limitées aux pôles chimiques des séries considérées ne fournissent que des *informations tronquées* tandis que les études théoriques en ne considérant que des problèmes de symétrie cristalline moyenne font *abstraction* des inter-relations complexes, comme l'ordre local, qui peuvent se créer entre les différents atomes distribués dans un réseau cristallin.

(2) Par rapport aux vingt-cinq bandes Raman théoriquement présentes, seize ont pu être suivies en nombre d'onde et en intensité à travers les systèmes chimiques binaires Ouv-Gro et Gro-And dont certaines présentent des problèmes particuliers dans leur suivi et méritent donc moins de confiance que les autres (Tab. II et III). D'autres petits pics existent mais n'ont pas pu être interprétés.

(3) Toutes les bandes varient quasi *linéairement* et sont sans doute liées à des paramètres géométriques qui varient de façon linéaire en fonction du remplacement d'un cation trivalent par un autre. La plupart d'entre elles concernent probablement les liaisons Si-O ou O-Si-O, mais la liaison Ca-O est également impliquée dans la bande XIV*Ca ainsi que pour les bandes XV et XVI.

(4) Les bandes V*, VI*, VIII* et IX* se décomposent chacune en trois bandes séparées qui varient de façon continue en ce qui concerne leur

nombre d'onde mais qui apparaissent ou disparaissent en fonction de la présence d'un cation particulier (Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+}). Ces bandes sont donc des «marqueurs chimiques» et fort probablement concernent de façon directe les liaisons Y-O, O-Y-O ou Z-O-Y. Ceci amène à douter de l'attribution de la structure grenat au groupe spatial $Ia\bar{3}d$ et à favoriser un autre groupe où les sites Y^{3+} ne sont pas sur des centres de symétrie ou bien à envisager un *ordre local* ou alors des vibrations Raman à *plusieurs modes*.

(5) Ce sont quinze bandes, y compris tous les «marqueurs chimiques», qui appartiennent aux sous-classes 11 et 12 où $Gro > Ouv > And$ en nombre d'onde qui correspondent au rôle joué par les rayons ioniques et/ou les masses atomiques. Ces fortes corrélations suggèrent de fortes dépendances des nombres d'onde Raman sur ces deux paramètres physico-chimiques des cations trivalents, la charge n'ayant aucun effet car dans cette étude elle reste constante.

(6) Les bandes II, III et IV ont des comportements différents (Fig. 4 et Tab. 3). Elles n'ont aucune corrélation directe avec les rayons ioniques et/ou les masses atomiques des cations Y^{3+} . Bien qu'il s'agisse des vibrations internes des tétraèdres ZO_4 , leur nombre d'onde dépend cependant de la nature des cations Y^{3+} car ce sont les seules variables du système étudié.

(7) Le paramètre a de la maille ne fournit de bonnes corrélations avec la position des bandes Raman que pour les bandes qui sont déjà en bonne corrélation avec les rayons ioniques et/ou les masses atomiques des cations trivalents (ex: bande XI, Fig. 10B). La simple mesure de la position en nombre d'onde de cette bande permet d'avoir ainsi une *approche semi-quantitative* de la taille de la maille cristalline des grenats calciques. Cette corrélation n'est pas établie pour d'autres bandes (ex: bande II, Fig. 10A) ce qui indique, comme cela était attendu, que d'autres paramètres influent sur la position en nombre d'onde de ces bandes confirmant ainsi que le paramètre de taille de la maille est une expression trop simplifiée des détails structuraux complexes des minéraux.

(8) Ces données acquises sur des séries continues comparées à celles récemment rassemblées par HOFMEISTER et CHOPELAS (1991), et basées sur des analyses théoriques et/ou sur des mesures effectuées sur des pôles chimiques, démontrent pour des bandes différentes des corrélations soit compatibles, incompatibles ou incertaines (Tab. 2). Ceci souligne la nécessité de l'*étude des compositions intermédiaires* pour pouvoir suivre l'évolution des bandes Raman car elle limite les erreurs d'intrapolation entre les pôles.

Références

- ALLEN, F.M. et BUSECK, P.R. (1988): XDR, FTIR, and TEM studies of optically anisotropic grossular garnets. *Am. Mineral.*, 73, 568–584.
- ARMBRUSTER, T., GEIGER, C.A. et LAGER, G.A. (1992): Single-crystal X-Ray structure study of synthetic pyrope almandine garnets at 100 and 293 K. *Am. Min.*, 77, 512–521.
- BOYER, H., PINET, M. et SMITH, D.C. (1988): The Raman microspectrometry of synthetic garnets in the system pyrope-almandine-grossular: a new technique for the non destructive chemical analysis of garnet micro-inclusions. Section 18.6. Proceedings of the XI International Conf. on Raman Spectrometry. eds CLARK, R.J.H. et LONG, D.A., JOHN WILEY, London.
- DELANY, J.M. (1981): A spectral and thermodynamic investigation of synthetic pyrope-grossular garnets. Ph. D., University of California, Los Angeles, USA, 175 p.
- GILLET, P., FIQUET, G., MALEZIEUX, J.-M. et GEIGER, C. (1992): High-pressure and high-temperature Raman spectroscopy of end-member garnets: pyrope, grossular and andradite. *Eur. J. Mineral.*, 4, 651–664.
- GRIFFITH, W.P. (1969): Raman studies on rock-forming minerals. Part I. Orthosilicates and cyclosilicates. *J. Chem. Soc., (A)*, 1372–1377.
- GRIFFITH, W.P. (1975): Raman spectroscopy of terrestrial minerals. Infrared and Raman spectroscopy of lunar and terrestrial minerals. ed. KARR, C. Jr., Academic Press, N.Y., chap. 12, 299–323.
- GRIFFITH, W.P. (1987): Advances in the Raman and Infrared spectroscopy of minerals in spectroscopy of Inorganic-based materials, ed. CLARK, J.H. and HESTER, R.E., chap. 2, 119–186, John Wiley, N.Y.
- HOFMEISTER, A.M. et CHOPELAS, A. (1991): Vibrational spectroscopy of end-member silicate garnets. *Phys. Chem. Minerals*, 17, 503–526.
- HUCKENHOLZ, H.G. et KNITTEL (1975): Stability of grossular-uvarovite solid solution. *Contrib. Mineral. Petrology*, 49, 211–232.
- HURRELL, J.P., PORTO, S.P.S., CHANG, I.F., MITRA, S.S. et BAUMAN, R.P. (1968): Optical phonons of yttrium aluminium garnet. *Phys. Rev.*, 173, 851–856.
- JAFFE, H.W. (1951): The role of yttrium and other minor elements in the garnet group. *Am. Min.*, 36, 133–155.
- KINGMA, K.J. et DOWNS, J.W. (1989): Crystal-structure analysis of a birefringent andradite. *Am. Mineral.*, 74, 1307–1316.
- KONINGSTEIN, J.A. et MORTENSEN, O.S. (1968): Laser-excited phonon spectrum of garnets. *J. Mol. Spectrosc.*, 27, 343–350.
- LEONA, M., SMITH, D.C., PINET, M., MERLI, M., OBERTI, R. et UNGARETTI, L. (1993): $[4]_{Si} [4]_{Fe}$ substitution in natural ugrandite garnets determined by Raman microspectrometry and X-ray structure refinement. EUG VII, Strasbourg, Terra Nova, Abstracts (sous presse).
- MCMILLAN, P., AKAOGI, M., OHTANI, E., WILLIAMS, Q., NIEMAN, R. et SATO, R. (1989): Cation disorder in garnets along the $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ – $Mg_4Si_4O_{12}$ join: an infrared, Raman and NMR study. *Phys. Chem. Minerals*, 16, 428–435.
- MOORE, R.K., WHITE, B.W. et LONG, T.V. (1971): Vibrational spectra of the common silicates: I. The garnets. *Am. Mineral.*, 56, 1–2, 54–71.
- NOVAK, G.A. et GIBBS, G.V. (1971): The crystal chemistry of the silicate garnets. *Am. Mineral.*, 56, 791–825.
- OBERTI, R., SMITH, D.C., ROSSI, G. et CAUCIA, F. (1991): The crystal-chemistry of high-aluminium titanites. *Eur. J. Min.*, 3, 777–792.

- PINET, M. et SMITH, D.C. (1990): Utilisation de la microsonde Raman à la caractérisation et au dosage chimique des grenats aluminés naturels. *Bull. Liaison, Soc. Franç. Min. Crist.* 2/1, 52.
- SHANNON, R.D. et PREWITT, C.T. (1969): Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Crystallogr.* B25, 925–946.
- SKINNER, B.J. (1956): Physical properties of end-members of the garnet group. *Am. Mineral.*, 41, 428–436.
- SMITH, D.C. et PINET, M. (1985): Petrochemistry of opaque minerals in eclogites from the Western Gneiss Region, Norway. 2. Chemistry of the ilmenite mineral group. *Chem. Geology*, 50, 251–266.
- SMITH, D.C. (1989): A method for single-variable plotting of multi-dimensional chemical data for comparing Raman wavenumbers with chemical variations in solid-solution. *GEORAMAN-89: CONTRIBUTIONS*, Pub. Spéc. Assoc. Nation. Rech. Tech., Paris, 24.
- SMITH, D.C. et PINET, M. (1993): Dodecahedral or octahedral site exchanges in natural ugrandite or pyrospite garnets observed by Raman spectroscopy. *EUG VII*, Strasbourg, Terra Nova, Abstracts (sous presse).
- SMITH, D.C. et PINET, M. et BOYER, H. (1988): Raman spectra of ternary pyrospite garnets and their preliminary calibration for the chemical analysis of synthetic or natural micron-sized crystals. *Terra Cognita*, 8, n° 1, 77–78.
- SMYTH, J.R., MADEL, R.E., MCCORMICK, T.C., MUNOZ, J.L. et ROSSMAN, G.R. (1990): Crystal structure refinement of F-bearing spessartite garnet. *Am. Mineral.*, 75, 314–318.
- TAKEUCHI, Y., HAGA, N., UMIZU, S. et SATO, G. (1982): The derivative structure of silicate garnets in grandite. *Z. Kristallogr.*, 158, 53–99.
- TARTE, P. (1965): Experimental study and interpretation of infrared spectra of silicates and germanates: *Mem. Acad. roy. Belg., Cl. Sci.*, 8° 35, part 4 a, b.
- TLILI, A. (1990): Spectroscopies Raman et Infrarouge et cristallographie des micas naturels et synthétiques dans le système Li–Na–K–Ca–Mg–Fe–Mn–Al–Ga–Si–Ge–O–H–D: thèse Muséum National d'Histoire Naturelle, Paris, 139 p.
- TLILI, A. et SMITH, D.C. (1993): Distinction between $T-O_a$ and $T-O_b$ –T asymmetrical stretching vibration bands in the 850–1200 cm^{-1} range of Raman spectra of natural orientated micas. *EUG VII*, Strasbourg, Terra Nova, Abstracts (sous presse).
- TLILI, A., SMITH, D.C., ROBERT, J.-L. et BENY, J.-M. (1988): The distinction of Si–O–Si and Si–O–Al vibrations in natural and synthetic di- and tri-octahedral K–Na-micas: *Terra Cognita*, 8, 78.
- TLILI, A., SMITH, D.C., BENY, J.-M. et BOYER, H. (1989a): A Raman microprobe study of natural micas: *Min. Mag.*, 53, 165–179.
- TLILI, A., SMITH, D.C., ROBERT, J.-L. et BENY, J.-M. (1989b): T–O–T Raman vibrations in Na–Mg–Al–Si–O–H tri-octahedral micas examined by comparison with their synthetic Ga- and Ge-equivalents: *GEORAMAN-89: CONTRIBUTIONS*, Publ. Spéc. Assoc. Nation. Rech. Techn., Paris, 26.
- WHITE, W.B. (1975): Structural interpretation of lunar and terrestrial mineral: ed. KARR in «Raman spectroscopy»: *Acad. Press*, 13, 325–357.

Manuscrit reçu le 12 novembre 1992; manuscrit révisé accepté le 15 février 1993.