

Application du rayonnement synchrotron à l'étude des transitions de phases sous haute pression des zéolites.

Exemple de la scolécite

J. Malézieux, Ph. Gillet, J. Itié

► **To cite this version:**

J. Malézieux, Ph. Gillet, J. Itié. Application du rayonnement synchrotron à l'étude des transitions de phases sous haute pression des zéolites. Exemple de la scolécite. Journal de Physique IV Colloque, 1996, 06 (C4), pp.C4-561-C4-569. <10.1051/jp4:1996453>. <jpa-00254336>

HAL Id: jpa-00254336

<https://hal.archives-ouvertes.fr/jpa-00254336>

Submitted on 1 Jan 1996

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.

Application du rayonnement synchrotron à l'étude des transitions de phases sous haute pression des zéolites. Exemple de la scolécite

J.M. Malézieux, Ph. Gillet* et J.P. Itié**

Institut de Géodynamique, Université Michel de Montaigne-Bordeaux 3, 33405 Talence cedex, France

** Ecole Normale Supérieure de Lyon, Laboratoire des Sciences de la Terre, 46 allée d'Italie, 69364 Lyon cedex, France*

*** Laboratoire de Physique des Milieux Condensés, Tour 13, E4, BP. 77, 4 place Jussieu, 75252 Paris cedex 05, France*

Résumé : Le phénomène d'amorphisation sous haute pression a déjà été observé dans le cas de certains tectosilicates comme le quartz ou les feldspaths. L'objet de cette étude concerne le comportement sous haute pression des zéolites et plus particulièrement de la scolécite. Le phénomène d'amorphisation est mis en évidence par diffraction des rayons X et par microspectrométrie Raman. Cette transformation d'un cristal en un solide hautement désordonné est précédée par des transitions polymorphiques et se produit au-dessous de 10 GPa. La transition cristal-solide amorphe est irréversible et les échantillons ramenés à la pression ambiante présentent en particulier des spectres de diffusion Raman proches de ceux des verres aluminosilicatés obtenus par trempe d'un liquide. Dans certains cas cependant, la décompression s'accompagne d'une auréole de recristallisation. Le comportement hydrostatique ou non-hydrostatique du milieu transmetteur de pression est à prendre en compte dans l'apparition d'un tel phénomène.

Abstract : Pressure-induced amorphization has already been observed in some framework silicates like quartz and feldspars. A similar crystal to highly disordered solid transition is reported in this study for a zeolite named scolecite, which is the calcium end-member of the natrolite group. Pressure-induced amorphization is demonstrated using in-situ X-ray diffraction and Raman spectroscopy. This transformation is preceded by polymorphic transitions and occurs below 10 GPa. The crystal-amorphous transition is irreversible and the pressure quenched samples exhibit Raman spectra which bear strong resemblance with aluminosilicate glasses obtained by quenching a liquid. In some cases however, decompression is accompanied by a rim recrystallisation of the sample. The role of shear stresses seems thus to be crucial during the decompression of the samples.

1. INTRODUCTION

Les zéolites sont des minéraux communs de la surface de la Terre et correspondent souvent aux derniers stades de cristallisation à l'intérieur de cavités des roches basaltiques. L'intérêt principal des zéolites provient de leurs applications industrielles comme catalyseurs ou comme absorbants sélectifs. Ces propriétés sont en relation avec leur structure qui est celle d'un aluminosilicate présentant des canaux de tailles variées qui peuvent être occupés par différents cations et molécules. Leurs propriétés structurales ont fait l'objet de nombreux articles et monographies [1]. La stabilité, les changements de phase et la déshydratation des zéolites par chauffage à pression ambiante ont fait l'objet de nombreuses études expérimentales [2]. Cependant, il n'existe que quelques études sur les effets de la pression à température ambiante sur la structure des zéolites [3,4].

Le phénomène d'amorphisation sous haute pression a déjà été observé dans certains tectosilicates comme les polymorphes du quartz [5] ou les feldspaths [6]. La nature de ce processus d'amorphisation a fait l'objet d'études théoriques [7,8,9] et expérimentales en

utilisant une gamme d'instruments permettant une investigation à différentes échelles : diffraction X et spectroscopie Raman in-situ, spectroscopie Brillouin et infrarouge, microscopie électronique à haute résolution. Des études précédentes sur le quartz et des isotopes du quartz (GeO_2 , AlPO_4) ont montré que ce processus dépendait du caractère hydrostatique ou non-hydrostatique de la pression appliquée [10, 11, 12].

Belitsky *et al* [4] ont montré que les zéolites du groupe de la natrolite présentait plusieurs changements de phases lors de leur compression à température ambiante et ont brièvement mentionné que l'amorphisation pouvait se produire à des pressions supérieures à 8 GPa. C'est le propos de cette étude de montrer que la scolécite, zéolite du groupe de la natrolite, présente elle aussi ce phénomène d'amorphisation lorsqu'elle est soumise à des pressions du même ordre. Les méthodes spectroscopiques utilisées pour la mise en évidence de ce phénomène sont la diffraction X et la diffusion Raman.

2. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

L'échantillon de scolécite a été fourni par P. Bariand (Collection de Minéralogie, Université de Paris VI). Il a été caractérisé par diffraction X, par spectrométrie Raman et son analyse chimique quantitative effectuée à la microsonde électronique. Sa composition chimique est sensiblement celle du pôle calcique du groupe de la natrolite, à savoir : $\text{Ca}_3\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$.

Le dispositif utilisé pour les expériences sous haute pression est une cellule à enclumes de diamants. Des études antérieures [4] ont montré que dans le cas des zéolites certains fluides étaient susceptibles d'entrer dans les canaux lors de la compression. C'est la raison pour laquelle le KBr a été utilisé comme milieu transmetteur de pression lors de l'enregistrement des spectres de diffusion Raman. Il faut cependant garder présent à l'esprit que, dans ce cas, la pression transmise n'est pas strictement hydrostatique. Des contraintes cisailantes dues au gradient de pression peuvent apparaître. Des fragments de monocristaux de 50 à 150 μm de long et de 20 à 50 μm d'épaisseur sont placés dans un trou de 200 μm de diamètre percé dans un disque d'acier de 100 μm d'épaisseur qui sert de joint. La pression et son gradient sont mesurés par enregistrement des spectres de fluorescence de grains de rubis disposés en plusieurs points à l'intérieur de la cellule. Ce gradient n'excède jamais 1 à 2 GPa pour une pression de 20 GPa. Les spectres Raman sont enregistrés sur un spectromètre XY Dilor équipé d'un objectif longue frontale Mitutoyo pour collecter le rayonnement rétrodiffusé. La radiation excitatrice est fournie par un laser à argon ionisé ($\lambda = 514,5$ ou 488 nm).

Les spectres de diffraction X sont enregistrés en énergie dispersive sur l'anneau de stockage DCI (LURE, Orsay - France). Le faisceau polychromatique de rayons X est focalisé sur une surface de 50x50 μm de l'échantillon réduit en poudre. Le faisceau diffracté est recueilli entre 5 et 50 KeV par un détecteur plan au germanium (Canberra). Pour ces expériences, le milieu transmetteur de pression utilisé est une huile au silicone (diméthylpolysiloxane, réf. 47V1000 de Prolabo).

3. RESULTATS

Les spectres Raman de la scolécite à pression et température ambiantes sont présentés sur la Figure 1. En accord avec des travaux antérieurs [13, 14, 15] les modes actifs qui apparaissent sur ces spectres peuvent être corrélés aux différents types de vibrations moléculaires. Les modes entre 900 et 1100 cm^{-1} sont attribués aux mouvements d'élongations antisymétriques T-O-T (T = Si ou Al). Les mouvements d'élongations symétriques correspondent aux modes compris entre 600 et 850 cm^{-1} (Fig. 1b). Les modes situés au-dessous de 550 cm^{-1} sont attribués aux mouvements de rotation et de déformation. Le mode intense à 533 cm^{-1} est

clairement attribué aux mouvements des atomes d'oxygène dans un plan perpendiculaire au plan des liaisons T-O-T [14], (Fig. 1a). Les vibrations caractéristiques des molécules H₂O correspondent, dans la région comprise entre 3200 et 3600 cm⁻¹, aux mouvements d'élongations des liaisons O-H (Fig. 1c).

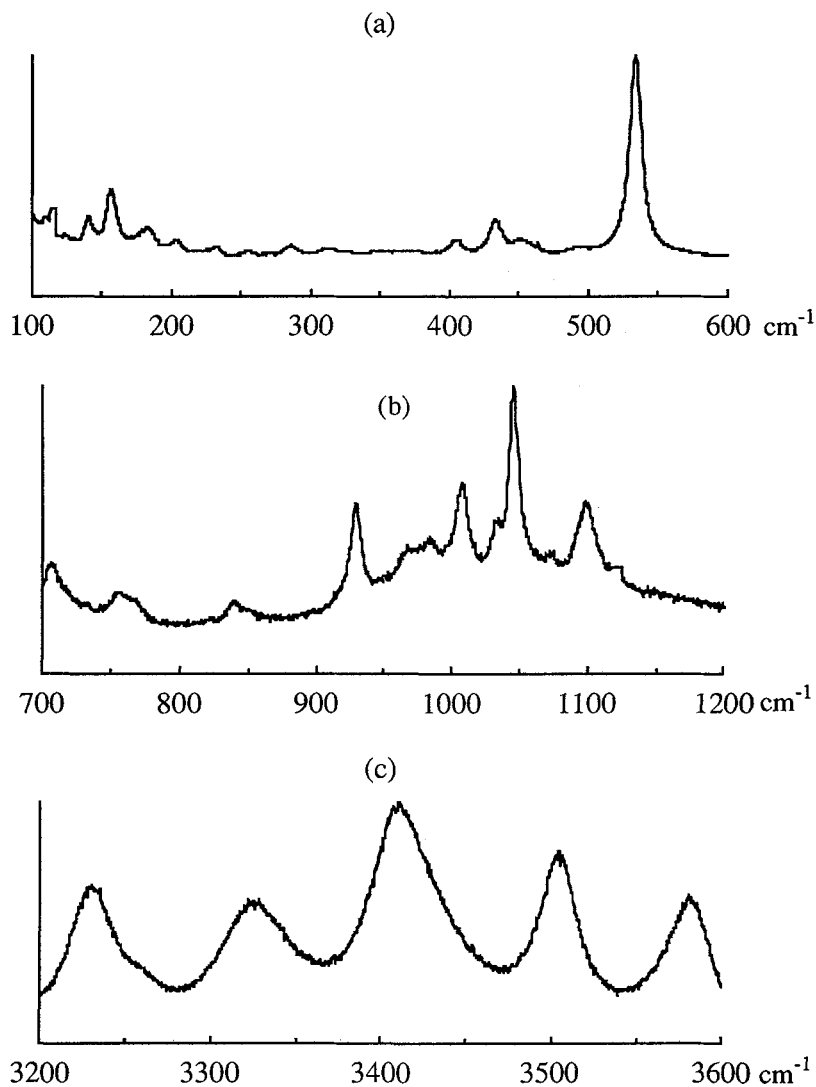


Figure 1 : Spectres Raman de la scolécite à pression et température ambiantes
Room pressure and temperature Raman spectra of scolecite

La scolécite présente une série de modifications lors de la compression à température ambiante, visible sur les spectres Raman de la Figure 2.

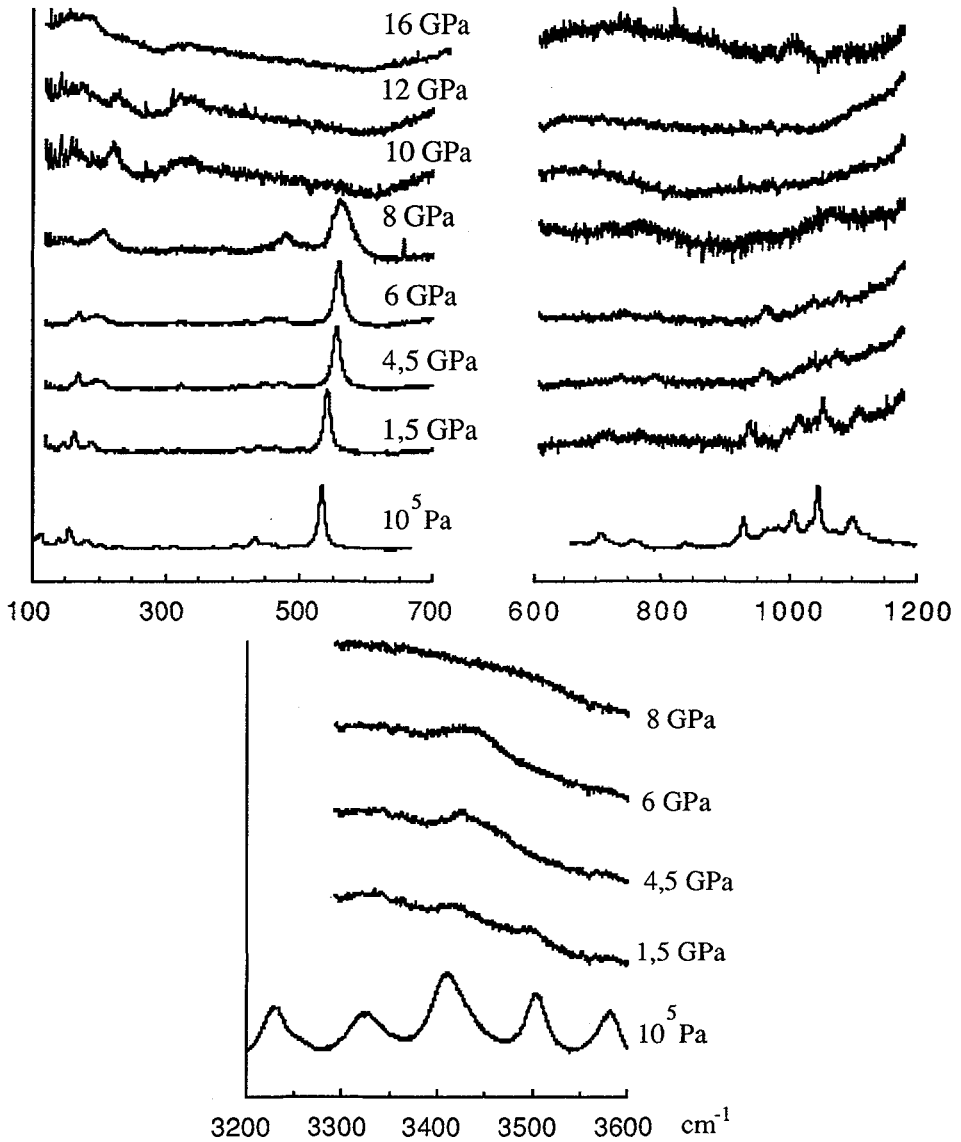


Figure 2 : Spectres Raman de la scolécite durant la compression
Raman spectra of scolecite during compression

Celle-ci correspond à une série d'enregistrements à pressions croissantes. Entre la pression ambiante et 1,8 GPa il n'y a pas de changements significatifs des spectres. Entre 2 et 4 GPa, la région comprise entre 100 et 350 cm^{-1} voit la disparition de certaines bandes et l'élargissement des bandes résiduelles. Ces premières modifications, probablement liées à un premier changement de phase, n'affectent pas le mode intense qui reste bien résolu jusqu'à 6 GPa tout en se déplaçant vers les hautes fréquences. Entre 6 et 8 GPa des changements plus significatifs sont observés, accompagnés d'une forte diminution de l'intensité du signal Raman. Au-dessus de 6 GPa de nouvelles bandes larges apparaissent. Si entre 10^5 Pa et 4 GPa le mode principal à 533 cm^{-1} présente un glissement important vers les hautes fréquences (5,6 cm^{-1} / GPa) et un faible élargissement, au-dessus de 4 GPa il présente un fort élargissement et une diminution de son taux de glissement (Figure 3).

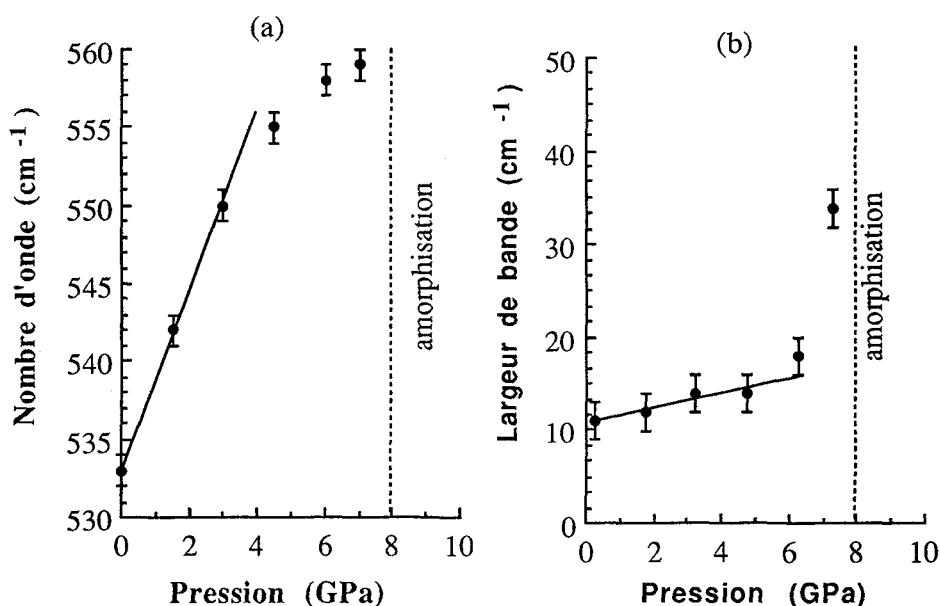


Figure 3 : (a) Glissement du mode intense (533 cm^{-1} à l'ambiante) en fonction de la pression
 (b) Evolution de la largeur de bande de ce mode en fonction de la pression
 (a) Pressure-induced shift of the most intense Raman band of scolecite (room temperature wave number at 533 cm^{-1})
 (b) Band width evolution of the same mode with increasing pressure

Dans les domaines spectraux compris entre 900 et 1100 cm^{-1} et entre 3200 et 3600 cm^{-1} les bandes bien définies sont remplacées par des bandes larges. Au-dessus de 9 GPa, la plupart des bandes a disparu, même celle correspondant au mode intense situé à 533 cm^{-1} . Les spectres des échantillons décomprimés depuis 16 GPa jusqu'à l'ambiante sont tout à fait comparables à ceux de verres alumino-silicatés obtenus par trempe d'un liquide.

La Figure 4 montre une série de spectres de diffraction X enregistrés depuis la pression ambiante jusqu'à 11 GPa. En deçà de 5 GPa, ils présentent des changements mineurs qui peuvent être corrélés, comme pour les spectres de diffusion Raman, à des transitions de phases cristal-cristal. Le pic intense situé approximativement à 22 KeV et qui correspond au plan (441) est observé jusqu'à 6 GPa. Au-dessus de 6 GPa son intensité diminue, il s'élargit, et d'autres pics apparaissent. Au-dessus de 9 GPa, une seule bande large, caractéristique d'un matériau amorphe, constitue l'ensemble du spectre. Le spectre obtenu après retour à l'ambiante est semblable à celui obtenu à 11 GPa.

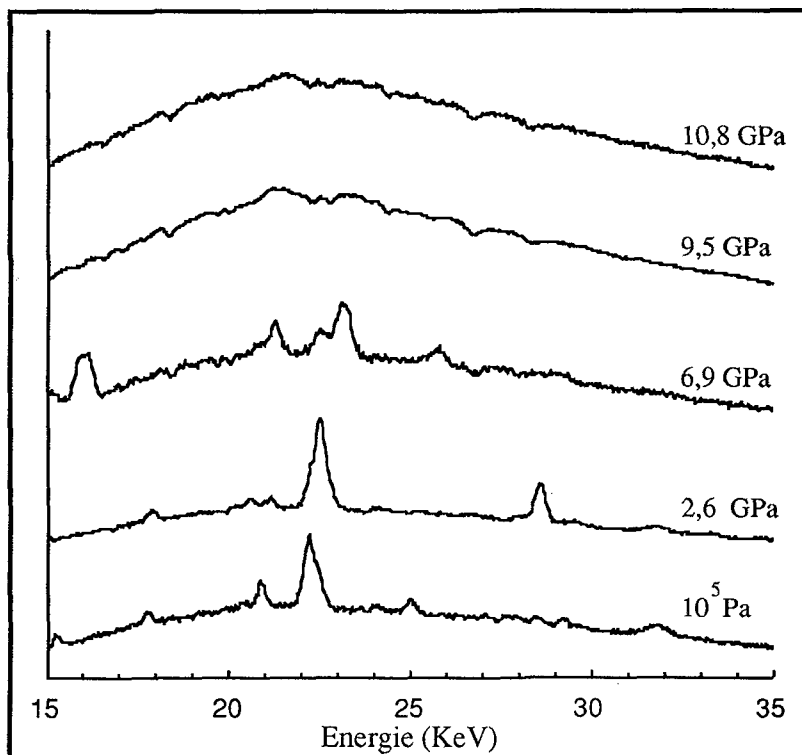


Figure 4 : Spectres de diffraction X de la scolecite à différentes pressions.
X-Ray diffraction pattern of scolecite at different pressures.

4. INTERPRETATION

Les données de la spectrométrie Raman et celles de la diffraction X montrent que la scolécite subit une série de transitions de phases entre 10^5 Pa et 9 GPa. De la pression ambiante à 4 GPa il se produit une transition de phase polymorphique. Entre 6 et 8 GPa une autre transition apparaît qui précède la transformation en une phase amorphe au-dessus de 8 GPa. Lors de la deuxième transition de phase, l'élargissement des bandes, aussi bien dans les spectres de diffraction X que dans ceux de diffusion Raman, montre qu'un désordre progressif précède l'apparition de la structure amorphe. Le comportement de la scolécite soumise à de hautes pressions présente à l'évidence de grandes analogies avec l'évolution structurale de α - SiO_2 et de son isotype α - GeO_2 [10, 11]. Il a été montré que pour ces deux composés, le début

du phénomène d'amorphisation est accompagné, d'une part, par un fort élargissement des bandes et, d'autre part, par une diminution brutale des intensités des modes Raman.

La variation des fréquences et des largeurs de bandes des modes de déformation des liaisons T-O-T permet d'envisager le mécanisme responsable de l'amorphisation. Dutta *et al* [14] ont montré que dans les zéolites il existe une relation linéaire entre l'angle moyen des liaisons T-O-T et la fréquence du mode intense proche de 500 cm^{-1} . La fréquence de ce mode augmente lorsque la valeur de l'angle diminue ($\partial \nu / \partial \alpha = 5-6 \text{ cm}^{-1} / ^\circ$). Cette dépendance liée à la pression, indique que l'angle formé par les liaisons T-O-T diminue durant la compression jusqu'à l'apparition de l'amorphisation. L'angle moyen T-O-T dans la scolécite à la pression ambiante est de 137° . Si la relation linéaire précédemment citée est appliquée, cela signifie qu'à l'amorce du phénomène d'amorphisation cet angle a une valeur proche de 130° (Fig. 3a). La majeure partie de cette variation se produit entre 10^5 Pa et 4 GPa . Des variations similaires des angles T-O-T ont aussi été observées dans SiO_2 et GeO_2 par Hazen *et al* [16] et Madon *et al* [17]. L'élargissement de la bande correspondant à ce mode et des bandes des modes compris entre 850 et 1100 cm^{-1} , particulièrement sensible entre 6 et 8 GPa , est à mettre en relation avec la rupture progressive des édifices annulaires caractéristiques de la structure des zéolites formés à partir des tétraèdres TO_4 . Ces résultats indiquent que le changement de volume des zéolites durant la compression et avant l'amorphisation s'accomplit essentiellement par la fermeture progressive des angles T-O-T. Les forces de répulsion entre les atomes Si ou Al empêchent une fermeture en deçà de 130° .

Les spectres Raman de la scolécite comprimée ramenée brutalement à la pression ambiante contiennent des bandes larges comprises, d'une part, entre 400 et 800 cm^{-1} et, d'autre part, entre 900 et 1300 cm^{-1} . Ces spectres présentent une grande analogie avec ceux des verres thermiques aluminosilicatés obtenus par trempé d'un liquide. Il semblerait donc que, dans le cas des zéolites, la structure des produits "trempés" par retour brutal à la pression ambiante est similaire à celle des solides amorphes que sont les verres thermiques. De telles similitudes entre phases amorphes obtenues par des processus différents ont aussi été observées dans SiO_2 [5].

Dans certaines expériences, le processus de décompression semble plus complexe. En effet lors de la décompression de certains échantillons préalablement comprimés à plus de 10 GPa , le développement d'une auréole anisotrope a été observé aussi bien optiquement qu'en spectrométrie Raman, l'intérieur des grains conservant la structure amorphe de haute pression (Fig. 5).

Cette auréole, dont le spectre Raman à l'ambiante est celui d'une scolécite cristallisée, est probablement induite à la surface du grain par des contraintes cisailantes provoquées par le comportement non purement hydrostatique du KBr. Des effets similaires ont été obtenus dans $\alpha\text{-AlPO}_4$ lorsque le milieu transmetteur de pression était un solide [12]. Il apparaît donc que le processus de décompression est extrêmement sensible au caractère hydrostatique ou non-hydrostatique du milieu transmetteur.

5. CONCLUSION

Il a été montré que la scolécite présente sous haute pression une structure amorphe. La pression d'amorphisation est plus basse que celle nécessaire à l'obtention d'une phase identique dans les autres tectosilicates. Les phénomènes de désordre apparaissent dès 5 GPa et le désordre complet est obtenu en deçà de 12 GPa . La phase amorphe peut être généralement maintenue à pression ambiante après un retour brutal à l'ambiante. Il existe de plus, de grandes similitudes entre ces verres de haute pression et les verres thermiques.

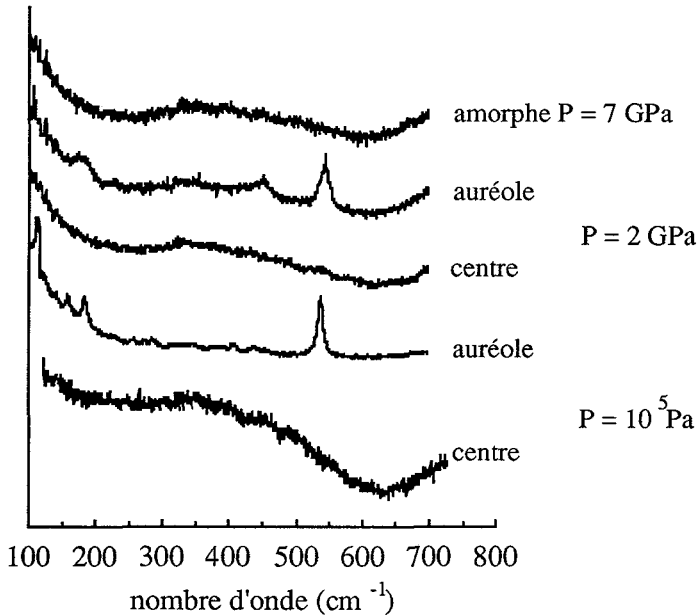


Figure 5 : Spectres Raman montrant l'auréole de recristallisation qui apparaît dans certains cas lors de la décompression.
Raman spectra showing rim recrystallisation of the disordered scolecite upon decompression.

Remerciements.

Les auteurs remercient G. Fiquet (E.N.S. Lyon) pour son aide dans certaines expériences et pour les longues nuits passées au LURE. Ces travaux ont été rendus possibles grâce à un financement INSU (CNRS).

Références.

- [1] Gottardi G. et Galli E., *Natural zeolites* (Springer Verlag, Berlin-Heidelberg, 1985) 409 p.
- [2] Kwick A., Stähl K. et Smith J. V., *Zeitschrift für Kristallographie* **171** (1985), 141.
- [3] Velde B. et Besson J.M., *Phys. Chem. Mineral* **7** (1981), 96-99.
- [4] Belitsky I.A., Fursenko B. A., Gabuda S. P., Kholdeev O. V. et Seryotkin Yu V., *Phys. Chem. Mineral* **18** (1992), 497-505.
- [5] Hemley R. J., *High pressure research in mineral physics* (M. H. Manghnani and Y. Syono Eds, Terra scientific, Tokyo, 1987) pp. 347-360.
- [6] Williams Q. et Jeanloz R., *Nature* **338** (1989), 413-415.
- [7] Tse J. S. et Klug D. D., *Science* **255** (1992), 1559-1561.
- [8] Tse J. S. et Klug D. D., *Phys. Rev. Lett.* **70** (1993), 174-177.
- [9] Lam N. Q., Okamoto P. R., *Mrs Bulletin* **19** (1994), 41-46.
- [10] Kingma K. J., Meade C., Hemley R. J., Mao H. K. et Veblen D. R., *Science* **259** (1993), 666-669.

- [11] Wolf G. H., Wang S. A., Herbst C. A., Durben D. J., Oliver W. F., Kang Z. C. et Halvorson K., High pressure research in mineral physics (M. H. Manghnani and Y. Syono Eds, Terra scientific, Tokyo, 1992) pp. 503-517.
- [12] Gillet Ph., Badro J., Varel B. et Mc Millan P. F., *Phys. Rev. B.* sous presse(1995).
- [13] Dutta P. K. et Del Barco B., *J. Phys. Chem.* **89** (1985) 1861-1865.
- [14] Dutta P. K., Shieh D. C. et Puri M., *Zeolites* **8** (1988) 306-309.
- [15] Bartsch M., Bornhauser P., Calzaferri G. et Imhof R., *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 2817-2831.
- [16] Hazen R. M., Finger L. W., Hemley R. J. et Mao H. C., *Solid State Communication* **72** (1989) 507-511.
- [17] Madon M., Gillet Ph., Julien C. et Price G. D., *Phys. Chem. Mineral* **18** (1991), 7-18.