

## EPITAXIE SUR MACLE

J.-L. ROBERT\* ET J. D. H. DONNAY\*\*

### ABSTRACT

A minute (5-10  $\mu\text{m}$ ) "bud" of geikielite ( $\text{MgTiO}_3$ ) in epitactic overgrowth on the geniculated twin of rutile ( $\text{TiO}_2$ ) has been observed on hundreds of samples, obtained by synthesis at 1000°C, 1 kbar, at the C.N.R.S. Laboratory. Face (0001)<sub>G</sub> of geikielite rests on the common plane of the (010)<sub>R</sub> faces of the two twinned rutile crystals; it is observed that the wider the (010)<sub>R</sub> faces are, the larger is the geikielite crystal. Such epitaxy occurs, not on monocrystalline rutile, neither on one nor on the other of the two crystals in the twin, but only on the trace of the composition plane—(101)<sub>R</sub> in the structural setting ( $c/a=0.644$ ). An occasional large "bud" shows the prism  $\{11\bar{2}0\}_G$  and is therefore monocrystalline. Its orientation is thus determined. The coincidence along  $[10\bar{1}]_R$  takes place within 8%; across  $[10\bar{1}]_R$ , within 3.5%; along the normal to the contact plane, within 0.86%. The geikielite-rutile contact is limited to a row of meshes,  $\sim 8.5\text{\AA}$  wide, along  $[10\bar{1}]_R$ .

### SOMMAIRE

L'épitaxie d'un "bourgeon" minuscule (5-10  $\mu\text{m}$ ) de geikielite  $\text{MgTiO}_3$  sur la macle en genou du rutile  $\text{TiO}_2$  a été observée sur des centaines d'échantillons, obtenus par synthèse à 1000°C, 1 kbar, au laboratoire du C.N.R.S. La face (0001)<sub>G</sub> de la geikielite repose sur le plan commun des faces (010)<sub>R</sub> des deux cristaux de rutile maclés; on observe que plus les faces (010)<sub>R</sub> sont larges, plus le cristal de geikielite se développe. Cette épitaxie se produit, non pas sur rutile monocristallin, ni sur l'un ni sur l'autre des deux cristaux maclés, mais uniquement sur la trace du plan d'accolement: (101)<sub>R</sub>, dans l'orientation structurale ( $c/a=0.644$ ). On reconnaît le prisme  $\{11\bar{2}0\}_G$  sur un bourgeon particulièrement grand, qui est donc monocristallin. Son orientation est ainsi déterminée. La coïncidence suivant  $[10\bar{1}]_R$  se fait à 8% près; transversalement, à 3.5% près; suivant la direction normale au plan de contact, à 0,86% près. Le contact geikielite-rutile ne se fait que sur une bande de mailles large de  $\sim 8.5\text{\AA}$  le long de  $[10\bar{1}]_R$ .

\*C.N.R.S., Centre de Synthèse et Chimie des Minéraux, rue de la Férollerie, 45045 Orleans Cedex (France).

\*\*Department of Geological Sciences, McGill University, P.O. Box 6070, Station A, Montréal, Québec (Canada) H3C 3G1.

### INTRODUCTION

Au cours d'une étude expérimentale des relations de phase de la titano-phlogopite dans le système  $\text{K}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  (Robert 1976), on a obtenu, à 1000°C et 1 kb, des centaines d'agrégats cristallins, de l'ordre de grandeur de quelques micromètres, tous de même type, qu'on a pu étudier au microscope optique polarisant et au microscope électronique à balayage. Cette étude a établi les faits suivants: les agrégats sont constitués (Figs. 1 à 3) d'une macle en genou de rutile  $\text{TiO}_2$ , dont les cristaux prismatiques associés varient en longueur de 10 à 20  $\mu\text{m}$ , et d'une excroissance de 5 à 10  $\mu\text{m}$  de diamètre, dont la forme plus ou moins sphéroïdale explique le nom de *bourgeon* que nous lui avons donné. Ce bourgeon, qui est donc relativement petit par rapport à la macle, est cristallin. Il n'est fixé à son support qu'en un seul point, toujours situé à l'aplomb du plan d'accolement de la macle. Environ 20% des cristaux de rutile observés ne sont pas maclés; ils ne portent jamais de bourgeon, pas plus que n'en porte l'un ou l'autre des individus d'une macle dès qu'on s'écarte du plan de macle.

Plusieurs questions se posent: (1) Quelle est la nature chimique du bourgeon? (2) Le bourgeon est-il monocristallin (et, dans ce cas, comment est-il orienté par rapport à la macle) ou polycristallin (auquel cas les cristaux qui le constituent sont-ils orientés au hasard ou bien maclés)? (3) Pourquoi le bourgeon se fixe-t-il exclusivement sur la trace du plan d'accolement de la macle? (4) Quelle est la raison de l'exiguïté de l'aire de contact qui gouverne la forme sphéroïdale?

### NATURE DU BOURGEON

#### Nature chimique

La composition chimique du bourgeon porté par le rutile a été établie au moyen d'un détecteur solide  $\text{Si}(\text{Li})$  associé au microscope électronique. Dans le spécimen étudié (Fig. 4a) Ti est présent dans le bourgeon et dans la macle (Fig. 4b), tandis que Mg est décelé dans le bourgeon seulement (Fig. 4c) et ce, à l'exclusion des éléments K, Al, Si, également présents dans le système. Ces résultats confirment l'identification

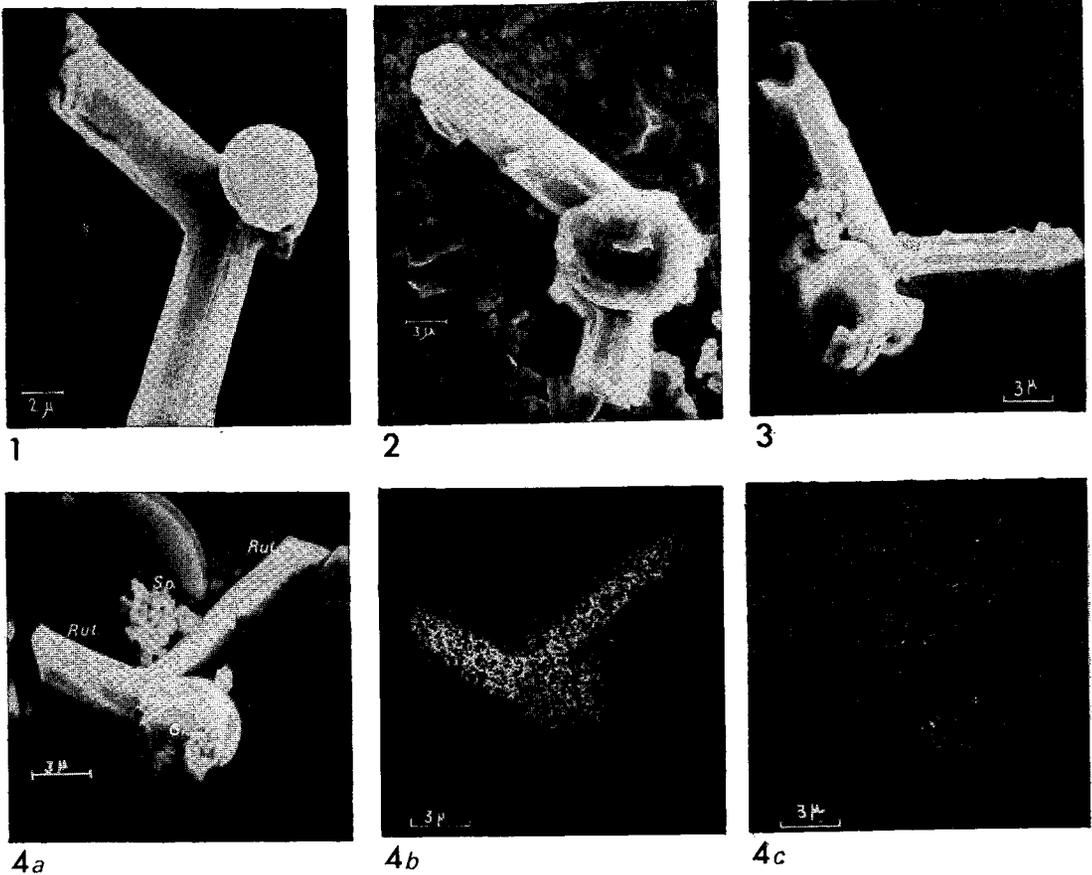


FIG. 1, 2, 3. Aspect habituel des groupements épitaxiques de geikielite sur macle en genou de rutile (R). La face (010)<sub>R</sub>, qui sert de support à la geikielite, augmente de largeur de la Figure 1 à la Figure 3 et le bourgeon grossit; exiguïté de l'aire de contact geikielite-rutile (Fig. 1); photos prises au microscope électronique à balayage (M.E.B.).

FIG. 4a,b,c. Groupement épitaxique (Fig. 4a) analysé au détecteur solide Si(Li) du M.E.B. Répartition du titane (Fig. 4b): la densité des points blancs est proportionnelle à la teneur en titane. Répartition du magnésium (Fig. 4c): le fond continu est dû à la présence de phlogopite riche en magnésium et à la longueur du temps de pose (20 minutes); le fantôme du rutile apparaît nettement sans points blancs. Les deux autres phases principales de la paragenèse, spinelle (Sp) en petits octaèdres et titano-phlogopite en feuillets hexagonaux, sont visibles sur la Figure 4a.

du rutile, déjà faite sur le vu de sa morphologie cristalline. Quant au bourgeon, la seule phase du système compatible avec son analyse qualitative est la geikielite  $MgTiO_3$ ; cette détermination chimique a été confirmée par diffraction X sur diagramme de poudre du mélange des phases présentes dans une charge.

#### Nature cristalline

La taille restreinte des agrégats ne nous a pas permis, jusqu'à présent, d'isoler et de monter un bourgeon, même avec sa macle porteuse, en vue de l'étudier aux rayons X par les méthodes du cristal unique. Nous devons donc

exploiter au maximum l'observation morphologique.

La geikielite, de groupe ponctuel  $\bar{3}$ , pourrait se macler par hémiedrie du réseau vrai rhomboédrique ou par tétartoédrie réticulaire du réseau triple hexagonal. Puisque l'épitaxie (si épitaxie il y a) est affaire de coïncidence de distances réticulaires, on devra, de toute façon, considérer les réseaux simple et multiples, des deux espèces cristallines en présence; les macles considérées, même si elles se produisaient, ne modifieraient pas le problème. On peut donc ici les négliger.

Nous avons essayé de trouver des bourgeons

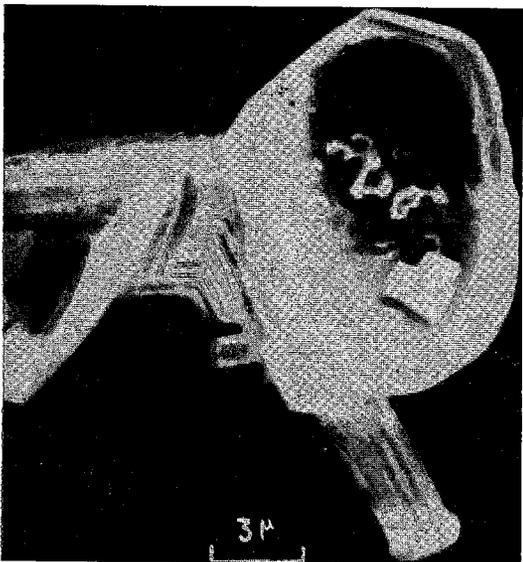


FIG. 5. Groupement épitaxique avec "bourgeon" de grande taille, montrant la face  $(0001)_c$  très développée et, vers le haut et la gauche, des faces du prisme hexagonal  $\{11\bar{2}0\}$ . Un côté de l'hexagone fait, avec l'axe  $c$  du cristal de rutile situé à gauche, un angle proche de  $90^\circ$ . (On a dû incliner le spécimen pour des raisons de mise au point). La photo montre aussi quelques cristaux de spinelle et de mica.

montrant un contour polygonal. Après de nombreuses et vaines tentatives, nous avons enfin pu observer de tels bourgeons (Figs. 3 et 5). On reconnaît sur ces photos les côtés d'un hexagone limitant le bourgeon. Par goniométrie au rapporteur sur microphoto, nous avons mesuré (Fig. 5) l'angle d'un côté de l'hexagone avec la trace du plan de macle — environ  $30^\circ$  — et l'angle de ce même côté avec l'axe  $c$  du cristal de rutile situé à gauche du plan de macle — environ  $90^\circ$ . (Cet angle a été retrouvé sur un troisième spécimen dont le bourgeon offre un seul côté en ligne droite). Bref, on est en droit de conclure que le bourgeon représente un cristal unique, dont on connaîtrait l'orientation si l'on pouvait déterminer la notation du prisme.

#### ORIENTATION DU CRISTAL DE GEIKIELITE PORTÉ

Vu la constance de la disposition du bourgeon à l'aplomb du plan de macle, les deux cristaux de la macle doivent jouer, dans l'orientation de la geikielite, des rôles symétriques. A défaut de miroirs dans la symétrie du cristal, il faut donc que l'un des miroirs du réseau rhomboédrique, soit  $(1\bar{2}10)_c$ , ou du réseau triple hexagonal, soit  $(1\bar{1}00)_c$ , coïncide avec le plan de macle  $(101)_x$

du rutile. En principe, deux orientations sont donc possibles pour la geikielite.

La geikielite, dont le groupe spatial est  $R\bar{3}$ , avec maille de dimensions  $a_c=5.055\text{Å}$ ,  $c_c=13.90\text{Å}$  à température ambiante (Schmitz-Dumont & Grimm 1965), doit, aux termes de la loi de Bravais de 1849, obéir à l'influence de son réseau rhomboédrique, c'est-à-dire que toutes les formes  $\{h\ k\ i\ l\}$  doivent satisfaire à la condition " $(2h+k+l)$  multiple de 3". En particulier, le paralléloèdre (ou base) doit se noter  $\{0003\}$  et le prisme hexagonal dominant,  $\{11\bar{2}0\}$ . L'observation confirme ces prédictions: on sait (Palache *et al.* 1944) que la geikielite présente un faciès tabulaire épais sur  $(0001)$ , avec  $\{10\bar{1}1\}$ ; le prisme  $\{11\bar{2}0\}$ , quoique non signalé jusqu'à présent, est connu dans l'ilménite  $\text{FeTiO}_3$ , dont la structure (type  $E2_2=G0_4$ ) est aussi celle de la geikielite. On donne donc au prisme la notation  $\{1\bar{1}\bar{2}0\}$ , et l'orientation de la geikielite se trouve ainsi déterminée.

#### NATURE DE LA MACLE DE RUTILE PORTEUSE

Le rutile, dont le groupe spatial est  $P4_2/mnm$ , avec maille de dimensions  $a_x=4.59373(5)\text{Å}$ ,  $c_x=2.95812(5)\text{Å}$ , à  $25^\circ\text{C}$  (Straumanis *et al.* 1961), doit, d'après la première généralisation de la loi de Bravais (Donnay & Harker 1937), satisfaire au critère du plan glissant  $n$ , à savoir: " $(k+l)$  pair" pour toute forme  $\{0\ k\ l\}$ . En particulier, le protoprisme se note  $\{020\}$  et son importance morphologique est moindre que celle du deutéroprisme  $\{110\}$ . C'est là un fait d'observation bien connu.

Dans la macle en genou, à plan de macle  $(101)$ , les cristaux associés reposent sur  $(0\bar{1}0)$  et montrent (Fig. 1) deux faces,  $(110)$  et  $(\bar{1}10)$ , du prisme dominant inclinées de part et d'autre de la face étroite  $(010)$ . Les faces correspondantes,  $(010)_I$  et  $(010)_{II}$ , des deux cristaux maclés sont dans un même plan (c'est le plan sur lequel porte la geikielite) et se rencontrent au plan d'accrolement de la macle suivant un court segment de droite  $[\bar{1}01]$ . La longueur de ce segment grandit évidemment avec la largeur de  $(010)$ , et l'on observe que la taille du bourgeon augmente également (voir Figs. 1, 2 et 3, dans cet ordre). Les données concernant la structure et la morphologie de la geikielite et du rutile sont résumées dans le Tableau 1.

#### INTERPRÉTATION RÉCULAIRE

Considérons (Fig. 6) l'aspect réticulaire de la macle en genou du rutile sur le plan  $(010)_x$ .

On peut, en choisissant un noeud sur deux,

TABLEAU 1. DONNEES CRISTALLINES

<u>GEIKIELITE, MgTiO<sub>3</sub></u>	<u>RUTILE, TiO<sub>2</sub></u>
<u>GROUPE SPATIAL ET MAILLE</u>	
$R\bar{3} [4k\bar{l}$ avec $(2h+k+l) = 3n]$	$P4_2/mnm [0k\bar{l}$ avec $(k+l) = 2n]$
$a_G = 5.055, c_G = 13.90\text{\AA}$ (Schmitz-Dumont & Grimm 1965)	$a_R = 4.59373(5), c_R = 2.95812(5)\text{\AA}$ (à 25°C, Straumanis et al. 1961)
<u>MORPHOLOGIE CRISTALLINE</u>	
théorique: $\{0003\}\{11\bar{2}0\}$ (Bravais 1849)	théorique: $\{110\}\{020\}$ (Donnay & Harker 1937)
observée: tabulaire épais sur $\{0001\}$	observée: allongé suivant $a_1$ ; $\{110\} \times \{010\}$
$\{11\bar{2}0\}$ connu dans l'ilménite	
<u>STRUCTURE CRISTALLINE</u>	
Type ilménite ( $a = 5.082, c = 14.026\text{\AA}$ )	Type cassitérite ( $a = 4.737, c = 3.186\text{\AA}$ )

faire apparaître la symétrie pseudo-hexagonale dans chacun des cristaux maclés (Fig. 7, voir les deux pseudo-hexagones de droite et les deux de gauche). C'est cette pseudo-symétrie hexagonale qui explique les macles du rutile (Friedel 1926). Un autre pseudo-hexagone (celui du milieu, Fig. 7) est de forme légèrement différente: ses deux côtés du dessus sont égaux à  $2c_R$ ; les autres, à la diagonale de la maille plane ( $a_R, c_R$ ). Le rectangle inscrit dans ce pseudo-hexagone ressemble à une maille plane ortho-hexagonale; notons cependant que le noeud intérieur est hors centre. Une suite monopériodique de pareils rectangles recouvre la bande limitée par deux traits verticaux de part et d'autre de la trace du plan de macle (Fig. 7).

C'est sur ce dessin qu'il s'agit de placer le réseau hexagonal du plan  $\{0001\}_G$  de la geikielite, de façon qu'il soit symétrique par rapport au plan de macle. Les deux orientations possibles sont indiquées en cartouches. Dans chaque cas, les noeuds du réseau  $\{0001\}_G$  sont représentés par de petits cercles et l'hexagone extérieur correspond au prisme  $\{11\bar{2}0\}$ . C'est

l'orientation de gauche qu'il faut retenir puisque, comme on l'a vu plus haut, c'est dans celle-ci que le prisme  $\{11\bar{2}0\}$  a un côté incliné de  $30^\circ$  sur la trace du plan de macle.

L'accord des dimensions réticulaires se fait à 8% près le long de la trace du plan de macle et à 14% près dans la direction transversale, pour la maille pseudo-orthohexagonale et à l'intérieur de la bande de mailles marquée par deux traits verticaux (Fig. 7), distants de  $9.948\text{\AA}$ .

De tels désaccords de coïncidence sont acceptables lorsqu'on donne l'interprétation réticulaire des épitaxies habituelles. Dans le cas qui nous occupe, les structures cristallines sont connues, et nous devons considérer l'accord de coïncidence en fonction de l'arrangement inatatomique.

*Remarque.* Il convient de signaler ici l'accord de coïncidence dans la direction perpendiculaire au plan de contact  $\{010\}_R - \{0001\}_G$ . Le désaccord entre  $c_G$  et  $3a_R$  n'est que de 0.86%. On peut se demander si cette coïncidence supplémentaire, suivant la direction de croissance apparente du cristal porté, ne favorise pas cette croissance.

INTERPRÉTATION STRUCTURALE

On sait que le plan de macle reste plan de macle, lorsqu'on passe de l'interprétation réticulaire à l'interprétation structurale, mais que le plan d'accolement devient une plaquette commune aux cristaux maclés. Cette plaquette, dont l'épaisseur est toujours inférieure à l'équidistance réticulaire du plan de macle — ici,  $d(101)_R$  — se réduit à un feuillet d'atomes d'oxygène dans ce cas de la macle  $\{101\}$  du rutile. C'est ce feuillet que représente la ligne de macle (Fig. 8, dessin de droite).

La structure d'un plan  $\{010\}_R$  de la macle du rutile (Fig. 8) indique les atomes Ti par de pe-

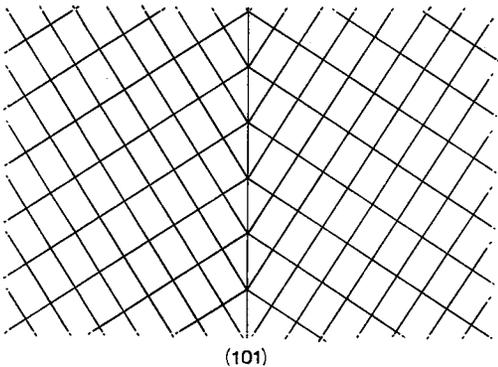


FIG. 6. Réticule  $\{010\}_R$  d'un cristal de rutile et sa réflexion dans le plan de macle  $\{101\}$ .

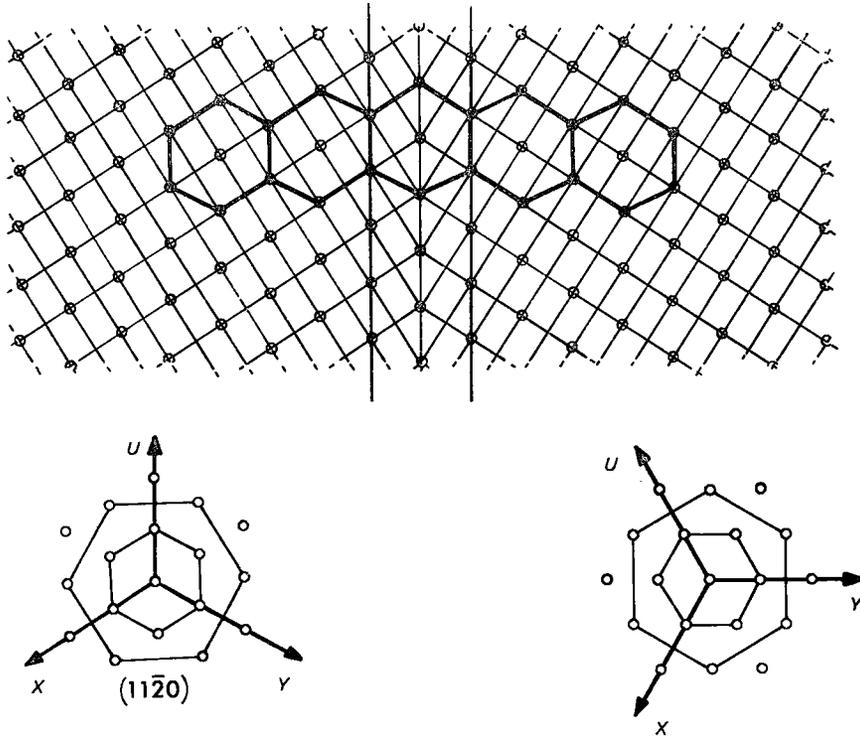


FIG. 7. Interprétation réticulaire. La symétrie pseudo-hexagonale des réticules  $(010)_R$  correspondants est illustrée par les deux pseudo-hexagones de droite et ceux de gauche; le pseudo-hexagone du milieu est différent des autres. Bande de mailles pseudo-orthohexagonales le long de la trace du plan de macle. En cartouche, à gauche, le réticule hexagonal  $(0001)_c$  de la geikielite (les noeuds du réseau rhomboédrique à  $\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{3}$  et  $\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{2}{3}$  n'interviennent pas dans ce réticule), orienté en tenant compte du prisme  $\{1120\}$  de la Figure 5. En cartouche, à droite, l'hypothèse à rejeter.

tits cercles. Chacun de ces atomes Ti est entouré d'un octaèdre de coordination d'atomes d'oxygène. Les sommets des triangles sont occupés par les atomes d'oxygène qui se trouvent sous le plan des atomes Ti.

Les atomes Ti du plan  $(0001)_c$  de la geikielite forment un réticule hexagonal (Fig. 8, dessin de gauche). Eux-aussi sont entourés de six atomes d'oxygène en coordination octaédrique. Ces atomes sont représentés par trois signes - (atomes d'oxygène situés sous le plan des atomes Ti), alternant avec trois signes + (atomes d'oxygène au-dessus du Ti). En ne considérant qu'un atome de Ti sur deux et en les indiquant par de gros points noirs, on obtient les mailles orthohexagonales, rectangles larges de 8.756Å et hauts de 5.055Å. On constate que ces rectangles pourront coïncider avec ceux que l'on obtient en ne considérant que la moitié des atomes Ti du rutile, à savoir ceux qui se trouvent dans les triangles gris. On obtient ainsi une

bande verticale de mailles rectangulaires pseudo-orthohexagonales, périodique suivant  $[\bar{1}01]_R$ , qui recouvre la trace du plan d'accolement de la macle. La distance Ti-Ti mesurée transversalement au plan de macle est égale à 8.456Å (alors que la distance réticulaire était de 9.948Å). La distance Ti-Ti longitudinale est égale à la période 5.467Å de la rangée  $[101]_R$ .

Le désaccord de coïncidence, longitudinalement, reste 8%, comme dans l'interprétation réticulaire. Transversalement, par contre, le désaccord passe de 14% à 3.5%.

L'octaèdre d'atomes d'oxygène autour d'un atome Ti est commencé par le rutile et terminé par la geikielite. On remarque que cet octaèdre est quelque peu déformé: en effet, les atomes d'oxygène supérieurs de la geikielite se trouvent (Fig. 8, gauche) presque exactement sur les lignes de symétrie de l'hexagone (tracées en trait plein sur le dessin), et la conséquence en

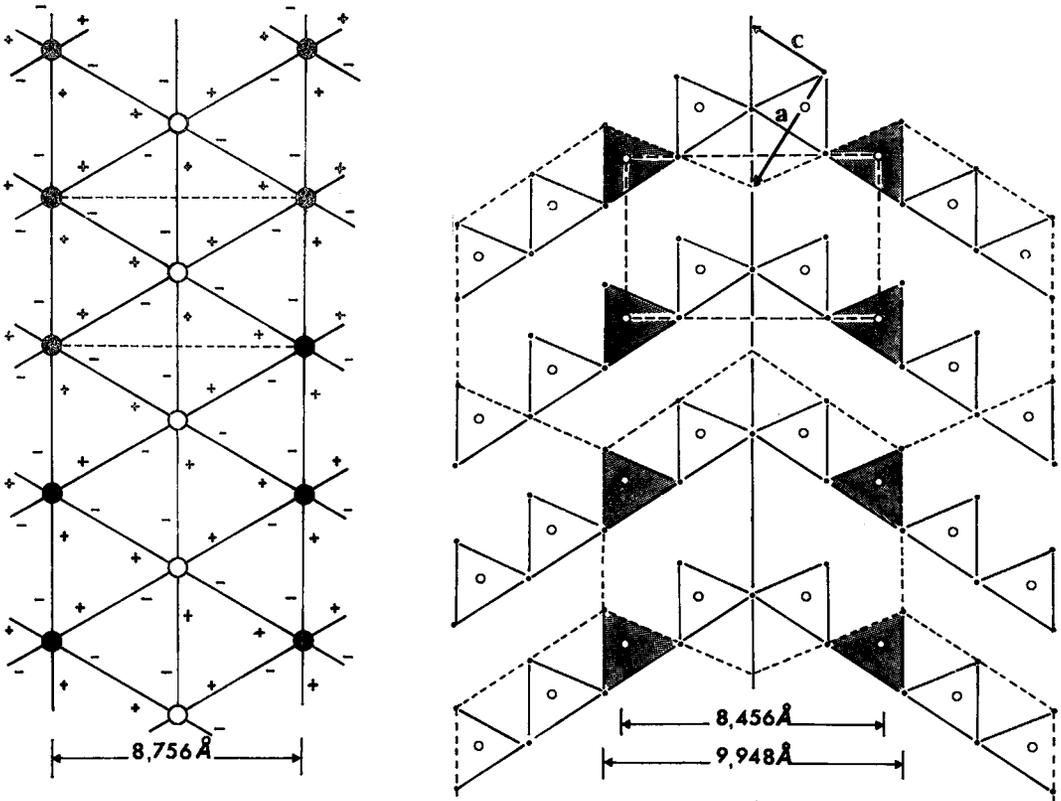


FIG. 8. Interprétation structurale. A droite, structure du rutile maclé: atomes de titane (petits cercles) dans le plan du dessin; atomes d'oxygène sous-jacents (sommets des triangles). A gauche, structure partielle de la geikielite: atomes de titane (petits cercles) dans le plan du papier; atomes d'oxygène (signes +) au-dessus du feuillet de Ti. Les atomes de titane entourés des triangles gris sont mis en commun. Les octaèdres de coordination sont formés par trois atomes d'oxygène du rutile et trois de la geikielite.

est que, pour que l'octaèdre soit régulier, les atomes d'oxygène du dessus, pour un atome Ti situé à gauche du plan de macle, devraient tourner dans leur plan de  $\sim 30^\circ$  dans le sens direct; alors que pour un atome Ti à droite du plan de macle, ils devraient tourner de  $\sim 30^\circ$  en sens inverse. Les octaèdres de gauche et ceux de droite seront donc également tordus quoique dans des sens différents.

La coïncidence ne peut se réaliser que pour la bande de mailles pseudo-orthohexagonales, le long du plan de macle; il est facile de s'en assurer graphiquement. Le Tableau 2 résume les accords de coïncidences dans les deux interprétations.

AIRE DE CONTACT

L'aire de contact entre le plan  $(010)_R$  de la macle et le plan  $(0001)_G$  de la geikielite est limitée, suivant la direction  $[\bar{1}01]_R$ , par la lon-

gueur du segment qui bissecte le chevron formé par les deux plans  $(010)_R$  correspondants. On observe que cette longueur atteint rarement  $1 \mu m$ , soit  $10,000 \text{ \AA}$ .

Transversalement, c'est l'é étroitesse de la bande de mailles rectangulaires, suivant  $[\bar{1}01]_R$ , qui limite l'accord de coïncidence. L'accord disparaît quand on s'éloigne de cette bande.

La forme globulaire des petits bourgeons découle immédiatement de l'exiguïté de l'aire de contact entre rutile porteur et geikielite portée.

CONCLUSIONS

La maille rectangulaire pseudo-orthohexagonale qui résulte de la macle en genou du rutile ne se répète que dans une seule direction dans le plan du contact rutile-geikielite: c'est celle de la trace du plan de macle. La bande de ces mailles, que nous appellerons *bande centrale*, n'est périodique que dans sa longueur; autre-

TABLEAU 2. QUALITE DE LA SUPERPOSITION

I - Dans le plan de contact : (0001) <sub>G</sub> sur (010) <sub>R</sub>	
<u>Interprétation réticulaire</u>	<u>Interprétation structurale</u>
Longitudinalement (suivant la trace du miroir de maclé)	
$[10\bar{1}]_R/a_G = 5.467 : 5.055 = 1.08$	(comme dans l'interprétation réticulaire)
Transversement	
$b_{RH}/a_G \sqrt{3} = 9.948 : 8.756 = 1.14$ (*)	$(Ti-Ti)_G/(Ti-Ti)_{RM} = 8.756 : 8.456 = 1.035$ (*)
II - Dans la direction $[0001]_G = [010]_R$ , perpendiculaire au plan de contact, $a_G/3a_R = 13.90 : 13.781 = 1.0086$	

(\*) Pour la bande de pseudo-maîlles orthohexagonales suivant  $[10\bar{1}]_R$  sur trace du miroir de maclé. L'indice RM signifie "rutile maclé".

ment dit, sa périodicité dans le plan de contact s'exprime par un réseau à une seule translation indépendante, c'est-à-dire une rangée. Dans ce sens, on pourrait peut-être considérer le phénomène décrit ici comme "épitaxie monopériodique" (nomenclature Monier 1954) ou "monotaxie" (terme proposé par J. D. H. Donnay, *in* Gale *et al.* 1974), mais une telle désignation prêterait à confusion. En effet, puisque la mise en commun d'une rangée par les deux réticules en contact suffit pour provoquer la monotaxie, si le prénomène était une vraie monotaxie, on devrait observer des bourgeons sur n'importe quelle face (010)<sub>R</sub>, et non pas seulement sur la trace du plan d'accrolement de la maclé.

Il nous semble préférable d'envisager le phénomène de la façon suivante: la coïncidence geikielite-rutile sur la *bande centrale* constitue la transition, et le raccord (parfait à 0.9% près), entre une plaquette de rutile maclé et une plaquette de geikielite dont l'épaisseur est (à 3.5% près) la largeur de la bande centrale. La stabilité du groupement serait assurée par la *plaquette de coïncidence*. Cette plaquette posséderait la périodicité d'un cristal dans deux dimensions seulement, et sa composition changerait de rutile à geikielite au plan de contact. On peut comparer ce cristal à 3 dimensions, périodique dans 2 d'entre elles, au cristal d'alun qui, plongé dans une solution d'un alun de composition différente, continue à croître en changeant de couleur. La surface du fantôme du cristal originel correspond au "plan de contact" du phénomène nouveau; à partir de cette surface, le nouvel alun croît syntaxiquement, tandis que la geikielite épitaxique continue la croissance du rutile à partir de la bande centrale, section de la plaquette de coïncidence.

#### REMERCIEMENTS

Cette étude a été subsidiée par le Ministère des Affaires Intergouvernementales du Québec, dans le cadre de la Coopération franco-québécoise. L'un de nous (J.-L. R.) remercie Mme le Professeur Gabrielle Donnay, de McGill University, qui l'a accueilli dans son laboratoire

pendant l'année 1974-75 et lui a accordé toute facilité de travail en marge de son budget du Conseil National de Recherche du Canada. L'autre (J.D.H.D.) remercie M. G. Sabatier, Directeur du Centre de Synthèse et Chimie des Minéraux, au C.N.R.S. d'Orléans, pour l'hospitalité qu'il y a trouvée au printemps de 1976.

Nos camarades de laboratoire et certains confrères, au cours de nombreuses discussions, ont fait bénéficier notre travail de leurs observations, particulièrement : Mme Gabrielle Donnay et M. Yvon Le Page (McGill), MM. G. Sabatier et J. T. Iiyama (C.N.R.S.), ainsi que MM. W. B. Brown (Nancy), F. C. Frank (Bristol), et A. S. Marfunin (Moscou). Nos remerciements vont aussi à MM. C. Lefrère (C.N.R.S.) et R. A. Yates (McGill) pour leur concours dans la présentation des photographies.

#### RÉFÉRENCES

- DONNAY, J. D. H. & HARKER, D. (1937): A new law of crystal morphology extending the law of Bravais. *Amer. Mineral.* 22, 446-467.
- FRIEDEL, G. (1926): *Leçons de Cristallographie*. Berger-Levrault, Paris. Réimpression (1964): Blanchard, Paris.
- GALE, R. J., DONNAY, G. & WINKLER, C. A. (1974): Crystal data for cupric penicillamine disulphide hydrates. *J. Appl. Cryst.* 7, 309-310.
- MONIER, J.-C. (1954): Recherches expérimentales sur les épitaxies obtenues par sublimation. *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.* 77, 1173-1228.
- PALACHE, C., BERMAN, H. & FRONDEL, C. (1944): *The System of Mineralogy* 1, 7th ed. John Wiley & Sons, New-York.
- ROBERT, J.-L. (1976): Titanium solubility in synthetic phlogopite solid solutions. *Chem. Geol.* 17, 213-227.
- SCHMITZ-DUMONT, O. & GRIMM, D. (1965): Farbe und Konstitution bei anorganischen Feststoffen, 12.Mitt.: Die Lichtabsorption des zweiwertigen Kobalts in oxidischen Koordinationsgittern von Imenittyp. *Monatsh. Chem.* 96, 922-931.
- STRAUMANIS, M. E., EJIMA, T. & JAMES, W. J. (1961): The TiO<sub>2</sub> phase explored by the lattice constant and density method. *Acta Cryst.* 14, 493-497.

*Manuscript received May 1976.*