

Exsolution selon l'association diagonale dans une cryptoperthite : étude par microscopie électronique et diffraction des rayons X

par WILLIAM L. BROWN, CHRISTIAN WILLAIME et CLAUDE GUILLEMIN,
Laboratoire de minéralogie-cristallographie, associé au C. N. R. S., Université Paris VI ⁽¹⁾.

Résumé. — A partir d'observations faites en microscopie électronique par transmission et par diffraction des rayons X, on décrit une exsolution correspondant à l'association diagonale, dans une cryptoperthite. Elle est formée de lamelles en forme de zigzag ou de losange, d'albite et de microcline cohérents, le plan d'accrolement entre domaines étant irrationnel et compris entre $(\bar{0}61)$ et $(\bar{0}31)$ ou $(\bar{0}\bar{0}1)$ et $(\bar{0}\bar{3}1)$. La macle du microcline selon la loi de l'albite est désorientée par l'effet des déformations aux joints entre domaines. On suppose que l'exsolution s'est effectuée dans un feldspath monoclinique par décomposition spinodale. Lorsque le refroidissement est plus lent on obtiendrait des domaines plus grands.

Exsolution according to the diagonal association in a cryptoperthite : an X-ray and electron microscope study.

Abstract. — Exsolution according to the diagonal association in a cryptoperthite is described using electron microscopy and X-ray diffraction. It consists of continuous zigzag or lozange-shaped lamellae of albite and microcline in coherent relation, the composition plane being irrational and near $(\bar{0}61)$ to $(\bar{0}31)$, or $(\bar{0}\bar{0}1)$ to $(\bar{0}\bar{3}1)$. Strain at the coherent junction between the two domains accounts for the apparent departure from the albite twin law in microcline. The exsolution is supposed to have arisen from a spinodal decomposition in a monoclinic feldspar. On slower cooling the domains would coarsen.

INTRODUCTION.

Les exsolutions des feldspaths alcalins ont été bien étudiées depuis longtemps par des méthodes optiques et par diffraction des rayons X. Les méthodes optiques ne permettent de mettre en évidence l'exsolution que si celle-ci est suffisamment avancée pour être vue au microscope (cas des macro- et microperthites). La diffraction des rayons X ou des électrons indique la décomposition de certains feldspaths (les cryptoperthites) qui paraissent homogènes optiquement.

L'étude optique par transmission des macro- et microperthites permet de voir l'orientation relative des deux phases microscopiques. Dans les perthites à microcline ou à orthose, la phase sodique forme des lamelles parallèles orientées en zone avec $[010]$ et faisant dans (010) avec l'axe a un angle de l'ordre de $110-115^\circ$ pour les grandes lamelles (macroalbite) et de l'ordre de $105-110^\circ$ pour les petites lamelles (microalbite) — voir par exemple Laves et Soldatos (1963). Dans les cryptoperthites, les lamelles ne sont pas visibles au microscope, mais parfois on peut déduire leur présence de l'existence de certains phénomènes de diffusion de la

(1) Tour 16, 4, place Jussieu, 75230 Paris Cédex 05.
Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr., 1972.

lumière (irisation, chatoiement, etc.) sur des plans parallèles aux lamelles (Bøggild, 1924). Le plan d'accolement des deux parties est irrégulier et compris entre $(\bar{6}01)$ et $(\bar{8}01)$.

Quand la décomposition est macro- ou microscopique, on peut parler de la présence de deux phases, parce que les paramètres cristallins des deux parties sont les paramètres ordinaires (c'est-à-dire non influencés par une déformation interne). Tandis que, lorsque la décomposition est submicroscopique, les paramètres des deux parties ne correspondent pas à ceux d'un feldspath macroscopique à cause de la déformation interne (Laves, 1952; Smith, 1961); on doit alors parler plutôt d'une seule phase composée de façon cohérente, de parties de composition et d'orientation différentes, qu'on peut décrire par un seul réseau. La cohérence est une contrainte pour le cristal, et cette contrainte impose la symétrie d'orientation et une certaine déformation du réseau au passage d'une partie à l'autre.

La décomposition des feldspaths suit un mécanisme spinodal (Cahn, 1968; Yund *et al.*, 1970), plutôt qu'un mécanisme de nucléation, comme l'ont montré expérimentalement Owen *et al.* (1971). Ces derniers ont trouvé une variation de composition périodique avec une période de l'ordre de 160 Å approximativement dans la direction $[301]$, qui donne lieu à des lamelles plus ou moins régulières avec une orientation proche de $(\bar{6}01)$. Des structures semblables ont été trouvées par McConnell (1969) dans une autre cryptoperthite. Quand la décomposition se poursuit par croissance de ces domaines, il se peut que, simultanément, la charpente du feldspath s'ordonne progressivement. Dans ce cas, les domaines sodiques ou potassiques peuvent indépendamment subir une transformation de « phase » de telle sorte que leur symétrie passe de monoclinique à triclinique. Les domaines sodiques changent de symétrie en premier avec le développement de macles périodiques (Fleet *et al.*, 1963; Bollmann *et al.*, 1968), et ces macles suivant la loi de l'albite ont une période (fig. 1) qui est fonction de l'épaisseur des lamelles sodiques (Willaime *et al.*, 1972). Les diagrammes de diffraction de tels feldspaths présentent des satellites autour des taches de diffraction correspondant aux parties sodiques, aussi bien en diffraction des rayons X (Laves, 1952; MacKenzie *et al.*, 1955; Emeleus *et al.*, 1959), qu'en diffraction électronique (Willaime *et al.*, 1972). L'orientation mutuelle du réseau dans les deux parties d'une cryptoper-

thite a été établie par Laves (1952) qui, pour expliquer les satellites, a proposé un modèle qui a été vérifié par les observations au microscope électronique.

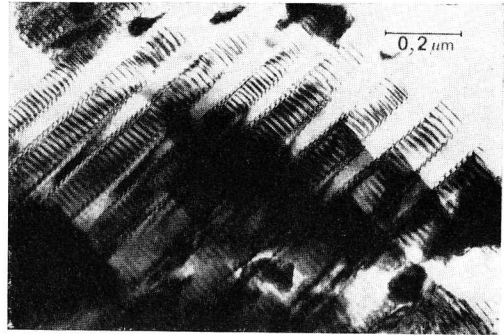


FIG. 1. — Image en microscopie électronique par transmission sur (001) d'une cryptoperthite (F 97), montrant des bandes exsolvées de feldspath potassique monoclinique et de feldspath sodique triclinique maclé suivant la loi de l'albite.

Quand le degré d'ordre dans la charpente est encore plus important les parties potassiques peuvent devenir tricliniques et se macler. Généralement, elles se maclent en quatre domaines suivant les lois de l'albite et du péricline (Laves, 1950). La cohérence entre les parties potassique et sodique est encore gardée, comme le montre la présence de traînées en diffraction des rayons X et électronique. Avec la croissance des parties potassique et sodique et leur inversion de symétrie, la cohérence devient de plus en plus difficile à maintenir à cause de l'augmentation de l'énergie libre due à la déformation des zones à fort gradient de concentration. Avec la rupture de cohérence entre les parties potassique et sodique, on peut parler de la présence de deux phases. L'accolement des deux phases se fait probablement à travers un réseau de dislocations, là où la cohérence est rompue.

L'inversion de symétrie des parties potassiques ne produit pas toujours quatre domaines maclés suivant les lois de l'albite et du péricline. Smith *et al.* (1959) ont décrit une association diagonale pour laquelle apparaissent deux taches de diffraction en diagonale indiquant qu'il existe dans les parties potassiques tricliniques deux orientations cohérentes intermédiaires entre celles correspondant à la macle de l'albite et celles correspondant à la macle du péricline (voir aussi MacKenzie *et al.*, 1962;

Laves *et al.*, 1962). La seule diffraction des rayons X ne leur permettait pas de donner une description de cette association ni d'en fournir une explication.

DESCRIPTION DE L'ASSOCIATION DIAGONALE.

Au cours d'une étude systématique des feldspaths des larvikites au moyen de la microscopie électronique (Willaime *et al.*, 1972), des anorthoses ont été trouvées présentant l'association diagonale. Parmi les cinq échantillons où cette association a été observée, un d'entre eux a été étudié par diffraction des rayons X et des électrons et par microscopie électronique. L'échantillon étudié est extrait d'une larvikite (L 29) présentant un chatoiment bleu et provenant de Wausau, Wisconsin, U. S. A. Sa composition est $Or_{28}Ab_{70}An_2$.

Les diagrammes de diffraction électronique et de diffraction des rayons X (précession de Buerger) permettent de mettre en évidence deux parties cohérentes avec chacune deux orientations principales. La partie la plus abondante correspond à un feldspath sodique maclé selon la loi de l'albite. L'autre partie est potassique avec deux orientations symétriques par rapport au plan (010) de la partie sodique, mais ne semblant pas être en relation de macle entre elles. Nous pensons que les deux orientations sont en fait en relation de macle, mais que les contraintes exercées sur les domaines potassiques les ont amenés à se désorienter légèrement (voir plus loin).

Les paramètres des parties sodiques et potassiques mesurés sur des clichés de précession correspondent à une albite basse température et au microcline maximal, tous les deux légèrement déformés :

	$a \text{ \AA}$	$b \text{ \AA}$	$c \text{ \AA}$	α	β	γ	$V (\text{\AA}^3)$
albite	8,120	12,802	7,177	93° 57'	116° 45'	87° 55'	664,7
microcline	8,615	12,916	7,193	90° 42'	116° 23'	87° 32'	716,2

Les orientations relatives des directions $\langle uow \rangle$ du réseau dans les deux parties de l'anorthose ont été mesurées et elles correspondent presque exactement à celles trouvées par Laves (1952) pour une cryptoperthite à orthose. Les parties sodiques (albite) sont maclées selon la loi de l'albite d'une façon cohérente, parce qu'une forte traînée lie les deux

taches. Les parties potassiques (microcline) sont en association diagonale (Smith *et al.*, 1959), les axes b^* du microcline faisant un angle de 1° avec b^* de l'albite dans un plan qui fait un angle de 10-15° avec la trace de (001) dans (010) et qui est probablement la section rhombique de l'anorthose. Les taches du microcline sont liées entre elles par des traînées (fig. 2 et 4 b). De plus, les taches de l'albite sont liées aux taches correspondantes du microcline par des traînées, ce qui indique que le passage entre les domaines est cohérent. La figure 2 montre le plan de nœuds $h k o$ pour une anorthose de la larvikite L 29.

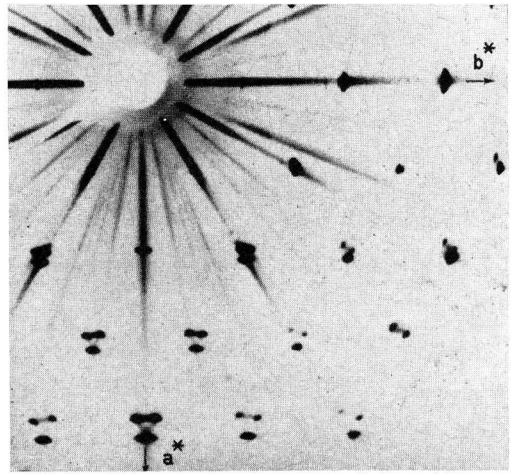


FIG. 2. — Plan $h k o$ du réseau réciproque d'une cryptoperthite (L 29) obtenu par la méthode de précession (CuK α), montrant l'association diagonale. Sur le groupe de taches 400 on remarque les deux taches du microcline reliées par de fortes traînées entre elles et avec les deux taches non résolues de l'albite. Sur les groupes de tache 420, 420 etc... on remarque que la traînée joignant les taches du microcline est inclinée par rapport à b^* de l'albite.

L'étude en microscopie électronique par transmission de cet échantillon a permis de connaître les positions relatives des différents domaines de composition de cette exsolution ; la situation est très différente de celle décrite précédemment (Fleet *et al.*, 1963 ; Bollmann *et al.*, 1968 ; Willaime *et al.*, 1972). Les domaines potassiques ne sont plus des lamelles rectilignes

ou en biseau, mais forment des zigzags ; les domaines sodiques sont compris entre deux lamelles potassiques en zigzag et peuvent former, soit des lamelles en zigzag, soit des losanges, soit des formes intermédiaires (fig. 3).

dans une lamelle en zigzag, chaque coude de la lamelle correspondant à un changement d'orientation du microcline (1, 2, fig. 4 a) ; le plan de séparation entre deux domaines est parallèle au plan (010) du réseau sodique.

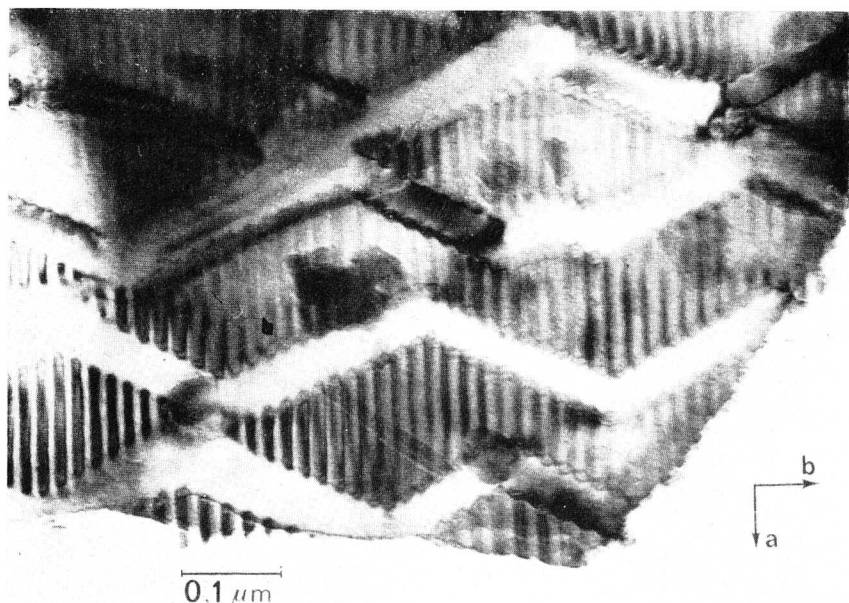


FIG. 3. — Image en microscopie électronique par transmission sur (001) de la cryptoperthite L 29 présentant l'association diagonale. La partie claire en zigzag correspond au microcline ; la partie striée correspond à l'albite maclée.

Nissen (communication écrite, 1972) a observé des structures semblables dans une autre cryptoperthite (L 23) de Langesundfjorden, Norvège. Suivant l'orientation du cristal observé, les taches de diffraction électronique sont plus ou moins bien résolues. Une réflexion $h k 0$ telle que la réflexion 400 (fig. 4 b) présente d'une part des taches bien séparées (1 et 2) correspondant aux paramètres du microcline, et d'autre part, des taches très voisines (3) (l'angle γ^* du feldspath sodique est très peu différent de 90°), présentant une surstructure. Cette surstructure correspond à une périodicité des macles du feldspath sodique.

Des observations au microscope électronique en champ sombre, en utilisant successivement les taches 1, 2 et 3, nous ont permis de déterminer et de délimiter les domaines correspondant aux différentes orientations cristallines. Les deux orientations du microcline se trouvent

Chaque domaine sodique maclé (3, fig. 4 a), compris entre deux lamelles potassiques en zigzag, a une largeur variable ; les micromacles y sont périodiques, c'est-à-dire que leur largeur ne dépend pas de la largeur locale du domaine sodique. Cependant, en effectuant des mesures sur une dizaine de cristaux, on a constaté que la période des macles sodiques était liée à la largeur moyenne de la lamelle correspondante. Cette relation est analogue à celle observée et interprétée dans les exsolutions de feldspath de type classique (Willaime *et al.*, 1972). Les conditions géométriques de ces deux exsolutions étant différentes, l'interprétation de la relation entre période des macles et largeur moyenne de la lamelle sodique devra être reconsidérée pour ce nouveau type d'exsolution en tenant compte des hypothèses de formation.

Les plans d'accolement entre domaines potassiques et domaines sodiques n'ont pas l'orien-

tation comprise entre $(\bar{6}01)$ et $(\bar{8}01)$ observée dans les exsolutions de type classique. Les mesures faites sur une dizaine de micrographies électroniques indiquent que la trace du plan d'accolement dans (001) fait avec l'axe $[010]$ un angle variant de 19 à 32° (angle ρ sur fig. 4 *a*).

Première hypothèse : avant exsolution, la phase monoclinique devient triclinique, puis se macle selon la loi de l'albite. L'exsolution se produit ensuite suivant deux orientations symétriques par rapport au maillage. Puis intervient un maillage de période plus faible des domaines

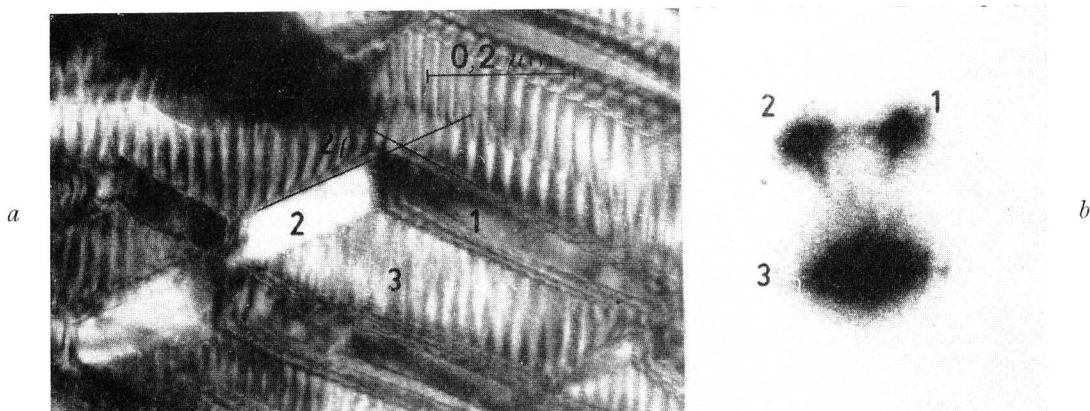


FIG. 4. — *a*. Cryptoperthite L 29. On remarque que le microcline a deux orientations. L'une (1) est en position de réflexion, l'autre (2) ne l'est pas ; le plan d'accolement entre ces deux régions est (010) . L'albite (3) est maclée. 2ρ est l'angle que forment les traces de deux plans d'accolement des parties sodique et potassique dans (001) . — *b*. Diffraction électronique. Réflexion 400 . Les taches 1 et 2 correspondent aux deux orientations du microcline. La tache 3 avec sa surstructure correspond à l'albite maclée.

Dans le plan (001) , la direction $[110]$ fait un angle de 32° avec la direction $[010]$, qui est la trace du plan $(\bar{6}01)$. Cet angle de 32° correspond à la valeur maximale mesurée de l'angle ρ . Le plan d'accolement des domaines a donc dans ce cas la direction $[110]$ (ou $[\bar{1}\bar{1}0]$ symétrique quand le réseau est monoclinique) comme trace dans (001) . La trace du plan d'accolement fait dans (010) un angle de l'ordre de $100-105^\circ$ avec la trace de (001) .

Si la structure décrite était plus grossière (c'est-à-dire si la vitesse de refroidissement du cristal était moins grande), on obtiendrait des microperthites avec des lamelles faisant le même angle. Kôzu (1916) a trouvé une chatoyanance sur un plan près de (110) dans une pierre de lune de Ceylan.

HYPOTHÈSES SUR LA GENÈSE DE CETTE EXSOLUTION.

À l'origine, à haute température, le feldspath formait une seule phase monoclinique. Pour passer de l'état initial à l'état final décrit ci-dessus, trois hypothèses ont été envisagées.

Les contraintes aux parois d'accolement entre domaines créent une désorientation des domaines potassiques (ceux-ci ne sont apparemment plus en relation de maclage au stade final de l'exsolution). L'examen des micrographies conduit à éliminer cette hypothèse. En effet, un maillage dans la phase unique nécessiterait un alignement des coudes des différents zigzags (fig. 5), ce que l'on n'observe pas du tout sur les micrographies (fig. 3). D'autre part, il serait difficile d'expliquer que le feldspath homogène ne se macle que selon la loi de l'albite.

Deuxième hypothèse : le cristal homogène s'exsolvait avant de subir un changement de symétrie. L'exsolution se forme approximativement suivant les plans $(\bar{6}61)$ et $(\bar{8}81)$ qui sont symétriques par rapport au plan de symétrie du réseau monoclinique. Ces plans ont $[110]$ et $[\bar{1}\bar{1}0]$ comme trace dans (001) . Cette décomposition suivant deux orientations entraîne la formation d'un réseau bidimensionnel d'ondes de composition (fig. 6 *a*). Un certain réarrangement est alors nécessaire à l'intersection des bandes riches en sodium et des bandes riches en potassium. Ce réarrangement se produit de telle sorte (fig. 6 *b*) qu'il laisse aux domaines sodiques

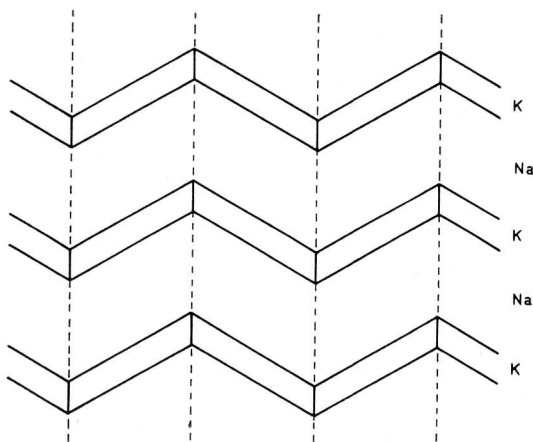


FIG. 5. — 1^{re} hypothèse de formation de l'exsolution : maclage suivant la loi de l'albite avant l'exsolution. L'alignement des coudes suivant le plan de maclé n'est pas observé sur les micrographies.

et potassiques une orientation moyenne parallèle à la direction $[010]$. En examinant les micrographies, on remarque que les parties rectilignes des domaines potassiques sont pratiquement dans le prolongement l'une de l'autre, d'un domaine en zigzag à l'autre. Cette géométrie peut donc être issue du réseau bidimensionnel d'exsolution.

Troisième hypothèse : l'exsolution se produit dans le cristal monoclinique simultanément suivant trois plans : $(\bar{6}01)$ d'une part, et $(\bar{6}61)$ et $(\bar{6}\bar{6}1)$ symétriques, d'autre part, mais avec des vitesses différentes suivant les orientations. Si l'exsolution suivant $(\bar{6}\bar{6}1)$ et $(\bar{6}61)$ est la plus rapide, on aura le schéma de la deuxième hypothèse. Si l'exsolution suivant $(\bar{6}01)$ a une vitesse comparable à celle suivant $(\bar{6}61)$ et $(\bar{6}\bar{6}1)$, le plan d'accolement final sera intermédiaire entre ces orientations ; c'est ce qui est observé sur certaines micrographies où l'angle ρ entre la trace du plan d'accolement et la trace de $(\bar{6}01)$ dans (001) est inférieur à 32° . Cette dernière hypothèse explique plus facilement la continuité des bandes parallèlement à l'axe b .

Lorsque le feldspath sodique devient triclinique, il se maclé suivant la loi de l'albite comme dans la plupart des cryptoperthites. A ce stade, l'ensemble formé du feldspath potassique monoclinique et du feldspath sodique triclinique maclé a comme plan de symétrie le plan (010) passant par le coude de chaque zigzag. La symétrie de cette géométrie conduit le feldspath potassique lorsqu'il devient triclinique, à se

macler suivant la loi de l'albite (le plan de symétrie (010) est conservé), et à avoir comme limite de maclé un plan (010) passant par le coude de chaque zigzag. Pour permettre un relâchement des contraintes dues aux plans d'accolement, une faible désorientation des domaines potassiques par rotation autour de $[106]$ les éloigne légèrement de la relation de maclé.

La direction des exsolutions dépend de l'énergie élastique nécessitée par l'accolement entre les domaines de composition et donc de paramètres différents. L'évaluation de cette énergie élastique en fonction de l'orientation du plan d'exsolution dans ce type de feldspath

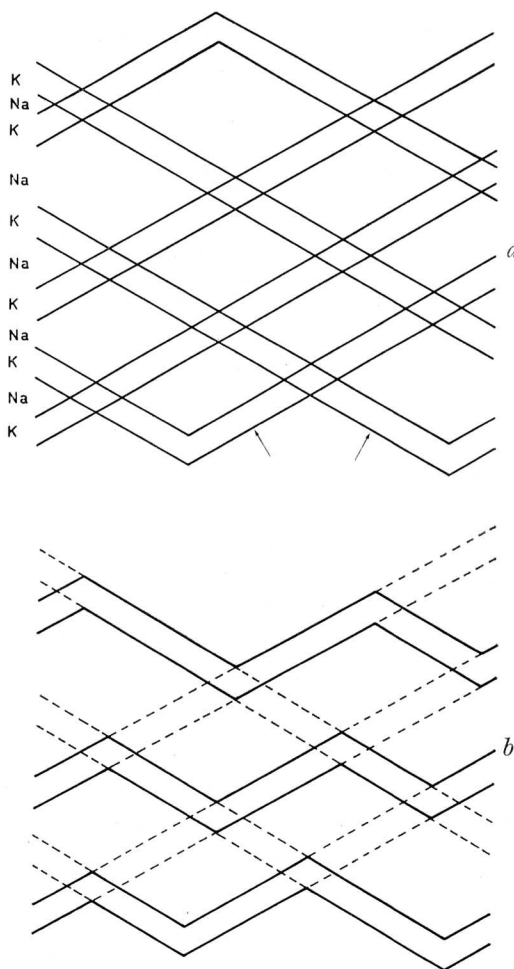


FIG. 6. — 2^e hypothèse de formation de l'exsolution.

6 a : décomposition suivant deux directions données par les flèches, dans un cristal monoclinique.

6 b : réarrangement des différentes zones pendant la croissance formant des lamelles en zigzag dont l'orientation moyenne est suivant b .

devrait permettre de mieux comprendre le processus de formation de cette exsolution, en confirmant ou en rejetant les hypothèses avancées.

Les plans d'accolement dans les perthites sont déterminés par la géométrie du réseau et par les propriétés élastiques du feldspath. Ces plans d'accolement sont irrationnels et il n'est pas possible d'en trouver une explication purement structurale. Néanmoins, les directions $\langle 110 \rangle$ jouent un rôle particulier dans la structure parce qu'il existe des chaînes (Si, Al)-O qui leur sont parallèles. Nous avons représenté sur la projection du feldspath sur (001) (fig. 7) une répartition des ions potassium donnant des plans d'accolement dont la trace est parallèle à $\langle 110 \rangle$.

CONCLUSION.

Nous avons étudié par diffraction des rayons X et des électrons, et par microscopie électronique par transmission un feldspath de larvikite présentant des exsolutions de géométrie très différente de celles décrites précédemment. Étant donné la régularité de la structure, et la cohérence qui existe entre deux domaines de composition différente, il semble que la formation de cette exsolution s'explique plus facilement par une décomposition spinodale que par un mécanisme de nucléation et croissance. Cette décomposition spinodale donne naissance à des domaines sodiques et potassiques ayant des

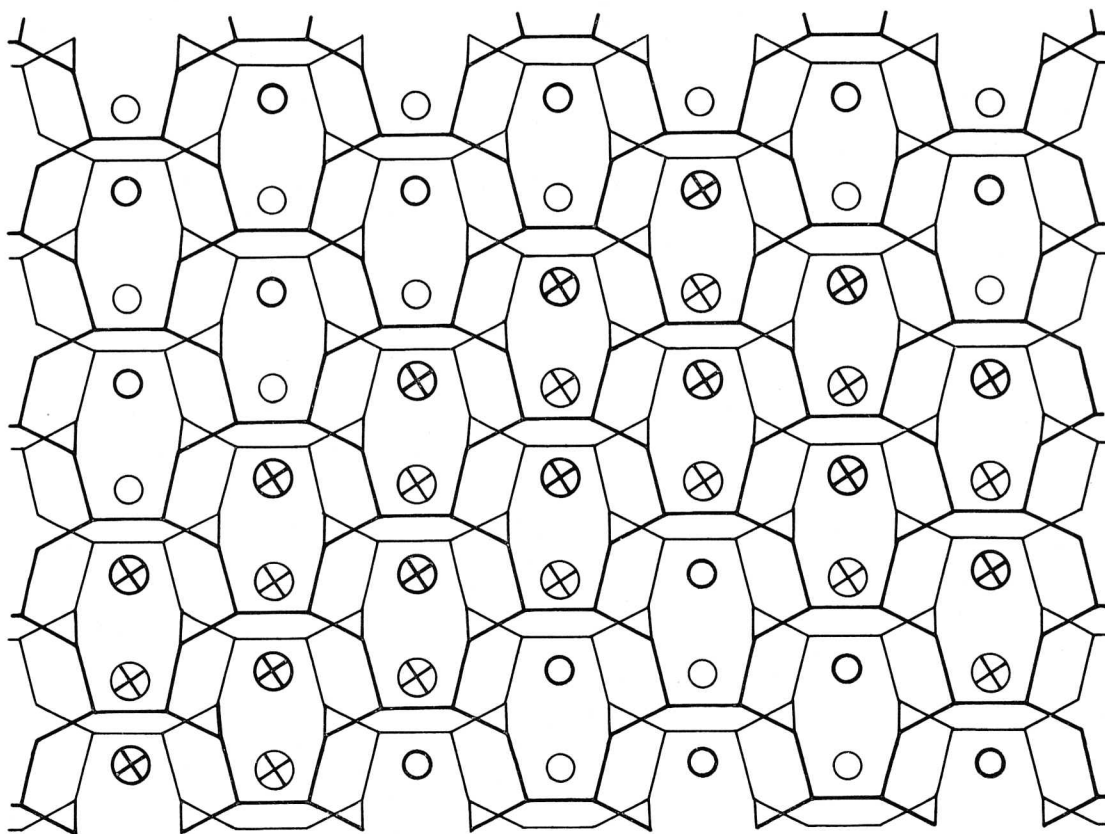


FIG. 7. — Projection suivant c^* sur (001) de la structure idéalisée d'un feldspath. La partie projetée est comprise entre $z = -1/2$ et $+1/2$ (voir Laves 1960, fig. 1 pour une projection avec z compris entre 0 et 1).

Les traits représentent les liaisons entre atomes de Si ou d'Al.

⊗ représente un atome de K.

○ représente un atome de Na.

Le tracé épais correspond à $z > 0$ et le tracé fin à $z < 0$.

On remarque clairement les grandes cavités des éléments alcalins.

L'occupation de ces cavités représente ici schématiquement l'association diagonale.

plans d'accolement d'orientation allant de $(\bar{6}61)$ à $(\bar{6}31)$ ou leurs symétriques par rapport au miroir. Laves (1952) avait montré que l'exsolution suivant $(\bar{6}01)$ s'expliquait par le fait que ce plan était celui de moindre déformation entre les deux domaines de composition. En évaluant les contraintes élastiques lors de la décomposition spinodale, nous envisageons d'essayer d'une part, d'expliquer l'orientation de ce plan d'accolement proche de $(\bar{6}61)$

et, d'autre part, de donner une interprétation de la relation entre la période des macles et la largeur moyenne des lamelles sodiques.

Nous remercions vivement le Dr Nissen de nous avoir fourni l'échantillon L 29 et de nous avoir encouragés pour la réalisation de cette étude.

*Manuscrit reçu le 24 janvier 1972.
Accepté pour publication le 15 février 1972.*

BIBLIOGRAPHIE

- BØGGILD, O. B. (1924). — *Kgl. Danske Videnskab. Selskab., Mat. Fys. Meddel.* 6, 1-79.
- BOLLMANN, W. et NISSEN, H. U. (1968). — *Acta Crystallogr. Danem.* A24, 546-557.
- CAHN, J. W. (1968). — *Trans. metallurg. Soc. A.I.M.E., U. S. A.*, 242, 166-180.
- EMELEUS, C. H. et SMITH, J. V. (1959). — *Amer. Mineralogist* 44, 1187-1209.
- FLEET, S. G. et RIBBE, P. H. (1963). — *Philos. Mag. G. B.*, 8, 1179-1187.
- KÔZÛ, S. (1916). — *Min. Mag.*, 17, 253-273.
- LAVES, F. (1950). — *J. Geology, U. S. A.*, 58, 548-571.
- LAVES, F. (1952). — *J. Geology, U. S. A.*, 60, 549-574.
- LAVES, F. (1960). — *Z. Kristallogr.*, 113, 265-296.
- LAVES, F. et SOLDATOS, K. (1962). — *Z. Kristallogr.*, 117, 209-217.
- LAVES, F. et SOLDATOS, K. (1963). — *Z. Kristallogr.*, 118, 69-102.
- MACKENZIE, W. S. et SMITH, J. V. (1955). — *Amer. Mineralogist*, 40, 707-732.
- MACKENZIE, W. S. et SMITH, J. V. (1962). — *Norsk. Geol. Tidsskr.* 42, 72-103.
- MC CONNELL, J. D. C. (1969). — *Philos. Mag. G. B.*, 19, 221-229.
- OWEN, D. C. et MCCONNELL, J. D. C. (1971). — *Nature*, 230, 118-119.
- SMITH, J. V. (1961). — *Amer. Mineralogist* 46, 1489-1493.
- SMITH, J. V. et MACKENZIE, W. S. (1959). — *Amer. Mineralogist*, 44, 1169-1186.
- WILLAIME, C. et GANDAIS, M. (1972). — *Phys. Status solidi, Allem.* (a) 9, 529-539.
- YUND, R. A. et MCCALLISTER, R. H. (1970). — *Chem. Geol.* 6, 5-30.