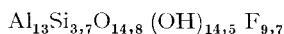


## Remplacements de regroupements atomiques dans la structure zunyite

par ALAIN BAUMER, HUBERT GIMENEZ, RAOUL CARUBA et GUY TURCO,

Laboratoire de pétrologie minéralogique, Faculté des sciences, Nice (1).

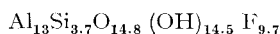
**Résumé.** — Des analyses chimiques effectuées sur une zunyite de synthèse obtenue par voie hydrothermale permettent d'émettre l'hypothèse d'un remplacement de groupements  $\text{SiO}_4$  par  $(\text{OH})_4$  et de vérifier le remplacement OH/F. La formule générale d'une hydrozunyite ainsi synthétisée peut s'écrire :



Le taux de remplacement de  $\text{SiO}_4$  par  $(\text{OH})_4$  dépend de la température pour le milieu réactionnel choisi ; des preuves expérimentales étayent cette hypothèse.

*Replacement of atomic groups in zunyite structure.*

**Abstract.** — Chemical analyses of a synthetic zunyite that was obtained hydrothermally show  $(\text{OH})_4$  replacing  $\text{SiO}_4$  and F replacing OH. The general formula of such a synthesized hydrozunyite can be written :



The rate of replacement of  $(\text{SiO}_4)$  by  $(\text{OH})_4$  depends on temperature for the chosen reaction environment ; experimental data support this hypothesis.

### INTRODUCTION.

La zunyite, minéral peu répandu, ne peut être rattachée au point de vue structural à aucun autre silicate.

La structure proposée par Pauling (1933) a été confirmée par Kamb (1960) qui a établi par la théorie que deux atomes de fluor sont nécessaires à la formation de zunyite et a proposé d'écrire la formule  $\text{Al}_{13}\text{Si}_5\text{O}_{20}[(\text{OH})_{1-y}\text{F}_y]_{16}\text{F}_2\text{Cl}$ .

Par comparaison aux hétéropolyanions complexes, Zagal'skaya et Belov (1963) ont suggéré un groupement  $\text{Al}[\text{SiO}_4]_4$  plutôt que le groupement  $\text{Si}_5\text{O}_{16}$ .

Plus récemment les travaux de Bartl (1970) (diffraction neutronique), et de Louisnathan et Gibbs (1972), ont confirmé différents groupements structuraux établis par Pauling et Kamb (fig. 1).

Au point de vue recherches expérimentales, les résultats sont encore peu nombreux : les travaux de Schlaepfer et Niggli (1914) sont les premiers qui font supposer que la synthèse de la zunyite a été réussie ; mais l'identification optique seule n'a pas permis à ces auteurs d'en avoir la certitude. La première synthèse certaine de ce minéral est due à Turco (1962) qui l'a obtenue par voie hydrothermale, à partir de mélanges d'hydroxyde, de fluorure et de chlorure d'aluminium ajoutés à de la silice amorphe. Le domaine de formation se situe

alors, selon cet auteur, entre 400 et 600° C pour des pressions inférieures à 1 kbar. Turco a mis en évidence l'importance du fluor dans la synthèse de la zunyite et, en accord avec les travaux de Kamb, a conclu que le fluor joue un rôle privilégié dans la structure. Cette affirmation a été fortement contestée par Althaus (1966), qui a prétendu avoir préparé une zunyite Cl en l'absence totale de fluor.

En 1968, reprenant de manière critique les travaux d'Althaus, nous avons pu montrer (Baumer et Turco) que la zunyite-Cl n'existe pas et que le fluor est indispensable à la formation de zunyite.

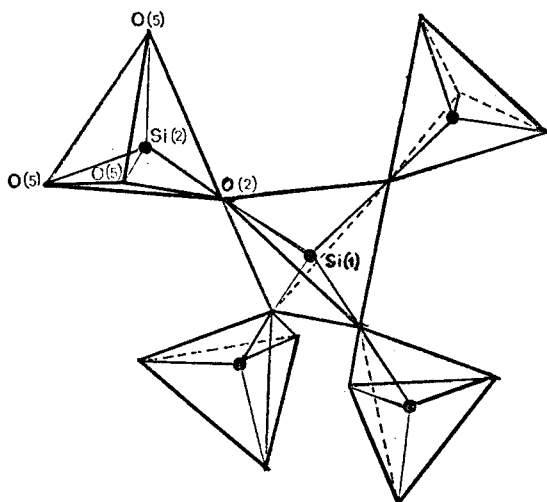
Rosenberg (1972), dans une étude relative aux variations de composition des topazes obtenues par synthèse hydrothermale, indique que la zunyite est présente en dessous de 500° C pour une pression de 2 000 bars dans des milieux réactionnels ne faisant pas apparaître le quartz dans la paragenèse expérimentale.

Aucune donnée sur la composition chimique de zunyites de synthèse n'ayant été publiée dans la littérature, nous avons voulu combler cette lacune en préparant aux fins d'analyse chimique de telles zunyites.

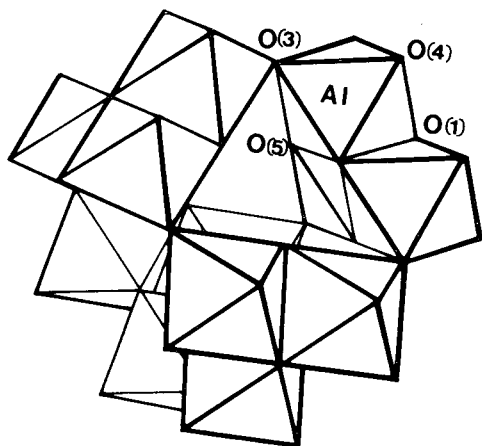
### I. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX PRÉLIMINAIRES.

Dans un premier temps, les essais entrepris par Turco ont été poursuivis afin de délimiter et de préciser le domaine de formation de ce minéral, et d'étudier les paragenèses expérimentales obtenues.

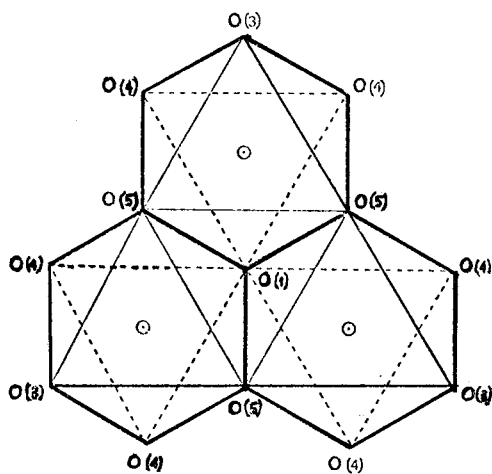
(1) Université de Nice, Parc Valrose, 06034 Nice Cedex. E. R. « Stabilité et Réactivité des Minéraux » associée au C. N. R. S. n° 450.



Groupement  $\text{Si}_5\text{O}_{16}$   
(cf. Pauling, 1933)



Groupement  $\text{Al}_{12}\text{O}_{16}(\text{OH})_{30}$



Sous-groupe  $\text{Al}_3(\text{O}, \text{OH}, \text{F})_{13}$

FIG. 1. — Groupements structuraux de la zunyite.

Pour un mélange correspondant à la formule  $\text{Al}_{13}\text{Si}_5\text{O}_{20}(\text{OH})_{13}\text{F}_3\text{Cl}$ , proche des formules des zunyites naturelles, dans les conditions expérimentales suivantes : température comprise entre 300-600° C, pression inférieure ou égale à 2 kbars, durée expérimentale de quelques jours, la zunyite se forme *toujours* en présence d'autres phases et plus particulièrement de boehmite, kaolinite, pyrophyllite, X andalousite, hydralsite et topaze (les trois dernières phases correspondent aux températures les plus élevées du domaine de formation) ; la séparation de zunyite pure est alors difficile.

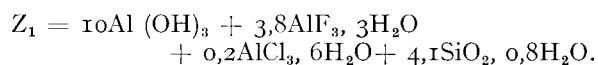
Pourquoi, dans ces conditions expérimentales, la zunyite ne se forme-t-elle jamais seule ? C'est le problème nouveau qui s'est alors posé et que nous avons été amené à résoudre afin de disposer d'une quantité suffisante de zunyite de synthèse isolée.

## II. ESSAIS DE SYNTHÈSE DE ZUNYITE SEULE.

### 1. Mélange réactionnel et conditions expérimentales.

Nous avons modifié le mélange réactionnel mis en œuvre en prenant pour guide les possibilités de remplacements atomiques théoriquement « acceptables » dans cette structure.

Le remplacement d'une certaine quantité de silicium par de l'aluminium tétracoordonné ayant été envisagé (Pauling et Kamb), différents mélanges de rapport  $\text{Al}/\text{Si} > 2,6$  ont été préparés. Plusieurs d'entre eux permettent d'obtenir la zunyite seule, notamment le mélange  $Z_1$  composé de gibbsite fine ( $1 \mu$  Pechiney), de chlorure d'aluminium hexahydraté (Merck), de fluorure d'aluminium trihydraté et de gel de silice (Prolabo) dans les proportions suivantes :



L'intérêt de ce mélange réside dans sa faible quantité de Cl et sa forte concentration en fluor.

Le mélange de cette composition est introduit dans des tubes en or qui sont ensuite scellés et placés dans des autoclaves ; la pression et la température peuvent être ajustées indépendamment l'une de l'autre (appareillage Tem-Pres).

### 2. Domaine de formation.

L'ensemble des résultats pour le mélange  $Z_1$  est résumé dans le tableau I. Le mélange réactionnel évolue d'abord pour se transformer en kaolinite, boehmite et fluorure d'aluminium (designé par la lettre R). L'étude cristallographique de ce fluorure est due à Cowley et Scott (1948). Ce composé existe à l'état naturel, son nom est la ralstonite (Pauly 1965), mais une partie de l'aluminium y est remplacée par du sodium et du magnésium.

La zunyite se forme *seule*, sans autre phase décelable aux rayons X entre 350° C et 400° C, pour

des pressions inférieures à 1 000 bars. Entre 400 et 600° C, quelle que soit la pression, la topaze accompagne la zunyite, et, pour certaines expériences, à partir de 500° C on note également la présence de ralstonite : en faible quantité, ce minéral n'est pas toujours décelé par la méthode des poudres, mais il a été identifié avec certitude sur monocristal en utilisant une chambre de Gandolfi.

Aux températures encore plus élevées ( $\theta > 600^\circ \text{C}$ ), la topaze et le corindon sont les seules phases identifiées aux rayons X. Le rapport Al/Si étant égal à 2 pour la topaze, et à 3,4 pour notre mélange, l'aluminium en excès se retrouve sous forme de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (corindon).

TABLEAU I.

## Domaine de formation de l'hydrozunyite.

TEMPÉ- RATURE ( $^\circ \text{C}$ )	PRESSION (kbars)	DURÉE (j)	IDENTIFICATION R. X.
280	0,5	2	B + K + R
300	0,5	5	B + K + R
315	0,4	4	Z + B + K + R
315	2	4	Z + B + K + R
320	0,5	5	Z + B + K + R
340	0,1	6	Z + K + R
350	0,1	5	Z
350	0,4	5	Z
350	0,5	2	Z + (R)
350	0,5	4	Z
350	0,5	5	Z
350	2	8	Z + (T)
360	0,5	2	Z
370	0,5	3	Z + (R)
370	0,5	2	Z
390	0,5	3	Z
400	1	16	Z
400	0,5	4	Z
400	2	3	Z + (T)
420	0,5	3	Z + (T)
440	0,5	3	Z + (T)
450	0,5	3	Z + (T)
450	2	7	Z + (T)
450	4	6	Z + (T)
485	0,5	4	Z + (T)
500	0,5	3	Z + (T)
500	2	6	Z + (T) + (R)
500	4	2	Z + (T)
520	4	5	Z + (T) + (R)
530	0,1	3	Z + H
550	0,5	5	Z + T
550	2	5	Z + T
590	4	3	T + R
650	0,5	5	T + C
700	0,5	4	T + C
700	0,8	2	T + C

B = boehmite  
C = corindon  
H = hydralsite  
K = kaolinite

R = ralstonite  
T = topaze  
Z = zunyite  
( ) = faible quantité

Afin d'effectuer les analyses chimiques et d'autres déterminations dans les meilleures conditions, une quantité importante de zunyite (2 g) a été préparée

en une série d'expériences. Les conditions expérimentales choisies sont les suivantes : 360° C et 0,500 kbar. Les produits contenus dans les tubes en or sont humides et le pH est acide. Pour chaque expérience l'analyse radiocristallographique a été effectuée.

## III. ANALYSES CHIMIQUES.

## 1. Méthode analytique.

Les éléments suivants sont dosés : Al, Si, F, Cl et  $\text{H}_2\text{O}$ . Le silicium, l'aluminium et le chlore sont dosés par des méthodes spectrophotométriques (auto-analyseur Technicon). Le dosage du fluor est effectué au moyen d'une électrode spécifique (Beckman). L'eau est déterminée par thermolyse du produit, en présence d'un excès de CaO afin de piéger le fluor sous forme de fluorure de calcium  $\text{CaF}_2$ .

La précision et la reproductibilité des valeurs ont été appréciées en procédant par comparaison avec des mélanges synthétiques dont les teneurs en Al, Si, F et Cl sont proches des valeurs des zunyites naturelles.

## 2. Zunyites naturelles.

Les analyses ont d'abord été effectuées sur des échantillons de zunyite naturelle dont les analyses chimiques ont déjà été publiées, afin de vérifier la valeur de nos méthodes et de pouvoir les appliquer par la suite à la zunyite de synthèse.

Trois composés naturels ont été étudiés : la zunyite de Béni-Embarek (Algérie) (Turco 1962), la zunyite de Red Mountain Colorado (U. S. A.) (Penfield 1893) et la zunyite de Postmasburg (Afrique du Sud) (Nel 1930 et Vermaas 1952). Nous reportons dans le tableau II nos valeurs ainsi que celles qui ont été publiées par les auteurs pour  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , F et Cl.

Nous sommes en bon accord avec les analyses publiées, à l'exception des valeurs du fluor et du chlore pour la zunyite de Postmasburg, valeurs déjà contestées par Kamb (1960) et Turco (1962). Selon Vermaas, la variation de composition chimique (F, Cl) expliquait la valeur élevée du paramètre  $a = 14,03 \text{ \AA}$  qu'il avait déterminée. Nos résultats analytiques et notre détermination du paramètre  $a$ , à partir de  $d_{660}$ , effectuée au diffractomètre ( $a = 13,870 \pm 0,005 \text{ \AA}$ ) indiquent que cet échantillon de Postmasburg a une composition chimique voisine de celle des autres zunyites naturelles.

## 3. Zunyites de synthèse.

3.1. *Traitement préalable de l'échantillon* : certaines précautions ont été prises afin d'obtenir un composé homogène et pur avant d'effectuer les analyses chimiques.

Le produit est d'abord lavé à l'eau permutée chaude jusqu'à disparition des halogènes en excès,

TABLEAU II.

## Analyses comparatives des zunyites naturelles.

(Pourcentages en poids.)

ÉLÉMENTS DOSÉS	BENI EMBAREK	BENI EMBAREK	BENI EMBAREK	RED MOUNTAIN	RED MOUNTAIN	POST- MASBURG	POST- MASBURG
SiO <sub>2</sub> .....	30,90	31,10	24,09	24,11	24,00	24,10	24,80
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	51,45	51,60	56,69	57,20	56,80	56,85	57,20
F.....	5,35	6,55	5,88	5,81	5,92	0,40	5,85
Cl.....	2,57	2,28	2,82	2,62	2,65	4,80	2,97
Auteurs.....	Turco (1962)	Baumer <i>et al.</i>	Turco correction quartz (1962)	Penfield (1893)	Baumer <i>et al.</i>	Nel (1930)	Baumer <i>et al.</i>

et en particulier des ions Cl<sup>-</sup> qui ne sont pas entrés dans la structure (vérification par le nitrate d'argent).

Afin d'éliminer la ralstonite, dont la présence toujours possible peut ne pas être décelée aux rayons X, nous lavons le produit à la soude (10 %). La zunyite ainsi traitée est relavée à l'eau permutée. L'absence de Na est vérifiée par la méthode de l'acétate double d'uranyle de zinc (Charlot et Bezier, 1955). La zunyite est ensuite séchée à l'étuve à 110° C jusqu'à poids constant. Une vérification de la pureté de notre composé est réalisée par analyse radiocristallographique et par une étude optique au microscope polarisant.

3.2. *Résultats et interprétation* : dans le tableau III sont reportés les résultats analytiques concernant

la zunyite de synthèse avant (1) et après chauffage à 1100° C (4).

Les pourcentages obtenus par analyse chimique (1) sont comparés successivement aux pourcentages calculés :

— d'une zunyite dont la formule se rapproche le plus des données analytiques : (2) ;

— d'une zunyite hypothétique ayant la même quantité de fluor, mais ne faisant pas intervenir de remplacement SiO<sub>4</sub> par (OH)<sub>4</sub> : (3).

Les résultats des analyses de la zunyite de synthèse obtenue dans les conditions choisies font apparaître des différences importantes par rapport aux zunyites naturelles ; la formule structurale a été calculée à partir des données analytiques ; il est ainsi possible de calculer le nombre d'atomes con-

TABLEAU III.

## Analyses chimiques de la zunyite de synthèse.

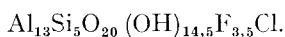
ÉLÉMENTS CONSTI- TUTIFS	MINÉRAL					
	Zunyite hypothétique					
	1	2	3	4	5	6
	Zunyite de synthèse	Al <sub>13</sub> Si <sub>3,7</sub> O <sub>14,8</sub> (OH) <sub>14,5</sub> F <sub>9,7</sub>	Al <sub>13</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>20</sub> (OH) <sub>9,1</sub> F <sub>9,9</sub>	Zunyite de synthèse 1100° C (mullite)	Formule hypothétique 6,5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 2,6 SiO <sub>2</sub>	Zunyite de synthèse + CaO
SiO <sub>2</sub> .....	19,80	19,78	26,00	19,00	19,05	19,70
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ....	59,40	59,08	57,46	80,90	80,95	58,60
F.....	16,20	16,42	16,30			16,10
H <sub>2</sub> O.....	11,50	11,62	7,10			
Correc- tion F.	6,82	— 6,91	— 6,86			
Total.	100,08	99,99	100,00	99,90	100,00	

TABLEAU IV.

## Formules structurales.

ÉLÉMENTS	Si	Al	OH	F	Cl	OH + F + Cl
Zunyite hypothétique.....	5	13	14,5	3,5	1	19
Hydrozunyite (synthèse).....	3,71	13,00	14,35	9,58	0	23,93

tenus dans la maille ; pour obtenir le nombre d'atomes contenus dans la formule unitaire, nous divisons par  $Z = 4$  le nombre de molécules par maille pour la zunyite. Dans le tableau IV sont reportées les valeurs calculées selon cette méthode pour la zunyite de synthèse, et les valeurs déduites pour une zunyite hypothétique de formule :

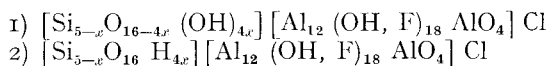


Cette reconstitution de la formule, à partir des données analytiques, met en évidence un déficit en silice et une augmentation dans la somme (OH + F + Cl).

La valeur 3,5 du rapport Al/Si pouvait faire penser à un remplacement de  $\text{SiO}_4$  par  $\text{AlO}_4$ , ce genre de remplacement étant admis pour les zunyites naturelles ; la formule de la zunyite de synthèse aurait alors pu s'écrire  $\text{Al}_{14}\text{Si}_4\text{O}_{20}(\text{OH}, \text{F})_{18}$  avec OH + F = 18 ; or le nombre d'anions (OH + F) déduit des analyses est égal à 24 et non 18 : cette hypothèse n'est donc pas valable et doit être abandonnée.

Nous avons considéré l'éventualité d'un remplacement de  $\text{SiO}_4$  par  $(\text{OH})_4$ . Cette possibilité est actuellement admise au moins pour les orthosilicates ; l'étude cristallographique d'un remplacement de ce type a été faite pour les grenats (subnésosilicates selon Strunz) par Cohen-Addad *et al.* (1967). Ces auteurs ont montré que le tétraèdre  $(\text{OH})_4$  entraînait une dilatation du paramètre cristallographique consécutive à l'élargissement des tétraèdres ; les atomes d'hydrogène se placent au milieu des faces, un peu à l'extérieur ; les tétraèdres  $(\text{OH})_4$ , pour les orthosilicates, ne forment pas d'entité structurale.

La zunyite n'étant pas un orthosilicate, mais un silicate particulier avec un groupement  $\text{Si}_5\text{O}_{16}$ , on peut écrire sa formule de deux façons :



Dans la première formule,  $x$  doit être compris entre 0 et 4 et le remplacement est de type  $(\text{SiO}_4, (\text{OH})_4)$  : quant à la deuxième formule la valeur de  $x$  peut varier entre 0 et 5, ce qui indique un remplacement  $(\text{Si}^{4+}, 4\text{H}^+)$ . Ce dernier remplacement a été

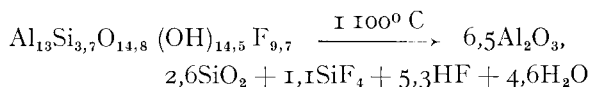
étudié par Bukin et Makarov (1967) pour l'hydrozonalite par diffraction des neutrons : il y a formation de liaisons hydrogène, ce qui entraîne de faibles variations du volume de la maille.

Pour cette zunyite synthétisée,  $x = 1,3$  ; on peut donc la qualifier d'hydrozunyite.

### 3.3. Vérification expérimentale de l'interprétation proposée.

#### 1. Décomposition thermique :

La perte de masse de 26,5 % mesurée à 1100° C pour cette hydrozunyite correspond à la réaction de décomposition suivante :



Les analyses chimiques effectuées sur le produit calciné font ressortir, par rapport au dosage de la zunyite avant calcination, deux points importants :

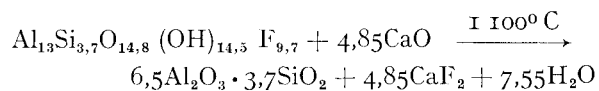
— la thermolyse s'effectue avec départ de silicium sous forme de  $\text{SiF}_4$  ; cela avait déjà été mis en évidence pour la zunyite de Beni-Embark par Turco (1962), mais la perte de  $\text{SiO}_2$  est beaucoup plus importante pour cette zunyite de synthèse (6 % au lieu de 2 % de  $\text{SiO}_2$ ) que pour la zunyite naturelle du fait de la différence de teneur en fluor ;  
—  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ne subit aucune perte au cours de la calcination (vérifié par analyse).

REMARQUE : le produit obtenu après calcination est de la mullite (aucune autre phase n'est décelée par rayons X) ; cette mullite est riche en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et répond à la formule  $2,5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ .

#### 2. Thermolyse en présence de CaO, détermination de $\text{H}_2\text{O}$ .

L'introduction de CaO en quantité suffisante a pour but de retenir le fluor libéré lors de la thermolyse, sous forme de  $\text{CaF}_2$  (fluorine).

Pour un mélange de rapport F/Ca = 2, on peut proposer le schéma réactionnel suivant :



Afin d'être certain de retenir tout le fluor, on ajoute un excès de CaO (le mélange étudié contient

100 mg de zunyite  $Z_1 + 60$  mg de CaO). Il se forme alors de la mullite, de la fluorine et un aluminat calcique de formule  $12CaO, 7Al_2O_3$  dont l'apparition prouve bien que CaO est en excès par rapport au fluor.

Lorsque le fluor est totalement retenu sous forme de  $CaF_2$ , la perte de masse correspond donc exclusivement au départ de  $H_2O$ ; or dans cette analyse (tableau III, col. 6), la quantité de fluor est de 16,1 au lieu de 16,2 %. On est donc certain que le fluor a été totalement retenu. Remarque : les pourcentages ont été recalculés par rapport à la quantité de zunyite du mélange.

### 3.4. Remplacement $SiO_4$ par $(OH)_4$ : autres déterminations.

On peut mettre en évidence le remplacement d'un élément par un autre, en mesurant certaines propriétés physiques, particulièrement la densité et les paramètres cristallographiques.

#### 1. Mesure de la densité :

La détermination de la densité a été effectuée par la méthode de flottaison. On effectue une centrifugation afin de s'assurer de l'égalité des densités du liquide et de la poudre. La mesure se fait en utilisant un picnomètre de précision.

Pour les échantillons de zunyite naturelle, la densité varie de 2,87 à 2,90 selon l'échantillon.

Pour la zunyite de synthèse la valeur mesurée est :  $D_m = 2,79 + 0,02$ . La valeur calculée est :  $D_x = 2,77$ .

#### 2. Mesure du paramètre $a$ :

La détermination du paramètre  $a$  est réalisée à partir de la réflexion (660), par enregistrement diffractométrique; le quartz est utilisé comme étalon interne.

Le paramètre de l'hydrozunyite est  $a = 13,904 \pm 0,005$  Å au lieu de  $13,870 \pm 0,005$  Å pour la zunyite de Béni-Embareck.

L'hydrozunyite comprend 9,7 atomes de fluor au lieu de 4 dans la zunyite de Béni-Embareck.

Le remplacement de OH par F entraîne une diminution du paramètre, la distance Al-F étant plus courte que la distance Al-O. Par contre, le remplacement de  $SiO_4$  par  $(OH)_4$  entraîne un accroissement du paramètre (Cohen-Addad *et al.*, 1967).

Pour l'hydrozunyite, la faible variation de paramètre observée peut alors s'expliquer par les deux

remplacements simultanés  $SiO_4$  par  $(OH)_4$  et  $(OH)$  par F, et par l'absence de chlore qui a été remplacé par du fluor.

#### N. B. : Influence de la température.

Le paramètre de la zunyite de synthèse varie avec la température de formation du minéral. Ainsi, à  $550^\circ C$  et 500 bars, la zunyite qui se forme, en présence de topaze, a subi une diminution de paramètre :  $a = 13,82 \pm 0,01$  Å (détermination sur film).

Il n'a pas été possible d'effectuer l'analyse chimique de la zunyite dans ce mélange Z + T, mais cette diminution de paramètre doit certainement provenir d'une diminution du remplacement de  $SiO_4$  par  $(OH)_4$ , car on ne peut envisager une zunyite plus fluorée pour diverses raisons toutes convergentes :

— la zunyite synthétisée ici est déjà située vers la limite supérieure du taux de remplacement en fluor ;

— cette zunyite présente un spectre d'absorption I. R. dans lequel le pic à  $1070\text{ cm}^{-1}$  révélant la substitution du fluor (Baumer, thèse en cours) indique une zunyite moins fluorée que l'hydrozunyite obtenue seule ;

— la coexistence de la topaze, minéral contenant une proportion élevée de fluor, mobilisant donc une part du fluor mis en réaction.

### 3. Remplacement de OH par F mis en évidence par absorption I. R.

Les recherches effectuées par absorption I. R. sur différentes zunyites naturelles et synthétiques ont permis l'interprétation du spectre I. R.; la bande  $1070\text{ cm}^{-1}$  correspond à l'absorption due à la liaison Al-O-H ( $O_4$ ), cette bande diminue quand le remplacement de OH par F augmente.

#### CONCLUSION.

L'ensemble des déterminations (analyses chimiques, densité, paramètre) est suffisamment cohérent pour démontrer que dans nos conditions expérimentales il y a un remplacement de  $SiO_4$  par  $(OH)_4$  (type Cohen-Addad *et al.*, 1967); le remplacement de OH par F y est encore plus important que dans certaines zunyites naturelles appelées dillnites (Konta et Mraz (1961)).

#### BIBLIOGRAPHIE

- ALTHAUS, E. (1966). — Der Stabilitätsbereich des Pyrophyllits unter des Einfluss von sauren. *Contr. Mineral. and Petrol.*, 13, 31-50.
- BARTL, H. (1970). — Untersuchung der Wasserstoffbindungen in Zunyit  $Al_{12}(OH, F)_{18}[AlO_4][Si_5O_{16}]Cl$ ; durch Neutronenbeugung. *N. Jb. Miner. Mh.*, 12, 552-57.
- BAUMER, A. et TURCO, G. (1968). — Essais de synthèse de la zunyite exempte de fluor par voie hydrothermale. *C. R. Acad. Sc. Paris*, 256, Série D, 467-70.
- BAUMER, A. et TURCO, G. (1971). — Étude morphologique comparée de cristaux de zunyite synthétiques et naturels. *C. R. Acad. Sc. Fr.*, 272, Série D, 1473-76.
- BUKIN, V. I. and MAKAROV, Ye. S. (1967). — Crystal structure of hydrosodalite according to neutron diffraction analysis. *Geochemistry*, 4, 19-28.

- CHARLOT, G. et BEZIER, D. (1955). — Analyse quantitative minérale, 3<sup>e</sup> édit., Paris, Masson.
- COHEN-ADDAD, C., DUCROS, P. et BERTAUT, E. F. (1967). — Étude de la substitution du groupement  $\text{SiO}_4$  par  $(\text{OH})_4$  dans les composés  $\text{Al}_2\text{Ca}_3(\text{OH})_{12}$  et  $\text{Al}_2\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)_{2,16}(\text{OH})_{3,36}$  de type grenat. *Acta Crystallogr.* 23, 220-30.
- COWLEY, J. M. et SCOTT, T. R. (1948). — Basic fluorides of aluminium. *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 105-09.
- KAMB, W. B. (1960). — The crystal structure of zunyite. *Acta Crystallogr.* 13, 15-24.
- KONTA, J. et MRAZ, L. (1961). — Dillnite and its relation to zunyite. *Amer. Mineral.* 46, 629-36.
- LOUISNATHAN, S. J. et GIBBS, C. V. (1972). — Aluminium silicon distribution in zunyite. *Amer. Mineral.* 57, 1089-1108.
- NEL, L. T. (1930). — A new occurrence of zunyite near Postmasburg South. Africa. *Miner. Mag.* 128, 207-216.
- PAULING, L. (1933). — The crystal structure of zunyite  $\text{Al}_{13}\text{Si}_5\text{O}_{20}(\text{OH}, \text{F})_{18}$  Cl. *Z. Krist. Min.* 84, 422-52.
- PAULY, H. (1965). — Ralstonite from Ivigtut, South Greenland. *Amer. Mineral.* 50, 1851-64.
- PENFIELD, S. L. (1893). — Zunyite from Red Mountain, Ouray Co., Colorado. *Am. J. Sc.* 45, 397-98.
- ROSENBERG, P. E. (1972). — Composition variation in synthetic topaz. *Amer. Mineral.* 57, 169-87.
- SCHLAEPFER, M. et NIGGLI, P. (1914). — Neue Beiträge zur hydrothermalen Mineralbildung. *Z. Anorg. Chem.* 87, 52-80.
- TURCO, G. (1962). — La zunyite; recherches expérimentales physico-chimiques en liaison avec l'étude du nouveau gisement de Beni-Embarek. *Bull. Soc. fr. Minéral. Crist.* 85, 406-58.
- VERMAAS, E. H. S. (1952). — Zunyite from Postmasburg, South Africa. *Amer. Mineral.* 37, 960-65.
- ZAGAL'SKAYA, Yu. G. et BELOV, N. B. (1963). — Concerning the crystal structure of zunyite  $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{18}\text{Si}_5\text{O}_{20}\text{Cl} = \text{Al}_{12}(\text{OH})_{18}\text{SiO}_4 \cdot \text{Al}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}$ . *Kristallografiya*, 8, 533-37. (*Transl. Soviet. Phys. Crystallogr.* 8, 429-32, 1964).