Etude par résonance paramagnétique électronique des ions lanthanides et autres impuretés paramagnétiques dans la fluorite naturelle : exemples d'application à la prospection minière et à la géochimie.

Bruno Chatagnon

▶ **To cite this version:**

Bruno Chatagnon. Etude par résonance paramagnétique électronique des ions lanthanides et autres impuretés paramagnétiques dans la fluorite naturelle : exemples d'application à la prospection minière et à la géochimie.. Minéralogie. Université Scientifique et Médicale de Grenoble, 1981. Français. NNT : . tel-00761756

HAL Id: tel-00761756

https://theses.hal.science/tel-00761756

Submitted on 6 Dec 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

GEOLOGIE GRENOBLE UJF
D 050 030633 1

CHATAGNON (B.)
Vol. 1
EX. N° I

UNIVERSITÉ SCIENTIFIQUE
ET MÉDICALE DE GRENOBLE

THÈSE DE DOCTORAT DE SPÉCIALITÉ

GÉOLOGIE APPLIQUÉE
OPTION PÉTROLOGIE MÉTALLOGÉNIE

ETUDE PAR RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE DES IONS LANTHANIDES ET AUTRES IMPURETES PARAMAGNETIQUES DANS LA FLUORITE NATURELLE. EXEMPLES D'APPLICATION A LA PROSPECTION MINIERE ET A LA GEOCHIMIE

UNIVERSITE DE GRENOBLE 1
INSTITUT DE GEOLOGIE
DOCUMENTATION
RUE MAURICE-GIGNOUX
F 38031 GRENOBLE CEDEX
TEL. (76) 87.46.43

par Bruno CHATAGNON

23 NOV. 1981

Soutenue le 26 Novembre 1981, devant la Commission d'Examen

Président :	R. MICHEL	*Professeur U.S.M. Grenoble*
Rapporteur :	H. DABROWSKI	
Rapporteur C.E.N.G. :	D. GALLAND	
Examinateurs :	P. NOZIERES	*Professeur U.S.M. Grenoble*
	B. POTY	
	A. CHERMETTE	
	V. ZIEGLER	

UNIVERSITÉ SCIENTIFIQUE
ET MÉDICALE DE GRENOBLE

THÈSE DE DOCTORAT DE SPÉCIALITÉ

GÉOLOGIE APPLIQUÉE
OPTION PÉTROLOGIE MÉTALLOGÉNIE

ETUDE PAR RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE DES IONS LANTHANIDES ET AUTRES IMPURETES PARAMAGNETIQUES DANS LA FLUORITE NATURELLE. EXEMPLES D'APPLICATION A LA PROSPECTION MINIERE ET A LA GEOCHIMIE

UNIVERSITE DE GRENOBLE 1
INSTITUT DE GEOLOGIE
DOCUMENTATION
RUE MAURICE-GIGNOUX
F 38031 GRENOBLE CEDEX
TEL. (76) 87.46.43

par Bruno CHATAGNON

23 NOV. 1981

Soutenue le 26 Novembre 1981, devant la Commission d'Examen

Président :	R. MICHEL	*Professeur U. S. M. Grenoble*
Rapporteur :	H. DABROWSKI	
Rapporteur C. E. N. G. :	D. GALLAND	
Examinateurs :	P. NOZIERES	*Professeur U. S. M. Grenoble*
	B. POTY	
	A. CHERMETTE	
	V. ZIEGLER	

1068479

à Fanny

à mes parents

Au terme de ce travail, il m'est agréable de remercier tout particulièrement :

- Monsieur le Professeur MICHEL qui m'a fait l'honneur de présider ce jury.

- Monsieur le Professeur NOZIERES qui a encouragé ce travail et a permis sa réalisation.

- Messieurs CHERMETTE, POTY et ZIEGLER qui se sont intéressés à ce travail et qui ont eu la bienveillance d'accepter de faire partie du jury.

- Monsieur Pierre SERVOZ-GAVIN, Chef de la Section de Résonance Magnétique du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, qui m'a accueilli dans son laboratoire.

- Messieurs DABROWSKI et HERVE qui ont orienté ce travail et m'ont toujours soutenu dans mon action.

- Messieurs GALLAND, GLOUX et LAFFON qui, tout au long de cette étude, m'ont fait bénéficier de leur expérience. Leur collaboration m'a été précieuse. Qu'ils acceptent ici les marques de mon amitié.

La recherche étant aujourd'hui un travail d'équipe, je renouvelle mes remerciements à l'ensemble des chercheurs, techniciens, secrétaires et amis, et en particulier Monsieur MEARY, qui ont participé d'une façon ou d'une autre à ce travail.

TABLE DES MATIERES

Univ. J. Fourier - O.S.U.G.
MAISON DES GEOSCIENCES
DOCUMENTATION
B.P. 53
F. 38041 GRENOBLE CEDEX
Tél. 04 76 63 54 27 - Fax 04 76 51 46 58
Mail : plalour@ujf-grenoble.fr

Pages

INTRODUCTION 1

ABSTRACT 4

PREMIERE PARTIE : DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES 7

CHAPITRE I : LA FLUORITE 8

1. CARACTERES GENERAUX 8
   1.1. Composition chimique 8
   1.2. Cristallographie 8
   1.3. Caractères physiques 8
2. CLASSIFICATION DES GISEMENTS DE FLUORITE 9
   2.1. Gîtes sans relation visible avec le magmatisme 9
      2.1.1. Les filons dans le socle 9
      2.1.2. Les gîtes au sein de séries carbonatées dans la couverture 9
      2.1.3. Les gîtes à la base de séries transgressives sur le socle 10
   2.2. Gîtes en relation avec des granitoïdes 11
      2.2.1. Gîtes génétiquement liés aux granitoïdes 11
      2.2.2. Gîtes associés spatialement aux plutons granitiqués 11
   2.3. Gîtes en relation avec le volcanisme post-orogénique 11
   2.4. Gîtes associés au magmatisme alcalin anorogénique 11
   2.5. Autres gîtes 11
3. DEPOT DE LA FLUORITE EN MILIEU HYDROTHERMAL 12
   3.1. Transport du fluor en solution hydrothermale 12
      3.1.1. Solubilité de la fluorite 12
      3.1.2. Complexes des ions fluor en solution 12

Pages

3.2. Paramètres thermodynamiques d'une solution saturée en fluorite 13
3.2.1. Loi d'action de masse de l'équilibre 13
3.2.2. Valeurs de la constante d'équilibre K_{so} 13
3.2.3. Interactions avec d'autres ions dans la solution 13

CHAPITRE II : LES DÉFAUTS PONCTUELS DANS LE CRISTAL DE FLUORITE. ORIGINE DE LA COLORATION 15
1. DEFAUTS DU RESEAU CRISTALLIN DE LA FLUORITE 15
1.1. Les lacunes anioniques ou cationiques 15
1.2. Les ions interstitiels 15
1.3. Les impuretés substitutionnelles 15
1.4. Les centres à électron ou à trou piégé 16
1.4.1. Les centres à électron piégé 16
1.4.2. Les centres à trou piégé 16
2. ORIGINE DE LA COLORATION DE LA FLUORITE 16
2.1. Coloration de la fluorite due à la présence de centres colorés dans le cristal 17
2.1.1. Rappels sur la structure des centres colorés 17
2.1.2. Liste des principaux centres colorés de la fluorite 17
2.1.2.1. Le centre "F" 18
2.1.2.2. Le centre "H" ou centre "V_H" 18
2.1.2.3. Le centre "V_K" 18
2.1.2.4. Le centre "V_F" 19
2.1.2.5. Centres liés à la présence d'hydrogène dans le réseau 19
2.1.2.6. Centres liés à la présence dans le réseau de molécules ou d'ions oxygène 19

CHAPITRE III : LES LANTHANIDES 20
1. DONNEES CRISTALLOCHIMIQUES 20
1.1. Structure électronique. Degrés d'oxydation 20
1.2. Rayons ioniques des lanthanides 21
1.3. Chimie des lanthanides 21
1.4. Isotopes des lanthanides 22

Pages

2. COMPORTEMENT GEOCHIMIQUE DES LANTHANIDES 22
2.1. Conséquences des propriétés chimiques des lanthanides pour la géochimie 22
2.2. Comportement des lanthanides lors des processus magmatiques 23
2.3. Complexes et transport des lanthanides en solution 24
3. DISTRIBUTION DES LANTHANIDES DANS LES MATERIAUX GEOLOGIQUES 25
3.1. Abondance des lanthanides dans la nature 25
3.2. Distribution des lanthanides dans les météorites 26
3.3. Abondance des lanthanides dans les roches ignées 26
3.3.1. Dans les roches basiques et ultrabasiques 26
3.3.2. Dans les roches acides 27
3.4. Distribution des lanthanides dans les dépôts post-magmatiques 27
3.4.1. Dans les pegmatites 27
3.4.2. Dans les dépôts hydrothermaux 28
3.5. Conclusion 28

CHAPITRE IV : LES LANTHANIDES DANS LA FLUORITE 29
1. DISTRIBUTION DES LANTHANIDES DANS LA FLUORITE 29
1.1. Cristallisation de la fluorite et entraînement des lanthanides 29
1.2. Rappels de résultats expérimentaux 29
1.2.1. Teneurs en lanthanides dans le solide 30
1.2.2. Localisation des lanthanides dans le cristal 30
1.3. Géochimie des lanthanides dans la fluorite 30
2. MODE D'INCORPORATION DES LANTHANIDES DANS LE RESEAU DE LA FLUORITE 31
2.1. Incorporation des lanthanides trivalents 31
2.2. Incorporation sous la forme divalente 33
3. COLORATION DE LA FLUORITE EN LIAISON AVEC LA PRESENCE DE LANTHANIDES DANS LE RESEAU 33
3.1. Le samarium divalent. La coloration verte de la fluorite 33

Pages

3.2. Le centre complexe Y^{3+}-centre "F". La coloration bleue de la fluorite 33
3.3. Le complexe YO_2. La coloration rose de la fluorite 33

DEUXIEME PARTIE : RESULTATS EXPERIMENTAUX 35

CHAPITRE I : LA MÉTHODE EXPÉRIMENTALE : LA R.P.E. 36
1. GENERALITES 36
1.1. Effet Zeeman et moment magnétique de spin électroniques 36
1.2. La spectroscopie de R.P.E. 37
1.3. L'Hamiltonien de spin 37
1.3.1. Terme d'effet Zeeman 37
1.3.2. Terme d'interaction hyperfine (interaction spin électronique-spin nucléaire) 38
1.3.3. Terme de structure fine 39
1.3.4. Conclusion 39
2. SUBSTANCES OBSERVABLES PAR R.P.E. 40
2.1. Les ions de transition 40
2.2. Les centres à électron ou à trou piégé 41
3. UNITES DE MESURE 42
3.1. Le système international (SI) 42
3.2. Unités habituellement utilisées en R.P.E. 42
4. TECHNIQUES EXPERIMENTALES 43
4.1. Méthodes classiques d'observations 43
4.2. Nature de l'échantillon 44
4.3. Nombre de centres paramagnétiques. Température 44
5. MODE OPERATOIRE 45
5.1. Le spectromètre 45
5.2. Préparation et orientation des échantillons 45

Pages

CHAPITRE II : INVENTAIRE DES CENTRES PARAMAGNÉTIQUES DE LA FLUORITE NATURELLE 47
1. CENTRES OBSERVABLES A TEMPERATURE AMBIANTE 48
1.1. Le gadolinium trivalent en site cubique (Gd^{3+}) 48
1.1.1. Structure du centre 48
1.1.2. Caractères spectroscopiques 48
1.1.3. Transitions interdites du gadolinium 48
1.2. L'europium divalent en site cubique 49
1.3. Le centre complexe (Gd^{3+}-Na^{+}) en symétrie orthorhombique 49
1.4. L'ion manganèse divalent en site cubique 50
2. CENTRES OBSERVABLES A LA TEMPERATURE DE L'AZOTE LIQUIDE (77 K) 51
2.1. Le complexe moléculaire O_2^--Na^+ 51
2.1.1. Structure du centre 51
2.1.2. Caractères spectroscopiques 51
3. CENTRES OBSERVABLES A BASSE TEMPERATURE (DE 77 A 4 K) 52
3.1. Le cérium trivalent en site tétragonale : (Ce^{3+}-F^-) 52
3.2. L'erbium trivalent en site cubique : (Er^{3+}) 53
3.3. Le thulium divalent en site cubique : (Tm^{2+}) 54
3.4. Le néodyme trivalent en site tétragonal : (Nd^{3+}-F^-) 55
3.5. L'ytterbium trivalent en site cubique : (Yb^{3+}) 55
3.6. Le centre thulium divalent en site orthorhombique 56
3.6.1. Structure du centre 56
3.6.2. Caractères spectroscopiques 56
3.7. Le centre dysprosium trivalent en site cubique : (Dy^{3+}) 57
3.8. Le centre erbium trivalent en site tétragonal : (Er^{3+}-F^-) 57
3.9. Le centre holmium divalent en site cubique : (Ho^{2+}) 58
3.9.1. Structure du centre et caractères spectroscopiques 58

Pages

4. SYNTHESE ET DISCUSSIONS DES RESULTATS 59
4.1. Introduction 61
4.2. Méthode expérimentale, préparation des échantillons 62
4.3. Centres paramagnétiques identifiés 63
4.4. Discussion des résultats 65
4.4.1. Nature des centres observés - Nature du compensateur de charge 65
4.4.2. Etat de charge des centres observés 66
4.5. Conclusion 67

CHAPITRE III : L'ION Tm^{2+} DANS LA FLUORITE : UNE SONDE PARAMAGNÉTIQUE POUR LA DÉTECTION D'UNE RADIOACTIVITÉ ANORMALE DANS LE GISEMENT 69
1. INTRODUCTION 72
2. RAPPELS 73
2.1. Mode d'incorporation des lanthanides dans la fluorite 73
2.2. La méthode expérimentale : la R.P.E. 73
2.3. Caractéristiques spectroscopiques du centre Tm^{2+} dans la fluorite 74
3. EFFET DE L'IRRADIATION SUR L'ETAT DE CHARGE DU THULIUM DANS LA FLUORITE 75
3.1. Irradiation de la fluorite synthétique 75
3.2. Irradiation de la fluorite naturelle 75
3.3. Mécanisme de réduction du thulium trivalent 76
4. ETUDE PAR R.P.E. D'ECHANTILLONS DE FLUORITE NATURELLE 76
4.1. Evaluation de la fraction de thulium présente sous la forme divalente 77
4.2. Présentation des résultats 78
5. DISCUSSION DES RESULTATS : INTENSITE ET ORIGINE DE L'IRRADIATION 79
5.1. Réduction de Tm^{3+} par des particules radioactives piégées dans le gisement 80
5.2. La fluorine verte. Réduction de Tm^{3+} par le samarium radioactif du réseau 82
6. CONCLUSION 83

Pages

CHAPITRE IV : MÉTHODE D'ANALYSE GÉOCHIMIQUE DES GISEMENTS FLUORÉS BASÉE SUR DES ÉTUDES COMBINÉES DE R.P.E. ET D'ACTIVATION NEUTRONIQUE 85
1. INTRODUCTION 85
2. LE DISTRICT FLUORE DU TARN ET LA MINE DU BURC 86
2.1. Le district fluoré du Tarn (Chermette, 1960) 86
2.2. Le gisement du Burc 87
2.2.1. Cadre géologique, généralités 87
2.2.2. Minéralogie 88
3. ETUDE GEOCHIMIQUE DE QUELQUES ECHANTILLONS DE LA MINE DU BURC 88
3.1. Résultats de l'analyse par activation neutronique 88
3.1.1. Teneur en lanthanides 88
3.1.2. Traitement des données : normalisation par rapport aux condrites 88
3.1.3. Discussion des résultats de l'analyse par activation neutronique 89
3.1.3.1. Forme des courbes de distribution 89
3.1.3.2. Teneur en europium 89
3.2. Analyse par R.P.E. des échantillons du Burc 89
3.2.1. Mode opératoire 89
3.2.2. Résultats de l'analyse par R.P.E. 90
3.3. Analyse combinée R.P.E. - Activation neutronique 90
3.3.1. Analyse de l'europium 93
3.3.2. Analyse du cérium 93
3.3.3. Analyse de l'ytterbium 94
3.3.4. Cas du thulium 94
4. CONCLUSION 95

CONCLUSION GENERALE 96

Pages

ANNEXE : AUTRES CENTRES PARAMAGNÉTIQUES OBSERVÉS DANS LA FLUORITE SYNTHÉTIQUE DOPÉE 99

1. CENTRES DUS A LA PRESENCE DE TERRES RARES SUBSTITUTIONNELLES DANS LE RESEAU 99

1.1. Centres complexes liés au gadolinium 99

1.2. Centres complexes liés à l'erbium 100

1.3. Centres complexes liés au dysprosium 101

1.4. Centres complexes liés à l'ytterbium 102

1.5. Centres complexes liés au cérium 103

1.6. Centres complexes liés au samarium 104

1.7. Centres complexes liés au néodyme 105

1.8. Centres complexes liés au praséodyme 105

1.9. Centres complexes liés à l'holmium 106

1.10. Centres complexes liés au terbium 107

1.11. Centres complexes liés au lanthane 107

1.12. Centres complexes liés à l'yttrium 107

2. CENTRES LIES A LA PRESENCE DANS LE RESEAU D'AUTRES IONS DE TRANSITIONS (IONS DU GROUPE DU FER ET DU GROUPE DES ACTINIDES) 108

2.1. Centres complexes liés aux ions du groupe du fer 108

2.2. Centres complexes liés à la présence d'uranium 109

3. CENTRES PARAMAGNETIQUES DUS A DES DEFAUTS DU RESEAU 110

3.1. Le centre "F" 111

3.2. Le centre "V_H" 111

3.3. Le centre "V_K" 111

3.4. Le centre "V_F" 112

BIBLIOGRAPHIE 113

INTRODUCTION

Ce mémoire présente une application à la géologie et plus spécialement à la géochimie et à la prospection minière d'une méthode physique encore nouvelle pour les géologues : la Résonance Paramagnétique Electronique (R.P.E.).

Un gisement est par définition une concentration locale et exceptionnelle de substances qui sont par ailleurs disséminées dans l'écorce terrestre. La métallogénie est basée d'une part sur l'observation des rapports entre les minerais et les formations géologiques qui constituent la gangue et d'autre part sur l'étude des phénomènes physico-chimiques de mise en place des gisements, phénomènes dont l'appréhension est en but à la complexité des conditions naturelles.

Les moyens classiques d'étude de la métallogénie (minéralogie descriptive, cristallographie, pétrographie, analyse chimique,...) sont actuellement insuffisants face à la complexité des phénomènes naturels qui régissent la formation des gisements. D'autres méthodes d'étude doivent donc être envisagées.

La Résonance Paramagnétique Electronique est l'une de ces méthodes : elle apporte des informations fines et détaillées sur la structure des défauts et des impuretés paramagnétiques que renferme le réseau cristallin. La présence de ces centres paramagnétiques, ou dans d'autres cas leur absence, est intimement liée aux conditions thermodynamiques et géochimiques de formation et d'évolution des minéraux dans le gisement. Ils présentent donc un intérêt géologique certain et leur caractérisation pourrait être mise à profit en prospection minière.

La fluorite se présente comme un minéral particulièrement bien adapté pour aborder une étude de ce genre. En effet, la fluorite est un minéral de gangue présentant une grande latitude dans ses conditions de formation et qui de plus a été très étudié par les géochimistes pour ses éléments-traces, en l'occurrence les lanthanides. Ce cristal a d'autre part fait l'objet de nombreuses études de la part des physiciens du solide : un grand nombre de centres paramagnétiques de la fluorite synthétique, et en particulier des centres formés par des ions lanthanides, est décrit dans la littérature.

Notre travail s'est déroulé en trois étapes :

- Une étude bibliographique. Cette étude a été menée tant sur la minéralogie et la géochimie de la fluorite et des lanthanides que sur les centres paramagnétiques observés par les physiciens dans la fluorite synthétique.

- Un travail expérimental. En raison de la quasi-absence de données sur les centres paramagnétiques de la fluorite naturelle, il était avant tout nécessaire de dresser un premier inventaire de ces centres. Dans cet inventaire, nous montrons que la majeure partie des centres est effectivement constituée par des ions lanthanides substitutionnels au calcium du réseau de la fluorite.

- Deux exemples d'application de la R.P.E. à la géologie. Le premier concerne l'application de la R.P.E. à la prospection des minerais radioactifs et le second, plus orienté vers la géochimie, traite de l'utilisation conjuguée de la R.P.E. et de l'analyse par activation neutronique pour caractériser l'état d'oxydo-réduction de la solution hydrothermale qui est à l'origine de la minéralisation fluorée.

Les données bibliographiques sur la minéralogie de la fluorite et des lanthanides formeront une première partie du mémoire. L'ensemble de notre travail de recherche proprement dit, c'est-à-dire l'inventaire des centres paramagnétiques de la fluorite naturelle et les deux exemples d'application, sera présenté dans une seconde partie. Une description sommaire des autres centres paramagnétiques observés par les physiciens dans la fluorite synthétique sera donnée en annexe.

ABSTRACT

This thesis represents an attempt to apply a technique of experimental physics, Electron Paramagnetic Resonance (E.P.R.) to geology and in particular to geochemistry and mineral prospecting. This study can be divided in three major parts :

a/ A bibliographic survey of the literature on fluorite (mineralogy, crystallography and geochemistry) and in particular on the paramagnetic defects found in synthetic fluorite. This mineral has been the subject of many E.P.R. studies made by solid state physicists and there is much experimental data in the literature. It is necessary, before any experimental work, to bring together this data. In the thesis, this bibliographic work is presented in two parts : the data on the centres that we have observed is discussed in the text and the data on other centres is given in an Appendix. The results in the appendix are entirely from samples of doped synthetic fluorite and up till now practically no work has been done on paramagnetic centres occurring in natural fluorite.

b/ Following this literature survey, and because of the lack of any data on natural fluorite, we have had to draw up an inventory of centres observable in natural fluorite. The results are presented in a paper submitted to the Société Française de Minéralogie et de Cristallographie. In this inventory, we show that most paramagnetic centres in natural fluorite are due to substitutional lanthanide ions. No iron group ions were observed. The use of E.P.R. permitted the identification of the rare earth substitutional ions and their charge states (trivalent for gadolinium, erbium, ytterbium, neodium, cerium and dysprosium, and divalent for europium, thulium and holmium). In addition, the presence in the crystal of a trivalent ion involves an electric charge which requires a compensating charged defect. The compensator can then form a complex with the rare earth ion. The complexes Gd^{3+}-Na^{+}, Er^{3+}-F^{-}, Ce^{3+}-F^{-} and Nd^{3+}-F^{-} have been observed.

c/ In the third part of the thesis, following the description of those results of the E.P.R. studies which are of particular interest to the mineralogist, we suggest two examples of the application of E.P.R. in geology. The first example concerns the application of E.P.R. to prospecting for radioactive minerals. This work is described in a paper submitted to the

journal "Mineralium Deposita". The second example considers the use of E.P.R. and neutron activation analysis as conjugate techniques to characterize the oxidation potential of the solution from which the fluorite mineral was deposited.

- In the first of these two examples, having verified that the Tm^{2+} ion is formed in natural fluorite by reduction of Tm^{3+} under irradiation, we propose the evaluation of the ratio $\left[Tm^{2+}\right] / \left[Tm_{total}\right]$ by E.P.R. The analysis by E.P.R. of samples from a number of different fluorite deposits has shown that there exist two possible sources of irradiation : uranium and its descendants in the surroundings of the fluorite, and Sm^{147} in the fluorite lattice itself. Finally, it is shown that the use of the E.P.R. measurements of Tm^{2+} in the fluorite constitutes a sensitive and selective probe for the detection of abnormal radioactivity in the ore-deposit.
- In the second example, more applicable to geochemistry, we propose a method of studying fluorite deposits by correlating E.P.R. with neutron activation analysis. Using as example a sample taken from the fluoritic district of Tarn (Mine du Burc), we show that it is possible, from the study of the ratios $\left[Eu^{2+}\right] / \left[Eu_{total}\right]$, $\left]Ce^{3+}\right] / \left[Ce_{total}\right]$ and $\left[Yb^{3+}\right] / \left[Yb_{total}\right]$, to define the extent to which the solution from which the deposit was formed was oxidising, and to classify the different samples from the ore-deposit in function of their relative degree of oxidation.

PREMIERE PARTIE

DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES

CHAPITRE I : LA FLUORITE

1. CARACTERES GENERAUX

1.1. Composition chimique

La formule CaF_2 correspond à la composition chimique suivante :

F : 48,8 %, Ca : 51,2 %.

Le fluor n'est pas un élément rare dans la croûte terrestre et on évalue sa teneur à environ 0,08 %. La fluorite qui est le composé naturel du fluor le plus important est caractérisée par une extrême dispersion dans la nature.

1.2. Cristallographie

La fluorite cristallise dans le système cubique (groupe spatial Fm3m) (a = 5,450 Angströms) ; les ions Ca^{2+} et F^- ont des coordinences respectives de 8 et de 4. Les figures 1a, 1b, 1c montrent la structure de la fluorite.

La fluorite possède un clivage parfait suivant l'octaèdre. Cela s'explique comme suit : suivant la direction normale aux réseaux plans (111), on rencontre successivement un plan d'ions Ca^{2+} puis deux plans parallèles d'ions F^- entre lesquels la cohésion est évidemment minimale.

1.3. Caractères physiques

- Dureté : 4 : fragile.
- Poids spécifique : 3,180. Pour les variétés impures, le poids spécifique peut varier de 3,0 à 3,2.
- Point de fusion : 1360°C.
- Coloration : la fluorite est rarement incolore et transparente. Elle peut être jaune, verte, bleue, violette ou même rose. Cette coloration est due à la présence soit de centres colorés tels les centres "F" (lacune de fluor ayant piégé un électron), soit de terres rares substituées au calcium et formant des centres complexes.

2. CLASSIFICATION DES GISEMENTS DE FLUORITE (d'après J. Lhegu, 1976)

La classification des gisements de fluorite proposée par Lhegu rend assez bien compte de la grande latitude des conditions de formation de ce minéral. Cet auteur propose une classification des gisements de fluorite en quatre catégories principales que nous allons résumer dans le paragraphe suivant.

2.1. Gîtes sans relation visible avec le magmatisme

Ces gîtes sont représentés par des filons, des gîtes de cassure ou des corps plus ou moins stratiformes localisés dans les socles ou les couvertures des zones de plate-forme soumises à une réactivation tectonique (tectonique cassante). On distingue les filons du socle et deux types de gîtes de couverture : les gîtes inclus dans de grandes séries carbonatées et ceux inclus dans des niveaux transgressifs sur le socle.

2.1.1. Les filons dans le socle

Ces gîtes sont très nombreux dans les massifs hercyniens d'Europe : Massif Central, zone axiale des Pyrénées, Meseta Ibérique, Maures, Esterel, Sardaigne... Ils sont généralement localisés le long de fractures importantes délimitant souvent des bassins effondrés (ainsi les gisements du Massif Central sont presque toujours situés à proximité des bassins houillers (figure 2)). Ces fractures correspondent généralement à des failles profondes.

La grande majorité des filons est caractérisée par une paragenèse simple comprenant essentiellement de la fluorite, du quartz, de la barytine, de la calcite, de la galène, plus rarement de la blende et de la pyrite. C'est de cette catégorie de gisements que provient la majeure partie des échantillons de fluorite que nous avons étudiés par R.P.E.

2.1.2. Les gîtes au sein de séries carbonatées dans la couverture

Les gîtes de ce type sont connus principalement aux U.S.A. (Illinois, Kentucky), dans le Royaume-Uni, en Tunisie, en Espagne et en Italie.

2.1.3. Les gîtes à la base de séries transgressives sur le socle

Les seuls gîtes de ce type actuellement connus sont situés sur la bordure nord-est du Massif Central (Pierre-Perthuis, Antully) et dans les Asturies.

La minéralisation est localisée dans l'assise de base de la série transgressive sur le socle hercynien. L'assise minéralisée correspond à un dépôt en bordure de bassin. Il s'agit soit de grès ou de grès argileux, soit, comme à Pierre-Perthuis, d'un niveau calcaréo-dolomitique riche en éléments détritiques. Au contact de cette assise, le socle montre généralement des phénomènes de démantèlement sur place.

Les principaux minéraux associés à la fluorite sont le quartz, la barytine, la galène. Plus rarement, on trouve de la blende, de la pyrite et accessoirement de la chalcopyrite. La barytine est souvent abondante (15 % à Pierre-Perthuis). La galène et la blende peuvent être localement concentrées.

Les gisements de fluorite qui jalonnent le pourtour des massifs cristallins externes des Alpes pourraient éventuellement être classés dans cette catégorie. Dans tous ces gisements, gisements du Rocheray près de Saint-Jean-de-Maurienne (Savoie), de La Grave (Massif du Pelvoux), du Col du Tricot (Massif du Mont-Blanc), de Martigny (Suisse), du Trou des Romains (Val d'Aoste) et du Roux (Valgaudemar) (figure 3), on retrouve des caractères spécifiques de la catégorie. En effet :

- Tous ces gisements sont situés à proximité d'un contact cristallin-sédimentaire, en l'occurrence le Lias transgressif et métamorphisé, soit directement dans le Lias, soit dans la roche cristallophylienne et parfois même dans les deux à la fois (figure 4).

- Ces gisements sont caractérisés par une paragenèse à fluorite-barytine dominante où le quartz et la calcite sont abondants, avec parfois un peu de blende, galène et chalcopyrite.

Ceci n'est encore qu'une hypothèse, difficile à étayer, le métamorphisme ayant agit postérieurement à la mise en place de ces gisements.

2.2. Gîtes en relation avec des granitoïdes

Sont classés dans ce groupe des gîtes génétiquement liés aux granitoïdes ou tout au moins en relation avec des granitoïdes d'un simple point de vue spatial.

2.2.1. Gîtes génétiquement liés aux granitoïdes

La fluorite est un minéral courant des gîtes à Sn - W ou des gîtes à Be.

2.2.2. Gîtes associés spatialement aux plutons granitiques

Les seuls gîtes importants de fluorite montrant une relation spatiale avec des granitoïdes sont situés en Afrique du Sud.

2.3. Gîtes en relation avec le volcanisme post-orogénique

En dehors de gîtes mal connus situés en Chine et en Corée, les gisements de ce type sont particulièrement nombreux au Mexique et dans les états de l'ouest américain.

2.4. Gîtes associés au magmatisme alcalin anorogénique

Le fluor est un élément particulièrement abondant dans la plupart des complexes alcalins. La fluorite est le constituant principal des gîtes de remplacement des carbonatites tardives, de certaines roches silicatées des complexes ou de leurs épontes sédimentaires fénitisées. Elle peut être également le minéral principal de filons recoupant toutes les roches du complexe et leurs épontes. La fluorite est en général associée à la barytine, aux terres rares, au quartz calcédonieux et à quelques sulfures.

2.5. Autres gîtes

Au nord de Rome, dans le Latium, plusieurs gisements ont été récemment explorés : la fluorite y est associée à la barytine et est localisée dans des diatomites de séries lacustres déposées dans des lacs de cratères volcaniques (volcanisme alcalin).

3. DEPOT DE LA FLUORITE EN MILIEU HYDROTHERMAL

On rencontre la fluorite comme élément accessoire de nombreuses roches ignées. Elle est par ailleurs très largement répandue dans les roches sédimentaires. Mais les concentrations exceptionnelles que représentent les gîtes exploitables sont surtout d'origine hydrothermale.

3.1. Transport du fluor en solution hydrothermale

Certains auteurs (Mahon, 1964 ; Ellis et Mahon, 1964 ; Roberson et Schoen, 1973) ont montré que le transport du fluor en solution est essentiellement contrôlé par la solubilité de la fluorite.

3.1.1. Solubilité de la fluorite

De nombreux auteurs ont mesuré la solubilité de la fluorite dans l'eau pure (Strubell, 1965 ; Ellis et Mahon, 1964), dans l'acide chlorhydrique (Malinin, 1976 ; Malinin et Kurovskaya, 1979), en présence de divers sels dissous : NaCl (Strubel, 1965), $CaCl_2$ (Anikin et Shushkanov, 1963), NaCl + $CaCl_2$ + $MgCl_2$ (Richardson et Holland, 1979). Ces auteurs ont montré que la fluorite est peu soluble dans l'eau, un peu plus soluble dans des solutions aqueuses de NaCl et de $CaCl_2$ et très soluble en solution acide (tableau 1, figures 5a, 5b, 6a, 6b).

3.1.2. Complexes des ions fluor en solution

De nombreux ions peuvent se complexer avec les ions fluor. Cette complexation joue un rôle très important dans le transport du fluor. Par l'analyse de la composition des inclusions fluides de la fluorite (tableau 2) il a été possible de montrer que, dans la plupart des cas, le fluor est transporté sous la forme CaF^+, MgF^+, et NaF° (en solution fortement acide ($pH \leq 3$), le fluor se complexerait avec H^+ et serait transporté sous la forme HF° : c'est le cas par exemple des fumerolles volcaniques). Le tableau 3 donne une liste d'autres cations pouvant également se combiner avec l'ion fluor. En fait, l'importance des complexes d'Al^{3+}, de Fe^{3+}, de Si^{4+} et de B^{3+} est très limitée par leur domaine de stabilité en solution aqueuse (pH très acide donc tendance à l'hydrolyse). De même, la complexation des ions Ba^{2+}, Sr^{2+}, U^{6+}, V^+ est limitée par la plus ou moins grande concentration de ces ions dans la solution.

3.2. *Paramètres thermodynamiques d'une solution saturée en fluorite*

3.2.1. *Loi d'action de masse de l'équilibre*

Soit un sel cristallisé en équilibre avec sa solution saturée et supposée totalement ionisée. La réaction d'équilibre est dans ce cas :

$$A_{solide} \rightleftarrows \nu^+A^+ + \nu^-A^-$$

(ν : coefficient de l'équation stoecchiométrique)

$$CaF_{2\,solide} \rightleftarrows Ca^{2+} + 2F^-$$

Appliquons la loi d'action de masse à cette réaction ; dans le cas le plus général (solution non idéale), il faut remplacer les concentrations par les activités. Nous écrivons donc :

$$K_{solubilité} = a_{Ca^{2+}} \cdot a_F^{2-} \qquad (a = activité)$$

L'activité $a = \gamma m$ où γ = coefficient d'activité

m = concentration molaire

$$K_{so} = m_{Ca^{2+}} \cdot m_F^{2-} \cdot \gamma_{Ca^{2+}} \cdot \gamma_F^{2-}$$

3.2.2. *Valeurs de la constante d'équilibre K_{so}*

T° C	$K_{so} \cdot 10^{11}$
25	0,64 ± 0,04
50	2,16 ± 0,05
100	3,88 ± 0,64
200	1,58 ± 0,19
260	0,60 ± 0,2

3.2.3. *Interactions avec d'autres ions dans la solution*

On peut se limiter en première approximation à la seule présence de NaCl, $CaCl_2$ et $MgCl_2$ dans la solution. Les réactions auxquelles prennent part les ions Ca^{2+} et F^- s'écrivent alors :

$$Na^+ + F^- \rightleftarrows NaF°$$

$$2Na^+ + F^- \rightleftarrows Na_2F^+$$

$$HCl° \rightleftarrows H^+ + Cl^-$$

$$HF° \rightleftarrows H^+ + F^-$$

$$HF_2^- \rightleftarrows H^+ + 2F^-$$

$$Ca^{2+} + F^- \rightleftarrows CaF^+$$

$$Ca^{2+} + Cl^- \rightleftarrows CaCl^+$$

$$Mg^{2+} + F^- \rightleftarrows MgF^+$$

CHAPITRE II : LES DÉFAUTS PONCTUELS DANS LE CRISTAL DE FLUORITE. ORIGINE DE LA COLORATION.

1. DEFAUTS DU RESEAU CRISTALLIN DE LA FLUORITE

Un cristal réel n'est jamais parfait et présente toujours en plus ou moins grande quantité un certain nombre d'imperfections ou défauts. Parmi les imperfections ponctuelles les plus courantes et nous intéressant plus spécialement, on peut citer : les lacunes d'ion, les ions en position interstitielle, les impuretés substitutionnelles ainsi que les centres à électron ou à trou piégé.

1.1. Les lacunes anioniques ou cationiques

Les lacunes ou défauts de Schottky correspondent à des sites cristallins inoccupés. Les lacunes d'ion fluor constituent une des imperfections fréquentes du réseau de la fluorite (figures 7a et 7b). On notera que les défauts de Schottky diminuent la densité du cristal.

1.2. Les ions interstitiels

Un ion du réseau peut migrer vers une position interstitielle pour constituer ce que l'on appelle un défaut de Frenkel (figure 7c). De même, un ion étranger peut se trouver incorporé au cristal en position interstitielle.

1.3. Les impuretés substitutionnelles

Un autre type de défaut important des minéraux est constitué par les impuretés substitutionnelles. Un ion étranger au cristal remplace alors un des ions du réseau. Dans la fluorite, on observe fréquemment la substitution d'ions calcium soit par des ions lanthanides (figure 7d) (le chapitre IV sera consacré à ce cas), soit par des ions métalliques (Na^+, Li^+, K^+, Mg^{2+}, Mn^{2+}...). L'un des ions fluor peut également être remplacé par un autre ion : O^{2-}, OH^-...

1.4. Les centres à électron ou à trou piégé

1.4.1. Les centres à électron piégé

Si un défaut ou une impureté substitutionnelle ou interstitielle entraîne dans le cristal un excès de charge positive, il pourra piéger un électron. Par exemple, les centres "F" dans la fluorite sont constitués par une lacune d'ion fluor ayant piégé un électron (figure 8).

1.4.2. Les centres à trou piégé

Une irradiation peut ioniser un électron d'un des ions fluor du réseau. On parle alors de capture d'un trou, ce qui correspond dans la fluorite à un centre (F_2^-) (figure 9).

2. ORIGINE DE LA COLORATION DE LA FLUORITE

La fluorite est probablement le minéral qui possède la plus grande variété de colorations (bleue, violette, verte, jaune, rose, incolore...). La coloration des minéraux peut avoir de nombreuses origines. Dans le tableau 4, les causes des couleurs sont classées en 14 catégories, rassemblées en cinq grands groupes. Tous ces mécanismes créateurs de couleur (sauf l'un d'entre eux, les vibrations des atomes dans les molécules) ont pour cause première une modification de l'état des électrons dans la matière. Les transitions électroniques sont les causes les plus importantes de couleur car l'énergie nécessaire pour exciter un électron est généralement située dans la partie visible du spectre des ondes électromagnétiques.

Dans le cas de la fluorite, cette coloration est principalement due à la présence dans le réseau soit de centres complexes que l'on appelle centres colorés, soit d'impuretés substitutionnelles (le cas des lanthanides sera examiné au chapitre IV) ou interstitielles dans des états de charge bien particuliers.

Les méthodes physiques (absorption optique, résonance paramagnétique électronique, thermoluminescence) permettent d'identifier les défauts microscopiques qui sont associés à telle ou telle couleur. La formation de

ces défauts s'explique par divers phénomènes physico-chimiques originels (température de cristallisation, dose d'irradiation reçue par le cristal...). Ainsi, la connaissance microscopique (défauts) ou macroscopique (couleur) peut servir de témoin du passé génétique du minéral pour le géologue.

2.1. Coloration de la fluorite due à la présence de centres colorés dans le cristal

2.1.1. Rappels sur la structure des centres colorés

L'existence de centres colorés est due à la possibilité pour les défauts ponctuels (lacunes, interstitiels) et leurs agrégats dans les cristaux ioniques de capturer ou de céder des électrons plus facilement que les ions du réseau du cristal parfait. Les électrons capturés ou les trous positifs créés par l'arrachement d'électrons sont localisés autour des défauts dans des niveaux d'énergie intermédiaires entre l'état fondamental du cristal parfait et les états conductifs (figure 10). L'excitation par la lumière des électrons des centres accepteurs ($a \rightarrow a'$) ou des centres donneurs ($d \rightarrow d'$) demande des énergies nécessairement inférieures à la largeur W de la bande interdite. Ces énergies $h\nu$ correspondent souvent à des fréquences ν du visible, l'absorption de la lumière ainsi produite colore fortement les cristaux.

2.1.2. Liste des principaux centres colorés de la fluorite

Dans ce paragraphe, nous présentons les principaux centres colorés de la fluorite. Ces centres ont pour la plupart été décrits dans des cristaux synthétiques irradiés et conservés à basse température. Quelques-uns seulement sont suffisamment stables à température ambiante pour être susceptibles d'exister dans les cristaux naturels.

Les trois centres (F, V_F et O_2^--Na^+) qui ont été observés dans la fluorite naturelle feront l'objet d'une présentation un peu plus détaillée.

2.1.2.1. Le centre "F" (de l'allemand Farbe, qui veut dire couleur)

Un centre "F" peut être formé au niveau d'une lacune de fluor.

Plusieurs raisons peuvent expliquer une absence d'ion fluor : la croissance du minéral en présence d'un excès de calcium, l'exposition du cristal à un rayonnement de haute énergie (ce rayonnement peut déplacer un ion de sa position normale) ou l'application d'un champ électrique intense qui peut arracher un des ions fluor par un processus électrolytique.

Pour respecter la neutralité du cristal, une entité chargée négativement peut prendre la place laissée vacante par le départ de l'ion fluor. On obtient un centre "F" lorsque c'est un électron qui remplit ce rôle (figure 11a). L'électron est maintenu en place non plus sous l'action d'un noyau central, comme dans le cas d'un atome ou d'un ion, mais par le champ cristallin créé par les ions voisins (figure 11b).

L'électron peut occuper l'état fondamental ou divers états excités. Ce sont les sauts des électrons entre ces états qui expliquent à la fois la couleur violette et la fluorescence de la fluorite.

Le centre "F" est stable à température ambiante. Plusieurs centres "F" peuvent se combiner dans le cristal. Ainsi, un agrégat de deux centres "F" correspond à un centre "M", de trois centres "F" à un centre "R" et de quatre centres "F" à un centre "N" (figure 12).

2.1.2.2. Le centre "H" ou centre "V_H"

Ce centre est formé par la capture d'un trou par le système constitué par un ion fluor interstitiel et par un ion fluor du réseau (figure 13).

2.1.2.3. Le centre "V_K"

Le trou est localisé sur un site adjacent à une lacune de calcium. Ce centre correspond donc à une molécule F_2^- alignée selon l'axe [100] du cristal (figure 14).

2.1.2.4. Le centre "V_F"

Le centre "V_F" consiste en une molécule F_2^- associée à un ion sodium substitutionnel (figure 15). Ce centre, stable à température ambiante et décrit pour la première fois par Sierro (1965), a été observé par résonance paramagnétique électronique à la température de l'azote liquide (77 K) après irradiation aux rayons X de cristaux de fluorite naturelle. Nous ne l'avons personnellement pas encore trouvé dans des échantillons de fluorite naturelle.

2.1.2.5. Centres liés à la présence d'hydrogène dans le réseau

La substitution d'un des ions fluor du réseau par un ion H^- constitue un centre coloré que l'on appelle "H_s^-" (figure 16). Lorsqu'on chauffe le cristal à des températures supérieures à 300 K, cet ion H^- migre en position interstitielle et constitue alors un nouveau centre dénommé "H_i^0" (figure 17) ; il est à noter que l'ion H^- perd son électron lors de la migration.

2.1.2.6. Centres liés à la présence dans le réseau de molécules ou d'ions oxygène

Le centre O_2^--Na^+ par exemple est constitué d'une molécule O_2 interstitielle associée à un ion sodium substitutionnel (figure 18).

Ce centre décrit par Bill (1974 et 1978) est présent dans tous les échantillons de fluorite naturelle de couleur jaune. Il n'a jamais été observé dans des échantillons de fluorite d'une autre coloration et, d'autre part, il n'a jamais pu être créé artificiellement dans des fluorites synthétiques. Ce centre est actuellement considéré comme étant responsable de la coloration jaune de la fluorite.

La position interstitielle de la molécule d'oxygène dans le réseau laisse penser que ce centre ne peut se former qu'à basse température. La fluorite jaune correspondrait donc à une fluorite de basse température.

CHAPITRE III : LES LANTHANIDES

On appelle "lanthanides" une famille de quinze éléments (tableau 5) allant du numéro atomique 57 (lanthane) au numéro atomique 71 (lutécium), dont les propriétés chimiques sont extrêmement voisines ; ils sont rassemblés dans une case de la troisième colonne (groupe III) du tableau périodique.

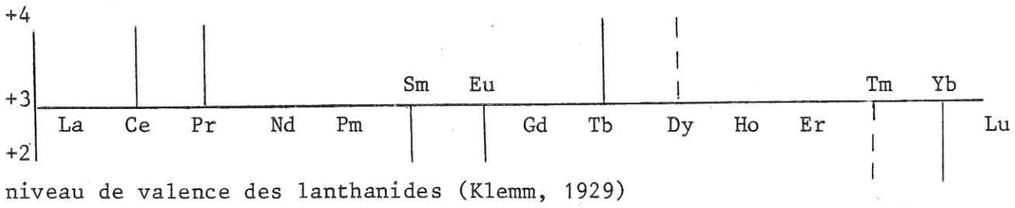
1. DONNEES CRISTALLOCHIMIQUES

1.1. Structure électronique. Degrés d'oxydation

Les propriétés chimiques des lanthanides se comprennent lorsqu'on examine leur structure électronique (tableau 5).

La famille des lanthanides est caractérisée, du point de vue chimique, par la trivalence de tous ses éléments dans la plupart des composés stables. Les électrons de valence sont, dans tous les cas, les deux électrons 6s de l'atome neutre ainsi que l'électron 5d lorsqu'il existe ou, dans le cas contraire, un des électrons 4f.

Bien que l'état d'oxydation normal des lanthanides soit l'état trivalent, certains des éléments qui n'ont pas d'électron 5d (europium, samarium, ytterbium) peuvent exister à l'état réduit divalent et d'autres (cérium, praséodyme et terbium) à l'état oxydé tétravalent.



niveau de valence des lanthanides (Klemm, 1929)

Dans l'état trivalent, trois électrons sont enlevés à l'atome neutre laissant la configuration électronique $4f_n$ où n varie de 0 à 14.

Les lanthanides trivalents ou divalents possèdent une couche électronique 4f incomplète (seule exception : Lu^{3+} où n = 14). Le spin électronique résultant sera généralement différent de zéro (tableau 6). Ces ions constituent alors des centres observables par résonance paramagnétique électronique.

1.2. *Rayons ioniques des lanthanides*

Le tableau 7 permet de comparer les rayons ioniques des lanthanides, du calcium, du fluor et du manganèse.

Nous remarquons que les rayons ioniques des lanthanides et du manganèse sont du même ordre de grandeur que celui du calcium. La substitution d'un ion calcium divalent du réseau des minéraux calciques par un ion lanthanide est donc facile. On note également une diminution progressive de la valeur du rayon ionique des lanthanides lorsque le numéro atomique augmente (Ce^{3+} : 1,034 Å, Lu^{3+} : 0,85 Å). Cette diminution reste relativement faible : tous les lanthanides peuvent s'introduire dans le réseau des minéraux calciques comme la fluorite sans que la taille de l'ion soit un facteur sélectif.

1.3. *Chimie des lanthanides*

Les lanthanides possèdent une grande activité chimique : ils peuvent réagir avec la plupart des éléments et ceci à relativement basse température. Ce sont des éléments lithophiles (tableau 8). Les oxydes de terres rares légères sont des bases fortes (leur basicité correspond approximativement à celle de l'oxyde de calcium).

Du fait de la décroissance de leur rayon ionique et de l'augmentation de leur potentiel électrolytique lorsqu'on se déplace dans la série du lanthane au lutécium, la basicité de ces éléments décroît (la basicité des terres rares lourdes correspond approximativement à celle du magnésium). Il est à noter que le produit de solubilité des hydroxydes des lanthanides décroît également lorsque le numéro atomique augmente (de $1. 10^{-19}$ à $2,5 . 10^{-24}$ mole/litre, Vlasov, 1966).

1.4. *Isotopes des lanthanides*

Les lanthanides possèdent de nombreux isotopes qui présentent des spectres de R.P.E. distincts lorsqu'ils possèdent des spins nucléaires différents. Nous présentons dans le tableau 9 la liste de ces isotopes, leur abondance naturelle ainsi que la valeur de leur spin nucléaire I lorsque celui-ci existe.

L'élément n° 61 ou prométhéum n'existe pas à l'état naturel. On en connaît plusieurs isotopes artificiels et radioactifs dont ^{147}Pm, d'une durée de vie de 3,7 années, et ^{149}Pm, d'une durée de vie de 47 heures.

2. COMPORTEMENT GEOCHIMIQUE DES LANTHANIDES

2.1. *Conséquences des propriétés chimiques des lanthanides pour la géochimie*

- Les lanthanides possédant des propriétés chimiques voisines, leurs comportements lors des processus géologiques sont identiques. En particulier, la plupart des lanthanides n'existe qu'à l'état trivalent dans les composés minéraux.

- Les propriétés chimiques des lanthanides évoluant toutefois un peu et de façon régulière d'un élément à l'autre, on distingue à l'intérieur de la série deux sous-groupes dont le comportement géochimique est légèrement différent. Le premier sous-groupe est composé des terres rares légères dites "cériques", du lanthane au terbium inclus, et le second des terres rares lourdes ou terres "yttriques", du dysprosium au lutecium.

- Il découle des propriétés cristallochimiques un fractionnement régulier de ces éléments au cours des processus magmatiques, fractionnement qui se traduira par une distribution régulière des lanthanides dans les roches et les minéraux.

2.2. *Comportement des lanthanides lors des processus magmatiques*

Le comportement des lanthanides lors des processus magmatiques est déterminé par deux de leurs propriétés, l'une chimique, le caractère lithophile des lanthanides (figure 8), l'autre cristallographique, la faible possibilité d'isomorphisme avec les éléments communs du fait de leurs rayons ioniques importants.

Lors des processus magmatiques, le premier stade de différenciation consiste en l'apparition d'une phase vapeur. Dans le magma en fusion restent les éléments à base de fer (éléments sidérophiles), les sulfures (éléments chalcophiles), les silicates (éléments lithophiles), en phases séparées.

Au cours du deuxième stade, la solidification du magma, les lanthanides ne suivent pas les éléments qui vont cristalliser avec les silicates (Al, Fe, Mg et les métaux alcalins) du fait de leurs rayons ioniques importants. Ils restent dans la solution avec les autres éléments rares (Zr, Hf, Nb, Ta, W, U) jusqu'à ce que leurs concentrations soient suffisantes pour que, en fin de cristallisation du magma, ils se séparent en phases propres sous la forme de minéraux spécifiques. Ces minéraux sont principalement des fluorures, carbonates, tantalates, niobotantalates, phosphates et arséniates.

Les minéraux des terres rares sont très nombreux : on en dénombre actuellement plus de 200, de compositions très diverses. Dans tous ces minéraux, qui sont pour la plupart des solutions solides lanthanide/calcium, les teneurs en terres rares sont très variables, les éléments de poids atomique élevé et de numéro atomique impair étant les plus rares.

Les proportions relatives du groupe cérique et du groupe yttrique peuvent changer de façon considérable suivant les minéraux, ce qui est en rapport direct avec la diminution de basicité observée lorsque le numéro atomique augmente.

Les lanthanides montrent très peu de dispositions pour participer à la formation des minéraux du groupe des silicates. En dehors de leurs minéraux spécifiques, les lanthanides pourront exister dans les roches sous deux formes :

- à l'état de cristal étranger, soit en tant qu'inclusions dans le minéral-hôte, soit dans les fissures ou en surface du minéral,
- à l'état d'éléments de substitution : dans le minéral-hôte, ils remplacent l'un des cations, généralement Ca^{2+} dont le rayon ionique est du même ordre de grandeur que les leurs.

2.3. *Complexes et transport des lanthanides en solution*

En solution, les lanthanides ne peuvent être transportés qu'après complexation.

Parmi les différents anions susceptibles de former des complexes avec les terres rares signalons plus spécialement SO_4^{2-}, F^-, OH^-, CO_3^{2-} et PO_4^{3-}. Ces anions jouent un rôle important à la fois dans le transport et dans le dépôt des lanthanides.

La réaction de complexation s'écrit :

$$Ln^{3+} + Hx\ C^{x-4} \rightleftarrows LnC^- + xH^+$$

où C représente le complexant.

La constante d'équilibre $K = \dfrac{[LnC^-][H^+]^x}{[Ln^{3+}][Hx\ C^{x-4}]}$

Dans le tableau 10a nous donnons les valeurs de Log K dans un certain nombre de cas. La nature du complexe dépend à la fois de l'alcalinité et de l'acidité de la solution. Il semble qu'un milieu acide favoriserait des associations avec les ions F^- ou OH^- et un milieu alcalin des associations avec les ions CO_3^{2-} et PO_4^{3-} (tableau 10b).

élément / type du complexe	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
(1) Ln EDTA	15,5		16,4										19,5	19,8
(2) $(Ln(CO_3)_4)^{5-}$	11 à 12													
(3) $(LnSO_4)^+$	1,4	1,35												
(4) $(Ln\ Cl)^{2+}$	2,12	0,1												1,45
(5) $(Ln\ F)^{2+}$	2,67	2,81	3,01	3,09	3,12	3,19	3,31	3,42	3,46	3,52	3,54	3,56	3,58	3,61

Tableau 10a (Marchand, 1976)

(1) Pascal, 1956.
(2) Fauchère et al., 1960.
(3) Spedding et al., 1954 ; Mattern, 1951 ; Newton, 1953.
(4) Mattern, 1951.
(5) Walker et Choppin, 1967.

3. DISTRIBUTION DES LANTHANIDES DANS LES MATERIAUX GEOLOGIQUES

3.1. Abondance des lanthanides dans la nature

On s'accorde aujourd'hui à reconnaître que les terres rares sont des éléments très largement répandus dans la nature (tableau 11). L'abondance relative des différentes terres rares est très inégale. Les analyses ont montré que les lanthanides respectent les deux règles suivantes :

- l'abondance diminue régulièrement quand le numéro atomique croît (Glamov, 1948, dans Pascal, 1959),
- chaque élément de numéro atomique impair est plus rare que les deux éléments de numéro pair qui l'encadrent (Harkins, 1917 et 1921, dans Pascal, 1959).

3.2. Distribution des lanthanides dans les météorites

Dans les météorites, les composés des lanthanides se sont séparés rapidement de la phase fondue et ne se sont pas trouvés soumis aux influences secondaires qui, sur terre, provoquent des processus de différenciation qui aboutissent à la formation de variétés minérales de compositions très différentes. On doit donc retrouver dans les météorites une répartition des éléments semblable à celle qui existait à l'origine, au moment de la solidification des phases.

Les matériaux météoritiques sont complexes dans le détail ; néanmoins 86 % d'entre eux constituent des météorites pierreuses (ou chondrites) dont la composition doit représenter au mieux l'abondance des éléments non volatils dans le système solaire.

Les moyennes des teneurs en lanthanides pour vingt de ces chondrites sont par convention prises comme référence :

La	0,32	Sm	0,20	Dy	0,31	Yb	0,19
Ce	0,94	Eu	0,073	Ho	0,073	Lu	0,031
Pr	0,12	Gd	0,31	Er	0,21		
Nd	0,60	Tb	0,050	Tm	0,033		

ΣL : 5,42 ppm poids

Cette méthode préconisée par Coryell, Chase et Winchester (1963) permet, à partir du rapport des concentrations en lanthanides de la roche et des chondrites, de repérer le fractionnement des terres rares dans les matériaux terrestres, leur appauvrissement ou leur enrichissement par comparaison aux chondrites (figure 19). L'aspect en dents de scie des courbes de distribution est évidemment atténué après ce traitement.

3.3. Abondance des lanthanides dans les roches ignées

3.3.1. Dans les roches basiques et ultrabasiques

Généralement, les roches basiques et ultrabasiques non alcalines sont pauvres en terres rares (0,001 et 0,003 % de Tr_2O_3). On constate un net enrichissement de ces roches en terres yttriques (Σ terres yttriques/ Σ terres cériques = 1,5). Par contre, la concentration en lanthanides des

roches basiques et ultrabasiques alcalines est beaucoup plus importante (0,02 % de Tr_2O_3). La teneur en terres cériques de ces roches est également plus élevée (Σ terres cériques/Σ terres yttriques = 57).

Dans les roches basiques et ultrabasiques, les lanthanides n'existent généralement pas sous la forme de minéraux spécifiques mais sont plutôt dispersés dans les matrices cristallines des minéraux calciques comme les amphiboles, pyroxènes, sphènes, apatites en substitution du calcium.

3.3.2. *Dans les roches acides*

Les granitoïdes montrent généralement des teneurs en terres rares approximativement égales au clarke de ces éléments (de 0,013 à 0,055 % de Tr_2O_3).

La composition globale en lanthanides des granitoïdes varie largement : plus cérique dans les gabbroïdes (Σ terres cériques/Σ terres yttriques = 2,1 à 4,6) mais plus yttrique dans les syénites néphélinitiques et dans les syénites alcalines.

Les lanthanides peuvent se présenter dans les granitoïdes sous la forme d'inclusions de minéraux de terres rares, par exemple la monazite ($CePO_4$), le xénotime (YPO_4), la gadolinite, etc... Des inclusions isomorphiques de terres rares yttriques peuvent également être observées dans les zircons (6,6 % de Tr_2O_3), dans les fluorites (1 % de Tr_2O_3) et dans les épidotes.

Les granites alcalins, comme toutes les roches alcalines, sont également riches en minéraux de terres rares. De grandes concentrations hydrothermales de bastnaésite, de fluorite et barytine et de monazite, toutes riches en terres rares, qui sont associées génétiquement à des granites alcalins et des grano-syénites, ont été découvertes en Californie, Sibérie et Mongolie.

3.4. *Distribution des lanthanides dans les dépôts post-magmatiques*

3.4.1. *Dans les pegmatites*

Les roches pegmatitiques sont nettement enrichies en lanthanides et surtout en terres rares lourdes yttriques. Les terres rares se présentent alors sous la forme de minéraux spécifiques des plus variés, excepté dans

les pegmatites des complexes basiques et ultrabasiques où elles sont dispersées dans la matrice cristalline des minéraux calciques.

3.4.2. *Dans les dépôts hydrothermaux*

Les dépôts hydrothermaux sont en principe plus enrichis en terres rares yttriques que les roches ignées et les pegmatites. Les lanthanides, dans ces roches, s'expriment soit sous la forme de minéraux spécifiques (cérite, monazite,...), soit sous la forme d'inclusions isomorphes dans les minéraux calciques comme la fluorite, la dolomite, la calcite, l'ankérite, la barytine.

Dans la solution hydrothermale, les lanthanides n'ont pas été transportés à l'état de simples ions : la complexation avec des anions comme HCO_3^-, CO_3^{2-}, F^-, OH^-, PO_4^{3-} est nécessaire pour un transport sur de longues distances.

Plusieurs causes peuvent provoquer le dépôt des lanthanides :
- un abaissement brutal de la pression (expansion des fluides hydrothermaux dans une cavité par exemple),
- une variation du pH ou de l'alcalinité des solutions,
- une diminution de la température...

3.5. *Conclusion*

Les lanthanides (tableau 12), qui se séparent du magma en fusion seulement en fin de différenciation, sont principalement associés aux roches alcalines et aux granites.

Les teneurs en terres rares des sous-groupes yttriques et cériques dans les roches sont généralement très différentes : les terres cériques prédominent davantage dans les pegmatites des roches néphélino-syénitiques et les terres yttriques dans les pegmatites granitiques.

En dehors de leurs minéraux spécifiques, les lanthanides peuvent exister dans les roches sous deux formes :
- à l'état de cristal étranger,
- à l'état d'élément accompagnateur : en se substituant dans le minéral-hôte à l'un des cations du réseau, généralement le calcium.

CHAPITRE IV : LES LANTHANIDES DANS LA FLUORITE

1. DISTRIBUTION DES LANTHANIDES DANS LA FLUORITE

1.1. Cristallisation de la fluorite et entraînement des lanthanides

La formation d'un gîte hydrothermal de fluorite a pour origine un système dynamique dans lequel est créée une sursaturation de la solution en ions Ca^{2+} et F^- par modification de certains paramètres chimiques et/ou physiques (pression, température, pH, concentrations en certains ions...). Le système s'oppose à cette sursaturation par cristallisation de la fluorite.

Pendant la cristallisation de la fluorite, les terres rares se répartissent entre la solution dont la composition varie régulièrement et la surface du cristallisat. La fraction de terres rares adsorbée en surface du cristallisat dépend de la concentration en ions lanthanides libres dans la solution. Une augmentation de la teneur en ions F^- de la solution entraînera une complexation plus forte des terres rares sous la forme de TrF_3 et, ainsi, une incorporation plus faible des terres rares dans la fluorite qui cristallise.

1.2. Rappels de résultats expérimentaux (Marchand, thèse, 1976 et Marchand et al., 1976)

L'entraînement de huit terres rares (La, Ce, Sm, Eu, Tb, Dy, Yb, Lu), séparément ou non, a été étudié par Marchand (thèse, 1976) au cours de la cristallisation de fluorites en autoclave.

Les lanthanides des solutions de cristallisation initiales et finales, des solutions de lavage et des différentes fractions granulométriques ont été dosés par activation neutronique. Une étude de la répartition des terres rares dans les fluorites synthétiques a été réalisée à la microsonde ionique.

1.2.1. Teneurs en lanthanides dans le solide

A partir d'une solution où la teneur totale en terres rares peut atteindre 600 ppm, tous les lanthanides sont entraînés quantitativement et de manière très peu sélective par la fluorite au cours de sa cristallisation.

1.2.2. Localisation des lanthanides dans le cristal

Les études à la microsonde ionique ont montré que toutes les terres rares sont réparties à l'intérieur des cristaux de fluorite : l'entraînement quantitatif des lanthanides au cours de la cristallisation n'est donc pas un simple mécanisme d'adsorption superficielle.

1.3. Géochimie des lanthanides dans la fluorite

On peut extrapoler les résultats de Marchand à la géochimie et considérer que la fluorite se comporte comme un "amplificateur linéaire" de la teneur en terres rares par rapport à la solution-mère. Ceci a plusieurs conséquences :

- Lors d'une cristallisation en milieu ouvert, si la composition de la solution reste constante, toutes les fluorites auront des teneurs identiques en terres rares.

- Deux fluorites cristallisant à partir de deux solutions de compositions différentes présenteront une distribution en terres rares différente.

- Lors d'une cristallisation en milieu clos, les fluorites de fin de cristallisation seront caractérisées par des teneurs plus faibles que les fluorites initiales, avec un appauvrissement relatif en terres lourdes.

A la suite de ces résultats, il a été montré (Grappin et al., 1979 ; Marchand et al., 1976 ; Touray et al., 1978) à l'échelle de gisements que l'étude des lanthanides apportait des informations sur la dynamique du dépôt hydrothermal et permettait de distinguer les solutions-mères de deux générations successives de fluorite. Certains auteurs (Moller et al., 1976 ; Schneider et al., 1975) ont même tenté d'établir un critère génétique d'identification des dépôts de fluorite (pegmatitiques, hydrothermaux ou sédimentaires) d'après les rapports Tb/Ca et Tb/La (figure 20).

De même l'étude des comportements du cérium et de l'europium, qui peuvent se présenter sous deux degrés d'oxydation (Ce^{3+} ou Ce^{4+} et Eu^{2+} ou Eu^{3+}), pourrait permettre d'apprécier l'influence du caractère oxydant ou réducteur du milieu de dépôt.

2. MODE D'INCORPORATION DES LANTHANIDES DANS LE RESEAU DE LA FLUORITE*

2.1. Incorporation des lanthanides trivalents

Les lanthanides entrent le plus souvent dans le réseau de la fluorite sous la forme trivalente et en substitution du calcium. La substitution d'un ion calcium divalent par un ion lanthanide trivalent est rendue possible par le fait que les ions L^{3+} et l'ion Ca^{2+} ont des rayons ioniques voisins (de 0,85 à 1,034 Å pour les ions lanthanides trivalents et 0,99 Å pour le calcium divalent) et que, de plus, les propriétés chimiques des lanthanides sont assez semblables à celles du calcium. Mais cette substitution entraîne un excès de charge positive qui doit être compensé pour respecter la neutralité du cristal. Plusieurs types de compensateurs de charge ont été reconnus jusqu'à présent dans la fluorite synthétique : soit un ion F^- en position interstitielle, soit un ou plusieurs ions O^{2-} en substitution d'un ou de plusieurs ions fluor du réseau, soit un ion H^- interstitiel, soit un ion alcalin M^+ (M = Na, Li, K...) en substitution d'un autre ion calcium du réseau.

Le compensateur de charge peut se trouver à distance de la terre rare substitutionnelle : l'impureté L^{3+} est alors isolée dans le cristal et la symétrie de ce défaut est donc cubique (figure 21).

---

* Le mode d'incorporation des lanthanides dans la fluorite a pu être déterminé grâce aux méthodes physiques de R.P.E., d'absorption optique et de thermoluminescence.

Le compensateur peut également se combiner avec l'ion terre rare substitutionnel, l'ensemble formant un complexe de plus basse symétrie :

- tétragonale : le compensateur de charge, généralement un anion F^- ou plus rarement H^-, se place en position interstitielle dans un site proche de l'impureté (figure 22). Le défaut est aligné selon l'axe [100] du cristal,

- trigonale : le compensateur, un ou plusieurs ions O^{2-}, se substitue à certains des ions F^- entourant le lanthanide. Le défaut est alors aligné selon l'axe [111] du cristal (figure 23),

- orthorhombique : un ion métallique M^+ (M = Na, Li, K...) se substitue à l'un des ions calcium plus proches voisins de l'impureté. Le défaut s'aligne selon l'axe [110] du cristal (figure 24).

Le réseau de la fluorite peut accepter facilement de grandes quantités de lanthanides substitutionnels à l'état trivalent (30 à 50 moles de TrF_3 pour cent au point de fusion (Ippolitov et al., 1967, dans Hayes, 1974). Ceci a plusieurs conséquences :

- L'introduction de cations trivalents substitutionnels entraîne non seulement une augmentation de la concentration en anions interstitiels compensateurs de charge mais également une diminution de la concentration du cristal en lacunes anioniques : la densité du cristal augmente (figure 25).

- La présence d'ions interstitiels dans le cristal entraîne une distorsion du réseau de la fluorite : l'ion F^- a un rayon ionique de 1,33 Å à 23° C et l'assemblage cubique formé par les huit ions F^- est assez compact, l'espace au centre du cube étant juste assez large pour contenir un ion Ca^{2+} (0,99 Å). La substitution de l'ion Ca^{2+} soit par un ion Ce^{3+} (1,03 Å) ou un ion Yb^{3+} (0,93 Å) n'entraîne pas de grandes distorsions du réseau, mais la présence du compensateur de charge F^- interstitiel conduit par contre à des bouleversements importants : les quatre ions F^- du réseau qui font écran entre la terre rare et l'interstitiel sont repoussés radialement dans un rapport de 9 % et la terre rare substitutionnelle se rapproche de cet interstitiel de façon à être approximativement à la même distance des cinq ions F^- (Baker et al., 1968) (figure 26).

2.2. *Incorporation sous la forme divalente*

La substitution d'un ion calcium divalent par une impureté divalente n'entraîne pas de déficit de charge. Aucun compensateur n'est donc nécessaire et le défaut aura toujours une symétrie cubique.

3. COLORATION DE LA FLUORITE EN LIAISON AVEC LA PRESENCE DE LANTHANIDES DANS LE RESEAU

Pratiquement toutes les terres rares divalentes et trivalentes en substitution dans la fluorite présentent un spectre d'absorption optique. Mais seules quelques-unes d'entre elles seraient responsables de la coloration de la fluorite : c'est le cas par exemple du samarium et de l'yttrium.

3.1. *Le samarium divalent. La coloration verte de la fluorite*

Décrit pour la première fois dans la fluorite synthétique par Feofilov (1956), l'ion Sm^{2+} semble être responsable de la coloration verte de la fluorite (Bill et al., 1967). Le spectre d'absorption optique de l'ion Sm^{2+} est donné dans la figure 27 : il présente quatre bandes d'absorption, à 690, 611, 440 et 422 nanomètres.

L'ion Sm^{2+}, non paramagnétique, ne peut être observé par R.P.E.

3.2. *Le centre complexe Y^{3+}-centre "F". La coloration bleue de la fluorite*

Les spectres d'absorption optique d'échantillons de fluorite naturelle de couleur bleue montrent généralement quatre pics d'absorption (580, 400, 335 et 224 nanomètres) (figure 28), interprétés comme dus à la présence dans le réseau d'un centre complexe composé d'un ion Y^{3+} associé à un centre "F" (Calas, 1972). Ce centre serait responsable de la couleur bleue de la fluorite.

3.3. *Le complexe YO_2. La coloration rose de la fluorite*

Les spectres d'absorption optique de fluorite rose montrent toujours un pic d'absorption à 485 nanomètres (figure 29) attribué au complexe YO_2 et dénommé centre "R" (de Rose) par Bill et Lacroix (1967), qu'il ne

faut pas confondre avec le centre "R" décrit au chapitre II qui consiste en deux centres "F" alignés selon l'axe [100] du cristal. Le centre YO_2, responsable de la coloration rose de la fluorite, consiste en une molécule O_2^{3-} stabilisée par un ion Y^{3+} adjacent.

DEUXIEME PARTIE

RESULTATS EXPERIMENTAUX

CHAPITRE I : LA MÉTHODE EXPÉRIMENTALE : LA R.P.E.

1. GENERALITES

La Résonance Paramagnétique Electronique est une spectroscopie généralement à fréquence fixe dans le domaine des micro-ondes (figure 30) et à champ magnétique appliqué variable qui permet d'observer les défauts ponctuels paramagnétiques.

1.1. Effet Zeeman et moment magnétique de spin électroniques

L'électron libre est pourvu d'un moment angulaire appelé SPIN : $\hbar S$ avec $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ (h = constante de Planck) et d'un moment magnétique de spin $\mu = -g\beta S$ où le facteur spectroscopique g = 2,0023 et le magnéton de Bohr $\beta = \frac{e\hbar}{2mc}$ = 4,66877 . 10^{-5} cm^{-1}/Gauss.

L'application d'un champ magnétique H définit deux états physiques d'énergies magnétiques différentes pour l'électron libre. A chaque état ou niveau correspond une valeur particulière de la composante parallèle au champ $\mu = -g\beta M_S$ du moment magnétique. Le nombre quantique M_S prend alors l'une des valeurs +1/2 et -1/2.

Plus généralement, la création d'une série d'états discrets de l'énergie accessibles à un système qui renferme plusieurs électrons en interaction avec un champ magnétique constitue ce que l'on appelle l'effet Zeeman électronique. Le système est dit paramagnétique : il possède un spin et donc un moment magnétique de spin. Le nombre de niveaux Zeeman est donné par $2S + 1$ où S est la valeur du spin du système.

Dans le cas du système le plus simple, l'électron libre, $S = 1/2$ et $2S + 1 = 2$. Dans le cas des systèmes plus complexes, à plusieurs électrons, on observe un phénomène très général dans la nature : les électrons, pour la plupart, sont appariés deux par deux, de telle sorte que le spin de chaque paire soit nul. C'est seulement s'il reste des électrons non appariés que le système présente un spin résultant non nul. C'est évidemment

toujours le cas des systèmes renfermant un nombre impair d'électrons et les valeurs du spin sont alors demi-entières. Dans les systèmes à nombre pair d'électrons l'appariement est souvent total et le spin résultant est alors nul ; en cas contraire, on observe des valeurs de spin entières.

1.2. *La spectroscopie de R.P.E.*

Lorsqu'un échantillon renfermant une espèce donnée de défauts paramagnétiques est soumis à la fois à un champ magnétique statique intense et à une onde électromagnétique d'énergie $h\nu$ (ν = fréquence de l'onde), il se produit une absorption d'énergie quand $h\nu = g\beta H$. $g\beta H$ représente la différence d'énergie entre deux niveaux Zeeman voisins. C'est ce phénomène que l'on appelle résonance magnétique. A la transition induite entre les deux niveaux correspond une raie du spectre de résonance magnétique (figure 31).

En pratique, fréquemment, le spin S du défaut est également soumis à d'autres interactions. Les niveaux ne sont plus alors les niveaux Zeeman "purs". La connaissance de l'expression mathématique appelée Hamiltonien de Spin, qui renferme toutes les interactions, permet alors de déterminer les vrais niveaux du système constitué par le défaut paramagnétique en interaction avec son environnement et avec le champ magnétique.

1.3. *L'Hamiltonien de Spin* $\mathcal{H}$

L'Hamiltonien de Spin est un opérateur agissant dans un espace quantique d'états de spin. Les valeurs propres de cet opérateur représentent les énergies des différents niveaux du système paramagnétique.

Nous présentons ci-dessous les principaux termes de l'Hamiltonien de Spin $\mathcal{H}$.

1.3.1. *Terme d'effet Zeeman (interaction spin électronique-champ magnétique)*

Il s'écrit $\mathcal{H}_z = \beta SgH$.

Dans le cas de l'électron libre intervenait un simple coefficient, le facteur spectroscopique g. Dans le cas général, l'interaction entre le spin S et le champ H est anisotrope. On a alors affaire à un tenseur spectroscopique g qui est caractérisé par trois directions principales x, y, z et

trois valeurs principales g_{xx}, g_{yy} et g_{zz}. Les centres paramagnétiques que nous avons rencontrés possèdent le plus souvent un axe de symétrie d'ordre 3 ou 4 et, dans ce cas, une des directions principales coïncide avec l'axe de symétrie et deux valeurs $g_{//}$ et $g_{\perp}$ suffisent à rendre compte de l'anisotropie du spectre (pour un centre isotrope $g_{//} = g_{\perp}$).

La figure 32 donne le diagramme des niveaux lorsque n'existe que ce seul terme.

1.3.2. *Terme d'interaction hyperfine (interaction spin électronique-spin nucléaire)*

Les noyaux atomiques sont constitués de nucléons (protons et neutrons) et, comme l'électron, chaque nucléon est pourvu d'un spin 1/2. Certains noyaux sont donc caractérisés par un spin résultant I non nul.

Quand le noyau de l'ion paramagnétique possède un spin, il y a couplage entre ce spin et le spin électronique. Ce couplage dit "interaction hyperfine" décompose chaque raie R.P.E. en $2I + 1$ raies distinctes (figure 33).

Le terme correspondant de l'Hamiltonien s'écrit

$$\mathcal{H}_{hf} = IAS$$

A : tenseur hyperfin.

Comme le tenseur g décrit précédemment, le tenseur A est, dans le cas général, caractérisé par trois directions principales et trois valeurs principales. Pour les centres que nous avons étudiés, comme dans le cas du tenseur g, une des directions principales coïncide avec l'axe de symétrie et deux valeurs principales, notées $A_{//}$ et $A_{\perp}$, suffisent à rendre compte de l'anisotropie du spectre.

On notera que le spin S du centre paramagnétique peut être également en interaction avec des spins nucléaires appartenant aux noyaux soit d'une autre impureté, soit d'ions de la matrice cristalline. Chacune de ces interactions sera également décrite par un tenseur hyperfin.

1.3.3. *Terme de structure fine*

Ce terme traduit l'interaction des électrons non appariés entre eux et avec le champ électrique environnant (champ cristallin). Cette interaction n'existe que pour des spins supérieurs à 1/2. On peut distinguer :

- une contribution non cubique : pour un centre paramagnétique possédant un axe de symétrie, cette interaction est décrite par l'opérateur

$$\mathcal{H}_f = b_2^0\, O_2^0 \qquad \text{(figure 34)},$$

- une contribution cubique : cette interaction se rencontre exclusivement dans des ions de transition à couches "semi-complètes" (état S) (cas de Fe^{3+}, Mn^{2+}, Gd^{3+}, Eu^{2+}). Lorsque ce type d'ions est en symétrie cubique, il existe une interaction entre le spin électronique et le champ cristallin cubique. Cette interaction est décrite par l'opérateur

$$\mathcal{H}_c = \frac{a}{120}(O_4^0 + 5O_4^4) \quad \text{(figure 35)}.$$

1.3.4. *Conclusion*

Les quatre types d'interactions que nous venons de décrire peuvent exister simultanément dans un même centre paramagnétique. Dans ce cas, l'Hamiltonien de Spin s'écrit*

$$\mathcal{H} = \beta SgH + IAS + b_2^0 O_2^0 + \frac{a}{120}(O_4^0 + 5O_4^4).$$

Bibliographie

Marfunin, A.S., (1979)
Friedmann et Soutif, (1960)
Abragam et Bleaney, (1971)

---

* Nous utiliserons dans la suite de cet exposé les symboles b_2^0 et a. Les paramètres correspondants se trouvent parfois sous d'autres appellations dans la littérature :

$D = 3B_2^0 = 3b_2^0$

$a = 120\, B_4^0 = 2b_4^0 = c/2$

2. SUBSTANCES OBSERVABLES PAR R.P.E.

Les deux grands domaines d'application de la Résonance Paramagnétique Electronique en minéralogie résultent de l'existence dans les cristaux naturels de deux types de centres paramagnétiques. Un premier type est constitué par les ions de transition et un deuxième type par les centres à électron ou à trou piégé.

2.1. *Les ions de transition*

Pratiquement tous les ions de transition peuvent former dans les cristaux naturels des centres paramagnétiques observables par R.P.E.. En effet, les ions de transition possèdent une couche électronique interne incomplète et leur spin résultant sera donc différent de zéro.

On distingue :

- les ions du groupe du fer à couche 3 d incomplète :

  Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu ;

- les ions du groupe du palladium à couche 4 d incomplète :

  Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag ;

- les ions du groupe des lanthanides à couche 4 f incomplète :

  Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb ;

- les ions du groupe du platine à couche 5 d incomplète :

  Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au ;

- les ions du groupe des actinides à couche 5 f incomplète :

  Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf...

2.2. *Les centres à électron ou à trou piégé*

Les études par R.P.E. des minéraux ont permis de trouver divers autres types de centres paramagnétiques. Principalement des radicaux libres, des ions moléculaires, des centres anioniques ou cationiques et des centres "F".

On a proposé une classification systématique de ces différents types de centres (Marfunin, 1974) (tableau 13) :
- d'après le type du défaut donnant lieu à la capture d'un électron ou d'un trou (verticalement dans le tableau) ;
- d'après le degré d'oxydation résultant de la capture d'un électron ou d'un trou (horizontalement dans le tableau).

a/ Le phénomène de capture électronique par les lacunes anioniques conduit à la formation de centres "F" et d'agrégats de centres "F" qui sont différenciés les uns des autres par le nombre de lacunes agrégées et le nombre d'électrons capturés.

b/ Le phénomène de capture d'un trou par les anions conduit à la formation de centres anioniques à trou :

$$(O^{2-} + h^{+} \rightarrow O^{-} \; ; \; C\ell^{-} + h^{+} \rightarrow C\ell^{0} \ldots)$$

h pour hole = trou.

c/ Le phénomène de capture d'un électron ou d'un trou par les impuretés cationiques conduit à la formation de centres cationiques :

$$(Ti^{4+} + e^{-} \rightarrow Ti^{3+} \; ; \; Pb^{3+} + e^{-} \rightarrow Pb^{3+} \ldots).$$

d/ Le phénomène de capture d'un électron ou d'un trou par des radicaux conduit à la formation de radicaux dits libres (c'est-à-dire à une seule valence libre) :

$$(Co_3^{2-} + e^{-} \rightarrow Co_3^{3-} \; ; \; Co_3^{2-} + h^{+} \rightarrow Co_3^{-} \; ; \; O_2 + e^{-} \rightarrow O_2^{-} \ldots).$$

3. *UNITES DE MESURE*

3.1. *Le système international (SI)*

La condition de résonance

$$h\nu = g\beta H$$

exprime une égalité entre deux énergies. L'unité d'énergie dans le système international est le Joule (J). La constante de Planck h s'exprime alors en J.S, la fréquence ν en S^{-1} ou Hertz, le magnéton de Bohr β en $J.T^{-1}$, le champ magnétique H ou plutôt l'induction magnétique B en Teslas (T) ($B = \mu H$, $\mu = 1$ dans l'air).

3.2. *Unités habituellement utilisées en R.P.E.*

En fait, en R.P.E., le système international d'unités n'est que peu ou pas utilisé. Il est peu adapté à la microphysique et on lui préfère le système mixte de Gauss. Dans ce système qui dérive des systèmes UEM et UES CGS, l'unité d'induction magnétique est le Gauss (G). Maintenant h s'exprime en ergs, ν en S^{-1} ou Hertz, β en ergs/Gauss, H en Gauss.

Dans la pratique courante, d'autres "unités" d'énergie sont souvent utilisées en R.P.E. La quantité $\frac{W}{h}$ est homogène à une fréquence et s'exprime donc en Hertz et la quantité $\frac{W}{hc}$ est homogène à l'inverse d'une longueur d'onde et s'exprime en cm^{-1}. De même $\frac{W}{g\beta}$ est homogène à une induction magnétique et s'exprime en Gauss. Par abus de langage, ces unités seront également utilisées comme "unités" d'énergie.

Nous donnons ci-dessous les relations permettant de passer de l'une à l'autre de ces unités.

	erg	$Hz(S^{-1})$	cm^{-1}	G
erg	1	erg . $\frac{1}{h}$	erg . $\frac{1}{hc}$	erg . $\frac{1}{g\beta}$
$Hz(S^{-1})$	Hz . bc	1	Hz . $\frac{1}{c}$	Hz . $\frac{h}{g\beta}$
cm^{-1}	cm^{-1} . hc	cm^{-1} . c	1	cm^{-1} . $\frac{hc}{g\beta}$
Gauss	G . $g\beta$	G . $\frac{g\beta}{h}$	G . $\frac{g\beta}{hc}$	1

où h = constante de Planck = $6{,}6254\ 10^{-27}$ erg.S
β = magnéton de Bohr = $9{,}27314\ 10^{-21}$ erg.G^{-1}
c = vitesse de la lumière = $2{,}9979\ 10^{10}$ cm.S^{-1}

	cm^{-1}	erg	ev	°K	MHz	Gauss
1 cm^{-1}	1	$1,9826.10^{-16}$	$1,2398.10^{-4}$	1,4388	$2,9979.10^{4}$	$1,0684.10^{4}$
1 erg	$5,0348.10^{15}$	1	$6,2420.10^{11}$	$7,244.10^{15}$	$1,5094.10^{20}$	$5,3888.10^{19}$
1 ev	8,0660	$1,6020.10^{-12}$	1	11,605	$2,4181.10^{8}$	$8,6237.10^{7}$
°K	0,69504	$1,3805.10^{-16}$	$8,6169.10^{-5}$	1	$2,0837.10^{3}$	$7,4226.10^{3}$
1 MHz	$3,3356.10^{-5}$	$6,6252.10^{-21}$	$4,1355.10^{-9}$	$4,7993.10^{-5}$	1	$3,5638.10^{-1}$
1 G	$0,938.10^{-4}$	$1,8557.10^{-20}$	$1,1596.10^{-8}$	$1,3467.10^{-4}$	2,08060	1

4. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

4.1. Méthodes classiques d'observations

L'échantillon à étudier est placé à l'intérieur d'une cavité résonante. Il est soumis à un champ magnétique continu H. Une onde électromagnétique de fréquence ν excite la cavité, créant au niveau de l'échantillon un champ magnétique alternatif. La fréquence ν est généralement choisie dans le domaine des hyperfréquences.

Trois bandes de fréquences sont généralement utilisées dans les spectromètres de R.P.E. commerciaux :

	cm	GHz	Gauss
- la bande X :	3,2	9,3	3300
- la bande K :	1,25	24,000	8500
- la bande Q :	0,8	37,000	13000

Nous avons réalisé toutes nos expériences à la fréquence de 9 GHz (bande X).

La fréquence ν est maintenue constante et l'on fait varier le champ H. Lorsque H passe par la valeur qui satisfait à la condition

$$h\nu = g\,\beta\,H,$$

il y a absorption de photons d'énergie $h\nu$. C'est le phénomène de résonance paramagnétique électronique qui se traduit par une variation des caractéristiques électriques de la cavité.

Les spectres de R.P.E. peuvent être observés sur l'écran d'un oscilloscope ou être enregistrés sur papier.

La figure 36 représente le schéma de principe d'un spectromètre simple.

4.2. Nature de l'échantillon

L'échantillon à étudier peut se présenter sous forme solide, liquide ou gazeuse. Solide, comme la majeure partie des échantillons géologiques, l'échantillon sera monocristallin ou polycristallin. L'orientation d'un monocristal est très importante pour son étude en R.P.E. car le spectre est en général anisotrope (nous verrons plus loin que c'est le cas de la fluorite).

4.3. Nombre de centres paramagnétiques. Température

L'intensité du signal de R.P.E. est directement fonction du nombre de centres présents dans l'échantillon. Dans le cas du spectromètre que nous avons utilisé (VARIAN E. 109), on considère que la limite inférieure de détection est d'environ 10^{12} centres par cm^3.

Beaucoup d'expériences de R.P.E. peuvent être réalisées à la température ambiante mais il est intéressant de pouvoir opérer à basse température et ceci pour au moins deux raisons importantes :

- Une baisse de température entraîne un accroissement de la différence des populations des deux niveaux (loi de Boltzmann) et, d'autre part, les raies de R.P.E. sont généralement plus fines à basse température (temps de relaxation plus grand). Ces deux phénomènes ont en général pour conséquence une augmentation de l'intensité des raies.

- A basse température, les défauts et les radicaux libres à courte durée de vie peuvent être piégés : les cinétiques des réactions sont bloquées.

On peut de plus être amené à observer des échantillons à température variable et ceci pour étudier par exemple des phénomènes de recuit.

5. MODE OPERATOIRE

5.1. Le spectromètre

Un spectromètre de Résonance Paramagnétique Electronique comporte :
- un électro-aimant créant le champ magnétique H,
- un générateur hyperfréquence : le Klystron,
- une cavité résonnante contenant l'échantillon à étudier,
- un dispositif capable de détecter le signal de résonance (figure 37).

Un système cryogénique (figure 38) permet de faire varier la température au niveau de l'échantillon entre 4 K (température de l'hélium liquide) et 300 K.

5.2. Préparation et orientation des échantillons

Tous les échantillons étudiés proviennent de monocristaux de fluorite naturelle dont les axes cristallographiques sont déterminés par les faces de clivage.

La fluorite présente des spectres de R.P.E. anisotropes. Il est donc nécessaire de connaître de façon précise l'orientation du cristal par rapport au champ magnétique.

Pour orienter l'échantillon dans le spectromètre nous utilisons un porte-échantillon en plexiglass ne donnant pas de signaux parasites de R.P.E. Au porte-échantillon est fixé un rapporteur, ce qui permet d'effectuer une variation angulaire même à la température de l'hélium liquide.

Nous taillons les échantillons de façon à ce que le repérage du plan (011) soit aisé. Le détail des opérations de découpage de l'échantillon est présenté dans la figure 39. L'échantillon est placé sur le porte-échantillon de façon à ce que le champ magnétique puisse décrire le plan (011) : il passera donc par les trois orientations particulières [110], [111] et [100] du cristal.

CHAPITRE II : INVENTAIRE DES CENTRES PARAMAGNÉTIQUES DE LA FLUORITE NATURELLE

Nous avons étudié par Résonance Paramagnétique Electronique une quarantaine d'échantillons de fluorite naturelle, de provenances et de colorations diverses.

Lors de la reconnaissance des diverses espèces paramagnétiques présentes, nous nous sommes appuyé sur la vaste bibliographie qui traite des centres paramagnétiques créés dans la fluorite synthétique dopée(*). Un programme de simulation des spectres de R.P.E. (Galland, 1980 et à paraître) nous a permis de traduire les données de cette littérature sous forme de variations angulaires que nous avons pu comparer aux variations angulaires obtenues pour les échantillons de fluorite naturelle.

Nous avons reconnu essentiellement des centres paramagnétiques formés par des ions lanthanides substitués au calcium divalent du réseau cristallin. Nous en dressons l'inventaire dans ce chapitre. Pour chaque centre nous préciserons les données physiques et la structure du spectre.

Nous distinguerons les centres observés à température ambiante des centres qui ne peuvent être observés qu'à plus basse température (de 77 à 4,2 K) grâce à un dispositif cryogénique utilisant l'hélium liquide.

(*) La fluorite synthétique dopée a fait l'objet de nombreuses études de la part des physiciens en vue de son utilisation éventuelle dans les lasers. Un très large éventail de centres paramagnétiques dans ce minéral est décrit dans la littérature. Par contre, il n'existe que très peu de données concernant les espèces paramagnétiques présentes dans la fluorite naturelle : seuls les centres gadolinium trivalent en site cubique (Ryter, 1957), gadolinium trivalent en site tétragonal (Gd^{3+}-F^-) (Sierro et Lacroix, 1960), europium divalent en site cubique (Ryter, 1957), manganèse divalent en site cubique (Bailey et al., 1974) et le complexe moléculaire O_2^--Na^+ ont déjà été décrits dans la fluorite naturelle.

1. CENTRES OBSERVABLES A TEMPERATURE AMBIANTE

1.1. Le gadolinium trivalent en site cubique (Gd^{3+})

1.1.1. Structure du centre

Ce centre est formé par un ion gadolinium trivalent substitué à l'un des ions calcium du réseau. Le déficit en charge électrique qu'entraîne cette substitution est compensé à distance : l'ion gadolinium est donc isolé dans le cristal et la symétrie du défaut est alors cubique (figure 40).

1.1.2. Caractères spectroscopiques

L'ion gadolinium trivalent possède sept électrons sur sa couche électronique 4f, ce qui lui confère son caractère paramagnétique ($S = 7/2$). Le spectre de Résonance Paramagnétique Electronique du centre Gd^{3+} en site cubique a été bien étudié en raison de sa grande facilité d'observation à température ambiante.

L'Hamiltonien de Spin permettant de décrire le spectre s'écrit

$$\mathcal{H} = g\beta SH + \frac{a}{120}\,(O_4^0 + 5O_4^4)$$

où g (facteur spectroscopique) = 1,998,
$S = 7/2$,
$a = 93{,}2 \cdot 10^{-4}\ cm^{-1}$.

Ce centre est généralement observé dans tous les échantillons étudiés. Le spectre est composé de sept raies (figure 41). La raie centrale est isotrope. L'évolution anisotrope des autres raies en fonction de l'orientation du champ magnétique par rapport au cristal est caractéristique (figures 42, 43 et 44) et nous permet de vérifier la bonne orientation de nos échantillons dans la cavité du spectromètre.

1.1.3. Transitions interdites du gadolinium

Certaines fluorites, généralement les échantillons de couleur jaune, présentent en plus des raies de la transition permise $\Delta M = 1$ celles des transitions interdites $\Delta M = 2$, $\Delta M = 3$, $\Delta M = 4$ (figures 45, 46 et 47).

Ces transitions n'ont précédemment jamais été observées et l'interprétation du phénomène est en cours (publication à paraître).

1.2. L'europium divalent en site cubique

Ce centre, décrit pour la première fois par Ryter (1957), est également facilement observable à température ambiante dans les fluorites.

La substitution d'un ion Ca^{2+} par un ion Eu^{2+} préserve la neutralité du cristal. Il n'y a pas à faire intervenir de compensateur de charge et le défaut sera donc toujours soumis à un champ cristallin de symétrie cubique.

L'ion Eu^{2+} possède la configuration $4f^7$ et son niveau fondamental est un état $^8S_{7/2}$. L'europium possède deux isotopes naturels : Eu^{153} et Eu^{151}, d'abondances naturelles respectives 52 et 48 %. Ils présentent tous deux un spin nucléaire $I = 5/2$. Le spectre est donc constitué de nombreuses raies de structures hyperfines (figure 48).

L'Hamiltonien de Spin correspondant s'écrit

$$\mathcal{H} = g\beta SH + IAS + \frac{a}{120}\,(O_4^0 + 5O_4^4)$$

$g = 1{,}992 \pm 0{,}001$,
$S = 7/2$,
$I^{151} = I^{153} = 5/2$,
$a = 109 \cdot 10^{-4}\ cm^{-1}$,
$A^{153} = (14{,}6 \pm 0{,}5) \cdot 10^{-4}\ cm^{-1}$,
$A^{151} = (32{,}2 \pm 0{,}5) \cdot 10^{-4}\ cm^{-1}$.

Références : Ryter, 1957 ; Horai, 1964.

1.3. Le centre complexe (Gd^{3+}-Na^{+}) en symétrie orthorhombique (axe du défaut [110])

Le centre (Gd^{3+}-Na^{+}) est composé d'un ion gadolinium trivalent associé à un ion sodium lui aussi substitutionnel à un ion calcium proche voisin de la terre rare (figure 49).

L'Hamiltonien de Spin correspondant s'écrit

$$\mathcal{H} = g\beta SH + b_2^0 O_2^0$$

où g = 1,998,
S = 7/2,
$b_2^0 = (37{,}0 \pm 0{,}2).10^{-4}$ cm^{-1}.

Référence : Bijvank et den Hartog, 1977.

Un spectre de R.P.E. de ce centre est présenté dans la figure 50.

1.4. *L'ion manganèse divalent en site cubique*

L'ion manganèse divalent représente l'un des rares centres paramagnétiques de la fluorite naturelle qui ne relève pas des lanthanides.

Nous ne l'avons pas observé dans nos échantillons naturels mais dans un échantillon synthétique. Nous le classons toutefois dans cet inventaire car il constituerait une impureté fréquente de la fluorite naturelle (Bailey et al., 1974).

Plusieurs variantes paramagnétiques ont été décrites dans la fluorite synthétique. Le centre que nous avons observé correspond au centre "1" décrit par Baker et al. (1958) et van Gorkom (1970). Son spectre de R.P.E. est constitué de six groupes de raies dus à une structure hyperfine (Mn^{55}, I = 5/2). Chaque groupe, d'environ 100 Gauss de large, est constitué par six raies de structure superhyperfine (3 Gauss environ) (F^{19}, I = 1/2) (figures 51 et 52). Le spectre de l'ion manganèse dans la fluorite est décrit par l'Hamiltonien de Spin suivant

$$\mathcal{H} = g\beta SH + IAS + \frac{a}{120}(O_4^0 + 5O_4^4)$$

où g = 2,002 ± 0,001,
A = (95,2 ± 0,1) . 10^{-4} cm^{-1},
S = 5/2, I_{Mn} = 5/2,
a = (0,6 ± 0,4) . 10^{-4} cm^{-1}.

Sur nos spectres, seule la transition électronique centrale (-1/2 ↔ +1/2) apparaît. Les autres transitions sont inobservables.

2. *CENTRES OBSERVABLES A LA TEMPERATURE DE L'AZOTE LIQUIDE (77 K)*

2.1. *Le complexe moléculaire O_2^--Na^+ (axe du défaut [110])*

2.1.1. *Structure du centre*

De tous les centres reconnus dans les échantillons de fluorite naturelle que nous avons étudiés, un seul n'est pas dû à un ion de transition, le complexe moléculaire O_2^--Na^+. Ce complexe est présent dans tous nos échantillons de fluorite jaune et n'est pas observé dans les fluorites d'une autre coloration(*). Ce centre n'a, de plus, jamais pu être créé dans les fluorites synthétiques.

Le complexe O_2^--Na^+ est constitué d'une molécule d'oxygène O_2^- substitutionnelle à deux ions fluor proches voisins, associée à un ion sodium Na^+ substitutionnel à un ion calcium. L'axe du défaut est parallèle à l'axe [110] du cristal et sa symétrie est orthorhombique (figure 53).

2.1.2. *Caractères spectroscopiques*

Le spectre de Résonance Paramagnétique Electronique du complexe moléculaire O_2^--Na^+ a été enregistré à 77 et 18 K (figure 54). Pour certaines orientations du cristal le spectre est partiellement masqué par le spectre du gadolinium. Nous n'avons pas pu obtenir de variation angulaire expérimentale. A partir des données de la littérature, nous avons alors simulé des variations angulaires du centre O_2^--Na^+. Ce centre devenait ainsi facilement identifiable en observant que les raies ne relevant pas du gadolinium s'accordaient avec ces variations (figure 55).

(*) Des études combinées de R.P.E. et d'absorption optique ont permis de montrer que la coloration jaune de la fluorite serait liée à sa présence dans le réseau (Bill et Calas, 1978).

L'Hamiltonien de Spin s'écrit

$$\mathcal{H} = \beta S g H + I_{Na} A_{Na} S$$

où $S = 1/2$,
$I_{Na} = 3/2$,
$g_x = 2{,}0069$,
$g_y = 1{,}9994$,
$g_z = 2{,}1124$.

Référence : Bill, 1979.

Le spectre d'absorption optique du complexe moléculaire O_2^--Na^+ a également pu être observé : il est composé de deux bandes complexes, l'une centrée sur 434 nanomètres et composée de huit pics et l'autre centrée en-dessous de 200 nanomètres (ultra-violet) (figure 56).

3. CENTRES OBSERVABLES A BASSE TEMPERATURE (DE 77 A 4 K)

3.1. Le cérium trivalent en site tétragonal (Ce^{3+}-F^-) (axe du défaut [100])

Des deux états de valence possibles que peut prendre le cérium (trivalent et tétravalent) seul l'état trivalent est paramagnétique. La couche électronique 4f renferme alors un seul électron ($^2F_{5/2}$).

Seul le spectre du cérium en site tétragonal est observé dans nos échantillons. Le spectre du cérium en site cubique est pourtant connu et décrit dans la littérature (Dvir et Low, 1960).

Le spectre de R.P.E. du centre Ce^{3+}-F^- est bien visible à la température de 30 K. Dans le plan (110), le spectre est généralement composé de deux raies. Ces raies sont dues à l'existence de deux types de sites magnétiquement non équivalents (figure 57).

La figure 58 montre la variation angulaire du centre Ce^{3+}-F^- lorsque l'échantillon tourne dans le plan (110). Les deux raies se croisent lorsque le champ magnétique est orienté selon l'axe [111] : les deux types de sites sont alors magnétiquement équivalents.

L'Hamiltonien de Spin s'écrit

$$\mathcal{H} = \beta S g H$$

où $g_{//} = 3{,}038 \pm 0{,}003$,
$g_{\perp} = 1{,}396 \pm 0{,}002$,
$S = 1/2$.

Référence : Baker, 1959.

La présence dans le cristal du complexe Ce^{3+}-F^- entraîne une distorsion du réseau de la fluorite. La figure 59 montre que l'ion cérium se rapproche de l'ion fluor interstitiel et que les positions des différents ions fluor voisins sont modifiées.

3.2. L'erbium trivalent en site cubique (Er^{3+})

L'ion erbium trivalent possède onze électrons sur sa couche électronique 4f. Son état fondamental est l'état $^4I_{15/2}$.

Le spectre de R.P.E. du centre erbium trivalent en site cubique a été observé à la température de 20 K. Il est composé de 9 raies (figure 60) : une raie centrale isotrope et intense pour les isotopes sans spin de l'erbium (^{162}Er, ^{164}Er, ^{166}Er, ^{168}Er et ^{170}Er) et huit raies anisotropes de structure hyperfine pour l'isotope ^{167}Er (abondance naturelle : 23 %) dont le spin nucléaire $I = 7/2$.

L'Hamiltonien de Spin s'écrit

$$\mathcal{H} = g\beta SH + IAS$$

où $g = 6{,}785$,
$S = 1/2$,
$I^{167} = 7/2$,
$A^{167} = (66{,}4 \pm 0{,}1).10^{-4}$ cm^{-1}.

Référence : Ranon et Low, 1963.

Univ. J. Fourier - O.S.U.G.
MAISON DES GEOSCIENCES
DOCUMENTATION
B.P. 53
F. 38041 GRENOBLE CEDEX
Tél. 04 76 63 54 27 - Fax 04 76 51 40 58
Mail : ptalour@ujf grenoble.fr

3.3. *Le thulium divalent en site cubique (Tm^{2+})*

De nombreuses données existent dans la littérature sur la Résonance Paramagnétique Electronique des ions thulium divalents dans la fluorite (Hayes et Twidell, 1969 ; Sabisky et Anderson, 1966 ; Bleaney, 1962...). Ces études ont toutes été réalisées à partir d'échantillons synthétiques dopés et irradiés.

Le spectre de R.P.E. de l'ion thulium divalent dans la fluorite est observable à la température de 20 K. Il est caractérisé par deux raies isotropes de structure hyperfine dues au seul isotope naturel du thulium (^{169}Tm) de spin nucléaire $I = 1/2$ (figure 61).

Le centre Tm^{2+} en site cubique est décrit par l'Hamiltonien

$$\mathcal{H} = g\beta SH + IAS$$

où $g = 3,453 \pm 0,003$,
$A = (368 \pm 2).10^{-4}\ cm^{-1}$,
$S = 1/2$,
$I = 1/2$.

Référence : Hayes et Twidell, 1961.

Il est généralement admis que l'europium et le samarium sont les seuls lanthanides qui peuvent être trouvés à l'état divalent dans la fluorite (cf. première partie, paragraphe 2.1.2.). Or nous observons le spectre de R.P.E. de l'ion Tm^{2+} dans la plupart de nos échantillons. Cette anomalie s'explique si l'on considère la forme divalente Tm^{2+} comme un état métastable dû à une irradiation du minéral. Cette hypothèse est étayée par le fait que, dans la fluorite synthétique dopée, le centre Tm^{2+} en site cubique n'est observé qu'après irradiation du minéral : la synthèse du cristal en milieu même très fortement réducteur n'est pas, à elle seule, capable de créer cette forme divalente.

En raison de l'intérêt que peut présenter ce résultat, tant pour la minéralogie que pour la géologie et la prospection des minerais radioactifs, il nous a paru opportun de mieux cerner le problème. Dans le chapitre suivant nous montrerons qu'il existe en effet une corrélation étroite entre l'intensité du spectre de R.P.E. de l'ion thulium dans la fluorite et une irradiation du minéral.

3.4. *Le néodyme trivalent en site tétragonal (Nd^{3+}-F^-) (axe du défaut [100])*

L'ion néodyme trivalent possède trois électrons dans la couche électronique 4f (état fondamental $^4I_{9/2}$). Comme le cérium, le néodyme n'est observé dans nos échantillons qu'en site tétragonal (le spectre de R.P.E. de l'ion Nd^{3+} en site cubique est pourtant décrit lui aussi dans la littérature).

Le spectre de R.P.E. du centre Nd^{3+}-F^- a été observé à la température de 14 K. Lorsque le champ magnétique décrit le plan (110), le spectre est généralement composé de deux raies anisotropes correspondant à deux types de sites magnétiquement non équivalents. Les deux types de sites ne deviennent équivalents que lorsque le champ est dans la direction [111], ce qui se traduit par la superposition des deux raies (figure 62).

Le néodyme ne possède qu'un seul isotope naturel de spin nucléaire non nul (^{145}Nd : $I = 7/2$). Les transitions de structure hyperfine de cet isotope ne sont généralement pas visibles sur le spectre en raison de sa faible abondance naturelle (8,30 %).

L'Hamiltonien de Spin décrivant le spectre du centre Nd^{3+}-F^- dans la fluorite s'écrit

$$\mathcal{H} = \beta SgH$$

où $g_{//} = 4,415$,
$g_{\perp} = 1,396$,
$S = 1/2$.

Référence : Weber et Bierig, 1964.

3.5. *L'ytterbium trivalent en site cubique (Yb^{3+})*

L'ion ytterbium trivalent possède 13 électrons sur sa couche électronique 4f (état fondamental $^2F_{7/2}$). Son spectre de R.P.E. est généralement constitué d'une seule raie isotrope à $g = 3,443$ (figure 63). Lorsque le spectre est très intense, il est toutefois possible d'observer également les deux raies de structure hyperfine de l'isotope ^{171}Yb (spin nucléaire $I = 1/2$, abondance naturelle : 14,31 %).

L'Hamiltonien de Spin s'écrit

$$\mathcal{H} = g\beta SH + IAS$$

où g = 3,443,
S = 1/2,
I^{171} = 1/2,
$A^{171} = 887.10^{-4}$ cm^{-1}.

Référence : Low, 1960.

3.6. *Le centre thulium divalent en site orthorhombique (axe du défaut [110])*

3.6.1. *Structure du centre*

Le centre Tm^{2+} en site orthorhombique n'a pas été observé dans nos échantillons. Nous le décrivons cependant ici car il est susceptible d'être présent dans les échantillons naturels.

La formation de ce centre dans la fluorite synthétique serait liée à une cristallisation du minéral en milieu contenant des oxydes Tm_2O_3 (milieu oxydant). Lors de la cristallisation, les deux ions Tm^{3+} se substitueraient à deux ions Ca^{2+} proches voisins. Le double excès de charge positive auquel conduit la substitution serait compensé par l'introduction dans le réseau de deux des ions oxygène qui viendraient également se substituer à deux ions fluor proches des ions Tm^{3+}. Le complexe ainsi formé ne peut être observé par R.P.E., l'ion Tm^{3+} n'est pas paramagnétique. Une irradiation ultérieure du cristal aux rayons gamma est nécessaire pour réduire l'un des deux ions Tm^{3+} et rendre ainsi le complexe observable par R.P.E.

3.6.2. *Caractères spectroscopiques*

Le spectre de R.P.E. du centre Tm^{2+} en site orthorhombique est décrit par l'Hamiltonien de Spin

$$\mathcal{H} = \beta SgH + IAS$$

où S = 1/2, I = 1/2 (^{169}Tm = 100 % d'abondance naturelle),
g_{110} = 2,51 ± 0,01, $A_{110} = 436,28.10^{-4}$ cm^{-1},
$g_{\bar{1}10}$ = 0,36 ± 0,01, $A_{\bar{1}10} = 362,44.10^{-4}$ cm^{-1},
g_{001} = 5,71 ± 0,01, $A_{001} = 862,49.10^{-4}$ cm^{-1}.

Référence : Forrester et Mc Laughlan, 1965.

La figure 64 montre la position des raies de R.P.E. du centre Tm^{2+} en site orthorhombique pour H parallèle à l'axe [100] du cristal (température d'observation 13 K). Une variation angulaire est également présentée dans la figure 65 ; cette variation passe par les orientations particulières [100], [110]. Dans la même figure nous présentons également la variation angulaire simulée. Leur comparaison nous a permis de reconnaître le centre.

3.7. *Le centre dysprosium trivalent en site cubique (Dy^{3+})*

L'ion dysprosium trivalent possède 9 électrons sur la couche électronique 4f. Son état fondamental est l'état $^6H_{15/2}$. En symétrie cubique, l'état fondamental est le quartet Γ_8 et le premier état excité le doublet Γ_7. Dans les échantillons que nous avons étudiés seule la raie isotrope à g = 7,52 est observée à la température de 6 K (figures 66 et 67). La transition correspondante intéresse l'état excité Γ_7. Les transitions associées à l'état fondamental Γ_8 ne sont visibles qu'à beaucoup plus basse température (2 K) (Bierig et Weber, 1963).

3.8. *Le centre erbium trivalent en site tétragonal (Er^{3+}-F^-) (axe du défaut [100])*

Plusieurs spectres de R.P.E. de l'erbium trivalent en site tétragonal sont décrits dans la littérature (Ranon et Low, 1963). Dans nos échantillons, seul le spectre du centre tétragonal noté (1) dans la littérature est observé (figure 68).

Le spectre de l'erbium trivalent en site tétragonal est observé à la température de 4,2 K. Il est composé dans le plan (110) de deux raies anisotropes correspondant aux deux types de sites magnétiquement non équivalents. La figure 69 compare la variation angulaire expérimentale que nous obtenons à la variation angulaire décrite dans la littérature.

L'Hamiltonien de Spin s'écrit

$$\mathcal{H} = \beta S g H + I A S$$

où $g_{//} = 7{,}78$,
$g_{\perp} = 6{,}25$,
$S = 1/2$, $I^{167} = 7/2$,
$A^{167} = (77 \pm 6).10^{-4}$ cm^{-1}.

Référence : Ranon et Low, 1963.

Les raies de structure hyperfine de l'isotope ^{167}Er, $I = 7/2$ (abondance naturelle 23 %), ne sont généralement pas assez intenses pour être observables (100 fois moins intenses que les raies des isotopes sans spin de l'erbium).

3.9. *Le centre holmium divalent en site cubique (Ho^{2+})*

3.9.1. *Structure du centre et caractères spectroscopiques*

Le centre holmium divalent en site cubique, comme le centre Tm^{2+}, résulte de la capture d'un électron par l'ion trivalent lorsque le cristal de fluorite est irradié soit aux rayons X, soit aux rayons gamma.

L'ion holmium divalent possède 4 électrons dans la couche électronique 4f ; il est isoélectronique à l'ion erbium trivalent. L'état fondamental de l'ion libre est l'état $^4I_{15/2}$.

L'holmium possède un seul isotope naturel de spin nucléaire $I = 7/2$. Le spectre de R.P.E. du centre Ho^{2+} en site cubique devrait donc théoriquement présenter huit raies de structure hyperfine, mais du fait de l'existence pour cet ion d'un terme de structure fine très grand (dégénérescence en champ nul), seules deux transitions isotropes sont observées à la fréquence à laquelle nous travaillons (9 GHz), l'une à $g = 6{,}86$ et l'autre à $g = 2{,}67$ (figure 70).

L'Hamiltonien de Spin s'écrit

$$\mathcal{H} = g \beta S H + I A S$$

où $g = -5{,}912$,
$S = 1/2$, $I = 7/2$,
$A = (-1308 \pm 3).10^{-4}$ cm^{-1}.

Référence : Hayes et al., 1963.

4. *SYNTHESE ET DISCUSSION DES RESULTATS*

Dans cette partie, qui correspond à une publication faite en collaboration avec D. Galland du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble (*), nous présentons une synthèse des résultats et nous procédons à leur discussion.

(*) R.P.E. de la fluorite naturelle : inventaire des ions lanthanides et autres impuretés paramagnétiques.
Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr. (à paraître).

E. P. R. OF NATURAL FLUORITE : INVENTORY OF LANTHANIDE IONS AND OTHER PARAMAGNETIC IMPURITIES

Bruno CHATAGNON* et Daniel GALLAND

Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble
Département de Recherche Fondamentale
Section de Résonance Magnétique
85 X - 38041 GRENOBLE - CEDEX

ABSTRACT

E.P.R. studies of paramagnetic centers in natural fluorite show that the great majority of these centers are substitutional lanthanide ions. No iron group ions have been observed.

E.P.R. enables us to identify the nature and charge-state of the substitutional rare-earth ions (trivalent for gadolinium, erbium, ytterbium, neodium, cerium and dysprosium, divalent for europium, thulium and holmium). Although europium can enter the lattice as Eu^{++} under sufficiently reducing crystallisation conditions, this is not the case for thulium and holmium. The divalent charge state of these ions is probably due to ionising radiation.

The presence in the crystal of a trivalent ion L^{+++} implies a charge deficit which must be compensated. The compensating ion can form a complex with the rare-earth ion. The complexes Gd^{+++}-Na^{+}, Er^{+++}-F^{-}, Ce^{3+}-F^{-}, Nd^{3+}-F^{-} have been observed.

Current Title : INVENTORY OF PARAMAGNETIC CENTERS IN THE NATURAL FLUORITE.

Key-words : E.P.R., substitutional lanthanides ions, natural fluorite.

* Institut Dolomieu - Géologie, Minéralogie, USMG, Grenoble

4.1. *Introduction*

Les métallogénistes font de plus en plus appel à la géochimie des éléments traces et en particulier aux études de distribution des lanthanides dans les minéraux, ceci dans le but de connaître la source de la minéralisation et d'avoir accès aux conditions physico-chimiques de mise en place des gisements.

La Résonance Paramagnétique Electronique (R.P.E.) est une méthode physique susceptible d'apporter aux métallogénistes un complément d'information sur ces conditions géochimiques de cristallisation et d'évolution des minéraux dans le gisement (Marfunin 1979). La R.P.E. est une spectroscopie à fréquence fixe (micro-ondes) et à champ magnétique appliqué variable qui permet d'observer les défauts ponctuels possédant un spin et donc un moment magnétique (centre paramagnétique). Une autre technique de R.P.E. utilisée consiste à faire varier la fréquence micro-ondes et à garder le champ H constant.

Ces centres peuvent être dus à des ions de transitions (ions du groupe du fer à couche 3d, 4d et 5d incomplètes et du groupe des lanthanides et des actinides à couche 4f et 5f incomplètes) et à divers types de défauts de réseau (impuretés substitutionnelles, lacunes, interstitiels) ayant piégé un spin (électron ou trou).

La R.P.E. apporte des informations sur la structure des centres, en particulier sur l'état de charge de l'ion paramagnétique, et sur leur concentration. Ces renseignements sont utiles aux métallogénistes car l'existence d'un centre paramagnétique dépend étroitement des conditions géochimiques et thermodynamiques de cristallisation et d'évolution du minéral.

Si la R.P.E. permet d'évaluer la concentration des centres paramagnétiques préalablement identifiés, il ne faut toutefois pas oublier que la même impureté peut également être présente dans le cristal sous une forme non observable ou non identifiable.

La R.P.E. est donc une méthode d'analyse fine, mais qui n'a pas le caractère global des analyses quantitatives classiques comme l'analyse par activation neutronique par exemple. Analyses chimiques et R.P.E. sont donc complémentaires et peuvent être utilisées conjointement.

Parmi les différents minéraux se prêtant bien à des études par R.P.E., nous avons choisi d'étudier la fluorite et ceci pour au moins deux raisons importantes, à savoir :

- les études de distribution des lanthanides dans la fluorite sont actuellement un des centres d'intérêt de la géochimie. De nombreux résultats ont été récemment acquis dans ce domaine (Grappin et al., 1979 ; Marchand et al., 1976 ; Marchand, Thèse, 1976, Brätter et al., 1972).
- ce cristal a déjà fait l'objet de nombreuses études par les physiciens et un très large éventail de centres paramagnétiques est déjà décrit dans la littérature.

La plupart des centres décrits dans la littérature ont été observés dans des échantillons synthétiques dopés et il n'existe que peu de données concernant les espèces paramagnétiques de la fluorite naturelle. Seuls le Gd^{3+} en site rubique (Ryter 1957), l'Eu^{++} (Ryter 1957) le Gd^{3+}-F^- en site tétragonal (Sierro et Lacroix 1960), le Mn^{2+} (Bailey et al, 1974) et le complexe O_2^--Na (Bill 1974 et 1978) ont déjà été décrits.

4.2. *Méthode expérimentale, préparation des échantillons*

Les mesures ont été faites sur un spectromètre 9 GHz Varian E 109 (la limite inférieure de détection est d'environ 10^{12} centres/cm^3). Un système cryogénique mis au point dans le

laboratoire nous a permis de faire varier la température entre 4 et 300 K. Les échantillons, dont les axes cristallographiques étaient déterminés par les faces de clivage, ont été taillés da façon à ce que le champ magnétique puisse tourner dans le plan (110).

4.3. *Centres paramagnétiques identifiés*

Une quarantaine d'échantillons de provenances et de colorations diverses ont été étudiés (tableau 14). Nous avons reconnu dans ces échantillons des centres paramagnétiques essentiellement formés par des ions lanthanides substitués au calcium.

Les lanthanides entrent le plus souvent dans le réseau de la fluorite sous la forme trivalente. La substitution des L^{+++} au calcium est rendue possible par le fait que les ions L^{+++} et Ca^{++} ont des rayons ioniques voisins, et de plus, les propriétés chimiques des lanthanides sont assez semblables à celles du calcium. Cette substitution entraîne un excès de charge positive qui doit être compensé. Le compensateur de charge est peut-être un ion F^- interstitiel (figure 71) ou un ion alcalin M^+ en substitution d'un cation Ca^{++} (figure 72).

Le compensateur de charge peut se trouver à distance de la terre rare substitutionnelle : l'impureté L^{+++} est alors isolée dans le cristal et sa symétrie est dans ce cas cubique. Le compensateur peut également se combiner avec l'ion L^{+++}, l'ensemble formant ainsi un complexe de symétrie plus basse, tétragonale, trigonale ou orthorhombique. Pour désigner les complexes formés par l'association de deux défauts simples, par exemple L^{3+} et son compensateur de charge, nous utiliserons des notations du type L^{3+}-F^-, L^{3+}-Na^+.

Les données physiques ainsi que la structure du spectre de chaque centre sont présentées dans le tableau 15 et la figure 73. L'hamiltonien de spin permettant de décrire ces centres s'écrit

$$\mathcal{H} = g \beta H S + A I S + \frac{a}{120} (O_4^0 + 5 O_4^4).$$

Le dernier terme de cet hamiltonien permet de décrire le Gd^{3+} et l'Eu^{2+} en site cubique.

Dans ce tableau, la valeur du spin électronique S caractérise le nombre de transitions de R.P.E. (2 S transitions donc 2 S raies) : par exemple, le spectre du gadolinium cubique Gd^{+++} (S = 7/2) est constitué de 7 raies (figures 73 et 74).

Quand le noyau de la terre rare possède un spin il y a un couplage entre ce spin et le spin électronique : ce couplage dit "interaction hyperfine" décompose la raie R.P.E. en 2 I + 1 raies distinctes où I est la valeur du spin nucléaire. Ainsi, le centre Tm^{++} (spin nucléaire 1/2) a un spectre composé de deux raies de mêmes intensités alors que le centre Er^{+++} correspond à une superposition de deux spectres, l'un d'une seule raie associée aux isotopes sans spin de l'Er^{166} et l'Er^{168}, l'autre composé de huit raies dues à l'Er^{167} (I = 7/2). La nature du noyau impliqué, la valeur de son spin, son abondance naturelle et la valeur de l'interaction hyperfine sont précisées dans le tableau. Nous avons également indiqué la symétrie du défaut dans le cristal. Pour un centre de spin S = 1/2 et de symétrie cubique la raie R.P.E. est isotrope, alors que pour un centre de symétrie plus basse (tétragonale par exemple) la raie R.P.E. devient anisotrope, ce qui a deux conséquences : la raie est dédoublée (ce dédoublement

est dû à l'existence de deux types de sites magnétiquement non équivalents en présence d'un champ magnétique parallèle à la direction [100]. Ce dédoublement est dû au fait que pour des centres tétragonaux tels que ceux qu'on observe dans la fluorite, il existe deux types de sites magnétiquement non équivalents en présence d'un champ magnétique parallèle au plan (110). Ces deux types de sites ne deviennent équivalents dans ce plan que pour H parallèle à l'axe [111] (figure 75), et d'autre part, si l'on fait tourner l'échantillon dans le champ magnétique, la position des raies varie de façon caractéristique (figure 75).

Pour les centres Gd^{+++}, Gd^{+++}-Na^+, Eu^{++}, O_2^- - Na^+ le facteur spectroscopique g est voisin du facteur spectroscopique de l'électron libre (g = 2,0023) et ces centres peuvent être observés à une température proche de l'ambiante. Par contre, les centres dont le facteur g s'écarte notablement de la valeur g = 2 ne peuvent être observés qu'à une température très inférieure à celle de l'azote liquide (77 K).

4.4. *Discussion des résultats*

4.4.1. *Nature des Centres Observés - Nature du Compensateur de Charge*

De tous les centres reconnus dans nos échantillons, un seul n'est pas dû à un ion de transition : le complexe moléculaire O_2^- - Na^+. Ce complexe (figures 76 et 77) est présent dans tous nos échantillons de fluorite jaune : il n'a, par contre, jamais été observé dans des fluorites d'une autre coloration. D'autre part, ce centre n'a pu être créé dans les fluorites synthétiques (Bill, 1974 et 1978).

Tous les autres centres sont dus à des terres rares substitutionnelles et, nous n'avons, jusqu'à présent, observé aucun centre dû à un des ions du groupe du fer, bien que de tels centres aient pourtant été décrits dans des échantillons synthétiques.

On peut remarquer également que les seuls compensateurs de charge observés sont les ions F^- interstitiels et les ions Na^+ substitutionnels à l'exclusion des autres compensateurs décrits dans la littérature pour des échantillons synthétiques (O^{2-}; Li^+, K^+, OH^-...): Dans certains échantillons, nous avons observé simultanément le complexe terre rare-compensateur de charge et la terre rare isolée, par exemple Er^{+++} -F^- et Er^{+++}. Cette observation peut apporter une information sur l'énergie de liaison du complexe Tr^{3+}-F^-.

4.4.2. *Etat de Charge des Centres Observés*

A partir des observations de certains auteurs (Fong, 1967), il a été possible de classer les terres rares en fonction de leur plus grande facilité a être réduites à l'état divalent dans CaF_2 :

Eu > Sm > Yb > Tm > Er > Ho > Dy > Gd > Ce

Cet ordre est d'ailleurs identique à celui trouvé pour les ions terres rares en solution aqueuse (POURBAIX, 1963).

L'europium est la terre rare qui est la plus facilement réduite, et de ce fait, on le rencontre à l'état divalent dans la majorité de nos échantillons. Dans quelques échantillons nous n'observons pas l'europium soit parce que sa concentration est trop faible, soit parce qu'il est alors sous la forme trivalente, non paramagnétique.

Par contre, nous observons l'ytterbium trivalent dans tous nos échantillons, et, d'après le classement donné ci-dessus, il devrait en être de même, a fortiori, pour le thulium et l'holmium. Nous avons pourtant observé ces deux centres à l'état divalent dans certains échantillons et ceci constitue donc une anomalie thermodynamique.

Or, les auteurs qui ont étudié ces centres (Lewis et Sabisky, 1963 ; Hayes et Twidell, 1961) dans la fluorite artificielle les ont toujours obtenus par irradiation après dopage, mais jamais par synthèse du cristal en milieu fortement réducteur. On peut donc penser qu'il en est de même dans les échantillons naturels et que ces états de charge sont des états métastables créés par un rayonnement ionisant.

Ce rayonnement ionisant peut avoir une origine externe due à une concentration élevée d'éléments radioactifs dans le gisement (actinides) ou éventuellement interne due à l'existence de terres rares radioactives diluées dans la matrice cristalline elle-même.

4.5. *Conclusion*

Dans cette étude, nous avons donné un premier inventaire des centres paramagnétiques présents dans la fluorite naturelle. Il en résulte tout d'abord que, lors de la cristallisation de la fluorite, ce sont essentiellement les ions lanthanides trivalents qui se substituent au calcium du réseau. Seul l'europium fait exception et peut entrer dans le cristal sous la forme divalente lorsque le milieu de cristallisation est suffisamment réducteur. Les états de charge divalents observés pour les ions thulium et holmium sont vraisemblablement des états métastables créés par l'action d'un rayonnement ionisant.

Nous avons également constaté qu'à l'exclusion du complexe moléculaire $O_2^- - Na^+$ présent dans tous nos échantillons de fluorite jaune aucun autre centre dû soit à un des ions du groupe du fer, soit à un défaut de réseau, n'est observé.

Les informations apportées par la R.P.E. complètent celles qui sont obtenues par l'analyse quantitative en vue de l'étude plus systématique d'un gisement. Nous avons montré qu'il était ainsi possible d'évaluer la concentration en terres rares de la matrice cristalline et d'identifier la nature du compensateur de charge des terres rares substitutionnelles trivalentes. Des corrélations R.P.E. - analyses quantitatives devraient nous permettre de déterminer le rapport des concentrations en ions divalents et trivalents, et ainsi de préciser le caractère plus ou moins oxydant de la solution minéralisante.

REMERCIEMENTS

Il nous est agréable, à l'issue de ce travail, de remercier tous ceux qui ont permis sa réalisation et en particulier Monsieur CHERMETTE qui nous a aimablement fourni les échantillons, Messieurs DABROWSKI et HERVE qui nous ont orienté vers cette étude, et Monsieur LAFFON qui nous a facilité les observations R.P.E..

CHAPITRE III : L'ION Tm^{2+} DANS LA FLUORITE :

UNE SONDE PARAMAGNÉTIQUE POUR LA DÉTECTION D'UNE RADIOACTIVITÉ ANORMALE DANS LE GISEMENT

Ce chapitre concerne plus spécialement l'utilisation de la R.P.E. pour la prospection des minerais radioactifs. Ce sujet a fait l'objet d'une publication que nous avons soumis à la revue "Mineralium Deposita". Nous présentons ci-dessous le texte intégral de cette publication.

L'ION Tm^{2+} DANS LA FLUORITE : UNE SONDE PARAMAGNETIQUE POUR LA DETECTION D'UNE RADIOACTIVITE ANORMALE DANS LE GISEMENT

Bruno CHATAGNON†, Daniel GALLAND , Pierre GLOUX††, Alain MEARY†

Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble
Département de Recherche Fondamentale
Section de Résonance Magnétique
85 X , 38041 GRENOBLE - CEDEX , FRANCE

Titre courant : L'ION Tm^{2+} DANS CaF_2 : UN TEMOIN DE LA RADIOACTIVITE DANS LE GISEMENT

† Institut DOLOMIEU - Géologie, Minéralogie, Université Scientifique et Médicale de Grenoble

†† Centre National de la Recherche Scientifique

RESUME

Après avoir vérifié que l'ion paramagnétique Tm^{2+} est créé dans la fluorite naturelle par réduction de l'ion Tm^{3+} sous irradiation, nous proposons une évaluation de la fraction $[Tm^{2+}]/[Tm\ total]$, à une proportionnalité près, fondée sur la seule spectroscopie de R.P.E.. L'analyse par R.P.E. d'un échantillonnage qui recouvre divers gisements de fluorite prouve alors qu'il existe deux sources possibles d'irradiation : l'uranium ou ses descendants dans le gisement, le samarium 147 dans le réseau de la fluorite lui-même. Nous montrons que la sonde paramagnétique Tm^{2+}/fluorite est suffisamment sensible et sélective pour détecter une radioactivité anormale dans le gisement.

ABSTRACT

We verify that the paramagnetic ion Tm^{2+} is created in natural fluorite by the reduction of the ion Tm^{3+} under irradiation. We propose that the fraction $[Tm^{2+}]/[Tm\ total]$ may be evaluated, to within a factor of proportionality, by a method based solely on E.P.R.. The analysis by E.P.R. of samples of fluorite from diverse origins then shows that there are two possible sources of irradiation : uranium or its descendants in the vein, samarium 147 in the fluorite lattice itself. We show that using E.P.R. as a probe for Tm^{2+} is both sensitive and selective enough to detect abnormal radioactivity in the vein.

1. *INTRODUCTION*

La distribution des lanthanides dans la fluorite a déjà fait l'objet de nombreuses études de la part des géochimistes. Des travaux récents (Grappin et al., 1979; Marchand et al., 1976; Marchand, thèse, 1976; Brätter et al., 1972) ont montré que les courbes de distribution des lanthanides dans la fluorite sont un indice du mode de genèse des filons et permettent de distinguer les épisodes successifs de minéralisation dans un même gisement. Mais, la méthode analytique généralement utilisée (l'analyse par activation neutronique) ne fournit de renseignements ni sur la situation des lanthanides dans le cristal, ni sur leur état de charge. Ces données sont pourtant d'un grand intérêt pour pouvoir aborder l'étude thermodynamique de mise en place de la minéralisation.

Dans un précédent travail (publication à paraître), fondé sur la spectroscopie de Résonance Paramagnétique Electronique (R.P.E.),nous avons montré que les lanthanides entrent dans le réseau de la fluorite en substitution du calcium. La R.P.E. nous a permis d'identifier les ions trivalents du gadolinium, de l'erbium, de l'ytterbium, du cérium, du dysprosium et du néodyme et les ions divalents de l'europium, du thulium et de l'holmium.

Si nous classons ces neuf terres rares plus le samarium dans l'ordre

Eu, Sm, Yb, Tm, Nd, Er, Ho, Dy, Gd, Ce,

la stabilité de la forme ionique réduite, c'est-à-dire divalente,décroît de la gauche vers la droite (Fong, 1967) et il est admis que cet état de charge peut être trouvé dans la fluorite pour seulement les deux ou trois premiers éléments. Or nous observons le spectre de R.P.E. du thulium divalent dans tous nos échantillons, et même parfois celui de l'holmium divalent. Pour expliquer cette anomalie, nous avons supposé que l'état de charge divalent de ces deux ions est un état métastable dû à une irradiation du minéral. Cette hypothèse est étayée par le fait que, dans la fluorite synthétique dopée, ces centres ont toujours été obtenus seulement après irradiation.

En raison de l'intérêt que peut présenter ce résultat tant pour la minéralogie que pour la géologie et la prospection des minerais radioactifs, il nous paraît nécessaire de mieux cerner le problème. Dans cet article nous montrerons qu'il existe en effet une corrélation étroite entre la présence de thulium divalent et une irradiation du minéral et que cette irradiation peut provenir de deux sources distinctes, l'une externe constituée par des éléments radioactifs piégés dans le gisement, l'autre interne constituée par un isotope radioactif du samarium présent dans le réseau lui-même en substitution du calcium.

2. RAPPELS

2.1. Mode d'incorporation des lanthanides dans la fluorite

Les lanthanides entrent généralement dans le réseau de la fluorite sous la forme trivalente. La substitution d'un ion Ca^{2+} par un ion L^{3+} est rendue possible par le fait que leurs rayons ioniques sont voisins et que, de plus, leurs propriétés chimiques sont assez semblables. Cette substitution entraîne un excès de charge positive qui doit être compensé. Nous avons montré que, dans les fluorites naturelles, le compensateur peut être soit un ion fluor en position interstitielle, soit un ion sodium en substitution d'un autre ion calcium. Le compensateur peut se combiner avec l'ion terre rare substitutionnel et former un complexe de basse symétrie (tétragonale, trigonale ou orthorhombique). Il peut également se trouver à distance de la terre rare qui se trouve alors isolée et en symétrie cubique.

2.2. La méthode expérimentale : la R.P.E.

La Résonance Paramagnétique Electronique (R.P.E.) est une méthode spectroscopique généralement à fréquence fixe et à champ magnétique appliqué variable qui permet d'observer les défauts ponctuels du réseau cristallin possédant un spin et donc un moment magnétique (centre paramagnétique). Ces centres peuvent être dus à des ions de transition (ions du groupe du fer à couche 3d incomplète et du groupe des lanthanides à couche 4f incomplète) et à divers types de défauts de réseau (impuretés substitutionnelles,

interstitiels, lacunes) ayant piégé un spin (électron ou trou).

La R.P.E. apporte des informations sur la structure des centres, sur l'état de charge de l'ion paramagnétique et sur sa concentration dans le cristal.

Nous utilisons un spectromètre de R.P.E. VARIAN E 112 opérant en bande X (9 GHz). Un système cryogénique mis au point dans le laboratoire nous offre la possibilité de travailler dans la plage de température comprise entre 4 et 300 K.

Les échantillons, dont les axes cristallographiques sont déterminés par les faces de clivage, sont taillés de façon à ce que le repérage du champ magnétique tournant dans le plan (110) soit aisé.

2.3. Caractéristiques spectroscopiques du centre Tm^{2+} dans la fluorite

De nombreuse données existent dans la littérature sur la Résonance Paramagnétique Electronique des ions thulium dans la fluorite (Hayes et Twidell, 1961; Sabisky et Anderson, 1966; Bleaney, 1962, ...).
Ces études ont été réalisées dans des échantillons de fluorite synthétique, dopés et irradiés.

Le spectre de R.P.E. du thulium divalent ($4f^{13}$, $F^2_{7/2}$) est bien observé à la température de 30 K (figure 78). Il est composé de deux raies isotropes de structure hyperfine ($S = 1/2$, $I = 1/2$).

3. EFFET DE L'IRRADIATION SUR L'ETAT DE CHARGE DU THULIUM DANS LA FLUORITE

3.1. *Irradiation de la fluorite synthétique*

Lors de l'irradiation soit aux rayons X, soit aux rayons gamma, d'un cristal synthétique dopé, les terres rares trivalentes isolées peuvent être réduites à l'état divalent. C'est le cas plus particulièrement du thulium et de l'holmium qui sont obtenus à l'état divalent seulement après irradiation (en fait, il semblerait que sous conditions réductrices extrêmes un très faible pourcentage de thulium puisse s'introduire dans le réseau à l'état divalent (Pashinin et al., 1963)).

3.2. *Irradiation de la fluorite naturelle*

On peut supposer que le thulium divalent observé dans la fluorite naturelle a également pour origine une irradiation du cristal. L'étude par R.P.E. d'échantillons naturels irradiés en laboratoire peut permettre de vérifier cette hypothèse.

La fluorite blanche du gisement de Bois Feuillet, près de Saint-Jean-de-Maurienne en Savoie, a été analysée par spectroscopie de masse et a été reconnue très pauvre en terres rares. Nous étudions par R.P.E. un échantillon de cette fluorite (échantillon nº 18 dans le tableau 16) et, en effet, seul un faible signal dû à l'erbium trivalent en site cubique est observé. Après une irradiation de l'échantillon d'environ un quart d'heure (source au cobalt 60 émettant un rayonnement gamma de un Mégarad/heure), nous détectons également le signal de R.P.E. du thulium divalent. Il est important de souligner qu'un réexamen par R.P.E. plusieurs mois après l'irradiation nous permet de retrouver ce signal.

Nous pouvons dégager les points suivants :
- L'irradiation est bien responsable de la présence du thulium divalent dans la fluorite naturelle comme dans la fluorite synthétique.
- La Résonance Paramagnétique Electronique, de part sa grande sensibilité, est une méthode toute indiquée pour la recherche du thulium divalent dans la fluorite , même très pauvre en terres rares.

3.3. *Mécanisme de réduction du thulium trivalent*

Le mécanisme de réduction du thulium trivalent peut être décrit de la façon suivante :
L'irradiation crée dans le cristal des paires électron-trou. L'électron et le trou sont mobiles. L'électron peut être piégé par un ion thulium trivalent qui est ainsi réduit à l'état divalent. Le trou, charge positive libre, sera également piégé par d'autres défauts du réseau. Ces défauts ont une structure encore mal connue. Ils ne sont pas paramagnétiques et ne peuvent donc être étudiés par R.P.E. (Beaumont et al., 1970).

Il faut atteindre des températures de recuit supérieures à 400°C pour obtenir une recombinaison rapide des électrons et des trous (Hayes, 1974). Ceci explique la persistence de l'état métastable divalent à des températures voisines de la températures ambiante.

La fraction de thulium présente dans le cristal sous la forme divalente dépendra de l'intensité de l'irradiation reçue par le cristal et de la concentration en défauts susceptibles de piéger un trou.

4. ETUDE PAR R.P.E. D'ECHANTILLONS DE FLUORITE NATURELLE

Puisque la fraction de thulium présente dans le cristal sous forme divalente dépend en particulier de l'intensité de l'irradiation reçue, ce pourrait être une sonde suffisamment sélective pour détecter toute irradiation anormale du minéral.

Pour tester la validité de cette proposition, nous examinons une quarantaine d'échantillons de provenances et de colorations diverses. L'échantillonnage rassemble nécessairement des fluorites de gisements susceptibles d'être en relation avec un indice uranifère connu, voire même à paragenèse uranifère, et des fluorites d'autres gisements.

4.1. *Evaluation de la fraction de thulium présente sous forme divalente*

Il s'agirait en premier lieu d'évaluer la fraction

$$\left[Tm^{2+}\right] / \left[Tm\ total\right]$$

où $\left[Tm\ total\right] = \left[Tm^{2+}\right] + \left[Tm^{3+}\right]$.

Le nombre de spins d'un centre paramagnétique donné est proportionnel à l'aire de la surface enveloppée par le signal d'absorption de R.P.E. correspondant, moyennant certaines précautions. Une double intégration du signal en première dérivée de l'absorption permet de calculer cette aire. Il serait alors facile de déterminer les concentrations relatives de deux espèces ou les fractions correspondantes dès lors que les espèces sont toutes deux paramagnétiques. Ce n'est malheureusement pas le cas ici puisque, des deux ions Tm^{2+} et Tm^{3+}, seul Tm^{2+} est paramagnétique.

Pour déterminer la fraction $\left[Tm^{2+}\right] / \left[Tm\ total\right]$ il serait alors nécessaire d'employer deux méthodes et de déterminer les concentrations absolues. Nous mesurerions par R.P.E. la concentration absolue $\left[Tm^{2+}\right]$ et pour ce faire il nous faudrait comparer le signal de Tm^{2+} à celui d'une espèce dont le nombre de spins dans un échantillon de référence est connu. Nous mesurerions par une méthode conventionnelle, telle que l'activation neutronique habituellement utilisée pour les terres rares, la concentration absolue en thulium.

En regard de l'objectif à atteindre, nous pouvons dans cette phase préliminaire nous dispenser de cette lourde méthodologie. Nous introduisons plusieurs approximations qui simplifient considérablement le mode opératoire.

Nous substituons au problème de la détermination de la concentration en thulium total celui de la détermination de la concentration d'un ion paramagnétique, le Gd^{3+} cubique. Nous avons ainsi recours à la seule technique de R.P.E..
En effet, alors que les concentrations du thulium et du gadolinium peuvent varier d'un échantillon à l'autre dans des proportions considérables, il

existe toutefois une certaine corrélation entre elles. Bien que ce soit une grossière approximation que de les considérer proportionnelles, nous verrons que nos résultats justifient a posteriori un tel artifice.
Le gadolinium a de plus l'avantage d'être une terre rare extrêmement difficile à réduire à l'état divalent. De ce fait on ne trouve que la forme trivalente et qui de plus se présente essentiellement en symétrie cubique: de tous nos échantillons, seul l'échantillon de fluorite rose du massif du Mont-Blanc (nº 15), en raison d'une cristallisation particulière, renferme un Gd^{3+} tétragonal au lieu du Gd^{3+} cubique.

Nous déterminons non pas la fraction $\left[Tm^{2+}\right] / \left[Tm\ total\right]$ mais un nombre N qui lui reste proportionnel d'un échantillon à l'autre et que nous prendrons égal à l'unité pour un échantillon de référence. Nous n'avons besoin de connaître les concentrations ni absolues, ni même relatives de Tm^{2+} et de Gd^{3+}. Le nombre N sera donc simplement proportionnel au rapport des intensités de deux raies de Tm^{2+} et de Gd^{3+}, avec un coefficient de proportionnalité qui dépendra de l'échantillon de référence choisi.

Dans une première série d'expériences, nous mesurons pour chaque échantillon l'intensité de l'une des raies de Tm^{2+} dans les meilleures conditions, c'est-à-dire à la température de 30 K. Le spectre de Gd^{3+} cubique est formé de sept raies (figure 79) et s'observe dans de bonnes conditions à température ambiante. Dans une deuxième série d'expériences, nous mesurons à température ambiante l'intensité de la raie centrale de Gd^{3+} cubique, qui est située vers g = 2 et qui est isotrope.
La modification de certains paramètres expérimentaux, d'une expérience à l'autre, pourrait être une source d'erreurs. Nous déterminons si nécessaire un facteur correctif à apporter à l'intensité, par référence au signal d'un "pitch" Varian et à l'aide d'une double cavité hyperfréquence.

4.2. *Présentation des résultats*

Le tableau 16 rassemble les résultats de l'analyse par R.P.E. de trente-neuf échantillons. Pour chaque échantillon, porteur d'un numéro d'identification, nous précisons tout d'abord l'origine et la coloration, puis nous donnons la valeur de N servant à repérer la fraction $\left[Tm^{2+}\right] / \left[Tm\ total\right]$.

L'échantillon nº 25 est pris comme échantillon de référence : la valeur N = 1 lui est attribuée.

Le gadolinium trivalent n'est pas détectable dans les échantillons les plus pauvres en terres rares, le thulium divalent également n'est pas détectable dans certains échantillons. Il est alors seulement possible, en se basant sur le niveau de bruit, de définir pour N une borne respectivement inférieure ou supérieure et dans le tableau figure alors la mention correspondante $>$ x ou $<$ x. Nous ne pouvons déterminer la valeur de N pour l'échantillon nº 18 du gisement de Bois Feuillet dans lequel ni le gadolinium trivalent ni le thulium divalent ne sont décelables et pour l'échantillon nº 15 du massif du Mont-Blanc puisqu'il renferme du Gd^{3+} tétragonal.

La figure 80 montre la distribution des échantillons en fonction de N. La très grande dispersion des valeurs de N nous a conduit à utiliser une échelle logarithmique. N n'est connu qu'à travers une incertitude relative importante, en raison essentiellement d'une proportionnalité entre les concentrations du thulium et du gadolinium par trop approximative. Une compilation des résultats d'analyse quantitative pour les terres rares nous permet de déterminer un écart maximum à la proportionnalité et par voie de conséquence de majorer l'incertitude absolue sur N. Nous adoptons une division en classes de fréquences telle que la largeur d'une classe soit de l'ordre de cette incertitude et nous convenons d'empiler les échantillons de chaque classe dans l'ordre des valeurs croissantes de N. Il suffit de comparer la largeur d'une classe à l'étendue de la distribution totale pour se rendre compte que la méthode adoptée est, malgré les approximations qu'elle comporte, parfaitement légitime.

5. *DISCUSSION DES RESULTATS : INTENSITE ET ORIGINE DE L'IRRADIATION*

Le nombre d'échantillons répertoriés dans l'histogramme de la figure 80 n'est évidemment pas suffisant pour réaliser une étude statistique approfondie. Il apparaît toutefois clairement une distribution "bimodale" particulièrement sélective puisque, à de rares exceptions près[1] :
- Un premier massif, pour N $<$ 1,8, rassemble des échantillons provenant de gisements sans caractéristiques particulières.

- Un deuxième massif, pour N $>$ 1,8, rassemble les échantillons (marqués d'un astérisque) provenant des gisements près desquels une radioactivité anormale est justement décelée et tous les échantillons de coloration verte (représentés par un figuré en pointillés).

On peut ajouter que les échantillons pour lesquels N est seulement défini par une inégalité et qui ne figurent donc pas dans l'histogramme respectent également cette distribution[2].

5.1. *Réduction de Tm^{3+} par des particules radioactives piégées dans le gisement*

Les divers gisements près desquels une radioactivité anormale est décelée sont situés dans le Massif Central, dans la région du Puy-en-Velay et d'Ussel et en Saône-et-Loire (gisement de Crot Blanc). La réduction du thulium trivalent est imputable à la présence d'uranium ou d'un minerai radioactif dans le gisement[3].

- GISEMENT DE MAISON ROUGE (nos 1, 2 et 3)

Coordonnées Lambert : x = 596,8; y = 358,8; z = 620.

Le gisement se trouve à la sortie d'Ussel, en bordure de la route de Tulle. Les échantillons proviennent de filonnets centimètriques à décimètriques de différentes colorations. La fluorite est parfois asso-

---

[1] Le cas de l'échantillon nº 1 est discuté ci-dessous. Le cas des échantillons nos 34 et 35 mériterait d'être reconsidéré dans le cadre d'une étude plus systématique du gisement dont ils proviennent.

[2] L'échantillon bleu nº 28 (N $>$ 10,38) s'apparente aux échantillons verts : c'est le seul autre échantillon où nous trouvons le spectre d'absorption optique de l'ion Sm^{2+} qui est responsable de la coloration verte.

[3] Nous montrerons dans le paragraphe 5.2. que le samarium joue certainement un rôle dans le cas des échantillons nos 3 et 13.

ciée au quartz fumé. Aucun indice uranifère connu n'est situé à proximité du gisement, mais les environs ont fait l'objet d'une prospection intensive ces dernières années. Le scintillomètre indique une radioactivité locale parfois élevée au niveau des filonnets.

Nous notons une certaine dispersion des valeurs de N avec même un échantillon pour lequel N $<$1,8. Cette dispersion doit s'expliquer par une teneur en éléments radioactifs variable d'un filonnet à l'autre. Des études géologiques et géochimiques permettraient éventuellement de définir différentes phases de mise en place de la minéralisation.

- GISEMENT DE MOLLIMART (n° 16)
Coordonnées Lambert : x = 701,2; y = 331,7; z = 1000.

Dans ce cas également, aucun indice uranifère n'est signalé à proximité, mais la roche encaissante, le granite, présente une radioactivité élevée. En effet, nous mesurons plus de 500 coups par seconde au scintillomètre, alors que l'on relève habituellement de 150 à 200 coups par seconde pour les granites.

- GISEMENT D'EYRAVAS (n^{os} 13 et 14)
Coordonnées Lambert : x = 719,7; y = 324,1; z =780.

L'indice se trouve à quelques centaines de mètres de la mine des Driots, ancienne exploitation de pechblende à l'heure actuelle désaffectée (x = 718,7; y = 324,0; z = 700).

- GISEMENT DE CHAMP DE LA QUARTE (nº 17)
Coordonnées Lambert : x = 598,8; y = 353,6; z = 670.

L'indice est visible dans un champ près du hameau de Chirac-Bellevue, à quelques kilomètres au sud d'Ussel. Le filon de fluorite est accompagné par un petit filon uranifère. Nous avons effectivement mesuré au scintillomètre une nette augmentation de la radioactivité à une dizaine de mètres de la fluorite.

- GISEMENT DE CROT BLANC (nº 39)

Le gisement se trouve à quelques centaines de mètres et sur la prolongation sud du petit gisement d'uranium de la Faye (x = 720,5 ; y = 185,5; z = 355), découvert en 1946 près de Grury en Saône-et-Loire (Roubault, 1958). L'échantillon présente en surface de fines cristallisations de chalcolite, minerai d'uranium de formule (CuO, 2 UO_3, P_2O_5, 8-12 H_2O) et sa radioactivité est décelable par un petit détecteur.

C'est le seul cas dans notre échantillonnage où la fluorite est directement associée à un minerai d'uranium. Il exigeait une valeur de N en rapport et il est satisfaisant que ce soit justement la valeur la plus grande trouvée.

5.2. *La fluorine verte. Réduction de Tm^{3+} par le samarium radioactif du réseau*

La coloration verte est attribuée à la présence dans le réseau cristallin de samarium divalent en substitution du calcium (Bill et Calas, 1978). Le spectre d'absorption optique du samarium divalent est facilement observable à température ambiante (figure 81). Nous trouvons effectivement dans tous nos échantillons verts[2] de bonne qualité optique un spectre plus ou moins intense de cet ion non paramagnétique. Nous n'avons par contre pas réussi à détecter les spectres d'absorption optique et de R.P.E. de l'ion paramagnétique Sm^{3+} dans l'un quelconque des trente-neuf échantillons.

D'après le classement donné dans l'introduction, le samarium est après l'europium la terre rare qui possède la forme divalente la plus stable. De fait, d'après l'étude de Mertz et Pershan (1967) sur les états de charge des lanthanides dans la fluorite synthétique, du samarium est trouvé à l'état divalent dans des cristaux qui ont poussé en milieu même fort peu réducteur. Le samarium peut donc également s'introduire sous forme divalente dans la fluorite naturelle.

Une réduction de la forme trivalente par irradiation, comme

dans le cas du thulium ou de l'holmium, n'est effectivement pas concevable. Mertz et Pershan montrent que la concentration en samarium divalent dans la fluorite synthétique augmente par irradiation, mais le phénomène est transitoire et le retour à l'équilibre initial s'effectue rapidement. Nous ne trouvons d'ailleurs aucune corrélation entre les intensités du spectre de R.P.E. du thulium divalent et du spectre d'absorption optique du samarium divalent, ce que l'on serait pourtant en droit d'attendre si l'irradiation jouait également un rôle dans le cas du samarium.

Et cependant, paradoxalement, la coloration verte semble étroitement associée à une forte irradiation puisque les échantillons, quelle que soit leur provenance, sont tous groupés dans la partie du diagramme où N est supérieur à 3,2. Le problème s'éclaircit si l'on échange la cause et l'effet. Le radioisotope ^{147}Sm, d'abondance naturelle 15%, possède une période de 10^{11} années et se désintègre en émettant un rayonnement alpha de 2,23 Mev. Il est ainsi beaucoup plus radioactif que tous les autres radioisotopes naturels de terres rares et sa présence dans le réseau représente une source d'irradiation supplémentaire. Nous pouvons qualifier cette source d'interne par opposition à la source constituée par l'uranium et ses descendants, qui doit être considérée comme extracristalline. En raison des distances relativement courtes entre la source interne et les ions Tm^{3+}, son rayonnement peut être particulièrement efficace, et ceci justifie pleinement les valeurs de N élevées trouvées pour les échantillons verts, avec ou sans astérisque.

6. CONCLUSION

Après avoir vérifié que le thulium divalent est créé dans la fluorite naturelle par la réduction sous irradiation du thulium trivalent, notre objectif était d'examiner si la recherche de l'ion Tm^{2+} par R.P.E. pouvait servir à mettre en évidence une irradiation anormale de la fluorite provoquée par la présence dans le gisement de l'uranium ou de ses descendants.

Nous avons donc sélectionné un échantillonnage faisant appel à des gisements de fluorite susceptibles d'être contaminés par la proximité d'un quelconque indice uranifère, ou au contraire a priori exempts d'une telle promiscuité.

Nous montrons que la présence éventuelle d'un radioisotope naturel du samarium dans le réseau de la fluorite rend le problème plus délicat puisqu'il faut alors tenir compte de cette source parasite dont la contribution à l'irradiation peut être importante.

Il n'en reste pas moins que, le cas du samarium mis à part, nous trouvons, et ce de manière indiscutable, qu'aux deux catégories de gisements correspondent très clairement deux modes dans la distribution des valeurs du nombre N qui est proportionnel à la fraction de thulium présente sous forme divalente, ce qui nous permet d'énoncer les deux propositions corrélées suivantes :

- La sonde paramagnétique Tm^{2+} est suffisamment sensible et sélective pour détecter toute irradiation anormale de la fluorite par l'uranium ou ses descendants.
- Les gisements de fluorite échantillonnés qui sont proches d'un indice uranifère sont effectivement contaminés.

Des études plus systématiques et plus quantitatives permettraient de se faire une idée plus précise de l'incidence de la source parasite. Ce serait également l'occasion de tenter de définir un seuil de contamination.

L'utilisation de la sonde Tm^{2+}/fluorite comme technique d'appoint aux méthodes classiques de prospection de l'uranium mériterait alors d'être discutée. Elle pourrait même peut-être représenter parfois une solution de remplacement lorsque les méthodes classiques s'avèrent inadaptées, comme par exemple dans le cas de gisements uranifères de profondeur. Le champ d'investigation reste néanmoins limité car la fluorite est un minéral relativement rare. Cependant, elle entre dans l'association minérale de la plupart des gisements d'uranium liés aux roches ignées, en particulier aux granites et aux volcanites acides.

Mais, dans ce domaine, des possibilités plus riches de perspectives peuvent également être envisagées, si l'on considère que d'autres minéraux, c'est le cas du quartz ou de la calcite par exemple, sont beaucoup plus fréquents dans la nature et plus spécialement dans les gisements de minerais radioactifs. La recherche de sondes paramagnétiques susceptibles de déceler une irradiation de ces minéraux représenterait un vaste sujet d'étude qui ne serait pas dénué d'intérêt.

CHAPITRE IV : MÉTHODE D'ANALYSE GÉOCHIMIQUE DES GISEMENTS FLUORES BASÉE SUR DES ÉTUDES COMBINÉES DE R.P.E. ET D'ACTIVATION NEUTRONIQUE

1. *INTRODUCTION*

Les géochimistes ont démontré récemment que les courbes de distribution des lanthanides dans certains minéraux comme la fluorite sont des indicateurs du mode de genèse de ces minéraux qui permettent de préciser la dynamique du dépôt hydrothermal et de distinguer les solutions-mères de générations successives de fluorite (Grappin et al., 1979 ; Marchand et al., 1976 ; Marchand, thèse, 1976 ; Brätter et al., 1972).

Certaines terres rares (par exemple Eu, Yb, Ce) peuvent se trouver dans le cristal sous deux états de charge : un état oxydé (Eu^{3+}, Yb^{3+}, Ce^{4+}) et un état réduit (Eu^{2+}, Yb^{2+}, Ce^{3+}). La valeur du pourcentage de lanthanide présent sous l'une de ces formes ioniques pourrait alors servir d'indicateur pour estimer le caractère plus ou moins oxydant de la solution hydrothermale qui est à l'origine de la minéralisation.

Mais, la méthode analytique employée, l'analyse par activation neutronique, ne renseigne que sur la teneur totale du cristal en telle ou telle rare, qu'elle soit piégée en substitution du calcium ou localisée dans les microfactures ou dans les inclusions fluides. Elle ne fournit aucune précision sur l'état de charge de la terre rare.

Nous avons vu précédemment que la R.P.E. par contre permet d'estimer la concentration de certaines terres rares dans un état de charge bien défini tout en précisant leur situation dans le cristal.

La combinaison des deux méthodes d'analyse devrait nous permettre de déterminer les proportions de terre rare sous forme oxydée ou réduite dans le cas de l'europium, du cérium, de l'ytterbium. Entreprendre conjointement l'étude de ces différents cas aurait bien entendu l'avantage de permettre des recoupements et d'assoir les conclusions.

Par R.P.E. nous mesurerions les concentrations des centres paramagnétiques Eu^{2+}, Yb^{3+}, Ce^{3+} et par activation neutronique la teneur totale en europium, ytterbium et cérium de l'échantillon. Les fractions $\left[Eu^{2+}\right] / \left[Eu_{total}\right]$, $\left[Yb^{3+}\right] / \left[Yb_{total}\right]$ et $\left[Ce^{3+}\right] / \left[Ce_{total}\right]$ seraient alors connues.

Nous montrerons, à travers un exemple pris dans le district fluoré du Tarn (mine du Burc*), les possibilités qu'offre l'utilisation combinée de la R.P.E. et de l'activation neutronique. Notre but est simplement de montrer l'intérêt de la méthode, en nous appuyant sur un petit nombre d'échantillons. Ce n'est, bien évidemment, qu'à partir d'un véritable échantillonnage, que l'étude d'un gisement par cette méthode pourrait faire l'objet d'une analyse approfondie.

2. LE DISTRICT FLUORE DU TARN ET LA MINE DU BURC

2.1. Le district fluoré du Tarn (Chermette, 1960)

Le district fluoré du Tarn, qui comprend de nombreux points d'exploitation et de recherche dont les gisements de Montroc, le Moulinal, Nebouts, le Franciman, Roquefayre, les Julianes, Pont de la Grazelle, Margou, Trébas, Coutery, En Bournegade, la Girardie et le Burc, se situe à une trentaine de kilomètres au sud-est d'Albi (figure 82) dans les secteurs d'Alban et de Saint-Jean-de-Jeannes.

Le pays appartient à l'Albigeois cristallin, ancienne pénéplaine assez monotone de schistes épimétamorphiques intensivement plissés en bordure des bassins houillers disloqués. Le soulèvement de la pénéplaine a provoqué l'enfoncement des cours d'eau (le Tarn, le Dadou et ses affluents l'Oulas et l'Ambias) qui entaillent le plateau schisteux. De grosses lentilles de dolérites se rencontrent au sein des micaschistes.

---

* P. Hubert (Université d'Orléans), qui étudie actuellement ce gisement, nous a aimablement cédé quelques échantillons dosés par activation neutronique.

La région est essentiellement caractérisée par l'existence de gros filons de quartz de direction est-ouest, faisant saillie et que l'on peut suivre sur plusieurs kilomètres ; ils sont surtout bien visibles sur le flanc des vallées. La minéralisation fluorée est localisée au toit des filons de quartz. Ces filons, très redressés (70 N), offrent un remplissage de fluorite assez peu colorée, très pure, légèrement siliceuse, peu ou pas barytique, pouvant atteindre 5 à 6 mètres de puissance dans la zone des affleurements. Fait essentiel qui distingue les gîtes du Tarn de ceux du Massif Central, la fluorite contient habituellement des mouches de chalcopyrite et des inclusions de sidérite dont l'importance augmente avec la profondeur en même temps que l'on constate une chute de la puissance et de la qualité du minerai. La minéralisation cuivreuse prend de l'importance en profondeur et elle a d'ailleurs fait l'objet d'anciens travaux miniers très importants (l'origine en remonte à l'époque gallo-romaine). Il semble que l'on doive normalement passer plus en profondeur à une minéralisation sulfurée dans une gangue de carbonate.

La tectonique est-ouest qui affecte les bassins houillers encadrant la région (Carmoux, Albi, Réalmont) pourrait bien être également responsable de la minéralisation. Les venues fluorées du Tarn se rapporteraient alors à la même phase tardi-hercynienne que les gîtes essentiellement fluorés du Massif Central.

2.2. Le gisement du Burc

Le gisement du Burc, qui se situe à environ deux kilomètres au sud-ouest d'Alban+ (figure 82), est actuellement essentiellement exploité pour la fluorite par la société SOGEREM (qui exploite également la gigantesque carrière à ciel ouvert du gisement de Montroc).

2.2.1. Cadre géologique, généralités

Le filon du Burc est encaissé dans les schistes épimétamorphiques et remplit une fracture Nord 110 avec un pendage général Nord 55. Cette fracture est elle-même recoupée en biseau par une fracture Nord 80 qui décale le filon et lui affecte la forme d'un "mètre plié".

+ Carte d'état-major au 1/50 000 : feuille de Réalmont.

La minéralisation n'est pas constante et se présente sous la forme de trois colonnes inclinées dont la puissance peut atteindre localement 10 mètres (puissance moyenne du gisement : S^2/L = 3,50 mètres). Actuellement, la minéralisation a été reconnue jusqu'à -170 mètres.

2.2.2. *Minéralogie*

L'association minérale est classique mais pauvre : essentiellement fluorite, chalcopyrite, sidérite et quartz. La barytine est beaucoup plus rare.

La fluorite est généralement de couleur bleue au toit et au mur du filon, le centre pouvant être occupé par de la fluorite jaune. La fluorite de couleur verte est extrêmement rare, voire inexistante. On notera que pratiquement tous les gisements fluorés du district du Tarn sont constitués de fluorite bleue alors que ceux du Massif Central sont plutôt constitués de fluorite verte.

3. *ETUDE GEOCHIMIQUE DE QUELQUES ECHANTILLONS DE LA MINE DU BURC*

3.1. *Résultats de l'analyse par activation neutronique*

3.1.1. *Teneur en lanthanides*

Les résultats de l'analyse par activation neutronique de trois échantillons de fluorite provenant de la mine du Burc sont donnés dans le tableau 17. Les analyses ont été effectuées par P. Hubert (Université d'Orléans).

3.1.2. *Traitement des données : normalisation par rapport aux chondrites (tableau 18)*

(voir chapitre III, § 3 de la première partie).

La figure 83 présente les courbes de distribution correspondantes.

3.1.3. *Discussion des résultats de l'analyse par activation neutronique*

3.1.3.1. *Forme des courbes de distribution*

On observe à la figure 83 que les courbes de distribution des deux échantillons BG 49 et BG 66 sont grossièrement parallèles. Le quasi-parallélisme de ces courbes incite à penser qu'une même solution est à l'origine de la minéralisation. L'enrichissement relatif de l'échantillon BG 44 en terres rares légères (lanthane et cérium) pourrait par contre être le signe d'une cristallisation précoce de cette fluorite, les terres rares légères étant entraînées les premières dans la solution hydrothermale.

3.1.3.2. *Teneur en europium*

Une anomalie négative en europium permet généralement de dire que cette terre rare se trouvait sous la forme divalente dans la solution. En effet, lorsque l'europium se trouve sous la forme divalente dans la solution, il peut être adsorbé par certains minéraux de la gangue (feldspath, plagioclases...) et l'on constate alors un appauvrissement relatif de la fluorite en cet élément.

Dans aucun de nos échantillons, il n'est observé d'anomalie négative en europium. Il n'est donc pas possible à l'aide de la seule analyse par activation de se prononcer sur la forme ionique de l'europium en solution.

3.2. *Analyse par R.P.E. des échantillons du Burc*

3.2.1. *Mode opératoire*

Il s'agit tout d'abord de déterminer pour chaque échantillon la concentration en chaque ion lanthanide paramagnétique. La concentration

absolue en un centre paramagnétique donné peut être déterminée à partir de son signal de R.P.E.*. Nous nous contenterons ici de déterminer les concentrations à une proportionnalité près en mesurant pour chaque centre l'intensité d'une des raies de R.P.E. Cette intensité doit être mesurée dans les mêmes conditions expérimentales pour chaque échantillon et rapportée à un même poids unitaire. On pourra alors écrire :

$$\left[Gd^{3+}\right] = K_{Gd^{3+}}\, I_{Gd^{3+}}$$

$$\left[Eu^{2+}\right] = K_{Eu^{2+}}\, I_{Eu^{2+}}$$

...

où $K_{Gd^{3+}}$, $K_{Eu^{2+}}$, ... sont indépendants de l'échantillon.

3.2.2. *Résultats de l'analyse par R.P.E.*

La liste des différents centres paramagnétiques observés dans les échantillons du Burc est présentée ci-dessous. Le symbole I du tableau 19 représente l'intensité du signal de R.P.E. comme défini ci-dessus.

3.3. *Analyse combinée R.P.E. - Activation neutronique*

Par l'analyse par activation neutronique nous avons accès à la teneur T_L totale de l'échantillon en un certain lanthanide L. A priori, ce lanthanide peut être dilué dans la matrice cristalline mais peut être aussi

---

* Nous rappelons que le nombre de spins d'un centre paramagnétique donné est directement proportionnel à l'aire de la surface enveloppée par le signal d'absorption de R.P.E. correspondant. Une double intégration du signal en première dérivée permet de calculer cette aire. Il est alors possible, par comparaison à un échantillon de référence dont le nombre de spins par unité de volume est connu, de déterminer cette concentration en spins.

localisé dans des microfractures ou dans des inclusions liquides du cristal. La teneur totale est la somme des trois teneurs partielles correspondantes.

Dans le cas idéal où la totalité des lanthanides de l'échantillon est diluée dans le cristal (pas de piégeage dans des microfractures ou dans des inclusions fluides) on a $T_L = \left[L\right]$, $\left[L\right]$ représentant la concentration du lanthanide dans la matrice cristalline.

Par R.P.E. nous pouvons mesurer la concentration L^{n+} de l'une des formes ioniques du lanthanide L dans la matrice cristalline avec bien entendu $\left[L^{n+}\right] \leq \left[L\right]$. Pour le gadolinium par exemple, nous mesurerons la concentration $\left[Gd^{3+}\right]$ en ions Gd^{3+} substitutionnels isolés (site cubique). Dans le cas limite où le lanthanide entre dans le cristal uniquement sous la forme observable par R.P.E. : $\left[L^{n+}\right] = \left[L\right]$.

L'ion gadolinium ne peut dans la fluorite prendre que le seul état de valence trivalent. Nous avons vu précédemment que le gadolinium trivalent, substitutionnel au calcium divalent, doit être compensé. Le compensateur de charge, un ion F^- interstitiel ou Na^+ substitutionnel, peut soit se trouver à distance de l'ion gadolinium soit se combiner avec lui pour former un complexe dans le cristal. L'ion isolé ainsi que les différents complexes sont observables par R.P.E. : on peut donc mesurer les intensités des spectres correspondants.

Dans les échantillons du Burc, seule la forme trivalente isolée a été observée. Les formes complexes Gd^{3+}-F^- et Gd^{3+}-Na^+ sont donc soit absentes soit en trop faible concentration pour être mesurées. Nous pouvons dans ce cas écrire :

$$\left[Gd\right] = \left[Gd^{3+}\right]$$

D'autre part, nous pouvons mettre en évidence une quasi-proportionnalité entre l'intensité de la raie de R.P.E. du centre Gd^{3+} et la teneur totale T_{Gd} en gadolinium. Nous trouvons en effet, compte tenu du fait que $\left[Gd^{3+}\right] = K_{Gd^{3+}}\, I_{Gd^{3+}}$:

$$\left[Gd^{3+}\right]_{BG44} T_{BG49} = 1,14 \quad T_{BG44}\left[Gd^{3+}\right]_{BG49}$$

$$\left[Gd^{3+}\right]_{BG49} T_{BG66} = 1,11 \quad T_{BG49}\left[Gd^{3+}\right]_{BG66}$$

$$\left[Gd^{3+}\right]_{BG66} T_{BG44} = 0,8 \quad T_{BG66}\left[Gd^{3+}\right]_{BG44}$$

ce qui peut s'écrire :

$$\boxed{\frac{\left[Gd^{3+}\right]_{BG44}}{T_{BG44}} \cong \frac{\left[Gd^{3+}\right]_{BG49}}{T_{BG49}} \cong \frac{\left[Gd^{3+}\right]_{BG66}}{T_{BG66}}}$$

relation qui ne s'interprète simplement que si

$$\boxed{T_{Gd} \cong \left[Gd\right] = \left[Gd^{3+}\right]}$$

On peut donc en conclure que pratiquement tout le gadolinium mesuré par activation neutronique se trouve dans le réseau de la fluorite en substitution du calcium. La quantité de gadolinium qui pourrait être piégée dans des microfractures ou dans des inclusions fluides du cristal est négligeable.

La grande similitude de comportement des lanthanides dans la fluorite nous permet alors d'étendre ce résultat à l'ensemble des terres rares et donc d'écrire la relation plus générale :

$$\boxed{T_L = \left[L\right] = \left[L^{n+}\right]_{\text{paramagnétique}} + \left[L^{(n\pm1)+}\right]_{\text{non paramagnétique}}}$$

L'europium, l'ytterbium, le cérium peuvent dans la fluorite posséder deux états de charge : l'état oxydé (Eu^{3+}, Yb^{3+}, Ce^{4+}) et l'état réduit (Eu^{2+}, Yb^{2+}, Ce^{3+}). Nous écrivons donc :

$$T_{Eu} = \left[Eu^{2+}\right] + \left[Eu^{3+}\right]$$

$$T_{Ce} = \left[Ce^{3+}\right] + \left[Ce^{4+}\right]$$

et $$T_{Yb} = \left[Yb^{2+}\right] + \left[Yb^{3+}\right]$$

Eu^{2+}, Yb^{3+} et Ce^{3+} forment des centres observables par R.P.E.. Nous pouvons alors déterminer pour un lanthanide L les rapports $\left[L^{n+}\right] / T_L$ à une proportionnalité près en les remplaçant par $I_L n+/T_L$, ce qui nous permettra de classer les échantillons en fonction de leur plus ou moins grande proportion en terre rare réduite ou oxydée.

3.3.1. *Analyse de l'europium*

- échantillon BG44 : $\dfrac{I_{Eu^{2+}}}{T_{Eu}} = 40,46$
- échantillon BG66 : $\dfrac{I_{Eu^{2+}}}{T_{Eu}} = 0,77$
- échantillon BG49 : $\dfrac{I_{Eu^{2+}}}{T_{Eu}} = 11,70$

L'échantillon BG 44 est celui qui présente la plus forte proportion en europium divalent. Ce serait donc l'échantillon qui aurait cristallisé à partir de la solution la plus réductrice. A l'inverse, l'échantillon BG 66 présente un rapport très faible, la solution de cristallisation devait donc être beaucoup moins réductrice.

Nous allons voir que l'étude des rapports $I_{Ce^{3+}}/T_{Ce}$ corrobore ces résultats.

3.3.2. *Analyse du cérium*

A l'état trivalent qui est paramagnétique, le cérium peut être soit isolé dans le cristal, soit complexé avec le fluor sous la force Ce^{3+}-F^-. Dans les échantillons du Burc, seul existe le complexe Ce^{3+}-F^-.

- échantillon BG44 : $\frac{I_{Ce^{3+}-F^-}}{T_{Ce}} = 12,28$
- échantillon BG66 : $\frac{I_{Ce^{3+}-F^-}}{T_{Ce}} = 0,88$
- échantillon BG49 : $\frac{I_{Ce^{3+}-F^-}}{T_{Ce}} = 1,70$

Le classement obtenu dans ce cas est bien le même que celui trouvé dans le cas de l'europium.

3.3.3. *Analyse de l'ytterbium*

- échantillon BG44 : $\frac{I_{Yb^{3+}}}{T_{Yb}} = 20,4$
- échantillon BG66 : $\frac{I_{Yb^{3+}}}{T_{Yb}} = 52,8$
- échantillon BG49 : $\frac{I_{Yb^{3+}}}{T_{Yb}} = 64,9$

Comme pour les deux autres terres rares, c'est encore l'échantillon BG44 qui renferme la plus grande proportion en forme réduite (Yb^{2+}). Mais cette fois les deux autres échantillons se classent dans l'ordre inverse. Nous savons que l'ytterbium vient nettement après l'europium et le samarium dans l'ordre de facilité de réduction des terres rares. Il est fort probable que pour ces échantillons la solution minéralisante ait été suffisamment réductrice pour réduire en partie l'europium et le cérium, mais pas suffisamment pour commencer à réduire l'ytterbium. Si l'on admet que tout l'ytterbium se trouve sous la forme trivalente, l'inversion traduit simplement l'inexactitude des mesures pour deux grandeurs qui devraient en réalité être identiques.

3.3.4. *Cas du thulium*

Le thulium, ainsi que nous l'avons vu dans le chapitre précédent, d'un simple point de vue thermodynamique, ne devrait exister qu'à l'état trivalent dans la fluorite. L'état métastable divalent observé pour cet ion est dû à une réduction de l'état trivalent par irradiation du cristal.

Dans le cas du thulium, la méthode précédente fournit donc des renseignements non pas sur l'état d'oxydo-réduction de la solution minéralisante mais sur la dose d'irradiation reçue par le cristal.

Dans le chapitre précédent, nous avions assimilé la concentration en thulium total du cristal à la concentration en gadolinium trivalent mesurée par R.P.E. Pour les échantillons du Burc, nous connaissons la concentration en thulium total et il est donc possible de vérifier le bien-fondé de l'approximation souscrite au chapitre précédent. Nous trouvons :

- échantillon BG44 : $\frac{I_{Tm^{2+}}}{T_{Tm}} = 82,6$ $\qquad \frac{I_{Tm^{2+}}}{I_{Gd^{3+}}} = 0,24$
- échantillon BG66 : $\frac{I_{Tm^{2+}}}{T_{Tm}} = 32,8$ $\qquad \frac{I_{Tm^{2+}}}{I_{Gd^{3+}}} = 0,12$
- échantillon BG49 : $\frac{I_{Tm^{2+}}}{T_{Tm}} = 13,61$ $\qquad \frac{I_{Tm^{3+}}}{I_{Gd^{3+}}} = 0,05$

La concordance des deux séries de résultats est entière.

4. *CONCLUSION*

La méthode d'analyse combinée R.P.E.-activation neutronique nous a permis de montrer :

- que les lanthanides, lorsqu'ils sont présents dans la fluorite, sont totalement incorporés de façon substitutionnelle dans le réseau cristallin, c'est-à-dire que la teneur en terres rares piégées dans les microfractures ou les inclusions fluides du cristal est négligeable,
- qu'il sera possible, lors de l'étude d'un gisement, de suivre l'évolution de l'état d'oxydo-réduction de la solution minéralisante,
- que le remplacement de la concentration du thulium par celle du gadolinium au chapitre III était parfaitement légitime.

CONCLUSION

La Résonance Paramagnétique Electronique des minéraux naturels est une méthode physique qui ouvre des perspectives nouvelles de recherche pour le géologue (minéralogiste, géochimiste et prospecteur).

Dans ce mémoire, après avoir dressé un premier inventaire des centres paramagnétiques de la fluorite, nous avons présenté deux exemples d'application de la méthode à la géologie :

- Dans le premier, nous nous sommes plus spécialement intéressé à l'utilisation de la R.P.E. dans la prospection des minerais radioactifs. Après avoir vérifié que l'ion paramagnétique Tm^{2+} est créé dans la fluorite naturelle sous irradiation, nous avons proposé une évaluation de la fraction $\left[Tm^{2+}\right]/\left[Tm_{total}\right]$ fondée sur la seule spectroscopie de R.P.E. L'analyse d'un échantillonnage qui recouvre divers gisements de fluorite nous a alors permis de montrer que la sonde paramagnétique Tm^{2+}-fluorite est suffisamment sensible et sélective pour détecter une irradiation anormale dans le gisement.

- Dans le second, plus orienté vers la géochimie, nous avons proposé une méthode d'étude des gisements fluorés basée sur des analyses combinées de R.P.E. et d'activation neutronique. A partir d'échantillons prélevés dans le district fluoré du Tarn (mine du Burc), nous avons montré qu'il était possible, par l'étude des rapports $\left[Eu^{2+}\right]/\left[Eu_{total}\right]$, $\left[Ce^{3+}\right]/\left[Ce_{total}\right]$ et $\left[Yb^{3+}\right]/\left[Yb_{total}\right]$, de définir le caractère plus ou moins oxydant de la solution minéralisante.

Les résultats obtenus laissent bien augurer d'un futur développement de la R.P.E. en géologie. La géologie est un très vaste domaine et la R.P.E. pourrait y apporter son concours à plus d'un titre. Nous ne prétendons pas avoir fait le tour de la question ; d'autres équipes ont choisi d'autres directions dignes d'intérêt, comme par exemple la datation de certains minéraux par R.P.E.

Nous nous contenterons d'insister plus particulièrement sur les deux problèmes que nous avons soulevés et de les généraliser :

- En ce qui concerne l'utilisation de la R.P.E. dans la prospection des minerais radioactifs, il faut savoir que des centres créés par irradiation sont susceptibles d'exister dans la plupart des minéraux naturels et non seulement bien entendu dans la fluorite. Leur recherche systématique pourrait constituer une méthode d'appoint aux méthodes classiques de prospection de gisements uranifères, et en particulier dans le cas d'une couverture de mort-terrains.

- En ce qui concerne l'utilisation de la R.P.E. en géochimie proprement dite, il faut rappeler que les centres paramagnétiques constituent l'une des caractéristiques des minéraux en général. Leur présence ou leur absence est intimement liée aux conditions thermodynamiques et géochimiques de cristallisation et d'évolution du minéral dans le gisement et leur étude devrait donc permettre de préciser certaines de ces conditions.

Dans un cas comme dans l'autre, nous avons abordé le problème par un minéral comme la fluorite où l'étude n'en est d'ailleurs qu'à ses débuts. On conçoit l'immensité de la tâche si l'on étend ce genre d'étude à d'autres minéraux.

ANNEXE : AUTRES CENTRES PARAMAGNÉTIQUES OBSERVÉS DANS LA FLUORITE SYNTHÉTIQUE DOPÉE

L'inventaire des centres paramagnétiques de la fluorite naturelle que nous avons dressé au chapitre II de la deuxième partie est certainement loin d'être complet. L'analyse d'autres échantillons par R.P.E. devrait permettre de découvrir de nouvelles espèces et en particulier de retrouver certaines de celles qui n'ont été observées que dans la fluorite synthétique dopée. Il nous paraît donc utile dans cette annexe de procéder à une présentation sommaire des autres centres paramagnétiques observés à ce jour dans la fluorite synthétique par les physiciens.

1. *CENTRES DUS A LA PRESENCE DE TERRES RARES SUBSTITUTIONNELLES DANS LE RESEAU*

1.1. *Centres complexes liés au gadolinium* (Gd^{3+} : $4f^7$, $^8S_{7/2}$)

- Gd^{3+}-F^- : symétrie du défaut : tétragonale
  axe du défaut : [100]
  température d'observation : 300 K
  fréquence d'observation : 9 GHz
  $g_{//}$ = 1,993 ; $g_{\perp}$ = ?
  b_2^0 = 1488,2 . 10^{-4} cm^{-1}
  Référence : Sierro et Lacroix, 1960

- Gd^{3+}-H^- : symétrie du défaut : tétragonale
  axe du défaut : [100]
  température d'observation : 300 K
  fréquence d'observation : 35 GHz
  $g_{//}$ = 1,992 ± 0,001 ; $g_{\perp}$ = ?
  b_2^0 = (-1841 ± 2).10^{-4} cm^{-1}
  Référence : Zdansky et Edgar, 1971

050 030633 1

- Gd^{3+}-O^{2-} : symétrie du défaut : trigonale
  axe du défaut : [111]
  température d'observation : 300 K
  fréquence d'observation : 9 GHz
  $g_{//}$ = 1,990 ± 0,003 ; $g_{\perp}$ = ?
  b_2^0 = 1666,4 ±.10^{-4} cm^{-1}
  Référence : Sierro, 1963

- Gd^{3+}-OH^- : symétrie du défaut : trigonale
  axe du défaut : [111]
  température d'observation : 300 K
  fréquence d'observation : 9 GHz
  $g_{//}$ = 1,990 ± 0,03 ; $g_{\perp}$ = ?
  b_2^0 = 407,3.10^{-4} cm^{-1}
  Référence : Sierro, 1963

- Gd^{3+}-O_4^{2-} : symétrie du défaut : trigonale
  axe du défaut : [111]
  température d'observation : 300 K
  fréquence d'observation : ?
  $g_{//}$ = 1,990 ; $g_{\perp}$ = ?
  b_2^0 = -409.10^{-4} cm^{-1}
  Référence : Chi- Chung Yang et al., 1975

1.2. *Centres complexes liés à l'erbium* (Er^{3+} : $4f^{11}$, $^4I_{15/2}$)

- Er^{3+}-F^- : symétrie du défaut : tétragonale
  axe du défaut : [100]
  température d'observation : 20 K
  fréquence d'observation : 9 GHz
  $g_{//}$ = 1,746 ± 0,002 ; $g_{\perp}$ = 9,16 ± 0,01
  $|A|^{167}$ = (77 ± 6).10^{-4} cm^{-1}
  Référence : Ranon et Low, 1963

- Er^{3+}-OH^- : symétrie du défaut : trigonale
  axe du défaut : [111]
  température d'observation : 20 K
  fréquence d'observation : 9 GHz
  $g_{//}$ = 3,30 ± 0,1 ; $g_{\perp}$ = 8,54 ± 0,02
  Référence : Ranon et Low, 1963

- Er^{3+}-O^{2-} : symétrie du défaut : trigonale
  axe du défaut : [111]
  température d'observation : 20 K
  fréquence d'observation : 9 GHz
  $g_{//}$ = 2,206 ± 0,07 ; $g_{\perp}$ = 8,843 ± 0,01
  Référence : Ranon et Low, 1963

1.3. *Centres complexes liés au dysprosium*

Dy^{3+} : $4f^9$, $^6H_{15/2}$
Dy^{2+} : $4f^{10}$, $^5I_8$

- Dy^{3+}-F^- : symétrie du défaut : tétragonale (figure 84)
  axe du défaut : [100]
  température d'observation : 4,2 K
  fréquence d'observation : 9 GHz, 35 GHz
  $g_{//}$ = 1,78 ± 0,05 ; $g_{\perp}$ = 2,84 ± 0,05
  Référence : Bierig et Weber, 1963

- Dy^{3+}-O^{2-} : symétrie du défaut : trigonale (figure 84)
  axe du défaut : [111]
  température d'observation : 4,2 K
  fréquence d'observation : 9 GHz et 35 GHz
  $g_{//}$ = 16 ± 1 ; $g_{\perp}$ < 1
  Référence : Bierig et Weber, 1963

- Dy^{3+}-? : symétrie du défaut : trigonale (figure 84)
  axe du défaut : [111]
  température d'observation : 4,2 K
  fréquence d'observation : 9 GHz, 35 GHz
  $g_{//}$ = 4,93 ± 0,5 ; $g_{\perp}$ = 1,50 ± 0,05
  Référence : Bierig et Weber, 1963

- Dy^{2+}-? : symétrie du défaut : cubique (figures 85 et 86)
  température d'observation : 27 K
  fréquence d'observation : 9 GHz, 35 GHz
  g = 9,66 ± 0,02
  Référence : Sabisky, 1964

1.4. Centres complexes liés à l'ytterbium

Yb^{3+} : $4f^{13}$ $^2F_{7/2}$

(^{171}Yb : 14 %, $I = 1/2$)

(^{173}Yb : 16 %, $I = 5/2$)

- Yb^{3+}-F^- : symétrie du défaut : tétragonale
  axe du défaut : [100]
  température d'observation : 4 K
  fréquence d'observation : 9 GHz
  $g_{//} = 2,423$; $g_{\perp} = 3,878$
  Référence : Baker et al., 1968

- Yb^{3+}-O^{2-} : symétrie du défaut : trigonale
  axe du défaut : [111]
  température d'observation : 20 K
  fréquence d'observation : 9 GHz
  $g_{//} = 1,421 \pm 0,002$; $g_{\perp} = 4,389 \pm 0,004$
  $A^{171} = (361 \pm 5).10^{-4}$ cm^{-1} ; $A^{173} = (93 \pm 1)10^{-4}$ cm^{-1}
  Référence : Low et Ranon, 1963

- Yb^{3+}-OH^- : symétrie du défaut : trigonale
  axe du défaut : [111]
  température d'observation : 20 K
  fréquence d'observation : 9 GHz
  $g_{//} = 1,323 \pm 0,002$; $g_{\perp} = 4,389 \pm 0,004$
  $A^{171} = (359 \pm 2).10^{-4}$ cm^{-1} ; $A^{173} = (96 \pm 1)10^{-4}$ cm^{-1}
  Référence : Low et Ranon, 1963

- Yb^{3+}-? : symétrie du défaut : orthorhombique
  axe du défaut : [110]
  température d'observation : 16 K
  fréquence d'observation : 9 GHz
  centre R_1 : $g_x = 6,99 \pm 0,01$; $g_y = 1,355 \pm 0,002$; $g_z = 1,004 \pm 0,002$
  centre R_2 : $g_x = 7,24 \pm 0,01$; $g_y = 0,992 \pm 0,002$; $g_z = 0,357 \pm 0,002$
  centre R_3 : $g_x =$? ; $g_y = 1,241 \pm 0,002$; $g_z = 1,096 \pm 0,002$
  centre R_4 : $g_x = 6,45 \pm 0,002$; $g_y = 2,175 \pm 0,002$; $g_z = 1,667 \pm 0,002$
  Référence : Mc Laughlan et al., 1966

1.5. Centres complexes liés au cérium

Ce^{3+} : 4f, $^2F_{5/2}$

- Ce^{3+} : symétrie du défaut : cubique
  température d'observation : 4,2 K
  fréquence d'observation : 35 GHz
  une raie $g = 2,00$ (Γ_8) et une autre à $g = 3,1$
  Référence : Dvir et Low, 1960

- Ce^{3+}-H^- : symétrie du défaut : tétragonale
  axe du défaut : [100]
  température d'observation : 4,2 K
  fréquence d'observation : 9 GHz
  $g_{//} = 3,150 \pm 0,002$; $g_{\perp} = 1,333 \pm 0,001$
  Référence : Kafri et al., 1968

- Ce^{3+}-Na^+ : symétrie du défaut : tétragonale
  axe du défaut : [100]
  température d'observation : 4 K
  fréquence d'observation : ?
  $g_{//} = 0,725 \pm 0,01$; $g_{\perp} = 2,402$
  Référence : Mc Laughlan, 1967

- Ce^{3+}-O^{2-} : symétrie du défaut : trigonale
  axe du défaut : [111]
  température d'observation : 1,5 K
  fréquence d'observation : 9 GHz
  $g_{//} = 3,673$; $g_{\perp} \leq 0,03$
  Référence : Mc Laughlan et Forrester, 1966

- Ce^{3+}-? : symétrie du défaut : orthorhombique (figure 87)
  axe du défaut : [110]
  température d'observation : 1,5 K
  fréquence d'observation : 9 GHz
  $g_x = 0,844 \pm 0,01$; $g_y = 0,22 \pm 0,05$; $g_z = 3,286 \pm 0,001$
  Référence : Mc Laughlan et Forrester, 1966

1.6. Centres complexes liés au samarium

Sm^{3+} : $4f^5$, $^6H_{5/2}$ (S = 1/2)
(Sm^{147} : 15,07%, I = 7/2)
(Sm^{149} : 13,8%, I = 7/2)

- Sm^{3+}-F^- : symétrie du défaut : tétragonale
  axe du défaut : [100]
  température d'observation : 4,2 K
  fréquence d'observation : 9 GHz
  $g_{//}$ = 0,00 ± 0,006 ; $g_{\perp}$ = 0,823 ± 0,003
  A^{147} = (0 ± 10).10^{-4} cm^{-1}
  Référence : Antipin et al., 1965

- Sm^{3+}-H^- : symétrie du défaut : tétragonale
  axe du défaut : [100]
  température d'observation : 1,4 K
  fréquence d'observation : 9 GHz
  $g_{//} < 0,1$; $g_{\perp}$ = 0,868 ± 0,001
  Référence : Ashburner et al., 1968

- Sm^{3+}-? : symétrie du défaut : tétragonale
  axe du défaut : [100]
  température d'observation : 4,2 K
  fréquence d'observation : 35 GHz
  $g_{//}$ = 0,907 ± 0,01 ; $g_{\perp}$ = 0,544 ± 0,015
  Référence : Low, 1964

- Sm^{3+}-O^{2-} : symétrie du défaut : trigonale (figure 88)
  axe du défaut : [111]
  température d'observation : 1,4 K
  fréquence d'observation : 9 GHz
  $g_{//}$ = 0,415 ± 0,001 ; $g_{\perp}$ = 0,934 ± 0,001
  A^{147} = (111 ± 3).10^{-4} cm^{-1} ; A^{149} = (91 ± 3)10^{-4} cm^{-1}
  Référence : Evans et Mc Laughlan, 1966

1.7. Centres complexes liés au néodyme

Nd^{3+} : $4f_3$, $^4I_{9/2}$

- Nd^{3+} : symétrie du défaut : cubique
  température d'observation : 20 K
  fréquence d'observation : 9 GHz
  une raie à g = 2,24 et une autre à g = 4,54
  Référence : Vincow et Low, 1961

- Nd^{3+}-H^- : symétrie du défaut : tétragonale
  axe du défaut : [100]
  température d'observation : 4,2 K
  fréquence d'observation : 9 GHz
  $g_{//}$ = 4,470 ± 0,006 ; $g_{\perp}$ = 0,980 ± 0,001
  Référence : Kafri et al., 1968

- Nd^3-Na^+ : symétrie du défaut : tétragonale
  axe du défaut : [100]
  température d'observation : 4 K
  fréquence d'observation : ?
  $g_{//}$ = 1,780 ± 0,002 ; $g_{\perp}$ = 2,798 ± 0,009
  Référence : Mc Laughlan, 1967

- Nd^{3+}-? : symétrie du défaut : orthorhombique
  axe du défaut : [110]
  température d'observation : 1,5 K
  fréquence d'observation : 9 GHz
  g_x = 5,136 ± 0,05 ; g_y = 1,20 ± 0,002 ; g_z = 0,596 ± 0,002
  Référence : Mc Laughlan, 1966

1.8. Centres complexes liés au praséodyme

Pr^{3+} : $4f^2$, $3H_4$
(Pr^{141} : 100 %, I = 5/2)

- Pr^{3+} : symétrie du défaut : cubique
  température d'observation : 4,2 K
  fréquence d'observation : 35 GHz
  g = 1,936 ± 0,005
  A^{171} = 836 ± 3.10^{-4} cm^{-1}
  Référence : Lupei, 1979

- Pr^{3+}-F^- : symétrie du défaut : tétragonale
  axe du défaut : [100]
  température d'observation : 4,2 K
  fréquence d'observation : 35 GHz
  $g_{//}$ = 1,930 ; $g_\perp$ < 0,1
  A = 926 ± 3.10^{-4} cm^{-1}
  Référence : Lupei, 1979

- Pr^{3+}-? : symétrie du défaut : trigonale
  axe du défaut : [111]
  température d'observation : 1,4 K
  fréquence d'observation : 9 et 35 GHz
  $g_{//}$ = 5,65 ± 0,01 ; $g_\perp \leqq 0,1$
  A^{141} = 2675 ± 7.10^{-4} cm^{-1}
  Référence : Mc Laughlan, 1966

- Pr^{3+}-? : symétrie du défaut : trigonale
  axe du défaut : [111]
  température d'observation : 1,4 K
  fréquence d'observation : 9 et 35 GHz
  $g_{//}$ = 5,83 ± 0,01 ; $g_\perp \leqq 0,1$
  A^{141} = (2667 ± 7).10^{-4} cm^{-1}
  Référence : Mc Laughlan, 1966

1.9. Centres complexes liés à l'holmium

Ho^{3+} : $4f^{10}$ $^5I_8$, (Ho^{165} : 100 %, I = 7/2)

- Ho^{3+}-F^- : symétrie du défaut : tétragonale
  axe du défaut : [100]
  température d'observation : 4,2 K
  fréquence d'observation : 70 GHz
  $g_{//}$ = 14,8 ± 1 ; $g_\perp$ = ?
  A^{165} = 3268,8.10^{-4} cm^{-1}
  Référence : Kornienko et Rybaltovskii, 1972

1.10. Centres complexes liés au terbium

Tb^{3+} : $4f^8$ $^7F_6$
(Tb^{159} : 100 % I = 3/2)

- Tb^{3+}-F^- : symétrie du défaut : tétragonale
  axe du défaut : [100]
  température d'observation : 4,2 K
  fréquence d'observation : 4 à 50 GHz
  $g_{//}$ = 17,768 ± 0,0020 ; $g_\perp \leqq 0,25$
  A^{159} = 2088.10^{-4} cm^{-1}
  Référence : Forrester et Hempstead, 1962

1.11. Centres complexes liés au lanthane

La^{2+} : 5d ^2E, (La^{139} : 100 %, I = 7/2)

- La^{2+} : symétrie du défaut : cubique
  température d'observation : 20 K
  fréquence d'observation : 9 GHz
  g = 1,937 ± 0,002
  A^{139} = (52 ± 1).10^{-4} cm^{-1}
  Référence : Hayes et Twidell, 1963

- La^{2+}-F^- : symétrie du défaut : tétragonale
  axe du défaut : [100]
  température d'observation : 4,2 K
  fréquence d'observation : 9 GHz
  $g_{//}$ = 2,00 ± 0,01 ; $g_\perp$ = 1,904 ± 0,02
  A^{139} =(37 ± 9).10^{-4} cm^{-1}
  Référence : Hayes et Twidell, 1963

1.12. Centres complexes liés à l'yttrium

Y^{3+} : $4f^{13}$ $^2F_{7/2}$
(Y^{89} : 100 %, I = 1/2)

- Y^{2+} : symétrie du défaut : cubique
  température d'observation : 20 K
  fréquence d'observation : 23 GHz
  g = 1,971
  Référence : O'Connor et Chen, 1964

- Y^{3+}-O_2^{2-} : symétrie du défaut : orthorhombique
  axe du défaut : [111]
  température d'observation : 300 K et 77 K
  fréquence d'observation : 9 GHz
  $g_x = 2,0118 \pm 0,0015$; $g_y = 2,0037 \pm 0,0003$; $g_z = 2,0026 \pm 0,0015$
  Référence : Bill et Lacroix, 1966

2. CENTRES LIES A LA PRESENCE DANS LE RESEAU D'AUTRES IONS DE TRANSITION (IONS DU GROUPE DE FER ET DU GROUPE DES ACTINIDES)

2.1. Centres complexes liés aux ions du groupe du fer

Fe^{3+} : $S = 5/2$

- Fe^{3+} : symétrie du défaut : cubique (figures 89 et 90)
  température d'observation : 300 K
  fréquence d'observation : 9 GHz
  $g = 2,005 \pm 0,005$
  $|A| = (37,4 \pm 0,4).10^{-4}$ cm^{-1}
  Référence : Zenbutu et al., 1971

- Fe^{3+}-F^- : symétrie du défaut : tétragonale
  axe du défaut : [100]
  température d'observation : 4,2 K
  fréquence d'observation : 50 GHz
  $g_{//} = g_{\perp} = 2,015 \pm 0,005$
  $b_2^0 = (1471 \pm 15).10^{-4}$ cm^{-1}
  Référence : Zaripov et al., 1968

- Ni^{2+} : symétrie du défaut : cubique
  température d'observation : 77 K
  fréquence d'observation : 50 GHz
  $g = 2,59 \pm 0,02$
  Référence : Zaripov et al., 1968

- Ti^{3+} : symétrie du défaut : cubique
  température d'observation : 2 à 300 K
  fréquence d'observation : ?
  g = 1,9452
  $A^{47} = A^{49} = 18,72\ 10^{-4}$ cm^{-1}
  I^{47} = 7/2 (abondance naturelle = 7 %)
  I^{49} = 5/2 (abondance naturelle = 6 %)
  Référence : Low et Rusenthal, 1968

- Ti^{2+} : symétrie du défaut : cubique
  température d'observation : 300, 77 et 4,2 K
  fréquence d'observation : ?
  $g = 1,943 \pm 0,001$
  $A^{47} = A^{49} = 1841.10^{-4}$ cm^{-1}
  Référence : Zaripov et al., 1967

- Ag^{2+} : symétrie du défaut : cubique (figure 91)
  température d'observation : 4,1 K
  fréquence d'observation : 30 GHz
  $g_{//} = 1,997 \pm 0,001$; $g_{\perp} = 2,106 \pm 0,001$

2.2. Centres complexes liés à l'uranium

- U^{4+} : symétrie du défaut : trigonale
  axe du défaut : [111]
  température d'observation : 4,2 K
  fréquence d'observation : 9 GHz
  $g_x = 3,27 \pm 0,03$; $g_y = 0 \pm 0,2$
  Référence : Title, 1963

- U^{3+} : symétrie du défaut : cubique
  température d'observation : 4,2 K
  g = ? (figure 92)

- U^{3+}-F^- : symétrie du défaut : tétragonale (figure 92)
  axe du défaut : [100]
  température d'observation : 4,2 K
  fréquence d'observation : 9 GHz
  $g_{//} = 3,501 \pm 0,008$; $g_{\perp} = 1,866 \pm 0,002$
  Référence : Kiel et Mims, 1973

- U^{3+}-Na^{+} : symétrie du défaut : tétragonale
  axe du défaut : [100]
  température d'observation : 4,2 K
  fréquence d'observation : 9 et 35 GHz
  $g_{//}$ = 2,740 ± 0,003 ; $g_{\perp}$ = 2,029 ± 0,005
  Référence : Lupei et al., 1976

- U^{3+}-? : symétrie du défaut : orthorhombique (figures 93 et 94)
  axe du défaut : [110]
  température d'observation : 20 K
  fréquence d'observation : 9 et 35 GHz
  g_x = 1,38 ± 0,01 ; g_y = 2,85 ± 0,02 ; g_z = 2,94 ± 0,01
  Référence : Mahlab et al., 1963

- U^{3+}-Na^{+} : symétrie du défaut : orthorhombique (figure 95)
  axe du défaut : [110]
  température d'observation : 4,2 K
  fréquence d'observation : 9 et 35 GHz
  g_{110} = 1,090 ± 0,009 ; g_{001} = 2,308 ± 0,002 ; g_{111} = 2,126 ± 0,005
  Référence : Lupei et al., 1976

- U^{5+} : symétrie du défaut : trigonale (figures 96 et 97)
  axe du défaut : [111]
  température d'observation : 77 K
  fréquence d'observation : 9 GHz
  $g_{//}$ = 0,190 ; $g_{\perp}$ = 1,048
  A = (2410 ± 0,5).10^{-4} cm^{-1}, (I = 7/2)
  Référence : Lupei et Lupei, 1977

3. CENTRES PARAMAGNETIQUES DUS A DES DEFAUTS DU RESEAU

La structure ainsi que le mécanisme de formation de ces centres ayant déjà été décrits dans la première partie de cette étude, dans ce qui suivra nous exposerons uniquement les caractères spectroscopiques de ces centres.

3.1. Le centre "F"

(Le centre "F" se forme dans la fluorite lorsqu'un électron est piégé par une lacune de fluor)

température d'observation : 300 et 77 K
fréquence d'observation : 9 GHz
g = 1,998 ± 0,001
S = 1/2
(figure 98 spectre de R.P.E. du centre "F" à 300 K et pour H //[110])
Référence : Arends, 1964

3.2. Le centre "V_H"

(Le centre "V_H" se forme dans la fluorite irradiée lorsqu'un trou est capturé à la fois par un ion fluor interstitiel et par un des ions fluor du réseau)

température d'observation : 77 K
fréquence d'observation : 9 GHz
$g_{//}$ = 2,0026 ± 0,0005 ; $g_{\perp}$ = 2,039 ± 0,001
S = 1/2
Référence : Hall et al., 1970

3.3. Le centre "V_K"

(Trou localisé sur un site adjacent à une lacune de calcium)

température d'observation : 77 K
fréquence d'observation : 9 GHz
$g_{//}$ = 2,001 ± 0,001 ; $g_{\perp}$ = 2,020 ± 0,001
Référence : Hayes et Twidell, 1963

3.4. *Le centre "V_F"*

(Molécule F_2^- associée à un ion Na^+ substitutionnel)

température d'observation : 300 K
fréquence d'observation : 9 GHz
$g_{//} = 2,002 \pm 0,002$; $g_{\perp} = 2,019 \pm 0,002$

Ce centre a été décrit par Sierro (1965) à partir d'échantillons de fluorite naturelle irradiée.

La figure 99 montre le domaine de stabilité du centre "V_F" et du centre "V_K" dans la fluorite.

BIBLIOGRAPHIE

- Abragam, A., Bleaney, B. (1971). - Résonance paramagnétique électronique des ions de transition. Bibliothèque des Sciences et Techniques Nucléaires. P.U.F.

- Anikin, I.N., Shushkanova, A.D. (1963). - The solubility of fluorite in aqueous solutions of electrolytes. Kristallografiya 8, 128-130.

- Antipin, A.A., Kurkin, I.N., Livanova, L.D., Potvorova, L.Z., Shekun, L.Y. (1965). - Paramagnetic resonance of trivalent samarium in single crystals of CaF_2. Sov. Phys. Sol. St., 7, 1271-1272.

- Arends, J. (1964). - Color centers in additively colored CaF_2 and BaF_2. Phys. St. Sol., 7, 805-814.

- Ashburner, I.J., Newman, R.C., Mc Laughlan, S.D. (1968). - Charge compensation of trivalent rare earth by interstitial hydrogen ions in calcium fluoride. Phys. Letters, 27A, 212-214.

- Bailey, A.D., Hunt, R.P., Taylor, K.N.R. (1974). - An E.S.R. study of natural fluorite containing manganese impurities. Mineralogical Magazine, 39, 705-708.

- Baker, J.M., Bleaney, B., Hayes, W. (1958). - Paramagnetic resonance of S state ions in calcium fluorides. Proc. Roy. Soc., A247, 141-151.

- Baker, J.M., Hayes, W., Jones, D.A. (1959). - Paramagnetic resonance of impurities in CaF_2. Proc. Phys. Soc., 73, 942-945.

- Baker, J.M., Davies, E.R., Hurell, J.P. (1968). - Electron nuclear double resonance of calcium fluoride containing Yb^{3+} and Ce^{3+} in tetragonal sites. Proc. Roy. Soc., A308, 403-431.

- Beaumont, J.H., Hayes, W., Kirk, D.L., Summers, G.P. (1970). - An investigation of trapped holes and trapped excitons in alkaline earth fluorides. Proc. Roy. Soc. Lond., A315, 69-97.

- Bierig, R.W., Weber, M.J. (1963). - Paramagnetic resonance of dysprosium in cubic and axial field in CaF_2. Phys. Rev., 132, 164-167.

- Bijvank, E.J., den Hartog, H.W. (1977). - E.P.R. of Gd^{3+}-metal-ion complexes in CaF_2, BaF_2 and $SrCl_2$. Phys. Rev., B16, 1008-1019.

- Bill, H., Lacroix, R. (1966). - E.P.R. of a center in Y^{3+} doped artificial CaF_2. Phys. Letters, 22, 250.

- Bill, H., Lacroix, R. (1967). - Investigation of different centers in CaF_2 crystals. In "Magnetic Resonance and Relaxation", Proc. Cong. Ampère 14th, 262-268.

- Bill, H., Sierro, J., Lacroix, R. (1967). - Origin of coloration in some fluorites. Am. Miner., 52, 1003-1008.

- Bill, H. (1974). - Motional effects in the E.P.R. spectrum of an O_2^- molecule in natural CaF_2 crystals. Sol. St. Com., 15, 911-915.

- Bill, H., Mareda, J. (1975). - ENDOR investigations of a V_F center in natural CaF_2 crystals. Chem. Phys. Letters, 36, 218-221.

- Bill, H., Calas, G. (1978). - Color centers, associated rare-earth ions and the origin of coloration in natural fluorites. Phys. Chem. Minerals, 3, 117-131.

- Bill, H. (1979). - An O_2^- molecule ion in CaF_2 : structure and dynamical feature. J. Chem. Phys., 70, 277-283.

- Bleaney, B. (1962). - Electron Spin Resonance of point defects in CaF_2. J. of Applied Physics, 33, 358-359.

- Brätter, P., Jacob, K.H., Luck, J., et al. (1972). - Le fractionnement des terres rares dans les fluorines. Prétraduction B.R.G.M. n° 78. Erzmetall., 25, 389-394.

- Čadek, J., Malkovsky, M. (1966). - Transport of fluorine in natural waters and precipitation of fluorite at low temperature. Acta Universitatis Carolinae-Geologica, 4, 251-270.

- Čadek, J., Veselý, J., Šulcek, Z. (1971). - Bildung von fluoridkomplexen mit erdalkilimetallen. Czechoslov. Chem. Commun., 36, 3377-3381.

- Calas, G. (1972). - Etude de la coloration bleue de quelques fluorites naturelles. Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr., 95, 470-474.

- Chatagnon, B., Dabrowki, H., Galland, D. (1979). - Etude par Résonance Paramagnétique Electronique de gisements de fluorine dans les Alpes. 7ème R.A.S.T. Lyon.

- Chatagnon, B., Dabrowski, H., Galland, D. (1980). - Le métamorphisme responsable de la coloration et du départ des terres rares dans la fluorine de Saint-Jean-de-Maurienne. 8ème R.A.S.T. Marseille.

- Chatagnon, B., Galland, D. - R.P.E. de la fluorite naturelle : inventaire des ions lanthanides et autres impuretés paramagnétiques. Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr., à paraître.

- Chatagnon, B., Galland, D., Gloux, P., Meary, A. - L'ion Tm^{2+} dans la fluorite : une sonde paramagnétique pour la détection d'une radioactivité anormale dans le gisement. Mineral. Deposita, à paraître.

- Chermette, A. (1960). - Les ressources de la France en spath-fluor. Bureau de Recherche Géologique et Minière, n° 1.

- Chi-Chung Yang, Sook Lee, Bevolo, A.J. (1975). - Investigations of two trigonal (T_1 and T_2) Gd^{3+} ESR centers in treated alkaline-earth fluoride crystals. Phys. Rev., B12, 4687-4694.

- Coryell, C.D., Chase, J.W., Winchester, J.W. (1963). - A procedure for geochemical interpretation of terrestrial rare-earth abondance patterns. J. Geophys. Res., 68, 559-566.

- Cotton, F.A., Wilkinson, F.R.S. (1972). - Advanced inorganic chemistry, a comprehensive text. Interscience publishers.

- Dvir, M., Low, W. (1960). - Paramagnetic resonance spectra of impurities in calcium fluoride. Proc. Roy. Soc., 75, 136-138.

- Ellis, A.J. (1963). - The effect of temperature on the ionization of hydrofluoric acid. J. Chem. Soc. (London), 4300-4304.

- Ellis, A.J., Mahon, W.A.J. (1964). - Natural hot hydrothermal systems and experimental hot water/rocks interactions. Geochim. Cosmochim. Acta, 28, 1323-1357.

- Evans, H.W., Mc Laughlan, S.D. (1966). - Electron paramagnetic resonance of Sm^{3+} ion on trigonal sites in CaF_2. Phys. Letters, 23, 638-639.

- Fedder, R.C. (1970). - Jahn-Teller distortion of Ag^{2+} ions in SrF_2 and CaF_2 by odd modes. Phys. Rev., B2, 32-39.

- Feofilov, P.P. (1956). - Absorption and luminescence of bivalent ions of rare-earth elements in natural and synthetic fluorite crystals. Opt. Specktr., 1, 992-999.

- Fong, F.K. (1967). - Lattice defects, ionic conductivity and valence change of rare-earth impurities in alkaline earth halides. Progress in Sol. St. Chem., 3, 135-212.

- Forrester, P.A., Hempstead, C.F. (1962). - Paramagnetic resonance of Tb^{3+} ions in $CaWO_4$ and CaF_2. Phys. Rev., 126, 923-930.

- Forrester, P.P., Mc Laughlan, S.D. (1965). - Orthorhombic electron spin resonance spectra of thulium ions in CaF_2 (I). Phys. Rev., A138, 1682-1688.

- Freymann, R., Soutif, M. (1960). - La spectroscopie hertzienne appliquée à la chimie. Dunod, Paris.

- Galland, D. (1980). - Simulation des variations angulaires des spectres R.P.E. dans les cristaux. Colloque chimie phys. informatique, 53-60, Gif-sur-Yvette, France.

- Goldschmidt, V.D., Thomassen, L. (1933). - Geochemishe veirteilungsgeselze der elements (III). Roentgen-spectrographische untersuchurgen über die verteilung der selten. Erdmetall in mineralien-viderskapsselskapets. Skriftor (I). Mat. Natur. Klasse, n° 5.

- Grappin, C., Treuil, M., Yaman, S., Touray, J.C. (1979). - Le spectre des terres rares de la fluorine en tant que marqueur des propriétés du milieu de dépôt et des interactions entre solutions minéralisantes et roches sources. Exemple pris dans le district de la Marche Occidentale (France). Mineral. Deposita, 14, 297-309.

- Hall, W.E., Friedman, I. (1963). - Composition of fluid inclusions, Cave-In-Rock fluorite district, Illinois and Upper Mississippi Valley zinc-lead district. Econ. Geol., 58, 886-911.

- Hall, T.P.P., Leggeat, A., Twidell, J.W. (1970). - The structure of some trapped hole centers in CaF_2 (DD). J. Phys. C, Sol. St. Phys., 3, 2352-2358.

- Handbook of Chemistry and Physics. 55th edition, (1974-1975). C.R.C. Press.

- Haskins, L.A., Frey, F.A., Schmitt, R.A., Smith, R.M. (1966). - Meteoric, solar and terrestrial rare-earth distributions. Physics and Chemistry of the Earth, 7, 167-321.

- Hayes, W. (1974). - Crystals with the fluorite structure. Clarendon Press, Oxford.

- Hayes, W., Twidell, J.W. (1961). - Paramagnetic resonance of X-irradiated CaF_2 : Tm and of CaF_2 : Yb. J. Chem. Phys., 35, 1521-1522.

- Hayes, W., Twidell, J.W. (1963). - Paramagnetic resonance of irradiated CaF_2 containing rare-earth salts. In Paramagnetic Resonance, VI, 163-166, Academic Press.

- Hayes, W., Twidell, J.W. (1963). - Paramagnetic resonance of divalent lanthanum in irradiated CaF_2. Proc. Phys. Soc., 82, 330-331.

- Hayes, W., Jones, G.D., Twidell, J.W. (1963). - Paramagnetic resonance and optical absorption of irradiated CaF_2 : Ho. Proc. Phys. Soc., 81, 371-373.

- Hermann, A.G. (1970). - Yttrium and lanthanides. Handbook of Geochemistry.

- Horai, K. (1964). - Electron spin resonance of Eu^{2+} and Gd^{3+} in CaF_2. J. Phys. Japan, 19, 2241-2242.

- Kafri, A., Kiro, D., Yatsiv, S., Low, W. (1968). - ESR spectra of trivalent rare-earth ions in CaF_2. Sol. St. Com., 6, 573-574.

- Kiel, A., Mins, W.B. (1973). - Linear electric field effects in Paramagnetic Resonance for Nd^{3+} and U^{3+} tetragonal sites in fluorite lattice. Phys. Rev., A7, 2917-2919.

- Kiro, D., Low, W. (1969). - Distortion of the $CaF_2 : Ce^{3+}$ lattice caused by F^- and H^- interstitials. Phys. Letters, 29A, 537-538.

- Klemm, W. (1929). - Z. Anorg. Chem., 184, 352.

- Kornienko, L.S., Rybaltovskii, A.O. (1972). - EPR of tetragonal Ho^{3+} ion centers in CaF_2 crystals. Sov. Phys. Sol. St., 13, 1785-1786.

- Kraynov, S.R. (1971). - The effect of the acidity-alkalinity of ground waters on the concentration and migration of rare elements. Geokhimiya, 11, 1332-1334.

- Krutikov, V.F., Silkin, N.I., Stepanov, V.G. (1976). - Impurity Pb^{3+} centers in crystals having the fluorite structure. Sov. Phys. Sol. St., 17, 2201-2202.

- Mc Laughlan, S.D. (1966). - Orthorhombic electron spin resonance spectra of Nd^{3+} ions in CaF_2. Phys. Letters, 20, 486-487.

- Mc Laughlan, S.D. (1966). - Paramagnetic resonance of Pr^{3+} and U^{4+} ions in CaF_2. Phys. Rev., 150, 118-120.

- Mc Laughlan, S.D. (1967). - EPR of trivalent rare-earth in monovalent alkaline earth ion pairs in CaF_2. Phys. Rev., 160, 287-289.

- Mc Laughlan, S.D., Forrester, P.A. (1966). - Orthorhombic and trigonal electron spin resonance spectra of Ce^{3+} ions in CaF_2. Phys. Rev., 151, 311-314.

- Mc Laughlan, S.D., Forrester, P.A., Fray, A.F. (1966). - Orthorhombic electron spin resonance spectra of Yb^{3+} ions in CaF_2. Phys. Rev., 146, 344-349.

- Lewis, H.R., Sabisky, E.S. (1963). - Paramagnetic resonance of divalent holmium in calcium fluorite. Phys. Rev., 130, 1370-1373.

- Lhegu, J. (1976). - Essai de classification des gisements de fluorine. Mém. H. Sér. Soc. Géol. France, 7, 295-302.

- Low, W. (1958). - Paramagnetic resonance spectrum of trivalent gadolinium in the cubic field of calcium fluoride. Phys. Rev., 109, 265-271.

- Low, W. (1960). - Paramagnetic and optical spectra of ytterbium in the cubic field of calcium fluoride. Phys. Rev., 118, 1608-1609.

- Low, W. (1964). - Electron spin resonance studies with superconducting magnets : the spectrum of Dy^{3+} and Sm^{3+} in CaF_2. Phys. Rev., A134, 1479-1482.

- Low, W., Ranon, U. (1963). - ESR of rare-earth ions in irradiated and thermally treated CaF_2. Paramagnetic Resonance, VI, 167-177.

- Low, W., Rosenthal, A. (1968). - ESR and optical spectrum of Ti^{3+} in CaF_2. Phys. Letters, 26A, 143.

- Lupei, A., Lupei, V. (1977). - Hyperfine parameters for a trigonal U^{5+} center in CaF_2. Rev. Roum. Phys., 22, 1005-1008.

- Lupei, V., Stoicescu, C., Ursu, I. (1976). - A new tetragonal center of U^{3+} in CaF_2. J. Phys. C. : Sol. St. Phys., 9, L317-L319.

- Lupei, V., Stoicescu, C., Voicu, I. (1977). - An orthorhombic U^{3+} center in CaF_2. Rev. Roum. Phys., 22, 549-551.

- Lupei, V. (1979). - E.P.R. of cubic Pr^{3+} in fluorite. J. Phys. C., 12, L45-L48.

- Mahlab, E., Volterra, V., Low, W., Yariv, A. (1963). - Orthorhombic electron spin resonance spectrum of U^{3+} in CaF_2. Phys. Rev., 131, 920-922.

- Mahon, W.A.J. (1964). - Fluorine in natural thermal waters of New-Zealand. New-Zealand J. Sc., 7, 4-28.

- Malinin, S.D. (1976). - Solubility of fluorspar CaF_2 in NaCl and HCl solutions under hydrothermal conditions. Geochemistry International, 134-138.

- Malinin, S.D., Kurovskaya, N.A. (1979). - A laboratory study of equilibra in the CaF_2-HCl-NaCl-H_2O system under hydrothermal conditions. Geochimistry International, 27-32.

- Marchand, L. (1976). - Contribution à l'étude de la distribution des lanthanides dans la fluorine. Etude expérimentale et application au gîte de Maine (Saône-et-Loire, France). Thèse de spécialité, Université d'Orléans.

- Marchand, L., Joseph, D., Touray, J.C., Treuil, M. (1976). - Critères d'analyse géochimique des gisements de fluorine basés sur l'étude de la distribution des lanthanides - application au gîte de Maine (71 - Cordesse, France). Mineral. Deposita, 11, 357-379.

- Marfunin, A.S. (1974). - Les impuretés de substitution isomorphe et la formation de radicaux libres dans les minéraux (centres à électron et centres à trou). Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr., 97, 194-201.

- Marfunin, A.S. (1979). - Physics of minerals and inorganic materials. Springer-Verlag.

- Marfunin, A.S. (1979). - Spectroscopy, luminescence and radiation centers in minerals. Springer-Verlag.

- Meary, A. (1981). - Rapport de D.E.A., Université de Grenoble.

- Meloux, J. (1968). - Les minéralisations fluorées du Massif du Rocheray (Savoie). Bulletin du B.R.G.M. n° 1.

- Mertz, J.L., Pershan, P.S. (1967). - Charge conversion of irradiated rare-earth ions in calcium fluoride (I). Phys. Rev., 162, 217-247.

- Möller, P., Pare h, P.P., Schneider, H.J. (1976). - The application of Tb/Ca-Tb/La abundance ratios to problems of fluorspar genesis. Mineral. Deposita, 11, 111-116.

- Nassau, K. (1980). - L'origine de la couleur. Pour la Science, 12, 66-81.

- Nordstrom, D.K., Jenne, E.A. (1977). - Fluorite solubility equilibra in selected geothermal waters. Geochim. Cosmochim. Acta, 41, 175-188.

- O'Connor, J.R., Chen, J.H. (1964). - Energy level of d^1 electrons in CaF_2. Evidence of strong dynamical Jahn-Teller distortions. Applied Phys. Letters, 5, 100-102.

- Pascal, P. (1959). - Nouveau traité de chimie minéral. Tome VII : Scandium, yttrium, éléments des terres rares, actinium. Masson et Cie éditeurs, Paris.

- Pashinin, P.P., Prokhorov, A.M., Udovenchik, V.T. (1963). - Electron paramagnetic resonance of Tu^{2+} in CaF_2. Soviet. Physics - Sol. St., 5, 891-892.

- Pourbaix, M. (1963). - Atlas d'équilibres électrochimiques à 25° C. Gauthier-Villard et Cie éditeurs, Paris.

- Ranon, U., Low, W. (1963). - Electron spin resonance of Er^{3+} in CaF_2. Phys. Rev., 132, 1609-1611.

- Rector, C.W., Pandey, B.C., Moos, H.W. (1966). - Electron paramagnetic resonance and optical Zeeman spectra of type II CaF_2 : Er^{3+}. J. of Chem. Phys., 45, 171-179.

- Rich, R.A., Holland, H.D., Petersen, U.P. (1977). - Hydrothermal uranium deposit. Elsevier.

- Richardson, C.K., Holland, H.D. (1979). - The solubility of fluorite in hydrothermal solutions and experimental study. Geochim. Cosmochim. Acta, 43, 1313-1325.

- Roberson, C.I., Schoen, R. (1973). - Fluorite equilibra in thermal springs of the Snake-river bassin, Idaho. J. Res. U. S. Geol. Survey, 1, 367-370.

- Roubault, M. (1958). - Géologie de l'uranium. Masson et Cie éditeurs, Paris.

- Ryter, C. (1957). - Résonance paramagnétique dans la bande de 10 000 Mc/s de l'europium et du gadolinium soumis à un champ cristallin cubique. Hel. Phys. Acta, 30, 353-373.

- Ryzhenko, B.N. (1970). - Determination of the dissociation constant of hydrofluoric acid and the conditions for replacement of calcite by fluorite. Geochem. Int., 2, 196-199.

- Sabisky, E.S. (1964). - Observation of divalent dysprosium in CaF_2 by paramagnetic resonance. J. of Chem. Phys., 41, 892-894.

- Sabisky, E.S. (1965). - Effects of γ irradiation on the divalent holmium concentration in CaF_2. J. of Applied Phys., 36, 1788-1789.

- Sabisky, E.S., Anderson, C.H. (1966). - Paramagnetic resonance absorption in the optically populated state : $^2F_{5/2}$, $E_{5/2}$ of Tm^{2+} in CaF_2. Phys. Rev., 148, 194-197.

- Schneider, H.J., Möller, P., Parekh, P.P. (1975). - Rare-earth elements distribution in fluorite and carbonate sediments of the east-alpine mid-triassic sequence in the Nördpick Kalkapaten. Mineral. Deposita, 10, 330-334.

- Sierro, J. (1963). - Résonance Paramagnétique Electronique du Gd^{3+} dans CaF_2, SrF_2, BaF_2. Hel. Phys. Acta, 36, 505-529.

- Sierro, J. (1965). - Paramagnetic resonance of the V_F center in CaF_2. Phys. Rev., A138, 648-650.

- Sierro, J., Lacroix, R. (1960). - Résonance paramagnétique dans les fluorines de l'ion Gd^{3+} soumis à un champ cristallin tétragonal. C.R.A.S., 2686-2687.

- Steinberg, M., Treuil, M., Touray, J.C. (1979). - Géochimie, principe et méthodes (III). Cristallochimie et éléments en traces. Doin éditeurs, Paris.

- Strübel, G. (1965). - Quantitative untersuchungen uber die hydrothermale Lôslichkeit von flusspat (CaF_2). Neues Jahrb Mineral., 3, 83-95.

- Tanner, S.P., Walker, J.B., Choppin, G.R. (1968). - Thermodynamic parameter of the alkaline earth monofluorides. J. Inorg. Nucl. Chem., 30, 2067-2070.

- Title, R.S. (1963). - Paramagnetic resonance of U^{3+} and U^{4+} in calcium and strontium fluoride. Paramagnetic Resonance, VI, 178-188.

- Touray, J.C., Yaman, S., Ferrand, A., Grappin, C. (1978). - Etude géochimique et minéralogique des gîtes de fluorine associés à la paléosurface fini-hercynienne de la Marche Occidentale (La Charbonnière, Chatenet, Chaillac). Comparaison avec le district de Villabona (Asturies). Compte-rendu de fin d'étude d'une recherche financée par la D.G.R.S.T.

- Trung, C.N., Poty, B. (1976). - Solubilité de UO_2 en milieu aqueux à 400 et 500° C et 1 kilobar. In "Equipe de recherche sur les équilibres entre fluides et minéraux". Rapport annuel C.R.P.G., Nancy, 37-38.

- Van Gorkom, G.G.P. (1970). - A new centre Mn^{2+} in CaF_2. J. Phys. Chem. Sol., 31, 905-912.

- Vincow, G., Low, W. (1961). - Paramagnetic resonance spectra of f^3 ions in a cubic site. Phys. Rev., 122, 1390-1392.

- Vinogradov, A.P. (1972). - Average contents of chemical elements in the principal types of igneous rocks of the earth crust. Geochem. Int., 7, 641-664.

- Vlasov, K.A. (1966). Geochemistry and mineralogy of rare elements and genetic types of their deposits. Volume 1 : Geochemistry of rare elements (Israel Program for Scientific Translation, Jerusalem).

- Vlasova, M.V., Kakazei, N.G., Sorin, L.A. (1974). - Spectrum of Gd^{3+}-Na^{+} with rhombic symmetry in CaF_2 single crystals. Sov. Phys. Crystallogr., 19, 243-245.

- Weber, M.J., Bierig, R.W. (1964). - Paramagnetic resonance of trivalent rare-earth ions in calcium fluoride (I). Resonance spectra and crystal fields. Phys. Rev., A134, 1492-1503.

- Zaripov, M.M., Kropotov, V.S., Livanova, L.D., Stepanov, V.G. (1967). - Sov. Phys. Sol. St., 9, 992.

- Zaripov, M.M., Kropotov, V.S., Livanova, L.D., Stepanov, V.G. (1968). - E.P.R. of nickel and iron ions in CaF_2. Sov. Phys. Sol. St., 9, 2344-2345.

- Zdansky, K., Edgar, A. (1971). - Electron spin resonance of gadolinium hydride and gadolinium deuteride ion pairs in calcium fluoride crystals. Phys. Rev., B3, 2133-2141.

- Zenbutu, S., Nakata, R., Sumita, M. (1971). - E.P.R. study of characteristics of Fe^{3+} ions with cubic symmetry in CaF_2 crystals. Japan J. of Applied Phys., 10, 1497-1502.

Dernière page d'une thèse

VU

Grenoble, le 28 octobre 1981

Le Président de la thèse

R. MICHEL

Vu, et permis d'imprimer,

Grenoble, le

Le Président de l'Université Scientifique et Médicale

J. PAYAN