

MORPHOLOGIE DE ZIRCONS SYNTHÉTIQUES: CORRÉLATIONS PÉTROGÉNÉTIQUES*

RAOUL CARUBA

Laboratoire de Pétrologie-Minéralogie, Université de Nice, Parc Valrose, 06034 Nice Cedex,
France

SOMMAIRE

La morphologie de cristaux de zircon synthétique obtenus par voie hydrothermale est confrontée à la morphologie théorique prévue par les lois cristallographiques fondamentales (Haiiy, Bravais, Donnay-Harker, Hartman-Perdok). Une évolution de la forme de ces cristaux est observée en fonction du caractère acide, neutre ou basique du milieu de croissance ainsi que de certaines impuretés spécifiques. Ces cristaux sont comparés à des composés isomorphes synthétiques (HfSiO_4 , ThSiO_4 , YPO_4 , ScPO_4). Ces résultats expérimentaux permettent d'expliquer le caractère évolutif de la morphologie du zircon dans les roches.

ABSTRACT

The observed morphological development of synthetic hydrothermal zircon crystals is compared with the theoretical morphology established from the basic crystallographic laws of Haiiy, Bravais, Donnay-Harker, Hartman-Perdok. It varies with acidity and impurities (characteristic of the growth medium). Synthetic zircon crystals are compared with isomorphous synthetic compounds (HfSiO_4 , ThSiO_4 , YPO_4 , ScPO_4). The evolution of the morphology of zircons in rocks can be explained by the experimental data.

INTRODUCTION

De par son inertie chimique et sa grande dureté, le zircon est un minéral peu altérable qui conserve souvent au cours des temps la morphologie acquise lors de sa formation. La morphologie du zircon peut donc être utilisée pour définir ou préciser certaines propriétés caractéristiques des roches dans lesquelles il a cristallisé.

L'observation morphologique des zircons montre très fréquemment des variations plus ou moins prononcées de la nature et du développement relatif des formes cristallographiques

de ces cristaux, qu'ils soient extraits d'une même roche ou de roches différentes. C'est ainsi qu'il semble intéressant de déterminer le ou les facteurs qui contribuent à la modification des formes (types et développement relatif) de ce minéral. De nombreuses hypothèses ont été retenues: il faut citer le rôle de l'acidité et de l'alcalinité des roches (Gerani-cheva & Marin 1968, Yushkin *et al.* 1966, Lyakhovich 1963), la température de cristallisation (Pupin & Turco 1972a), la présence d'éléments inductifs, atomes ou groupements atomiques qui catalysent le développement de certaines faces cristallines (Lipova & Mayeva 1971, Brotzen 1972, Chase & Osmer 1966), et du type de formation de la roche (Vitanage 1957).

Ces déductions, tirées de l'observation, semblent *a priori* hétérogènes; cependant, elles sont souvent liées. En effet, des paramètres tels que pression, vitesse de cristallisation, composition chimique, indice d'appaïcité, température, acidité et basicité, *etc.*, peuvent varier simultanément au cours de la cristallisation d'une roche et ne pas se comporter comme variables indépendantes. Dans ces conditions, il peut être difficile de déduire à partir des seules données analytiques naturelles (chimiques, descriptives et autres) les causes réelles qui sont responsables de la variation du faciès des cristaux de zircon.

Afin de donner un certain nombre de réponses à ce problème, il paraît utile d'établir le faciès du zircon, à partir des lois cristallographiques fondamentales de Haiiy, Bravais, Donnay & Harker (1937; voir aussi Donnay 1938) et Hartman & Perdok (1955) et d'étudier le faciès expérimental du zircon en faisant varier la nature des composés réactionnels, l'acidité, la basicité, le degré de saturation, la vitesse de refroidissement, la température, la nature des impuretés.

Le nombre important de ces facteurs souligne la difficulté de définir *a priori* les paramètres qui contribuent à modifier la forme des cristaux de zircon naturels. Ces facteurs

*E.R.A. no. 450: "Stabilité et réactivité des minéraux", C.N.R.S.

ne participent probablement pas tous à la modification de la morphologie. Devant cette complexité actuellement non résolue théoriquement, l'expérimentation prend ainsi un rôle capital: elle permettra d'étudier séparément l'influence de chacun de ces paramètres, alors que dans la nature, ils évoluent souvent de façon concomitante et interfèrent les uns avec les autres.

FACIÈS THÉORIQUE DES CRISTAUX DE ZIRCON

L'étude du faciès théorique (employé ici au sens cristallographique) des cristaux de zircon peut être abordée par l'intermédiaire des lois d'observation de Haüy, Bravais, Donnay-Harker et des théories de Hartman-Perdok. D'après la loi de Haüy (réseau P dans l'orientation Mallard, $c/a = 0.904$), l'ordre d'apparition des faces se traduit par la succession du prisme de première espèce $\{100\}$, de la base $\{001\}$, du prisme de deuxième espèce $\{110\}$, de la dipyramide $\{101\}$, de la dipyramide $\{111\}$, du prisme ditétragonal $\{210\}$, etc. Les deux premières formes représentées n'ont jamais été observées seules dans les échantillons naturels ou synthétiques. L'association des trois premières formes se rapproche de certains individus naturels, avec cependant ici la présence de la base, face dont l'existence sera discutée ultérieurement. Les formes $\{111\}$ et $\{210\}$ n'ont jamais été signalées. L'application de cette loi n'apporte pas pour le zircon de réponse satisfaisante aux questions posées par l'observation des zircons naturels; elle doit donc être complétée par des lois moins générales, dont la loi de Bravais.

Le faciès théorique des cristaux de zircon déduit de la loi de Bravais (réseau à maille centrée) se rapproche davantage des observations effectuées sur les minéraux naturels. C'est ainsi que les deux premiers types de cristaux se rencontrent fréquemment. Le cristal "idéal", d'après la loi de Bravais, sera prismatique, dipyramidé, formé de $\{110\}$ et $\{101\}$; la forme suivante est le prisme $\{100\}$; elle est commune dans la nature. La base $\{001\}$ qui apparaît ensuite précède les formes $\{211\}$ et $\{301\}$ fréquentes dans la nature: cet ordre est en désaccord avec les faits d'observation.

La loi de Donnay-Harker (groupe $I4_1/a m d$) permet une approche nettement plus satisfaisante. Le faciès théorique du zircon est ainsi établi avec une très bonne approximation: $\{001\}$, $\{100\}$, $\{211\}$, $\{112\}$, $\{110\}$, $\{301\}$...

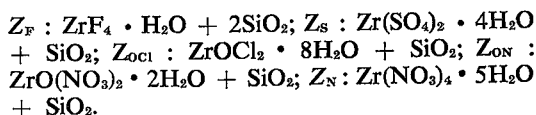
Enfin Hartman & Perdok (1955) décrivent les formes d'équilibre comme étant $\{101\}$ et $\{100\}$; les autres formes sont influencées par les impuretés du milieu de croissance.

FACIÈS DES CRISTAUX DE ZIRCONS SYNTHÉTIQUES

Afin de déterminer le faciès des cristaux de zircons obtenus par voie hydrothermale, de nombreuses expériences ont été réalisées; elles peuvent se répartir en trois catégories suivant le caractère chimique (acide, basique ou neutre) du milieu réactionnel. Les zircons ainsi synthétisés sont observés au microscope optique et au microscope électronique à balayage.

Faciès du zircon synthétisé en milieux acides

L'acidification du milieu a été réalisée à partir de divers sels de zirconium. Les cristaux décrits sont obtenus à partir des mélanges suivants:



Les expériences ont été effectuées à l'aide de batteries hydrothermales de types Tem-Pres à 750°, 750 bars et durant 48h. Les remarques suivantes sont issues de l'observation (voir photos dans Caruba *et al.* 1975): (1) le faciès du zircon obtenu à partir du mélange Z_{ON} n'est pas définissable. Aucune forme cristallographique n'est décelée quel que soit le grossissement utilisé (inférieur à 25,000). Le zircon prend l'aspect de petites masses informes. (2) Le zircon synthétisé à partir du mélange Z_N cristallise sous forme de petits granules. Ils entourent des cristaux de baddeléyite (ZrO_2 monoclinique). A fort grossissement (15,000) la dipyramide $\{101\}$ est identifiée. (3) A partir du mélange Z_{OC1} les cristaux formés sont très petits, mais on peut deviner $\{101\}$ sur les plus grands d'entre eux. (4) Le zircon obtenu à partir du mélange Z_F se présente en plaquettes. Les formes recensées sont $\{001\}$ et $\{101\}$. L'existence de la base est confirmée par l'étude au microscope optique: isotropie entre nicols croisés des cristaux posés sur $\{001\}$. (5) Les plus gros cristaux ont été synthétisés à partir du mélange Z_S . Ils montrent aussi la dipyramide $\{101\}$ et la base $\{001\}$. Le développement de la base peut être variable (Fig. 1a).

Ces expériences révèlent que le faciès des cristaux évolue en fonction de la nature des ions mis en réaction, c'est-à-dire du caractère acide du milieu. Notons que les zircons synthétisés dans de telles conditions d'acidité sont des cristaux bypyramides qui ne présentent aucun des deux prismes $\{100\}$ et $\{110\}$, mais qui par contre portent la base $\{001\}$.

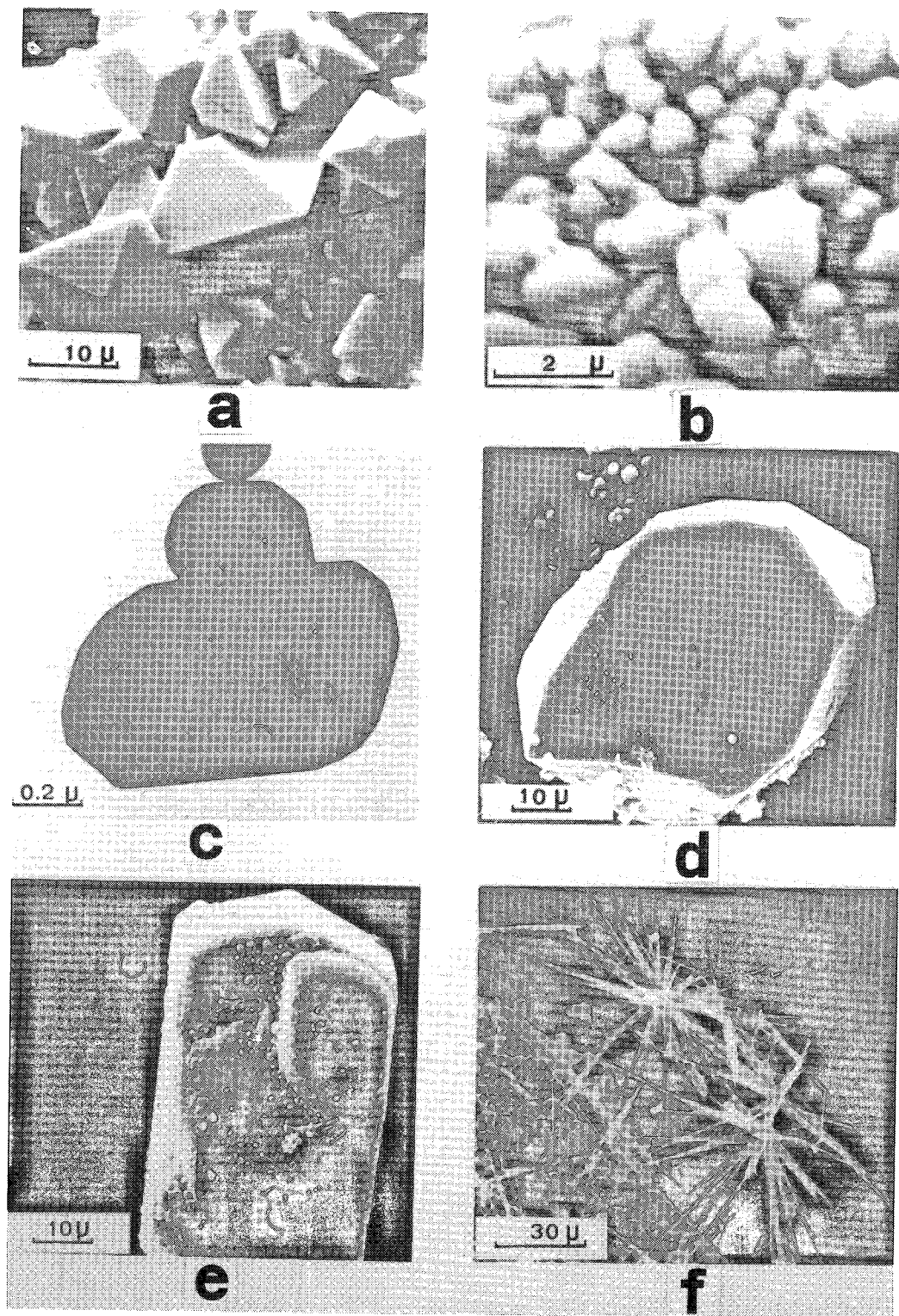


FIG. 1. Cristaux de zircons synthétisés en milieu acide (1a) neutre (1b et c) et basique (1d, e et f).

Faciès du zircon synthétisé en milieu neutre

La synthèse du zircon en milieu neutre a été réalisée à partir des oxydes de zirconium et de silicium (mélange Z_0). Comme pour le mélange Z_{0S} , le zircon obtenu ne fait apparaître aucune forme cristallographique nette lorsqu'il est observé au microscope à balayage (Fig. 1b). Cependant, à l'aide d'un microscope électronique, il a été possible de photographier, dans certains cas favorables (dispersion des échantillons, taille des cristaux), des silhouettes de cristaux obtenus à partir de ce mélange (Fig. 1c). Seul le profil projectif fournit des indications sur la nature des faces. L'utilisation d'un abaque d'indexation (Caruba & Turco 1971) permet de mettre en évidence les formes {100}, {301}, {211} et {101}. La présence du prisme {110} et de la base {001} ne peut être ni confirmée, ni infirmée. Le développement important du prisme {100} est à signaler.

Faciès du zircon synthétisé en milieux basiques

Le milieu expérimental est rendu basique par la présence de composés alcalins. Les zircons étudiés ont été obtenus à partir des mélanges suivants: $Z_{L.M.}: Li_2CO_3 + 3 MoO_3 + 1/10 ZrO_2 \cdot xH_2O + 1/10 SiO_2$; $Z_{L.M.W.}: 1/2 Li_2MoO_4 + 1/2 WO_3 + 1/10 ZrO_2 \cdot xH_2O + 1/10 SiO_2$; Agp. 6: $1/2 K_2CO_3 + 2 Al(OH)_3 + 5 SiO_2 + ZrO_2$, portés à 750°C sous pression de 750 bars pendant 96 h. L'eau résiduelle de fin d'expérience est caractérisée par un pH très alcalin.

Les cristaux obtenus à partir du mélange $Z_{L.M.}$ présentent les formes suivantes (Fig. 1d): le prisme de première espèce {100}, les dipyramides tétraogonales {101} et {301}, la dipyramide ditétragonale {211}. La base {001} et le prisme de seconde espèce {110} n'ont jamais été observés sur ces cristaux. En revanche, les cristaux issus du mélange $Z_{L.M.W.}$ sont caractérisés par la présence des deux formes suivantes: le prisme de seconde espèce {110} et la dipyramide tétraogonale {101}, avec un développement important du prisme (Fig. 1e). Enfin, le zircon issu du mélange Agp. 6 présente des groupements fibroradiés (Fig. 1f). Ainsi, il semble qu'expérimentalement les milieux basiques, contrairement aux milieux acides, favorisent le développement des prismes.

CHANGEMENT DE FACIÈS EN FONCTION
DU MILIEU DE CROISSANCE

Afin de confirmer la relation entre la morphologie et le milieu chimique expérimental, une série d'expériences a été réalisée, d'une part,

à partir de germes ovoïdes (cristaux de zircons naturels de 100 μ provenant des sables d'Australie) qui ne favorisent *a priori* l'apparition d'aucune forme et, d'autre part, de cristaux automorphes qui présentent les formes {100}, {101}, {301} et {211}. Les germes sont placés dans des tubes qui contiennent le mélange Z_s soit en excès, soit en faible proportion.

Les expériences réalisées dans les conditions expérimentales pour lesquelles le zircon se forme facilement à partir du mélange Z_s (850°C, 750bars, 48h.) ont conduit aux résultats suivants: (1) Lorsque le mélange Z_s est en excès, les cristaux obtenus sont automorphes et présentent les mêmes formes que les zircons synthétisés à partir de Z_s , c'est-à-dire {101} et {001}. Le germe, quoique décoloré, est observable à l'intérieur du nouveau cristal. (2) Pour les expériences où le mélange Z_s est en faible quantité, le cristal n'est pas complètement formé. Dans un premier temps, les germes ovoïdes se recouvrent de cristaux de sulfate de zirconium. Les formes {101} et {001} se développent en faisant apparaître des surfaces planes sur les germes; les anciennes faces du prisme {100} des zircons automorphes deviennent irrégulières et, au fur et à mesure que la quantité de Z_s augmente, elles se résorbent au profit de la forme {101}.

Ces expériences montrent que le faciès des cristaux peut varier si le milieu de cristallisation change de composition et qu'à un milieu expérimental donné correspond alors un faciès spécifique.

CHANGEMENT DE FACIÈS EN FONCTION
DES IMPURETÉS

Il est actuellement admis que des atomes isolés ou en groupe peuvent modifier le faciès des cristaux. En effet, l'adsorption d'éléments étrangers par une face cristalline peut en ralentir la vitesse de croissance et, par voie de conséquence, favoriser son développement.

Les théories modernes de Hartman (1959) et Hartman & Kern (1964) attribuent dans certains cas le changement de faciès à une transformation des faces *S* ou *K* en une face *F*: une impureté sur une face peut fournir de nouvelles chaînes de liaisons périodiques. Ces auteurs affirment que l'action d'une impureté dépend de l'absorption et est fonction des liaisons d'adsorption entre les atomes de l'impureté et ceux de la face, des liaisons latérales dans la couche d'adsorption, et des concordances paramétriques entre la structure de la couche et celle de la face du cristal.

Il est *a priori* très difficile de prévoir quels

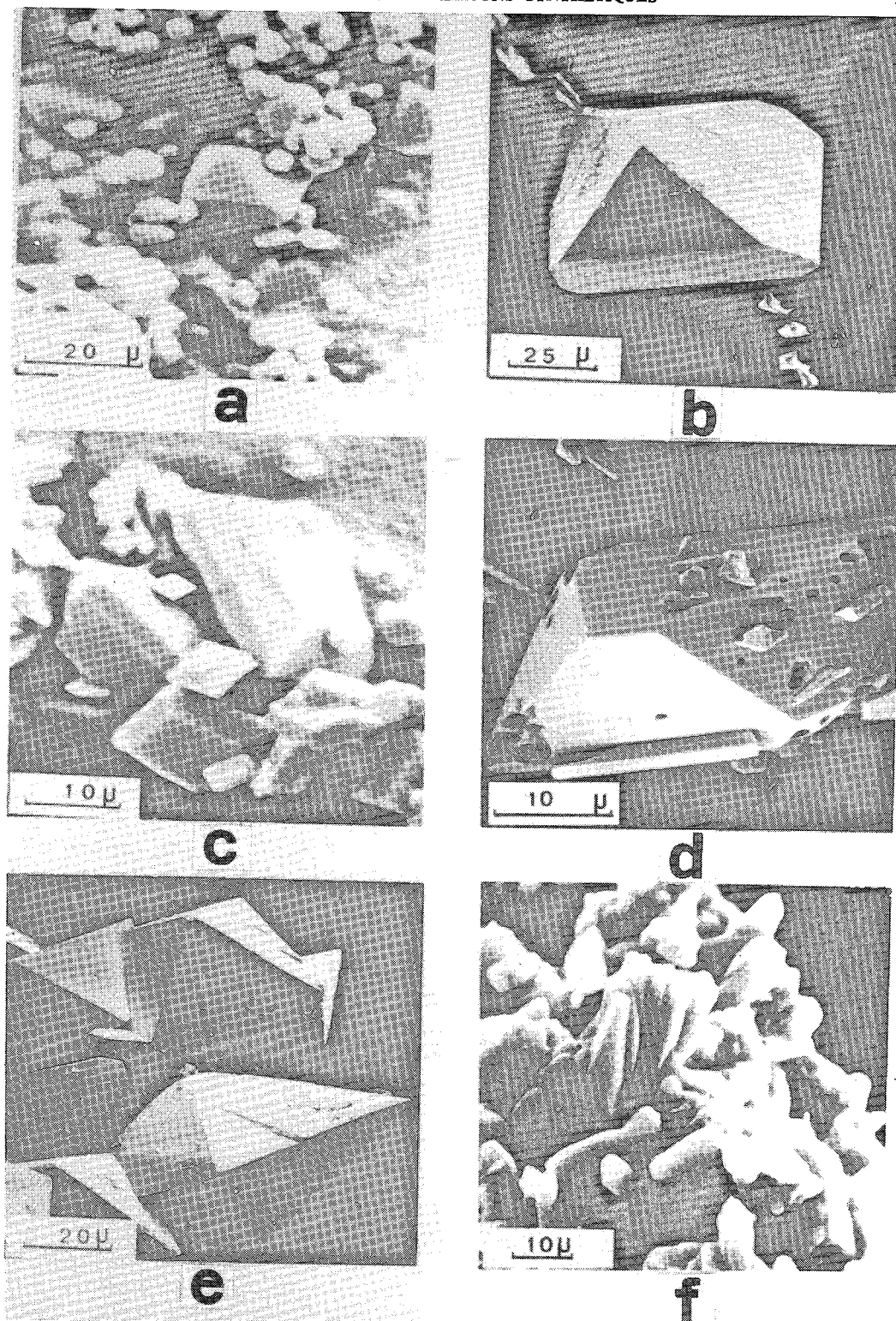


FIG. 2. Modification du faciès de cristaux de zircons par adjonction d'impuretés: potassium (2a, b), sodium (2c), aluminium (2d), uranium (2e) et holmium (2f).

sont les atomes ou groupements d'atomes qui pourront s'adsorber sur les faces du zircon pour les modifier. L'expérimentation a porté sur la quasi totalité des éléments de la classification de Mendeleev. Ce travail, qui n'est pas exhaustif (il faudrait étendre cette étude à de nombreux composés de chaque élément chimique), donnera un aperçu du rôle des impuretés dans la modification des formes du zircon.

Les expériences ont été réalisées à partir du mélange Z_s qui permet l'obtention de cristaux de forme constante et simple, constitués seulement de {101} et {001}. Les atomes étrangers (les expériences ont porté sur les éléments chimiques suivants: Na, K, Be, Mg, Ca, Sr, Sc, Y, La, Ti, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, B, Al, Ga, In, Tl, Sn, Pb, P, Sb, Bi, Ce, Nd, Sm, Gd, Ho, Tm, Th, U) sont ajoutés au mélange Z_s sous forme de sulfate (à raison de 1/10 de mole du composé de zirconium), afin d'être considérés comme seuls responsables du changement de faciès. Après cristallisation, le zircon est observé au microscope électronique à balayage.

Les éléments chimiques qui ont introduit des variations observables sont: K, Na, Al, U et Ho. Le zircon obtenu en présence de potassium (Fig. 2a) possède les formes {101} et {100}. Ces cristaux sont identiques à ceux extraits par J. Mano d'un granite alcalin à riebeckite du Tarraouadji (Niger) (Fig. 2b). Le sodium provoque l'apparition du prisme {100} (Fig. 2c), mais contrairement au potassium il n'entraîne pas la disparition de la base {001}. Les cristaux synthétisés en présence d'aluminium n'ont plus de base {001} et sont formés uniquement des faces de {101}. Leurs faces sont perforées (Fig. 2d). Le sulfate d'uranium dans le milieu réactionnel entraîne une diminution nette du développement relatif de la base {001} (Fig. 2e). L'holmium provoque la cristallisation de zircon aciculaire vraisemblablement suivant c sans formes déterminables (Fig. 2f).

Ces expériences mettent en évidence le rôle important de quelques éléments étrangers sur le développement de certaines faces des cristaux de zircon. Il s'ensuit que toute étude de la morphologie du zircon devrait être accompagnée d'une analyse chimique des éléments en traces. Enfin, le fait que les éléments alcalins libres entraînent l'apparition du prisme {100} est à rapprocher des résultats expérimentaux obtenus sur le zircon cristallisé en milieu basique ($Z_{L.M.}$).

Rôle des facteurs physiques

Afin d'étudier le rôle de facteurs thermody-

namiques et cinétiques, l'expérimentation a été effectuée en faisant varier alternativement les conditions de synthèse et en particulier la pression, la température, la vitesse de montée et de descente en température et le temps.

Rôle de la pression

Diverses séries d'expériences ont été réalisées à partir des mélanges Z_F et Z_S dans les conditions suivantes: 400°C et 100, 500 et 2000bars; 600°C et 100, 500 et 2000bars; 800°C et 100, 500 et 2000bars. Aucune variation dans la forme des cristaux de zircon ainsi obtenus n'est décelée. La pression, dans le domaine expérimental exploré, est sans influence sur la morphologie. Il sera intéressant ultérieurement de poursuivre ces expériences à des pressions plus élevées.

Rôle de la température

Malgré de très nombreuses tentatives, il n'a pas été possible de mettre en évidence une relation de cause à effet déterminante entre la température et la morphologie que les cristaux soient formés à 400, 500, 600, 700, 800°C ou plus. Ces résultats sont confirmés par des expériences qui portent sur l'ensemble des mélanges Z_S , Z_O , Z_{ON} , etc., pour lesquels aucune modification du faciès des cristaux ne résulte d'une variation de température.

Rôle de la durée d'expérimentation

Dans les conditions utilisées, la durée d'expérimentation n'a aucun rôle évident sur le faciès ou la taille des cristaux. Chaque mélange réactionnel utilisé est caractérisé par un mode de germination qui impose la dimension et le nombre de germes cristallins. Lorsque les cristaux se sont ainsi formés, et dans la mesure où aucun apport nouveau de matière n'intervient, leur taille n'est plus modifiée.

Rôle de la vitesse de montée et de descente de la température

Dans certains cas, la vitesse de chauffage ou de refroidissement du milieu de croissance cristalline entraîne des variations de formes: on sait que des phénomènes de trempe se traduisent souvent par la naissance de cristaux aciculaires. Afin de vérifier dans quelle mesure ces facteurs influent sur le faciès des cristaux de zircon, différents programmes de montée et de descente en température ont été réalisés (5°C/h et 700°C/h). Les cristaux obtenus suivant ces différents programmes ne montrent aucune modification de faciès ni de taille.

PRÉSENCE DE LA BASE {001} DANS LES CRISTAUX DE ZIRCON

La présence de la base est parfois mentionnée lors de l'étude des cristaux observés en lames montées. Les cristaux ainsi préparés se déposent, en général, sur les faces de plus grand développement, c'est-à-dire celles des prismes. Si le cristal est difforme, une confusion peut se produire: l'arête horizontale qui sépare deux faces pyramidales peut être confondue avec la base {001}. Ce fait a été noté par Pupin & Turco (1972b). Cependant, ce phénomène n'est pas général, et la base peut être effectivement rencontrée.

La base peut d'autre part être théoriquement présente, sur les cristaux d'une forme de zircon de haute pression (120 kbar, 900°C) qui appartient au groupe spatial $I4_1/a$ de la scheelïte (Reid & Ringwood 1969), c'est-à-dire un minéral qui montre des formes de haute pression. En effet, d'après la loi de Donnay-Harker, bien qu'il existe une grande analogie de faciès entre ces deux types de cristaux, le zircon de haute pression ($c/a = 2.21$) doit être caractérisé par la base, alors que pour le zircon de basse pression ($c/a = 0.90$), l'apparition de cette forme est beaucoup plus tardive. Ainsi, les cristaux de zircon avec base {001}, que l'on trouverait dans des roches de grande profondeur (type kimberlitique, par exemple), devront être soumis à un examen radiocristallographique approfondi afin de lever toute indétermination quant à la forme qu'ils représentent. Par ailleurs ils pourraient avoir subi un phénomène de pseudomorphose.

MORPHOLOGIE DES COMPOSÉS ISOMORPHES DU ZIRCON

Afin de comparer le faciès des cristaux de zircon avec ceux de quelques composés isomorphes obtenus dans les mêmes conditions, on a réalisé diverses séries d'expériences à 750 bars, 750°C, pendant 90h, à partir des mélanges suivants: (1) $\text{HfO}_2 + \text{SiO}_2$; (2) $\text{HfOCl}_2 + \text{SiO}_2$; (3) $\text{ThCl}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2$; (4) $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$; (5) $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{P}_2\text{O}_5$; (6) $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2$; (7) $1/10 \text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + 9/10 \text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2$.

L'observation des cristaux obtenus montre que, pour des conditions chimiques identiques: (A) le faciès cristallin du hafnon (HfSiO_4) est identique à celui de ZrSiO_4 , quel que soit le mélange de départ, (1) ou (2). (B) Le xénotime YPO_4 (mélange 4) présente un faciès différent de celui du zircon. Les formes {100}, {101}, {301} et {211} ont pu être observées sur ces

cristaux d'allure trapue. (C) Les cristaux de ScPO_4 , obtenus à partir du mélange (5), ont un faciès prismatique {001}, avec {100} et {101}. Ces cristaux peuvent atteindre plusieurs millimètres de longueur. Ils sont caractérisés par un faciès nettement différent de celui des zircons bipyramidés, synthétisés à partir du mélange Z_s . La base {001} est absente. Certains d'entre eux présentent des faces courbes, dissymétriques, et renferment de nombreuses inclusions. (D) Les cristaux de thorite (ThSiO_4), obtenus à partir du mélange (3) se présentent, au microscope à balayage, en masses allongées sans forme cristallographique identifiable. En revanche, les cristaux synthétisés à partir du mélange (6) comprennent {100} et {101}, alors que le mélange Z_s engendre des cristaux de zircon qui possèdent la dipyramide {101} et la base {001}. Enfin à partir du mélange (7), on obtient les deux phases ZrSiO_4 et ThSiO_4 : les cristaux de zircon sont dipyramidaux alors que ceux de thorite sont aciculaires.

Ces résultats expérimentaux mettent en évidence des variations de faciès très nettes dans ces divers composés. Il est donc impératif de déceler la présence dans une roche de tels minéraux (xénotime, zircon, thorite ou uranothorite) et d'éviter de les prendre pour des cristaux de zircon.

DISCUSSIONS ET APPLICATIONS PÉTROGÉNÉTIQUES

L'ensemble des résultats expérimentaux décrits dans les paragraphes précédents permet d'attribuer, en première analyse au laboratoire, les changements de faciès du zircon à la nature du milieu chimique de cristallisation. Une évolution du faciès de ces cristaux synthétiques peut être reliée à des variations d'acidité et de basicité, induites par la présence de certains cations. En effet, alors qu'en milieu nettement acide aucune face des prismes {100} et {110} n'est décelée, l'introduction d'atomes tels que Na ou K entraîne leur apparition. Lorsque la basicité augmente, le faciès du zircon s'enrichit de certaines formes cristallines dont certaines présentent un développement tout à fait remarquable, tels les prismes [{100} ou {110}] et dipyramides [{301} et {211}].

A partir de ces observations, il n'est pas interdit, *a priori*, d'émettre l'hypothèse que le grand développement de ces faces est dû à une adsorption de groupements de type hydroxyl, fréquents dans les milieux basiques. Ces ions OH, qui peuvent remplacer SiO_4 dans le zircon, doivent se fixer facilement sur certaines faces et en favoriser ainsi l'extension. Par contre, en

milieu acide, l'absence de ces groupements permet la cristallisation du zircon dipyrimidé au faciès théorique. Ainsi, dans l'état actuel des connaissances, il est possible de penser que les modifications expérimentales majeures du faciès du zircon peuvent être attribuées à des variations d'acidité et de basicité (au sens chimique du terme) du milieu, modulées par des facteurs secondaires, tels que la présence d'impuretés spécifiques ou la sursaturation.

L'extrapolation prudente des résultats expérimentaux aux milieux naturels peut expliquer la présence fréquente de zircons non hérités, caractérisés par un faciès évolutif au sein d'une même roche (Pupin & Turco 1972a). Cette évolution peut être reliée à une variation de l'acidité chimique de l'échantillon en cours de cristallisation qui sera imposée au milieu par la mobilité, le caractère électronégatif et électropositif, et l'équilibre des forces des ions (Na^+ , K^+ , CO_3^{2-} , F^- , SO_4^{2-} ...) en présence. Tout paramètre qui perturbe ces facteurs peut modifier le faciès des zircons. Par exemple, une variation de l'indice d'appaïcité ($\text{Na} + \text{K}/\text{Al}$ se traduit par une évolution des concentrations des alcalins libres dans le bain résiduel et entraîne un changement du caractère acide du milieu. De même, l'arrivée de fluides acidifiants (F^- , Cl^- , SO_4^{2-} ...) dans une zone où cristallise le zircon, influencera la morphologie des cristaux. Dans ce cas, l'indice d'appaïcité de la roche ne subira aucune évolution, alors que les cristaux de zircon changeront de forme.

Parallèlement, de nombreux autres paramètres plus tangibles (nature chimique de certains éléments majeurs ou en traces, température, pression, degré d'hydratation, vitesse de cristallisation, etc.) se modifient et sont souvent rendus responsables de divers faciès du zircon. Ils n'ont, en fait, pas d'influence directe sur le faciès, mais ils peuvent intervenir au second degré dans la mesure où ils modifient le chimisme du milieu. Enfin, de cette interprétation il ressort que: (1) les roches auront des zircons d'autant plus différents que leurs caractères acides ou basiques et la nature des impuretés sont plus dissemblables; (2) une roche présentera en son sein des cristaux de zircon caractérisés par un faciès évolutif d'autant plus important que les étapes de sa cristallisation auront des aspects acides ou basiques plus variés (présence d'atomes ou groupements spécifiques), suite à des modifications de l'indice d'appaïcité ou à l'arrivée d'anions particuliers (F , Cl , S , etc.).

CONCLUSIONS

Les différentes études théoriques effectuées

à partir des lois de la morphologie des cristaux, attribuent au zircon un faciès composé d'un ou deux types de formes [simple {101} ou associées {101} et {100}]; la loi d'observation de Donnay-Harker est vérifiée expérimentalement. La théorie et les travaux de Hartman relient la présence des autres formes {110}, {211}, {301}, {001} à une croissance en milieu impur. Ces résultats sont confirmés par l'observation de cristaux de zircon synthétisés par voie hydrothermale en milieu acide (au sens chimique du terme). L'adjonction d'éléments alcalins, d'impuretés spécifiques ou l'augmentation de la basicité du milieu entraînent des modifications importantes du faciès de ces cristaux, par l'apparition et le développement de nouvelles formes. Les analogies de faciès, remarquables dans certains cas, entre ces cristaux synthétiques et les minéraux naturels, permettent de penser que l'évolution morphologique de zircons naturels est liée principalement aux fluctuations d'acidité et de basicité du milieu de formation et secondairement à la présence d'impuretés sélectives.

D'autre part, la variation des paramètres thermodynamiques (pression, température) et cinétiques (durée de l'expérimentation, vitesse de formation ou de refroidissement) ne met en évidence aucune relation directe de cause à effet entre ces facteurs et l'aspect géométrique des cristaux de zircon synthétiques. Cependant, ces paramètres peuvent intervenir indirectement sur la morphologie, ne serait-ce que par leur influence sur la composition géochimique du milieu naturel de formation.

L'ensemble de ces résultats, qui souligne le rôle fondamental de la composition chimique (anions et cations) sur le faciès des cristaux de zircon obtenus par voie hydrothermale, doit inciter le chercheur, chaque fois que cela lui est possible, à assortir les observations morphologiques d'un ensemble de données analytiques qui peuvent se résumer de la façon suivante: (1) détermination des éléments en traces contenus dans les cristaux; (2) analyse des éléments majeurs, mineurs et en traces qui composent la roche-mère, et (3) identification des inclusions solides, liquides et gazeuses dans ces minéraux et roches pour tâcher d'identifier les anions présents au moment de la cristallisation du zircon qui induisent en partie l'acidité ou la basicité du milieu. L'application de ces déductions à la pétrogenèse du zircon requiert l'étude de la morphologie de ce minéral, étayée par celle du chimisme des roches hôtes dont la géologie est suffisamment bien définie.

REMERCIEMENTS

Ce travail a fait l'objet de nombreuses discussions au sein de l'Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S. n° 450 et en particulier avec le Professeur G.H. Turco, Directeur du Laboratoire.

RÉFÉRENCES

- BROTZEN, O. (1952): Die zonaren Zirkone des Ramberggranites. *Geol. Fören. Förh.* 74, 173-184.
- CARUBA, R., BAUMER, A. & TURCO, G. (1975): Nouvelles synthèses hydrothermales du zircon: substitutions isomorphiques; relation morphologie — milieu de croissance. *Geochim. Cosmochim. Acta* 39, 11-26.
- & TURCO, G. (1971): Mise au point sur la notation des faces du zircon. Elaboration d'une méthode d'indexation rapide des faces des zircons accessoires des roches par utilisation d'abaques. *Soc. Franç. Minéral. Crist. Bull.* 94, 427-436.
- CHASE, A.B. & OSMER, J.A. (1966): Growth and preferential doping of zircon and thorite. *J. Electrochem. Soc.* 113, 198-199.
- DONNAY, J.D.H. (1938): Crystal morphology of zircon and rutile. *Mém. Soc. Russ. Minéral.* 67, 31-61.
- & HARKER, D. (1937): A new law of crystal morphology extending the law of Bravais. *Amer. Mineral.* 22, 446-467.
- GERANICHEVA, G.K. & MARIN, YU. B. (1968): Zircon: causes of its morphological variability. *Zap. Leningrad Gorn. Inst.* 54, 56-67 (en russe).
- HARTMAN, P. (1959): The effect of adsorption on the face development of the equilibrium form. *Acta Cryst.* 12, 429-439.
- & KERN, R. (1964): Le changement de faciès par adsorption et la théorie des "P B C". *C. R. Acad. Sci. Paris* 258, 4591-4593.
- & PERDOK, W.G. (1955): On the relations between structure and morphology of crystals. *Acta Cryst.* 8, 49-52, 521-524, 525-529.
- LIPOVA, I.M. & MAYEVA, M.M. (1971): The relation of Zr/Hf ratio in zircon to crystal morphology. *Geochem. Int.* 8, 785-791.
- LYAKHOVICH, V.V. (1963): Some properties of accessory zircon from granitic rocks. *Tr. Inst. Mineral. Geokhim. Kristallokhim. Redkikh Elem. S.S.S.R.* 15, 136-151 (en russe).
- PUPIN, J.P. & TURCO, G. (1972a): Le zircon accessoire en géothermométrie. *C. R. Acad. Sci. Paris*, 274(D), 2121-2124.
- & —— (1972b): Une typologie originale du zircon accessoire. *Soc. franç. Minéral. Crist. Bull.* 95, 348-359.
- REID, A.F. & RINGWOOD, A.E. (1969): Newly observed high pressure transformations in Mn_3O_4 , $CaAl_2O_4$ and $ZrSiO_4$. *Earth Planet. Sci. Lett.* 6, 205-208.
- VITANAGE, P.W. (1957): Studies of zircon types in Ceylon Pre-Cambrian complex. *J. Geol.* 65, 117-128.
- YUSHKIN, N.P., FISHMAN, M.V., GOLDIN, B.A., KALININ, E. P. & DAVYDOV, V. P. (1966): Typomorphism and correlation significance of accessory zircons from igneous and metamorphic rocks in the Polar Urals and Timan. *Mineral. Sb. L'vov. Gos. Univ.* 20, 547-553.

Reçu février 1978; révision acceptée mai 1978.