JUN

Bulletin

de la

Société française

de

Minéralogie et de Cristallographie

Périodique trimestriel publié avec le concours du Centre National de la Recherche Scientifique

MASSON et C^{ie}, dépositaires 120, boul. S^t-Germain, PARIS, 6^e

549.05 B93

Les minéralogistes classèrent la zunyite dès sa reconnaissance comme espèce minérale, mais semble-t-il avec difficulté. Groth (1897) la rangea avec la dumortiérite par analogie chimique $(SiO_4)_3Al_2$ [Al (OH, F, Cl)₂]₆ et $(SiO_4)_3Al_2$ [AlO]₆; Doelter (1917) la rapprocha de la topaze dans le groupe des fluosilicates d'aluminium, mettant ainsi l'accent sur la présence du fluor dans la composition chimique.

Dana enfin (1932) la rattacha au groupe de la sodalite et au sous-groupe helvite-ultramarine en se basant sur la similitude morphologique de ces minéraux.

Wyckoff, passant outre à la classification de Dana, et prenant pour hypothèse de travail, l'arrangement atomique établi par Pauling, plaça la zunyite dans les structures tridimensionnelles diverses marquant ainsi l'originalité et l'isolement minéralogiques de ce minéral.

Une nouvelle période de reconnaissance de gisements fut ouverte en 1939 par Astashenko avec la zunyite du Kazakstan ; Lovering et Stringham suivirent en 1945 avec le gisement de Silver City sommairement étudié ; en 1952 Vermaas réétudia la zunyite de Postmasburg et Kamb, enfin, en 1960 publia une mise au point de la structure (affinement) en utilisant les méthodes modernes de calcul des structures.

Ayant identifié la zunyite à Béni-Embarek, notre attention s'est tout naturellement portée sur cette espèce minérale; c'est ainsi que les diverses sources bibliographiques citées ci-dessus nous ont permis de constater sa rareté dans le le monde avec comme corollaire un nombre relativement restreint de données descriptives et expérimentales ; par ailleurs ce minéral étant jusqu'alors inconnu en Algérie, sa description constituait un élément nouveau pour la minéralogie de cette région. Ces circonstances et le fait de disposer à Beni-Embarek d'un gisement riche et assez important nous ont amené à considérer comme utile une étude dont nous donnons ici les résultats. Nous nous sommes donc proposé, dans ce travail, de reprendre sur nos échantillons la détermination de l'ensemble des propriétés de la zunvite et aussi de tenter d'une part, en examinant comparativement les échantillons provenant de plusieurs autres gisements, d'autre part en exécutant de nouvelles expériences utilisant des techniques modernes, de préciser les propriétés qui permettent une meilleure connaissance du minéral.

CHAPITRE I

DESCRIPTION DU GISEMENT DE BENI-EMBAREK

C'est au cours de reconnaissances géologiques entreprises par les services scientifiques de l'E. G. A. (Électricité et Gaz d'Algérie) que M. Lambert, géologue de ces services, recueillit un fragment de roche altérée, blanche, qui présentait la particularité de montrer des cristaux tétraédriques rose pâle répartis dans la masse constituant gangue. Ce premier échantillon, apporté au Laboratoire pour identification, fut l'objet d'une détermination minéralogique préliminaire; celle-ci nous permit de conclure, quant à la nature des cristaux, qu'il s'agissait probablement du minéral décrit sous le nom de zunyite.

I, I.

L'intérêt d'une étude aussi complète que possible ayant été démontré, comme cela a été indiqué dans l'introduction, nous avons effectué une première mission afin de localiser le gisement et de procéder à la récolte d'une quantité suffisante de matière pour mener à leur terme les nombreux essais physico-chimiques prévus. C'est dans la vallée de la Soummam, à 15 km au S-O de Bougie sur la rive droite (route de Bougie à Oued-Amizour), près du village de Beni-Embarek (fig. I-I) que se situe ce nouveau gisement de zunyite ; les coordonnées limites en sont les suivantes : 703.700 \pm 100 m ;



FIG. I-I. — Situation géographique du gisement.

 379.400 ± 50 m; feuilles nos 26 et 47, Algérie, département de Constantine. Deux autres missions nous ont permis d'explorer mais sommairement seulement (accessibilité difficile des lieux due aux circonstances délicates du moment), la zone du gisement dans un rayon de 50 à 100 m. La roche constituant la plus grande partie du terrain de ce secteur est blanchâtre. de consistance terreuse, et non homogène : il s'agit d'une argile assimilable à une bentonite, montrant toutefois des feldspaths (probablement résiduels) présents sous forme de cristaux inclus dans la masse et souvent visibles à l'œil nu. Dans cet ensemble apparaissent deux affleurements parallèles, approximativement dirigés N-S, dont la largeur varie de 1 à 3 m; ces affleurements semblent avoir une grande épaisseur puisqu'ils apparaissent sur toute la hauteur du talus bordant la route côté Sud, et qu'ils se retrouvent encore tout au long de la pente abrupte descendant de la route vers l'oued côté Nord: ils s'enfoncent ensuite sous le lit de cet oued où l'on perd leur trace ; il y a donc lieu de noter l'importance du gisement dont une partie seulement a pu être reconnue ; il serait intéressant dans ce domaine de prospecter la rive gauche, certains indices (présence de bancs d'argile de même nature aux environs du village de La Réunion) permettant de penser que le gisement pourrait se retrouver de ce côté du lit de la Soummam. Les affleurements sont constitués de blocs rocheux réunis entre eux pour former une arête ininterrompue ; ces blocs sont toujours recouverts de terre arable et de végétation qui les dissimulent à l'observation directe ; c'est donc une circonstance heureuse, la rectification du talus pratiquée pour le passage de la route en corniche, qui a permis la mise à nu du gisement proprement dit apparaissant alors en coupe verticale.

La roche formant ces affleurements est une rhyolite très fortement altérée dans laquelle la zunyite se présente essentiellement sous deux aspects : selon le premier, les cristaux constituent des traînées onduleuses et ramifiées orientées au hasard de 5 à 10 cm de largeur ; dans ces traînées les cristaux sont juxtaposés, presque au contact ; entre les traînées il n'y a pratiquement aucun cristal ;

selon le second, les cristaux sont disséminés uniformément dans la masse sans accumulation locale.

Ces observations sont à rapprocher des indications données par Erhmann (1935) qui a Buil. Soc. tranç. Minér. Crist., 1962. décelé dans ce secteur l'existence d'un métamorphisme tertiaire au contact de granites tertiaires (dellenitoïdes) ; plus récemment Duplan (1952) a noté à la périphérie de ce même secteur la présence de « massifs de roches volcaniques de la famille des granites » alors qu'au centre « sont localisées des roches d'épanchement de la famille des rhyolites, interstratifiées au milieu des brèches volcaniques et des tufs ».

I, 2.

Du point de vue minéralogique, nous avons distingué d'une part la pâte constituant le liant — la gangue proprement dite — et d'autre part les minéraux associés ; la gangue est dans sa plus grande partie constituée de pyrophyllite ainsi que le montrent différents essais physicochimiques :

a) Diffraction des rayons X: le spectre de poudre enregistré à la fois graphiquement et photographiquement est celui d'une pyrophyllite assez pure et bien cristallisée (profil des raies net). Toutefois il faut noter des raies étrangères au spectre de la pyrophyllite et dont l'explication sera donnée plus loin (fig. I-2).



FIG. I-2. — Diagramme de poudre de la gangue (CuK α , $\Delta V = 4 \text{ okV}$, I = 4 mA).

29

b) Analyse chimique spectrographique : elle a levé le doute résultant de l'extrême ressemblance des spectres de diffraction de rayons X du talc et de la pyrophyllite ; en effet, si l'élément Mg est présent, c'est dans des proportions suffisamment faibles pour qu'il soit possible d'attribuer son origine à une impureté.

c) Spectrographie infrarouge : dans la région 600-5 000 cm⁻¹ (optique NaCl) le spectre d'absorption est tout à fait analogue à celui considéré comme caractéristique pour la pyrophyllite (Stubican et Roy) ; ce test, étant donné la sensibilité de la méthode, permet de déduire que les autres constituants sont en quantité relativement faible, exception faite pour le quartz ; la présence de ce dernier se traduit par une « modulation » discrète du spectre de la pyrophyllite auquel se superpose celui du quartz ; par suite on observe un léger glissement de la position de certaines bandes d'absorption de la pyrophyllite vers les courtes longueurs d'onde (fig. I-3).

La région 400-700 cm⁻¹ (optique KBr) a permis de confirmer l'absence du talc ; en effet les spectres du talc et de la pyrophyllite sont, dans cet intervalle de fréquences, bien distincts ; l'identité des spectres de la gangue et de la pyrophyllite est réalisée dans d'excellentes conditions (fig. I-4).

d) Le dépouillement précis du spectre de poudre révèle l'existence d'une très faible proportion de kaolin.

Des essais d'analyse thermique différentielle et d'analyse thermopondérale vérifient la prépondérance indiscutable de la pyrophyllite; les courbes obtenues peuvent, en effet, s'interpréter en première approximation par la seule considération de ce minéral.

En ce qui concerne les minéraux associés nous avons caractérisé principalement :

a) du quartz : outre sa présence en microcristaux révélés par les essais effectués sur la gangue (rayons X et infrarouge), il apparaît en lames minces sous forme de sphérules à extinction roulante ; cet aspect du quartz est généralement considéré comme caractéristique d'un dynamométamorphisme ;

b) *du mica biotite* : celui-ci est disséminé dans la gangue où il forme par endroits des « points noirs ». La loupe binoculaire montre que la couleur de ces agrégats est en réalité jaune miel et que leur aspect est feuilleté; ces observations, la faible dureté des lamelles et des essais microchimiques (entre autres : solubilité dans HCl à froid et caractérisation de Fe⁺⁺⁺) constituent un ensemble de preuves en faveur du mica biotite ; signalons en outre que ces « points noirs » sont toujours entourés d'une auréole diffuse qui paraît être de la limonite ;

c) *du diaspore* en fines esquilles microscopiques, un *feldspath* montrant une macle qui est probablement celle du microcline, et de la *sillimanite* en aiguilles enchevêtrées pour lesquelles l'extinction est droite en lumière polarisée.

Tous ces minéraux et la zunyite sont emballés dans la gangue pour constituer une roche assez homogène, de résistance mécanique notable.

I, 3.

Si nous rapprochons ce gisement de ceux précédemment décrits, nous constatons qu'il est possible d'établir une classification en prenant comme critère de différenciation la nature des principaux minéraux associés à la zunvite : deux catégories de gisements sont ainsi nettement différenciées : dans la première la zunvite coexiste avec des sels complexes sulfurés ou arséniés, guitermanite Pb₃As₂S₆ à Zunyi Mine, mimétésite (AsO₄)₆Cl₂Pb₁₀ (F remplaçant Cl) à Karabas, énargite AsS₄Cu₃ et scorodite AsO₄Fe, 2H₂O à Ouray Co, ces sels étant chaque fois accompagnés de pyrite FeS₂, alors que de l'anglésite SO₄Pb pulvérulente constitue la gangue dans les deux premiers cas; on peut rattacher à ce groupe le gisement de Silver City dans lequel c'est l'alunite (SO₄)₄(Al. 2OH)₆K₂ qui accompagne la pyrite ; dans la seconde catégorie le diaspore et surtout la pyrophyllite sont les éléments essentiels du cortège, toujours intimement mélangés à de faibles quantités de kaolin et de quartz : c'est le cas des gisements de Postmasburg et de Beni-Embarek.

Nous n'avons classé que les gisements sur lesquels nous possédions suffisamment de données descriptives provenant de travaux antérieurs ou d'observations personnelles faites sur les fragments issus de ces gisements; en outre nous nous sommes abstenus de tirer des conclusions au sujet du gisement de Uaxactum; il s'agit en effet ici d'une rencontre fortuite du minéral dans un gîte secondaire; l'intérêt de ce gisement, en dehors de la présence de zunyite, réside surtout dans le fait que l'hématite associée à la zunyite montre un faciès révélant une origine



FIG. I-3. - Spectre infrarouge de la gangue, du quartz, de la pyrophyllite (NaCl).





411

volcanique et que le quartz présent apparaît sous forme bipyramidée indice d'une genèse de haute température; quant au gisement d'origine, probablement situé suivant C. Palache dans la région volcanique du sud du Guatemala, il n'a, à notre connaissance, pas été étudié.

CHAPITRE II

LES CRISTAUX PROPRIÉTÉS PHYSIQUES : ET CRISTALLOGRAPHIQUES

II, 1. Technique pour l'obtention des cristaux de zunyite.

Deux circonstances défavorables rendent la séparation des cristaux assez délicate : d'une part la roche n'est pas suffisamment friable pour se désagréger par simple compression, d'autre part la nature chimique de la gangue interdit toute attaque sélective. Nous avons donc procédé à la désagrégation de la roche par écrasement suivi d'un triage manuel. Cette technique primitive a été améliorée en opérant de la manière suivante : le fragment de roche est d'abord soumis au vide de la trompe à eau ; il est ensuite imprégné d'eau distillée (absorption 10 % environ) et porté rapidement à une température suffisamment basse (3 à 4º C au-dessous de zéro) pour obtenir la congélation de l'eau absorbée et par suite une fissuration de la masse ; la roche est ensuite broyée par compression entre les plateaux d'une presse, tamisée dans un courant d'eau et séparée en plusieurs fractions ; cette méthode s'est révélée avantageuse pour deux raisons : en premier lieu nous avons pu extraire une quantité assez importante de zunyite sans consacrer à cette opération un temps trop long, et en second lieu les cristaux obtenus ainsi sont, pour la plupart, absolument intacts, ce qui a facilité leur étude cristallographique (un traitement brutal brise ou ébrèche un grand nombre de ces cristaux).

Ainsi séparés, les cristaux sont grattés avec une lame tranchante sous la loupe binoculaire afin de détacher la gangue qui adhère encore ; un lavage par agitation avec de l'alcool éthylique, suivi d'un séchage à température peu élevée (50-60° C), donne des cristaux parfaitement propres et exempts d'impuretés externes.

Lorsque la zunyite a été employée dans certains essais sous forme de poudre, le mode opératoire a toujours été le suivant : les cristaux sont d'abord broyés grossièrement au mortier d'acier (celui-ci a été préalablement « tapissé » de zunyite afin d'éviter au maximum un arrachement de métal par les angles très vifs des cristaux) ; la pulvérisation qui suit est exécutée dans un mortier d'agate et l'opération est reprise jusqu'à ce que la totalité des fragments passent au tamis 300 (les grains obtenus ont donc des dimensions n'excédant pas 60 μ).

II, 2. Propriétés morphologiques et cristallographiques.

Les cristaux affectent la forme de tétraèdres cubiques de I à 4 mm d'arête, presque toujours régulièrement développés (fig. II-I); les angles



FIG. II-I. — Cristaux isolés.

des faces du tétraèdre mesurés au goniomètre à deux cercles sont en moyenne de 109º00', la valeur théorique étant de 109°28'; dans les traînées les cristaux sont de dimensions quasi uniformes et plutôt petits (1 mm en moyenne); par contre lorsque la répartition est faite au hasard dans la masse, on trouve des individus de grandes dimensions (jusqu'à 4 mm) ; la partie externe du gisement — la croûte — contient des cristaux plus gros encore ; toutefois ces derniers sont en réalité - pour la plupart - des groupements réguliers que nous décrirons à propos des macles. L'observation à la loupe binoculaire permet de constater la présence constante du tétraèdre inverse en troncature sur les sommets, et du cube en troncature sur les arêtes ; le plus souvent ces formes sont peu développées par rapport au tétraèdre principal direct ; les faces du cube sont extrêmement réduites et inégalement importantes (sauf cas spécial décrit ciaprès) ; en ce qui concerne les formes extérieures il y a identité avec les gisements de Karabas et de Postmasburg; par contre nous n'avons pu rencontrer de cristaux pratiquement cubiques d'aspect, comme c'est le cas à Uaxactum.

Nous avons observé un clivage parfait et facile suivant les faces tétraédriques principales ; ce clivage suivant (III) apparaît sur la face du cube sous forme de stries parallèles dirigées selon l'allongement de cette face.

La couleur est rose pâle pour les échantillons transparents, rose laiteux pour les échantillons translucides nettement plus nombreux ; certains cristaux transparents présentent une coloration d'ensemble plus rouge due à une inclusion d'oligiste localisée au centre du tétraèdre (l'observation montre que les régions avoisinant les arêtes restent transparentes) ; ces cristaux, par ailleurs semblables aux autres cristaux, ont été éliminés dans les différents essais.

L'éclat est adamantin — métallique pour les cristaux à inclusion d'oligiste — sur les faces tétraédriques principales qui sont optiquement extrêmement réfléchissantes; par contre les faces du tétraèdre inverse sont peu réfléchissantes et leur éclat est mat; il en est de même pour les faces du cube dont l'observation est rendue souvent difficile par le clivage suivant (III).

Lorsqu'ils ne sont pas isolés, les cristaux sont groupés soit au hasard (rarement) ou en rosace sans loi caractéristique, soit en un édifice maclé (1 % environ); il s'agit alors de la macle par mériédrie réticulaire type cuivre gris : l'axe binaire de macle étant l'axe ternaire du cristal simple, la rotation de 60 ou 180° et le plan de



FIG. II-2. - Cristaux maclés.

macle un plan parallèle à une face $\{ 2II \}$ ou a^2 ; cette macle est de même nature que celle signalée par Spencer pour la zunyite de Postmasburg : c'est une macle par interpénétration mais alors

qu'à Postmasburg les individus maclés sont « toujours de tailles différentes », à Beni-Embarek il est fréquent de rencontrer des macles composées de cristaux de même développement ; la figure II-2 montre deux de ces édifices : sur l'un (a) l'interpénétration est partielle et c'est le type rencontré à Postmasburg (fig. II-3 a) ; sur l'autre (b) l'interpénétration est totale et c'est la première réalisation d'une possibilité théorique d'ailleurs prévue par Spencer mais non rencontrée jusqu'à présent (fig. II-3 b).



FIG. II-3. — Macle de deux tétraèdres par rotation de 60 ou 180° autour de l'axe d'ordre 3.

En outre l'observation des plus gros cristaux (5-6 mm d'arête) de la partie superficielle du gisement montre que, malgré l'aspect extérieur tétraédrique il s'agit d'un assemblage régulier de 4 tétraèdres élémentaires arrangés comme l'indique le schéma ci-joint (fig. II-4) ; si l'on consi-



FIG. II-4. — Macle triple (en pointillés : gangue).

dère le cristal central A comme point de départ, on peut expliquer la construction de l'édifice en admettant que ce cristal est triplement lié aux cristaux latéraux I, 2 et 3 suivant le type c de la macle déjà décrite (fig. II-3 c) (3^e possibilité de la macle des cuivres gris) ; la présence de gangue au sommet souligne le fait qu'il est impossible — suivant ce mode — de remplir l'espace avec des volumes tétraédriques ; il s'agit là d'une nouvelle macle de la zunyite et qui semble spécifique du gisement de Beni-Embarek ; nous avons effectué un cliché de Laue de rayons X afin de contrôler la perfection de cette macle ; nous avons donc taillé une lame à faces parallèles de 1 mm d'épaisseur dans un de ces « cristaux » en prenant pour référence une face tétraédrique principale opposée au pointement ternaire décrit ci-dessus ; cette lame a été coulée dans un bloc de résine synthétique et orientée dans un faisceau de rayons X de manière que celui-ci soit rigoureusement parallèle à l'axe ternaire d'origine ; la figure II-5 montre que la macle est réalisée avec précision, l'axe ternaire du cristal simple apparaissant très exactement comme axe senaire dans la macle.



FIG. II.-5 — Cliché de Laue : rayons X parallèles à l'axe 6 de macle ; dist. = 40 mm.

II, 3. Propriétés physiques diverses.

L'indice de réfraction a été mesuré en employant la méthode du liséré de Becke; nous avons opéré en lumière jaune du sodium aussi monochromatique que possible (raie D) et à la température de 24° C; l'indice étant encadré par ceux de l'aniline $n = 1,584_0$ et du bromoforme 1,595₀ préalablement contrôlés, nous avons interpolé linéairement en réalisant des mélanges de ces deux liquides d'indices; l'indice de la zunyite étant compris entre les indices de deux de ces mélanges respectivement égaux à 1,594₀ et 1,594₃ nous avons admis la valeur $n_{24^o}^b = 1,594_3 \pm 3.10^{-4}$. Cette valeur est en bon accord avec les précédentes déterminations :

Zunyi Mine

n = 1,595 $n = 1,602_2$ Gossner et Musgnug, 1926 Albis, 1921 Postmasburg

$n = 1,599_{6}$	Spencer, 1931	
$n = 1,600 \pm 0,001$	Vermaas, 1952	
Karabas		
n = 1,590 - 1,594	Astashenko et	Moléva,
	1939.	

La dureté a été mesurée de manière empirique et la valeur trouvée légèrement supérieure à 7 dans l'échelle de Mohs; on constate en effet qu'une face tétraédrique d'un cristal enchâssé dans sa gangue est facilement rayée par la topaze alors qu'un angle de tétraèdre raye le quartz mais très faiblement.

La détermination de la densité a permis de mettre en évidence une anomalie de la zunyite de Beni-Embarek. Donnons d'abord le mode opératoire : nous avons utilisé la méthode classique du picnomètre ; la masse de zunyite — 5,2712 g — était composée de cristaux de taille identique particulièrement sélectionnés en vue de cet essai ; les plus grandes précautions ont été prises notamment en évacuant l'air adhérant au minéral et en effectuant toutes les corrections nécessaires ; la valeur expérimentale obtenue : $D_{17}^{0}c = 2,84_{7}$ est anormalement basse comparée aux précédentes déterminations :

Zunyi Mine	2,875	Hillebrand
	2,878	Gossner et Musgnug
Postmasburg	2,874	Vermaas
Karabas	2,894	Astashenko et Moléva.

Nous avons procédé alors à des essais radiocristallographiques afin de vérifier la pureté de nos cristaux : un spectre de poudre de Debve Scherrer nous a révélé la présence d'une quantité notable de quartz ; toutes précautions avant été prises quant à la propreté des cristaux utilisés, nous avons dû admettre que ce quartz était dispersé dans la masse des tétraèdres en cristaux microscopiques; les observations portant sur des lames minces montrent que ces microcristaux provoquent entre nicols croisés une irisation très faible dans le champ obscur du microscope; c'est d'ailleurs la seule anomalie optique décelée sur nos cristaux isotropes et sans biréfringence accidentelle. Il était nécessaire, afin d'avancer dans cette étude, de connaître la proportion exacte de quartz inclus; une valeur approchée de cette quantité a été trouvée en procédant de la manière suivante : des fragments de quartz (dont la pureté avait été préa-

lablement reconnue) ont été soumis, dans les conditions expérimentales décrites ci-dessus, à un essai de détermination de la densité, soit $D_{Q} = 2,67_{3}$; nous avons procédé de même pour des échantillons de zunyite de Zunyi Mine et de Postmasburg; la densité expérimentale moyenne ressort ainsi à $D_z = 2.87_5$; si nous construisons alors un abaque donnant pour chaque mélange quartz-zunyite la densité en fonction du pourcentage de quartz, nous constatons qu'à la valeur 2,847 correspond un mélange contenant 12,50 % de quartz. Cette proportion a été par ailleurs exactement dosée par analyse chimique et le chiffre de 12 % a été retenu; la valeur réelle de la densité de la zunvite de Beni-Embarek recalculée sur l'abaque est alors $D_{17}^{0}c = 2,87_{3}$, résultat en excellent accord avec les chiffres cités plus haut.

II, 4. Étude radiocristallographique.

Le radiogramme de Laue de la figure II-6 a été obtenu en exposant un petit cristal de zunyite de 1 mm d'arête à un faisceau polychromatique de rayons X issu d'une anticathode de W,



FIG. II-6. — Cliché de Laue : rayons X parallèles à l'axe A^3 ; dist. = 40 mm.

tombant perpendiculairement sur (III) ; le cliché est tout à fait identique à celui donné par L. Pauling pour la zunyite de Zunyi Mine : on y voit la trace des trois plans de symétrie et celle de l'axe ternaire compatibles avec la symétrie externe du minéral $\frac{2}{43}$ m ; l'interprétation de ce cliché confirme les conclusions de L. Pauling : seuls les plans ayant tous leurs indices impairs donnent des réflexions du premier ordre.

Les clichés de la figure II-7 résultent de l'application de la méthode de Debye-Scherrer; le rayonnement utilisé était celui d'une anticathode de Cu filtré par une lame mince de Ni (sélection de la raie $K\alpha$; la zunvite sous forme de poudre passée au tamis 300 était enfermée dans un tube capillaire en verre au borosilicate. L'unité de diffraction Philips employée dans cette étude comportait l'utilisation d'une chambre cylindrique de 360 mm de circonférence, le montage du film se faisant suivant la méthode asymétrique de Ievinš et Straumanis. L'examen détaillé des spectres de la zunvite de Beni-Embarek (fig. II-7 a) et de la zunyite de Silver City (fig. II-7 b) — cette dernière n'avant pas été encore étudiée par les rayons X - met en évidence la parfaite identité de ces spectres avec ceux publiés pour les échantillons de Zunyi Mine et de Postmasburg ; il y a analogie dans la position et l'intensité des anneaux de diffraction. Sur nos clichés toutefois, nous avons observé l'apparition du spectre du quartz notamment par la raie correspondant au plan (101) pour laquelle l'intensité est notable : c'est ce fait qui nous a guidé dans l'interprétation de la valeur anormale de la densité ; cela confirme en outre l'observation de Lovering et Stringham d'inclusions de quartz dans leurs cristaux. Le tableau II-I est le résultat de mesures exécutées sur plusieurs clichés ; les intensités ont été estimées par observation visuelle (confirmation a été obtenue sur l'enregistrement graphique effectué avec un diffractographe à compteur CGR reproduit sur la figure I-VII).



FIG. II-7. — Radiogramme de poudre : CuK α ; $\Delta V = 40$ kV ; i = 22 mA ; ch. cyl. D = 114,60 mm.

TABLEAU II-I.

40 mm	θ <i>d</i> °	d Å	I est ^{ée}	h	k l	a Å	REMARQUES	<i>f</i> (θ)
	9	8 070	10	т	тт			
21,95	5,40	8,070	10	1	TT			
42,30	10,57	4,205	10	3	1 1			
44,20	11,05	4,020	0	2	2 2		Quarta (IOI)	
53,20	13,30	3,350	0				Quartz (101)	
55,85	13,90	3,195	3	3	31			
63,00	15,75	2,839 5	5	4	2 2			
66,90	16,72	2,679 0	9	3	3 3			
				5	II			
73,00	18,25	2,462 0	2	4	4 0			
76,70	19,17	2,347 5	2	5	3 I			
85,10	21,27	2,125 5	3	6	2 2			
90,30	22,57	2,008 0	5	4	4 4			
93,15	23,28	1,950 5	2	7	II			
			-	5	5 I			
97,90	24,47	1,861 5	2	6	4 2			
100,55	25,13	1,811 5	2	7	3 I			
				5	53			
109,05	27,26	1,684 0	I/2	8	2 0			
112,20	28,05	1,639 5	9	6	60		(555)éliminé	
115,00	28,75	1,601 0	I/2	6	6 2			
121,60	30,40	I,523 5	2	8	4 2			
127,80	31,95	1,457 0	`2	9	3 I	13,89 8		1,32 6
131,60	32,90	1,419 5	2	8	4 4	13,90 I		I,26 3
133,80	33,45	I,397 O	2	9	33	13,89 9	(771) (755)	1,22 7
140,80	35,20	1,338 0	I	6	66	T2 00 1		
	001			IO	2 2	13,90 4		1,12 3
148.80	37,20	I,270 4	I	IO	4 2	13,91 5		I,0I 3
163,60	40,90	1,176 4	I	IO	6 2	13,91 9		0,83 7
				-				

N. B. La raie (555) a été éliminée après examen du cristal tournant et confrontation avec le tableau 2 de W. B. Kamb donnant pour les réflexions h h h les intensités observées et calculées. Les six dernières raies ont permis la détermination précise du paramètre « a ».

Les conclusions tirées de ce tableau sont les suivantes :

a) Les plans $(h \ k \ l)$ qui donnent une raie de diffraction ont leurs indices h, k et l tous pairs ou tous impairs ; de plus les plans $(h \ h \ l)$ qui apparaissent ne sont pas seulement ceux pour lesquels h et l sont impairs (exclusion de T_d^5) ; ces remarques rejoignent celles énoncées par L. Pauling pour la zunyite de Zunyi Mine ; elles confirment le mode de réseau cubique à faces centrées F et par suite le groupe spatial T_d^2 ou F $\bar{4}$ 3 m.

b) Utilisant le quartz présent comme étalon interne nous avons retenu pour la raie correspondant au plan (101) l'espacement réticulaire $d = 3,34_3$ (¹) (Swanson et Fuyat, 1953) ; cette valeur constitue le point de départ d'une détermination précise du paramètre « a » de la zunyite de Beni-Embarek. La méthode de Nelson et Riley permet d'atteindre la valeur limite de « a » en extrapolant pour $\theta = 90^{\circ}$ la fonction $a = f(\theta)$

dans laquelle
$$f(\theta) = \frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin^2 \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right);$$
 cette

formule donne d'excellents résultats pour les valeurs de θ supérieures à 60°; bien que les dernières raies pointées avec certitude ne soient situées qu'aux environs de $\theta = 40^{\circ}$, nous avons appliqué cette formule; dans ces conditions $a = 13,92_5 \pm 5.10^{-3}$ Å.

Afin de recouper cette valeur du paramètre, nous avons enregistré sur film cylindrique un radiogramme de cristal tournant; dans des conditions expérimentales analogues à celles précédemment réalisées, nous avons orienté un petit cristal tétraédrique de zunyite de sorte que

⁽¹⁾ Pour CuK α_1 = 1,5405 Å.

la rangée [100] soit axe de rotation du cristal confondu avec l'axe de la chambre de diffraction. La figure II-8 reproduit l'un des spectres obtenus. L'examen de cette série de clichés entraîne les remarques suivantes :

a) Le quartz apparaît ici très nettement, ses raies caractéristiques se détachant dans le spectre de points. (fig. II-9); nous avons ainsi vérifié, d'une part l'absence de taches inexpliquées (les taches dues à $k\beta$ étant exclues), et d'autre part les conclusions du paragraphe précédent en ce qui concerne le groupe spatial.

c) La détermination précise de la distance des strates conduit, pour le paramètre suivant l'axe de rotation, à la valeur $a = 13,93_9$; les

FIG. II-8. — Diagramme de cristal tournant. $\Delta V = 40$ kV; i = 22 mA; axe de rotation [100]; ch. cyl. D = 114,60 mm.

b) L'indexation des taches de la strate équatoriale (tableau II-2) et des strates correspondant à n = 1 et 2 a été faite en liaison avec la considération des plans du réseau réciproque de la zunyite se rapportant à cette orientation calculs ont été effectués en prenant pour $\operatorname{CuK}\alpha_1$, la valeur 1,54050 Å. (Dans une note antérieure — Turco, G., 1961 — la valeur trouvée pour « *a* » dans la même étude était 13,91 Å, mais ce chiffre calculé avec $\operatorname{CuK}\alpha_1 = 1,5379$ UKX a été

	4θ mm	20 do	d Å	I est ^{ée}	h k o	a Å	REMARQUES	f (θ)
-								
	25,40	12,70	6,694	I	2 0 0			
	36,5	18,25	4,865	I—	2 2 0			
	51,5	25,75	3,460	I—	4 0 0			
	73,25	36,62	2,454	4	4 4 0			
	77,60	38,80	2,319	I—	6 0 0			
	82,4	41,20	2,189	I—	6 2 0			
	100,5	50,25	1,816	2			660 K3	
	105,2	52,60	1,738	2	8 0 0			
	109.05	54.52	1.684	3	8 2 0			
	112,15	56,07	1,640	ĬO	6 6 0			
	110 5	50 75	T 547	1/2	8 1 0			
	124 75	67 27	1,347	2	10 0 0			
	137 0	68 05	1,390	- I—	10 0 0		880 K3	
	155.2	77 60	I 230	0	8 8 0			
	167.2	82 60	1,230	3	12 0.0			
	107,2	03,00	1,133	2	12 0 0			
	170,0	85,00	1,140	2	12 2 0			
	178,0	89,00	1,098	2	12 4 0			
	180,6	90,30	1,086	I	10 8 0	13,92 0		0,666
	191,6	95,80	1,038	2	12 6 0	13,92 5		0,572
	211.6	105.00	0.965 7	2	12 8 0	13.92 6		0,428
	251.8	125.00	0.864 4	I	14 8 0	13.93 6		0,211
	262.8	131.40	0.845 I	2	16 4 0	13.93 5		0,167
	283.2	141.60	0.815 6	2	16 6 0	13.93 7		0,101
	287.6	143.80	0.810 2	2	14 10 0	13.03 8		0,090
	//0		0,010 -		17 10 0	- 51, 55 0		
	and the second sec	the second s	A Contraction of the second					and the second second second

TABLEAU II-2.

N. B. Les sept dernières taches ont permis la détermination précise du paramètre « a ».

corrigé selon le facteur de Londsdale — 1,002 — ; c'est ce qui explique la nouvelle valeur adoptée pour « a ».)

d) Le pointage des taches étant possible sans ambiguïté jusque pour des valeurs de θ atteignant 70°, nous avons appliqué une nouvelle fois la méthode de Nelson et Riley. La valeur ainsi trouvée est $a = 13,94_{0}$.



FIG. II-9. - Réseau réciproque : plans h k o, h k I, h k 2.

En conclusion de cette étude radiocristallographique nous avons adopté pour le paramètre de la maille cubique de la zunyite de Beni-Embarek la valeur $a = 13,93 \pm 0,01$ Å.

CHAPITRE III

COMPOSITION CHIMIQUE. FORMULE

III, 1. Essais chimiques préliminaires.

La zunyite résiste remarquablement aux attaques acides ; toutefois un traitement prolongé (3 h) à chaud par l'acide sulfurique concentré fait apparaître, sur les faces du tétraèdre, des traces de corrosion légères. Au tube fermé il y a condensation d'une phase liquide dans la partie froide du tube : la réaction de cette eau est fortement acide. Le minéral est infusible ; il se décompose à haute température en conservant ses formes extérieures d'origine : les arêtes restent vives cependant que l'aspect devient porcelainé.

Une analyse spectrographique qualitative met en évidence Al, Si, Cl et F comme éléments majeurs; Fe, Ti et P viennent ensuite comme éléments secondaires, tandis que Ca, Mg, Na et K sont régulièrement présents en proportions encore notables ; enfin Ga, Pb, S et Mn apparaissent comme traces non dosables chimiquement.

La présence du fluor simultanément avec celle de l'aluminium et celle du silicium constitue pour l'analyse chimique une certaine difficulté ; en effet, si le fluor n'est pas préalablement éliminé, l'analyse chimique peut être faussée dans sa totalité : une partie de Si se volatilise à l'état de SiF₄ ce qui entraîne une erreur dans le dosage de SiO₂; en outre CaO peut passer à l'état de CaF₂ d'où nouvelle erreur affectant SiO₂ et Al₂O₃. De plus le dosage de l'eau ne peut être déduit de la perte au feu, le fluor et le chlore se dégageant également dans cette expérience sauf précautions spéciales. Rappelons enfin l'existence de quartz non séparable et qui pose un problème analytique. Afin de nous affranchir de ces obstacles nous avons employé des méthodes particulières à propos desquelles seront donnés quelques détails. Les essais chimiques ont toujours été effectués sur le minéral réduit en poudre selon le mode opératoire déjà indiqué ; la poudre a été, chaque fois que cela était nécessaire, stabilisée pendant 7 jours dans un dessiccateur à solution de (NO₃)₂Ca saturée, afin de rendre les résultats comparables par une bonne définition de l'état initial (recommandation du Congrès de Géologie d'Alger, 1952).

III, 2. Principe des techniques utilisées.

III, 2, I. Détermination des oxydes : pour SiO₂ il fallait doser la silice libre (quartz) donc non engagée en combinaison dans la zunyite. Des expériences effectuées sur des mélanges naturels ou préparés, de composition connue ont conduit à adopter la méthode de Florentin et Héros qui s'est révélée parfaitement adaptée à ce cas particulier; le minéral est chauffé avec du bisulfate de potassium qui se transforme en pyrosulfate dans des conditions opératoires bien définies ; après refroidissement et traitement par la soude caustique, la silice du silicate se trouve quantitativement solubilisée ; le quartz est alors recueilli sur filtre, pesé et finalement traité par HF pour vérifier sa pureté. On constate que la proportion de silice (constante au cours d'essais répétés sur un même échantillon) varie légèrement suivant les échantillons. Nous avons alors constitué deux échantillonnages (lots 1 et 2) dont la teneur en quartz a été rigoureusement contrôlée; sur le premier nous avons procédé à la

détermination de la densité et aux premières recherches analytiques (12 % de silice libre); sur le second ont été exécutés les essais physicochimiques ultérieurs (9 % de silice libre); la teneur moyenne est donc de 10 %, mais les résultats ont été corrigés dans chaque cas en tenant compte du pourcentage exact en quartz.

La silice totale a été dosée selon la méthode applicable à l'analyse des silicates contenant du fluor (plus de 1 %) (A. W. Groves; Charlot; Hillebrand-Lundell) : après dosage du fluor les précipités obtenus par $(NO_3)_2Zn$, puis par ZnO ammoniacal, sont réunis, attaqués par ClH et traités suivant la méthode classique.

 Al_2O_3 a été dosé sur la même prise d'essai, après séparation de la silice; on a déterminé d'abord globalement les oxydes (Al_2O_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 et P_2O_5); TiO_2 , Fe_2O_3 et P_2O_5 ayant été ensuite successivement dosés, Al_2O_3 est obtenu par différence.

Les alcalino-terreux ont été dosés sur le filtrat issu de la séparation des oxydes.

Les alcalins ont été déterminés suivant la méthode de Lawrence Smith sur une prise d'essai spéciale avec contrôle à blanc.

III, 2, 2. Détermination des constituants volatils : la perte au feu obtenue lors du chauffage de la zunyite à 1 coo^o, sans précautions spéciales, est de 18 % environ ; mais les composés volatils s'échappant quasi simultanément, cette perte de masse n'apporte pas de précisions quant aux proportions relatives de ces composés ; ceux-ci ont donc été évalués séparément.

Les dosages successifs de fluor nécessaires dans l'étude détaillée de la thermolyse (chapitre IV) ont été effectués sur une prise d'essai de 10 à 20 mg en utilisant la méthode par distillation préconisée par Guntz pour le dosage du fluor dans les phosphates ; le fluor, afin d'être séparé des éléments gênants, est transformé en acide hydrofluosilicique SiF₆H₂ par attaque sulfurique (d < 1.55) en présence de quartz pulvérisé. L'acide formé est entraîné par un courant de vapeur surchauffée et recueilli après condensation sous forme d'acide fluorhydrique; l'opération est menée dans un appareil en verre qui est à la fois générateur de vapeur et extracteur. HF est ensuite dosé colorimétriquement par l'aluminium eriochrome-cyanine, le pH étant contrôlé (3,90) et les mesures de densités optiques effectuées au spectrophotomètre Jean et Constant de Prolabo ($\lambda = 5,475$ Å; précision 4-5 %). Dans l'analyse complète du minéral le fluor a été dosé par la méthode de Berzelius

modifiée : le filtrat issu de l'attaque alcaline est additionné de $(NO_3)_2Zn$; F⁻ est ensuite précipité à l'état de F₂Ca qui est pesé.

Le chlore est déterminé par fusion alcaline en creuset de Pt et reprise par l'eau ; le filtrat est ensuite amené à $\not PH2$ afin d'empêcher la précipitation de l'alumine; le titrage est fait suivant la méthode de Charpentier-Volhard (essais successifs) ou par pesée de ClAg en creuset filtrant.

Pour l'eau il a été nécessaire de faire appel à la méthode de Penfield ; celle-ci comporte l'emploi d'un élément susceptible de retenir les composés volatils autres que l'eau, afin de permettre à celle-ci de se dégager librement et totalement ; dans le cas présent divers « capteurs » ont été essayés pour le fluor et le chlore ; la magnésie obtenue par traitement du carbonate correspondant n'a donné aucun résultat quantitatif ; le tungstate de sodium anhydre (Chalmers) s'est révélé inefficace ; PbO a été essayé avec quelque succès, mais les valeurs trouvées se sont révélées trop faibles (8,62 % environ); enfin CaO obtenu par chauffage énergique et prolongé de CO₃Ca a permis d'enregistrer des résultats constants et conformes aux données antérieures concernant la somme $F + H_2O.$

Trois séries d'essais ont été réalisées en dehors de l'analyse proprement dite :

a) La méthode de Penfield, en présence de CaO, donne pour 200 mg de poudre, une masse d'eau de 10,20 % soit 11,17 % après corrections tenant compte de la teneur en quartz et de l'humidité.

b) La perte au feu portant sur 500 mg de poudre mélangée dans un creuset de Pt à un large excès de CaO fournit une proportion de 11,88 %.

c) Dans le four d'une thermobalance 500 mg de poudre ont été portés, après mélange avec 2,15 g de CaO, à la température de 1 000° en 3 heures. Cette température a été maintenue à poids constant ; d'après la courbe (voir chapitre IV), la proportion d'eau est 10,98 % ; un contrôle à la balance analytique après refroidissement à l'abri de l'air donne 11,05 %.

Ces résultats forment un ensemble suffisamment cohérent pour que nous puissions les prendre en considération.

III, 3. Résultats analytiques.

Le tableau III-I reproduit les résultats de l'analyse chimique de la zunyite de Beni-Embarek (lot n° I) ; nous y avons joint des résultats publiés pour les échantillons d'autres gisements.

ÉLÉMENTS DOSÉS	BENI- EMBAREK I	BENI- EMBAREK 2	ZUNYI- MINE	RED MOUNTAIN	KARABAS	POST- MASBURG	DILLNITE (moyenne)
					AL AND AND A		-6 9
S_1O_2	33,00	23,94	24,33	24,11	25,53	24,10	20,48
Al_2O_3	49,50	56,43	57,88	57,20	57,42	50,05	50,17
Fe_2O_3	0,30	0,34	0,20	0,01	0,10	I,45	0,00
MgO	0,20	0,23			0,03	0,30	0,19
CaO	0,40	0,45		0,11	0,10	0,20	0,83
MnO	traces				-		0,01
Na ₂ O	0,20	0,23	0,24	0,48	0,17	I,45	
K.Ô	0,15	0,17	0,10		0,11		
TiO	0.75	0.85		19 <u>-</u> 19 19	0,62	Start Street	0.78
$P_2O_5^2$	0,63	0,72	0,60	0,64	0,56	0,25	—
Н.О	0.10	0.12		<u> </u>	0.12	0.35	· · · · ·
$H_{a}^{2}O$	9.60	10.94	10.89	11.12	10,03	11,65	6.47
F	5 10	5.81	5.61	5.81	5.52	0.40	12.50
	5,	5,	5,	5,	515-		(-0.80)
Cl	2 55	2 00	2 01	2.62	2.56	1.80	2.20
S	traces						
Total	102,48	103,14	102,76	102,70	102,85	101,80	105,76
$O/F + Cl. \dots$	2,71	3,11	3,02	3,03	2,90	1,30	5,66
	99,77	100,03	99,74	99,67	99,95	100,50	100,10

TABLEAU III-I.

N. B. I) Le coefficient x par lequel on multiplie les chiffres de la colonne I pour obtenir ceux de la colonne 2 est x = 100: 87,77 = 1,14.

2) Les résultats de la colonne 1 sont tirés d'analyses effectuées au Laboratoire d'analyses chimiques des minéraux et des roches (M. Patureau, analyste), au Laboratoire de Chimie appliquée de la Faculté des Sciences d'Alger (M^{11es} Kosher et Arène, chimistes) ainsi que de dosages personnels.

— Dans la colonne I figure l'analyse brute sans correction due à la silice libre; on voit ainsi que tout rapprochement avec la zunyite est quasi impossible, les proportions relatives de silice et d'alumine variant considérablement et dans un sens difficile à interpréter en tenant compte de possibles remplacements isomorphiques dans la structure.

— La colonne 2 par contre souligne l'analogie parfaite qui existe, après correction, avec les résultats antérieurs de Hillebrand et Penfield (gisements de Zunyi Mine et Red Mountain); la comparaison est encore favorable avec la zunyite des Karabas malgré sa teneur plus élevée en silice résultant de la « présence d'impuretés » (Astashenko); nous avons aussi rapporté les résultats les plus récents sur la zunyite de Postmasburg publiés par Vermaas : on y note une

divergence importante pour le chlore et le fluor ; Vermaas admet un remplacement isomorphique F-Cl dans la structure ; remarquons que cette hypothèse, par ailleurs chimiquement possible, est en contradiction avec les conclusions de W. B. Kamb; cet auteur montre en effet la nécessité de disposer dans la structure un certain nombre d'atomes de fluor; ceci entraîne une valeur minimale irréductible pour la proportion de cet élément dans l'analyse ; or cette valeur n'est même pas atteinte pour la zunvite de Postmasburg ; de plus, malgré une certaine expansion de la cellule unité (14,03 Å contre 13,88 Å pour la zunyite de Zunyi Mine), il paraît difficile d'admettre que le chlore, dont le rayon ionique est de 1,81 Å, remplace nombre pour nombre le fluor qui n'a que 1,33 A comme rayon ionique; l'apparition d'une quantité notable de

Na mérite aussi de retenir l'attention, car ce cation ne peut être placé dans la structure; enfin la neutralité électrique de l'édifice cristallin n'est pas respectée; il semble donc que cette analyse soit susceptible d'être révisée surtout en ce qui concerne le fluor et le chlore.

— La dernière colonne récapitule les résultats relatifs à la dillnite, ce minéral apparaissant selon Konta, comme le terme le plus fluoré connu à ce jour dans une série zunyite-dillnite dont les différents termes sont classés suivant la valeur du rapport OH : F (la somme des éléments F et OH restant constante).

La zunyite de Beni-Embarek est chimiquement très proche de celle de Zunyi Mine et de Red Mountain : c'est une zunyite fluorée ; la proportion de chlore y est normale ; le titane par contre y atteint une valeur inusitée (ce point a été vérifié avec précision).

III, 4. Formule chimique.

C'est à Pauling que nous devons l'interprétation actuelle de l'analyse chimique de la zunyite ; cet auteur considère que la maille élémentaire contient 228 atomes constituant 4 molécules ; il attribue à la zunyite la formule chimique : $Al_{13}Si_5(OH.F)_{18}O_2$,Cl. La répartition des atomes dans les différentes positions du groupe spatial F $\overline{4}$ 3 m est la suivante :

Atomes . $Si_{II} Si_{I} Al_{II} Al_{I} O_{I} O_{II} O_{II} O_{IV} O_{V} Cl$ Nombre . 16 4 48 4 16 16 24 48 48 4 Positions 16 e 4d 48h 4d 16e 16e 24f 48h 48h 4b Positions convenant à OH⁻ ou F⁻ : 72. Total des positions « oxygène » : 152.

Chaque atome Si forme avec 4 atomes d'oxygène un groupe tétraédrique (SiO₄), tandis que parmi les atomes Al, 12 sont liés chacun à 6 atomes d'oxygène au sein d'un octaèdre AlO₆, le 13^e étant disposé au centre d'un tétraèdre AlO₄; l'enchaînement structural sera rappelé plus loin, mais il résulte de ce qui précède que les remplacements isomorphiques devront tenir compte de cette disposition des atomes Si et Al.

Récemment Kamb a modifié légèrement l'aspect de la formule suivant Pauling ; l'existence nécessaire, déjà signalée, d'une quantité minimale de fluor correspondant à 2 atomes par molécule, a été soulignée dans la formule réécrite suivant la forme : $Al_{13}Si_5(OH, F)_1$, $F_2O_{23}Cl$.

Le tableau III-2 donne la suite des calculs qui permettent d'obtenir le nombre d'atomes de chaque sorte présents dans la maille élémentaire.

Les colonnes de ce tableau représentent dans l'ordre :

— colonne I : la composition centésimale exprimée en oxydes ;

— colonne 2 : la composition centésimale moléculaire (rapport moléculaire) ;

- colonne 3 : la composition centésimale atomique (rapport atomique) ;

--- colonne 4 : le nombre d'ions contenus dans la maille, calculé en multipliant chaque terme de la colonne 3 par le facteur F, tel que :

I	2	3		4	5	6
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	0,3986 0,0107 0,0050 0,0021 0,5531 0,0409 0,1529 0,6078 0,0066 0,0057 0,0082 0,0035 0,0018	Si P Fe Al Cl F OH . PH. Mg Ca. Na. K	0,3986 0,0107 0,0100 0,0042 1,1062 0,0817 0,3058 1,2156 0,0132 0,0057 0,0082 0,0070 0,0036	18,760,500,470,1952,053,8414,3957,200,620,270,380,330,17	$\begin{array}{c} 18,74_2\\ 0,50_3\\ 0,47_0\\ 0,19_7\\ 52,01_3\\ 3,841\\ 14,37_8\\ 57,15_5\\ 0,62_0\\ 0,26_8\\ 0,38_5\\ 0,32_9\\ 0,16_9\\ \end{array}$	$19,71 \simeq 20$ $52,01 \simeq 52$ $3,84 \simeq 4$ $71,53 \simeq 72$
$\begin{array}{c} O\text{-}(O_{F/C1} + Imp + OI \\ O\text{-}(O_{F/C1} + Imp) \dots \end{array}$	H)	-	1,7014 3,2232	80,06 151,68	80,00 151,55	80

TABLEAU III-2.

F = volume de la maille \times nombre d'Avogadro \times densité expérimentale, c'est-à-dire la masse moléculaire du motif cristallin; soit F = 4706;

— colonne 5 : le nombre d'ions contenus dans la maille suivant la méthode de Berman qui présente l'avantage de ne pas introduire dans le calcul des données expérimentales supplémentaires ; les termes de la colonne 3 sont multipliés par un facteur f calculé comme suit : on considère le nombre total d'atomes d'oxygène structuralement nécessaires ; on divise ce nombre par le rapport atomique relatif à l'oxygène tiré de la colonne 3 ; dans le cas de la zunyite on peut baser la structure sur les atomes d'oxygène occupant les sites O_I, O_{II}, O_V, soit 80 atomes au total ; d'où l'on déduit : f = 4702 ;

— colonne 6 : la somme des atomes structuralement équivalents.

On remarquera que les ions Mg, Ca, Na et K ainsi que H_2O^- ont été considérés comme accessoires ; pour Fe, étant donné la saturation en Al, on pouvait soit le compter avec Si en position tétraédrique (le fait est inhabituel mais réel : hornblende — Strunz, 1938 ; glauconie — Sabatier, 1949), soit l'éliminer comme impureté (hématite) ; la coloration dans la masse des cristaux (chapitre II) nous a fait adopter la seconde hypothèse ; on a par contre groupé avec Si les ions Ti et P, la somme de ces ions approchant de très près la valeur idéale de 20 pour les atomes en position tétraédrique (Pauling).

Il est ainsi possible d'écrire la formule de la zunyite de Beni-Embarek :

 $Al_{52,01}$ ($Si_{18,74}$ $Ti_{0,50}$ $P_{0,47}$) ($OH_{57,15}$ $F_{14,37}$) O_{80} Cl _{3,84} la neutralité électrique de cet édifice est exactement réalisée.

Afin de nous conformer à l'usage nous avons établi le nombre d'atomes contenus dans la cellule unité (soit dans le I/4 du cube d'arête « a »); le tableau III-3 permet la comparaison avec la zunyite de Zunyi Mine : L'accord entre les compositions chimiques des zunyites des deux gisements est donc excellent. Nous pouvons alors attribuer à la zunyite du gisement de Beni-Embarek la formule simplifiée :

$$Al_{13}Si_5(OH_{14}F_2)F_2O_{23}Cl.$$

Si l'on s'inspire d'une part de l'hypothèse de Konta, et d'autre part des travaux théoriques de Kamb, on peut fixer les limites de la série dillnite-zunyites par les termes :

 $(OH_{16}F_2)$ zunyite la plus oxhydrylée (nécessité de 2 F dans la molécule),

 (OH_6F_{12}) zunyite la plus fluorée (le nombre maximal d'atomes de F étant conditionné par le nombre d'atomes d'oxygène O_{1v} seuls susceptibles d'être remplacés par F soit 48 : 4 = 12); on constate ainsi que la dillnite ($OH_{10}F_8$) se trouve dans la zone la plus fluorée alors que la zunyite de Beni-Embarek rejoint la zunyite de Zunyi Mine ($OH_{15}F_8$) dans la zone la moins fluorée.

CHAPITRE IV

DÉCOMPOSITION THERMIQUE DE LA ZUNYITE

La formule de la zunyite laisse prévoir et l'expérience confirme que les éléments volatils OH, F, Cl se dégagent au cours d'un chauffage du minéral, la perte au feu devant nécessairement être rapportée au départ de ces éléments. Sur cette question les recherches antérieures sont très limitées : citons d'abord Gossner et Musgnug (1926) qui ont travaillé sur les échantillons de Zunyi Mine ; utilisant un four électrique, ils ont porté des quantités connues du minéral réduit en poudre fine à des températures successives échelonnées de 300 à 810° C ; la méthode discontinue ainsi réalisée était basée sur l'obtention de la constance du poids à chaque température ; leurs résultats ont été les suivants :

ATOMES	Si	Ti	Р	Fe	Al	Cl	F	ОН	0	Si	F+OH	DEN- SITÉ
Zunyi-Mine	4,66		0,10	0,03	13,21	0,96	3,44	14,04	20,28	18,0	17,48	2,875
Beni- Embarek	4,69	0,12	0,12		13,0	0,96	3,59	14,29	20,0	17,92	17,88	2,873

TABLEAU III-3.

Tempér: ºC.	300	400	500-510	600-610	800-810
Durée h	8	8	16	80	16
Δ m %	0.29	-	1,64	9,51	2,20

soit une perte totale de 13,64 % localisée vers 600° C ; ils ont alors conclu à « une liaison forte quant à l'eau du minéral avec dissociation de celui-ci entre 500 et 600° C ». Vermaas, en conclusion de l'étude de la zunyite de Postmasburg, a signalé la formation de mullite $3Al_2O_3$, $2SiO_2$ à 1 100° C et l'absence de fluor dans le résidu.

Ces expériences ne donnent aucun renseignement sur le mécanisme chimique de la décomposition et n'apportent pas d'indication sur les facteurs physiques qui la provoquent. C'est pour répondre à ces questions que nous avons étudié de manière systématique le déroulement de la dissociation ; dans ce but nous avons mis en œuvre les techniques d'analyse thermique différentielle (A. T. D.) et d'analyse thermopondérale (A. T. P.). La caractérisation des produits de la thermolyse a été faite par diffraction des rayons X et par micrographie électronique, tandis que l'étude quantitative était menée par dosage du fluor et du chlore, et mesure de la perte de masse Δm .

Les résultats obtenus ont permis de donner une explication satisfaisante aux faits expérimentaux observés.

IV, 1. Étude par analyse thermique différentielle.

Le montage utilisé est celui décrit par Sabatier (Thèse, 1949) ; parmi les avantages soulignés par l'auteur, certains ont été particulièrement précieux pour nous : la courbe différentielle est enregistrée graphiquement et simultanément avec la courbe température ; les creusets disposés comme l'indique la figure IV-I et situés dans le plan moyen d'un four vertical, sont recouverts



FIG. IV-I. — Disposition des creusets.

d'une cloche réalisant l'homogénéité de température, ce qui évite une dérive importante; enfin l'emploi d'un four à programme automatique de chauffe (450° C/heure environ) permet d'obtenir une élévation quasi linéaire de la température entre 300 et 1 000° C; par contre l'utilisation d'un couple chromel-alumel comme détecteur de Δ T présente l'inconvénient de la destruction de ce couple après chaque opération par les composés fluorés et chlorés mis en liberté.

La zunyite a été étudiée sous forme de poudre préparée suivant la méthode déjà indiquée, l'élément de référence étant de l'alumine calcinée à 1 000° C.

Les courbes présentent toujours le même aspect d'ensemble ; la figure IV-2 reproduit un enregistrement bien caractéristique de ce type de courbe.



FIG. IV-2. — Courbe A. T. D.

Sur la courbe on distingue essentiellement les phases suivantes : après un phénomène endothermique très étalé de 580 à 780° C, un brusque crochet endothermique démarre à cette température ; cet accident est très important et atteint son maximum vers 820º C ; le retour vers l'horizontale est assez brutal; il donne naissance à 850° C à un crochet exothermique extrêmement aigu qui culmine à 860° C; à cette température la courbe rejoint quasi instantanément la ligne médiane qu'elle dépasse pour décrire un nouveau mais faible crochet endothermique ; celui-ci paraît constituer en fait la suite du premier crochet ; le retour définitif à l'horizontale s'amorce aux alentours de 870º C et traîne normalement jusqu'à 1000°C; il semble toutefois qu'un léger accident exothermique se manifeste autour de 920º C.

Cette courbe offre donc la particularité d'un accident exothermique très puissant au milieu du phénomène endothermique correspondant à la décomposition du minéral par départ probable des constituants volatils (OH, F et Cl).

Nous avons remarqué au cours d'expériences répétées que la soudaineté du phénomène exothermique nécessite une réponse extrêmement rapide de l'enregistreur ; si cette condition n'est pas réalisée le phénomène passe inaperçu ; de plus la reproductibilité parfaite est difficile à obtenir : en effet, bien que les courbes conservent leur profil type et que les températures de référence soient respectées (\pm 10° C), on constate des variations dans les amplitudes relatives des crochets signalés.

IV, 2. Étude par analyse thermo-pondérale.

Les expériences de Gossner et Musgnug ont été reproduites avec la zunyite de Beni-Embarek ; toutefois le temps de maintien à une température donnée a été fixé uniformément à 2 heures ; avec le lot n° I les résultats que nous avons observés sont les suivants :

IV, 2, I. Appareillage et techniques utilisés : la thermobalance Adamel à enregistrement graphique convient parfaitement pour ce genre de travail ; celle que nous avons employée comporte un four Chévenard-Joumier permettant d'atteindre 1 300° C; l'allure de la montée en température est imposée au four par un gabarit reproduisant le cycle thermique choisi ; les températures effectivement réalisées au niveau de l'échantillon sont enregistrées graphiquement sur un millivoltmètre Meci « Speedomax » commandé par un thermocouple Cr-Al; celui-ci est placé sur la thermobalance dans une gaine d'alumine fermée disposée longitudinalement dans le four entre la coupelle et la paroi chauffante.

La substance pulvérisée était contenue dans une capsule de porcelaine ou un creuset d'alumine ; l'utilisation de ces matériaux — dont la bonne tenue dans l'atmosphère corrosive réalisée a été vérifiée — de préférence au platine, a permis d'éviter l'alourdissement inconsidéré de l'équipage mobile de la thermobalance.

Pour la mesure de la perte de masse les cor-

Températures ° C Durée <i>h</i>	103	200	300	410	525	600	700	875	925	I 100
Δ m %	0,34	0,51	0,91	1,21	1,62	3,20	5,53	16,55	17,17	17,46

Le rapprochement de ces valeurs avec celles de Gossner fait apparaître un certain désaccord ; en effet, si l'on peut admettre que les différences constatées dans les pourcentages de perte aux différentes températures n'ont pas une importance capitale, puisque la méthode que nous avons employée ne permettait pas d'atteindre l'équilibre à chacune de ces températures, il n'est pas possible de considérer comme normale la divergence quant à la perte totale ; l'écart existant entre les deux chiffres — 17,46 et 13,64 — est net et dépasse largement les erreurs expérimentales possibles.

Cette confrontation défavorable rendait nécessaires de nouvelles expériences ; pour celles-ci nous avons fait appel à la méthode d'enregistrement continu des pertes de masse en fonction de la température ; cette méthode présente l'avantage de préciser l'allure de la courbe de dissociation notamment dans la zone où la pente de cette courbe est trop rapide pour que l'on puisse procéder à un tracé précis point par point ; en outre la perte de masse est directement mesurée sur la courbe. rections nécessaires ont été faites : présence connue de quartz, variation de masse fictive dans les conditions expérimentales choisies, mesure de la sensibilité pour différentes températures ; dans tous les cas la perte de masse a été contrôlée à la balance analytique en fin d'opération après refroidissement dans un dessiccateur (P_2O_5 ou SO_4H_2 ccé). Ces précautions ont entraîné une bonne reproductibilité qualitative et quantatitive des courbes enregistrées.

Deux modes opératoires ont été employés ; le premier — que nous appellerons méthode dynamique — comportait une élévation linéraire de la température en fonction du temps (300° h et 150° h) ; les courbes représentaient donc la perte de masse en fonction de la température $\Delta m = f(T)$; le second — que nous appellerons par opposition méthode statique — nous a permis de suivre la perte de masse en fonction du temps pour une température maintenue constante $\Delta m = f(t)_T$; dans ce cas l'opération était arrêtée lorsque la perte de masse devenait inférieure à 1 mg en 24 h, la précision de l'appareillage utilisé ne donnant aucun sens à la poursuite éventuelle de l'expérience.

IV, 2, 2. Étude par méthode dynamique :

Thermolyse libre de la zunyite : la figure IV-3 reproduit les courbes obtenues en portant 500 mg de poudre à 1 300° C (300° C/h).



FIG. IV-3. - Courbe A. T. P. (enreg. 30 mm/h).

La courbe I correspond à la quasi-totalité des expériences ; la perte totale enregistrée varie de I7,58 à I8,45 % soit près de I % : dans la mesure où l'on considère que cette variation dépasse les erreurs expérimentales on peut la rapporter à une possible fluctuation de la proportion de silice se volatilisant sous forme SiF₄. Sur cette courbe on distingue plusieurs segments :

- AB : perte lente et continue, $\Delta m = 1.05 \%$
- BC : vitesse de réaction accrue mais uniforme, $\Delta m = 3.91 \%$
- CD : vitesse de réaction accélérée avec ralentissement un peu avant D, $\Delta m = 15,07 \%$
- DE : réaction quasi instantanée ($\Delta T = 10^{\circ}$ C, enregistrement à vitesse maximale), $\Delta m = 18,05 \%$
- EF : achèvement de la dissociation, $\Delta m = 18,23 \%$ (contrôle à la balance analytique 18,15 %).

Les températures des points B, C, D, E, F sont repérées à \pm 10° C près. Cette courbe a été enregistrée avec une vitesse de déroulement du papier de 30 mm/h. Afin de mieux mettre en évidence le ralentissement de la perte de masse en D, nous avons augmenté cette vitesse de déroulement du papier ; pour les courbes de la figure IV-4 la vitesse a été portée à 100 mm/h

Bull. Soc. franç. Minér. Crist., 1962.

(la courbe 1' montre l'accentuation marquée du phénomène signalé en D).



FIG. IV-4. — Courbe A. T. P. (enreg. 100 mm/h).

La courbe 2 est analogue dans son allure générale à celle décrite ci-dessus (1), mais le point D est « escamoté »; les segments CD et DE sont remplacés par un seul arc CIJ : il n'y a donc pas changement brutal de courbure en D, mais variation lente et progressive de la vitesse de réaction ; il en résulte qu'au niveau de E la perte de masse est inférieure, car la réaction se poursuit jusqu'au point J (1 200°) pour s'achever en F (il y a un certain traînage). Sur la figure IV-4 on a reproduit en 2' la partie centrale de cette courbe ; la fréquence d'une telle courbe est assez faible (1 expérience sur 20 environ).

La courbe 3 a été obtenue à partir de cristaux entiers ; on y voit que la dissociation démarre plus tard $(+25^{\circ} \text{ C})$; elle s'effectue ensuite à allure régulière suivant une seule courbure : le point singulier D disparaît ; la courbe 3' rend compte de la même expérience.

Enfin, lorsqu'on soumet la poudre à une thermolyse avec élévation de la température réduite à 150°C/h, la courbe obtenue est toujours du type 2 mais avec décalage des températures des points particuliers ; ainsi la dissociation est pratiquement achevée à 800° C.

L'interprétation de la courbe normale 1 nous permettra d'expliquer les anomalies des courbes 2, 3 et 150° C/h.

Thermolyses réalisées dans des conditions spéciales : il s'agit d'expériences dans lesquelles la dissociation a été perturbée.

Puisque le départ des composés volatils s'effectue pendant toute la thermolyse, des expériences permettant d'isoler le départ de l'eau provenant des groupes hydroxyles supposaient le « captage » préalable du fluor et du chlore. Les détails quantitatifs relatifs à ces essais ont été donnés au chapitre III ; les courbes de la figure IV-5 rendent, en outre, compte de l'aspect qualitatif de ces expériences. On voit ainsi que MgO (courbe 4) et WO₄Na₂ (courbe 5) modifient sensiblement le profil de la courbe de dissociation normale (courbe I) ; mais le bilan final quantitatif est inchangé ; par contre CaO (courbe 6) retient effectivement et totalement F et Cl d'où une perte de masse très différente.



FIG. IV-5. — Courbes A. T. P. : essai de captage de F et Cl.

Nous avons tenté également de procéder à une thermolyse en nous rapprochant des conditions thermodynamiques imposées par la loi de Van't Hoff, c'est-à-dire en réalisant au-dessus du minéral qui se décompose, pour chaque constituant volatil, la pression partielle de l'équation de Van't Hoff. Cette condition suppose un contrôle rigoureux de l'atmosphère du four de la thermobalance et nécessite un appareillage complexe. Toutefois une bonne approximation de cette atmosphère particulière a été obtenue par Garn et Kessler; ces auteurs se soumettent à cette exigence en « freinant » le dégagement gazeux par un cheminement dans un creuset ayant la forme indiquée sur la figure IV-6 ; le minéral baigne ainsi à chaque instant dans son atmosphère d'équilibre ; nous avons façonné un montage équivalent en alumine ; à



300° C/h la dissociation se fait suivant la courbe de la figure IV-7 ; on constate que la restriction apportée à la diffusion des gaz de la réaction entraîne une fois encore une modification de la courbe par disparition du point D ; de plus un léger retard se manifeste : c'est à peu de chose près le thermogramme des cristaux entiers (dissociation perturbée par effet de structure).



FIG. IV-7. - Courbe A. T. P. en atmosphère « simulée ».

IV, 2, 3. Étude par méthode statique : le tableau suivant récapitule les expériences entreprises sur la zunyite pulvérisée. L'examen des résultats indique que la vitesse de dissociation s'annule au bout d'un certain temps à 600° C, en contradiction avec certains résultats de Gossner ; il n'est pas possible à cette température d'observer la dissociation de la zunyite ; il apparaît également qu'à 700° C la vitesse de réaction est encore relativement faible ; ce n'est qu'à 800° C que la vitesse atteint une valeur suffisamment importante pour que la dissociation soit réalisée de manière assez rapide et totalement.

1 empératures ° C.	400	500	600	700	800
Durée h	2	2	120	63	6
$\Delta m \% \dots$	1,20	I,50	6,80	16,38	17,27
			7,04		

IV, 3. Contrôle des produits libérés et formés pendant la thermolyse.

L'étude des différents stades de la décomposition a été réalisée de la manière suivante : la zunyite a d'abord été portée aux diverses températures correspondant aux points remarquables des courbes d'A. T. D. et d'A. T. P. Afin de « saisir » le mieux possible le minéral dans l'état où il se trouvait à la température choisie, on a procédé par trempe brutale à l'air en relevant le four de la termobalance, la capsule étant immédiatement transférée dans un dessiccateur. Deux moyens d'investigation ont été employés pour le contrôle : d'une part, le dosage des éléments volatils F et Cl encore présents dans le produit du moment; d'autre part, la diffraction des rayons X et la microscopie électronique afin de caractériser la nature et l'état physique des constituants minéraux de ce produit.

IV, 3, I. Étude quantitative du départ des composés volatils : sur la courbe de thermolyse normale Cl et F ont été dosés et la perte de masse mesurée pour plusieurs températures. Le tableau IV-I est la récapitulation des résultats obtenus tandis que la figure IV-8 en est la traduction graphique ; l'examen des courbes expérimentales tracées conduit aux conclusions suivantes : le chlore s'échappe lentement jusqu'à 850° C; entre cette température et celle du point D, la quasi-totalité du chlore restant



FIG. IV-8. — Représentation graphique des résultats du tableau IV-1.

(70 % environ) est perdue ; ce départ est achevé à 880° C tandis qu'une ultime fraction — 0,20 à 0,30 % — subsiste toujours à 1 300° C de manière irréductible ; pour le fluor, la perte, d'abord faible, s'accélère dès 880° C, devient brutale

température (° C)	$\begin{array}{c} \Delta \ \mathrm{m} \ \mathrm{Cl} \ \% \\ (\mathrm{Cl}_e\text{-}\mathrm{Cl}_e) \end{array}$	$\begin{array}{c} \Delta \mathbf{m} \mathbf{F} \ \mathbf{F} \ \mathbf{F} \ \mathbf{F} \ \mathbf{e} \end{array}$	Δ M % (Thermo-Bal)	$\Sigma \Delta m$ (F + Cl)	DIFF. $\begin{cases} H_2 \\ Si \\ O_2 \end{cases}$
400	_	0,15	0,43	0,15	0,28
500	0,02	0,36	0,54	0,38	0,16
600	0,20	0,63	1,08	0,83	0,25
775	0,52	1,07	4,06	1,59	2,47
800	0,68	1,40	7,36	2,08	5,28
850	0,96	2,82	12,08	3,78	8,20
88o —	2,34	3,51	14,72	5,85	8,87
880 +	2,53	4,30	15,93	6,83	9,10
I 000	2,62	5,53	17,25	8,15	9,10
I 200	2,62	5,70	17,47	8,32	9,15

TABLEAU IV-1.

N. B. On n'a pas tenu compte de la variation du coefficient de correction dû au quartz, le coefficient 1, 1 avant été appliqué sur l'ensemble des résultats (9 % de quartz).

entre $880^{\circ} - \varepsilon$ et $880^{\circ} + \varepsilon$ et se termine plus lentement au-delà de 1 000° C. Le tableau IV-2 rend compte de l'analyse partielle effectuée sur les produits initial et final afin de contrôler les proportions de SiO₂, H₂O[±], Cl et F. tableau, après avoir vérifié que les oxydes accessoires subsistent sans changement (à la précision des dosages près), nous avons déduit les trois remarques suivantes :

a) Al_2O_3 ne subit aucune perte ; la teneur au

température (° C)	Cl (%)	F (%)	${\rm H_2O^+}$ (%)	H_2O^- (%)	SiO ₂ (%)
20	2,86	5,72	10,90	0,15	24,20
I 300	0,30	0,02			22,10

TABLEAU IV-2.

Une analyse chimique complète du produit résiduel à 1 000° C (maintien 1 h) ou porté à 1 300° C est reproduite dans le tableau IV-3; départ est de 51,45 % ; à la fin de l'opération elle est de 51,06 % ;

b) SiO₂ voit sa teneur passer de 30,90 % à

ÉLÉMENTS DOSÉS	PRODUIT FINAL	ZUNYITE DÉPART	ZUNYITE DÉPART	% comparés			
	(1 300° C)	(recalculé à 100)	(correct. quartz)	Z. départ P. final			
	1			· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·			
SiO ₂	35,00	30,90	24,09	30,90 28,80			
Al_2O_3	62,05	51,45	56,69	51,45 51,06			
P_2O_5	0,80	0,64	0,70				
Fe_2O_3	I,25	1,14	1,25				
TiO ₂							
CaO	0,65	0,60	0,66				
MgO							
H_2O^-	0,20	0,10	0,11				
H_2O^+		10,15	11,16				
<u>F</u>		5,35	5,88				
Cl	0,28	2,57	2,82	2,82 0,23			
		54	1				
Total	100,23	102,90	103,40	Perte Al- $\Omega_2 = 0.30 \%$			
$O/F + Cl \dots$	0,06	2,80	3,10	$n_2 O_3 = 0, 39 7_0$ Perte			
				$510_2 = 2,10\%$			
	100,17	100,10	100,30				
		and the second sec	the second s	A CARLES AND A CAR			

TABLEAU IV-3.

nous avons reporté, à côté des résultats de cette analyse, ceux d'une analyse effectuée sur une prise d'essai du même échantillon (lot nº 2 : 9 % quartz) avant chauffage; la perte au feu a été déterminée sur une autre prise d'essai à l'aide de la thermobalance : 17,90 %; de ce 28,80 % ; la différence 2,10 % ne peut être attribuée à des erreurs expérimentales ;

c) parmi les constituants volatils F est entièrement dissipé, tandis qu'il reste encore un peu de chlore (confirmation de l'impossibilité de se débarrasser totalement du chlore).

428

Signalons encore que le même travail entrepris sur le produit issu d'une thermolyse anormale (courbe 2) n'a donné lieu à aucune différence; mêmes conclusions dans le cas d'une montée en température à 150° C/h et pour une courbe correspondant à une expérience avec atmosphère contrôlée.

Enfin, sur le résidu de l'essai maintenu 120 h à 600° C le dosage du chlore et du fluor se traduit par les valeurs suivantes :

- Cl~2,55~% soit une légère perte de 0,35 %
- F 3,53 % soit une diminution de 1,87 %

IV, 3, 2. Étude qualitative de la formation des produits de la réaction : les produits formés pendant la thermolyse ont été examinés à la température ordinaire sur les poudres préalablement portées à la température choisie et trempées à cette température. L'identification a été faite par diffraction des rayons X avec enregisment photographique ; dans certains cas un enregistrement graphique a également été établi par l'emploi d'un diffractographe à compteur. La cristallisation et la croissance des cristaux ont fait l'objet de recherches par microscopie électronique directe.

Résultats obtenus par les rayons X: les radiogrammes ne montrent pas de modification fondamentale jusqu'à 775° C, les phases qui donnent un spectre de diffraction étant toujours la zunvite et le quartz.

— A 800° C on note l'apparition discrète des anneaux de diffraction correspondant aux raies les plus intenses de la mullite $3Al_2O_3$, $2SiO_2$.

— A 850° C ce phénomène s'est accentué et les raies de la zunyite ont une intensité sensiblement affaiblie ; seul le plan (III) produit un anneau d'intensité notable, mais la distance réticulaire qui lui correspond subit une faible diminution : elle passe de $8,03_6$ à $7,93_5$ Å.

— A 880° C il y a disparition brutale et totale du spectre de la zunyite alors que le spectre de la mullite se présente de manière très nette. La rapidité de cette transformation est mise en évidence par l'examen des clichés effectués sur des poudres portées à 880° C — ε et 880° C + ε .

— Par la suite et jusqu'à 1 300°C les rayons X ne décèlent pas de nouvelles modifications : l'aspect des spectres est inchangé.

Précisons qu'à 1 300° C le spectre obtenu après une thermolyse anormale ne montre aucune différence avec le spectre normal à cette température; résultat identique pour les essais à $150^{\circ}/h$ et pour une expérience au cours de laquelle la zunyite était instantanément décomposée par immersion de la capsule dans le four maintenu à 900° C; par contre, et sans qu'une explication soit fournie à ce fait, on a chaque fois enregistré dans les expériences de thermolyse en atmosphère « simulée » la présence de cristobalite révélée par l'apparition de sa raie la plus intense (raie correspondant au plan (101) avec une distance réticulaire de 10,98 Å).

En outre, à aucun stade de la thermolyse il n'a été possible d'observer une autre phase, $\gamma \operatorname{Al}_2O_3$ en particulier : l'importance de cette constatation a entraîné une répétition des essais, mais la recherche de $\gamma \operatorname{Al}_2O_3$ s'est finalement soldée par un résultat négatif.

En présence de MgO, la thermolyse conduit à la formation de spinelle MgO, Al_2O_3 alors que la mullite et le quartz subsistent et que l'excès de MgO se retrouve à l'état de périclase : malgré le nombre des phases, le spectre correspondant à cette expérience reste très clair.

Sur les poudres avant subi un traitement thermique à température constante nous avons noté qu'à 600° C le radiogramme est encore celui de la zunvite d'origine sans modifications. A 700° C le spectre de la mullite apparaît alors que les anneaux les plus intenses de la zunvite se maintiennent malgré une perte de masse de 16,38 % ; le paramètre de la zunyite a été calculé d'après le plan (III) dont la distance réticulaire est ici de 7,768 Å : le réseau subit une certaine contraction puisque « a » passe de 13,97 à 13,44 ; remarquons que l'on peut obtenir un spectre équivalent par chauffage pendant 6 heures à 750° C ou par trempe à 875° C. Enfin, à 800° C, seuls les spectres de la mullite et du quartz demeurent.

La figure IV-9 rassemble les radiogrammes de cette étude ; afin de montrer encore plus nettement la naissance de la mullite nous avons reproduit sur les figures IV-10, 11, 12, l'intervalle angulaire 5-17° θ des enregistrements graphiques correspondants à ce phénomène ainsi qu'à la zunyite naturelle et à son produit après chauffage à 1 300° C.

Résultats obtenus par microscopie électronique : nous avons opéré sur la poudre passée au tamis 300; elle contient assez de particules suffisamment petites pour permettre d'obtenir une micrographie électronique. Toutefois il fallait d'une part sélectionner ces particules et d'autre part réaliser une dispersion de celles qui étaient soumises au faisceau d'électrons. C'est ainsi que les Elmiskop I sous une tension d'accélération de 80 kV en règle générale.

Les photos *a*, *b*, *c*, *d* de la figure IV-13 permettent de suivre la formation de la mullite lors d'une thermolyse menée de manière dynamique



FIG. IV-9. — Radiogrammes de poudre de la zunyite à diverses températures. CuK α ; $\Delta V = 40$ kV; i = 22 mA; ch. cyl. D = 114,60 mm. 1: trempe : $a = 1300^{\circ}$ C; $b = 880^{\circ}$ C; $c = 850^{\circ}$ C; $d:800^{\circ}$ C; $e = 775^{\circ}$ C; $f = 20^{\circ}$ C; 2: température constante : $g = 700^{\circ}$ C/63 h; $h = 600^{\circ}$ C/120 h.

préparations ont été obtenues en exposant les grilles porte-objet, démunies de membrane support, à un nuage extrêmement léger soulevé par l'action contrôlée d'un jet gazeux sur un tube contenant la poudre en expérience ; les grilles recueillaient la matière qui restait maintenue par accrochage sur les bords des mailles ; cette technique très simple et rapide évite l'emploi de la sédimentation, tout en donnant des résultats très satisfaisants ; les micrographies ont été prises sur un microscope électronique Siemens à $300^{\circ}/h$; on voit que les cristaux de mullite n'apparaissent pas au-dessous de 800° C : à cette température ils sont très rares ; à 850° C il n'y a encore que peu de cristaux apparents ; par contre à 880° C tous les cristaux « mère » de zunyite portent des aiguilles de mullite bien formées ; enfin, à $I 300^{\circ}$ C, il n'y a que des cristaux de mullite : leur aspect (dimensions, disposition) laisse supposer que ces cristaux appartiennent à des générations différentes et successives.

La photo *e* de la même figure est relative à une



FIG. IV-II.



FIG. IV-13. — Micrographies électroniques. $a : 800^{\circ} \text{ C}$; $b : 850^{\circ} \text{ C}$; $c : 880^{\circ} \text{ C}$; $d : 1 300^{\circ} \text{ C}$; e : thermolyse anormale; $f : 900^{\circ} \text{ C}$ (thermolyse rapide). a, b, d, e : G = 30 000; f : G = 20 000; c : G = 15 000.

thermolyse anormale : la zunyite y paraît déchiquetée mais il n'y a aucun cristal de mullite visible ; ce type de photo se retrouve identiquement lorsque la montée en température est exécutée à 150°/h et également dans les essais menés soit en atmosphère « simulée », soit par la méthode statique à 700° C et à 800° C ; dans chacun de ces cas, le point particulier D a disparu.

Par contre, si l'on plonge la zunyite dans l'atmosphère d'un four maintenu à 900° C, la dissociation quoique instantanée produit des cristaux prismatiques de mullite bien formés, souvent moins nombreux mais plus développés que lors d'une montée normale en température (300° C/h); la photo f rend compte de cette observation.

IV, 4. Conclusions pratiques.

IV, 4, 1. Mécanisme chimique de la dissociation : nous avons établi que pendant la thermolyse F et H_2O partent en totalité, Cl en très grande partie et SiO₂ dans une faible proportion ; dans le produit final nous retrouvons quantitativement Al_2O_3 et les divers oxydes, ainsi que SiO₂ et Cl non volatilisés.

Par ailleurs, puisqu'il n'y a pas amorphisation pendant cette thermolyse et que γ Al₂O₃ n'apparaît jamais sous une de ses formes cristallisées, nous admettrons que tout Al₂O₃ participe à la formation de la mullite avec mobilisation concomitante de SiO₂ nécessaire ; l'excédent de SiO₂ (impureté ou libérée) se retrouve à l'état de quartz ; pour Cl on peut avancer l'hypothèse qu'il constitue avec P₂O₅, les alcalis et les alcalino-terreux un minéral du type apatite (PO₄)₆ Cl₂X₁₀ où X = Ca, Mg, K ou Na ; ce dernier point n'a pu être vérifié qualitativement, mais les proportions relatives du phosphore, du chlore et des métaux présents sont en bon accord avec cette éventualité.

Un bilan quantitatif de la thermolyse peut alors être dressé de la manière suivante (résultats issus du lot 2) :

Pertes enregistrées :

fluor	5,88 - 0,02 = 5,86
chlore	2,82-0,30 = 2,52
H_2O^+	II,17
H_2O^-	0,11
SiO ₂	2,10
Total	21,76 %

Mais quel que soit l'état chimique sous lequel Cl et F se dégagent, leur départ a pour conséquence l'introduction d'une quantité équivalente d'oxygène dans la structure ; soit un gain pondéral :

Le bilan est la somme algébrique de ces deux nombres, les pertes étant affectées du signe —, les gains du signe +, soit : 18,73 %; ce résultat doit recouper la perte au feu enregistrée expérimentalement à la thermobalance, soit environ 18 % (17,90 % dans l'essai considéré) ; l'accord est satisfaisant compte tenu des diverses sources d'erreurs possibles au cours des dosages effectués.

Arrivés à ce point de notre étude, nous pouvons donner de la réaction de dissociation thermique de la zunyite le schéma suivant :

zunyite
$$\begin{cases} \text{phase solide :} \\ \text{mullite } + \text{quartz } + \text{(apatite)} \\ \text{phase gazeuse :} \\ \text{FH} + \text{SiF}_4 + \text{ClH} + \text{H}_2\text{O} \end{cases}$$

la présence de FH et de ClH dans la phase volatile est vérifiée à posteriori par l'agressivité chimique manifestée par cette phase.

Le schéma précédent, la proportion de SiO_2 perdue, et la formule chimique de la zunyite permettent d'établir les coefficients de l'équation de réaction ; nous pouvons ainsi écrire :

$$\begin{array}{l} (\mathrm{Al}_{52}\mathrm{Si}_{29}\mathrm{OH}_{57}\mathrm{F}_{15}\mathrm{O}_{80}\mathrm{Cl}_4) \rightarrow \\ (\begin{array}{c} 26 \\ (3\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3.2\mathrm{Si}\mathrm{O}_2) + 2,75 \\ 67,5 \\ \mathrm{H}_2\mathrm{O} + 5,25 \\ \mathrm{SiF}_4 + \mathrm{I2} \\ \mathrm{HCl} + 24 \\ \mathrm{HF} \end{array} \end{array}$$

Si maintenant nous nous reportons à la figure IV-8, nous constatons que le départ du chlore est pratiquement terminé à $880^{\circ} - \varepsilon$ alors que pour le fluor il y a entre cette température et I 300° C une perte relativement importante. Par ailleurs, afin de donner une signification aux chiffres de la colonne 6 du tableau IV-I nous avons rapporté ces chiffres à la perte d'hydroxyles sous forme d'eau; en effet, pour chacune des mesures effectuées, le calcul montre que la valeur inscrite dans cette colonne représente la différence entre la quantité d'OH réellement volatilisée et le gain en oxygène résultant du départ concomitant de F et Cl; mais à $880^{\circ} - \varepsilon$ ce calcul met en évidence que la quasi-totalité des OH de la structure s'est dégagée :

à 880° — ε :	
2,34 chlore perdu soit un	
gain de	0,53 en oxygène
3,51 fluor perdu soit un	
gain de	1,48 —
Total	2,01
perte enregistrée dans la	
colonne 6	8,87
perte réelle en eau	10,88

or nous disposions au départ de 11 % d'eau environ (10,94 à 11,17 %); il reste donc un reliquat que nous pouvons engager dans le départ des dernières traces volatilisables de Cl; on peut alors compléter la figure IV-8 par la courbe relative à H₂O; ce résultat, qui n'a pas fait l'objet de vérification expérimentale directe, est en accord avec les données théoriques de Pauling et Kamb sur la structure de la zunvite : Cl qui occupe les « trous » de l'édifice tridimensionnel y serait maintenu par un pont hydrogène résultant de la présence des OH dans les sites O_{III}; on peut donc concevoir un lien entre le départ de Cl et celui des OH ; c'est ce que traduisent les courbes H₂O et Cl de la figure IV-8. Il reste alors à expliciter les derniers termes de la colonne 6 ; nous ne pouvons que les rapporter au départ de SiF₄, c'est-à-dire à la différence entre la perte en Si et le gain en oxygène ; le calcul indique alors un bilan négatif, soit une perte de 0,06 %; or on enregistre une perte de 0,28 %; il est évident que l'accord peut être considéré comme satisfaisant étant donné les conditions d'expériences.

En conclusion nous dirons que H_2O et Cl s'échappent avant 880° C, tandis que le fluor qui part d'abord comme FH, se dégage après 880° C à l'état de SiF₄. Deux faits expérimentaux déjà signalés viennent confirmer cette interprétation de la thermolyse :

a) La courbe enregistrée dans la thermolyse en présence de CaO montre qu'à 880° C environ la perte en H₂O est terminée.

b) L'étude aux rayons X met en évidence l'effondrement de la structure de la zunyite à 880° C, ce qui rend possible cette action de F sur Si libéré.

IV, 4, 2. Interprétation des courbes A. T. D. et A. T. P. : sur la figure IV-14 nous avons retracé les courbes A. T. P. et A. T. D. rapportées à une même échelle de température afin de mettre en évidence la correspondance de certains points de ces courbes ; remarquons d'abord que si les températures marquent un certain décalage, il ne s'agit que d'un phénomène général souvent rencontré lors de la comparaison de courbes de ce type et provenant de différences existant dans les conditions expérimentales.



FIG. IV-14. — Étude comparative des courbes A. T. P. et A. T. D.

Le point de départ de cette étude comparative est constitué par la similitude des sections DE et D'E' des deux courbes : en effet, bien que nous n'ayons pu procéder à un enregistrement simultané par l'emploi d'un appareillage unique, nous avons constaté que le temps nécessaire à l'enregistrement de ces sections était extrêmement réduit, ce qui confère une allure abrupte à la pente des courbes dans cette zone ; nous en avons déduit qu'il s'agissait dans les deux cas de la manifestation visible d'un même phénomène physico-chimique; l'aspect des radiogrammes de rayons X en montrant la disparition en D du spectre de la zunvite, permet d'identifier ce phénomène : c'est l'effondrement complet et quasi instantané de la structure résiduelle de la zunyite.

Cette observation nous a conduit à établir un parallèle entre les points C et C', B et B' qui précèdent cet accident, ainsi qu'entre les points F et F' qui le suivent ; pour trouver sur la courbe A. T. P. l'homologue du point G' de la courbe A. T. D., il faut se reporter aux résultats obtenus par diffraction des rayons X aux environs de la température de G' : les radiogrammes indiquent l'apparition vers 800° C du spectre de la mullite, ce qui entraîne le rapprochement des points G et G' ; par ailleurs les micrographies électroniques mettent en évidence que la cristallisation de la mullite a lieu brutalement entre 850° C et 880° C ; à cet intervalle de température correspond sur la courbe A. T. D. la partie ascendante du pic exothermique située au-dessus de la ligne médiane; de plus, sur les micrographies réalisées au-delà de E, on observe qu'une seconde génération de mullite coexiste avec la première (photo d de la figure IV-13) : on peut attribuer à cette nouvelle cristallisation la responsabilité du faible crochet exothermique situé entre E' et F' aux environs de 900° C.

De ces remarques découle l'interprétation des courbes normales d'A. T. D. et A. T. P. dont les sections successives correspondent vraisemblablement aux phénomènes physico-chimiques suivants :

AB et A'B' : perte de l'eau d'humidité et amorce de la réaction de dissociation.

BC et B'C': départ des éléments volatils (H_2O surtout) à vitesse réduite.

CG et C'G': accélération de la dissociation partielle sans destruction du réseau de la zunyite.

GD et G'D' : en même temps que la continuation du phénomène précédent, formation de germes de mullite avec cristallisation brutale près de D (D') d'où destruction du réseau de la zunyite.

DE et D'E': dissociation totale avec libération du fluor (SiF₄).

EF et E'F': fin de la réaction avec recristallisation nouvelle de mullite en H'.

La transformation de la zunyite en mullite se fait ainsi en deux étapes :

dans la première, il y a destruction partielle de l'édifice cristallin de la zunyite simultanément avec la formation des germes de mullite;

dans la seconde, la cristallisation massive des germes formés entraîne la destruction totale du réseau de la zunyite.

Il est important de noter que γAl_2O_3 n'apparaît pas dans cette transformation comme stade intermédiaire; ce fait rejoint l'hypothèse de Comeforo, Fisher et Bradley déjà reprise par H. D. Glass dans l'étude des phases issues du traitement thermique de la kaolinite et de l'halloysite : « la formation de la mullite implique que lorsque les groupes OH sont expulsés, le composé non cristallin formé possède une structure résiduelle. En continuant à chauffer le composé s'effondre en germes cristallins de mullite qui sont alors libres de croître normalement; γAl_2O_3 est considéré comme accidentel et non comme un stade obligatoire dans la plupart des réactions (au-dessous de 1 000° C) ».

La formation de la mullite à températures relativement basses — 800° C sur la courbe $\Delta m = f(T)$ et 700° C sur la courbe $\Delta m = f(t)_T$ mérite d'être soulignée ; pour tenter d'expliquer ce fait inhabituel, deux hypothèses peuvent être avancées : la première fait appel à l'action minéralisante connue du fluor, les travaux récents de Okuda sur la kaolinite apportant une nouvelle preuve expérimentale à cette théorie généralement admise et une confirmation dans le cas particulier de la zunvite (une addition de 5 % de fluor dans la kaolinite permet d'abaisser la température de formation de la mullite à environ 700° C); la seconde hypothèse résulte de la similitude des rapports Al/Si dans les deux minéraux ($\simeq 3$: 1) accompagnée de l'analogie de certains des groupements atomiques participant à la structure ; ce dernier point sera mis en évidence plus loin, mais on peut considérer que la forme aiguë du crochet exothermique dû à la formation de la mullite indique que le passage de la structure de la zunvite à celle de la mullite ne nécessite qu'un réarrangement limité, ce qui implique que des unités de l'une des structures se retrouvent dans l'autre ; cette interprétation est inspirée de celle fournie par Grim et Bradley dans l'étude de la synthèse de la forstérite à partir du clinochlore (aspect aigu du pic situé à 850° C sur la courbe A. T. D. relative à cette transformation).

Enfin nous avons signalé la présence fortuite de cristobalite dans le produit issu d'une thermolyse en atmosphère « simulée » ; si ce fait ne semble pas susceptible de recevoir une explication satisfaisante, nous pouvons néanmoins admettre que la reconstitution des conditions thermodynamiques théoriques joue un rôle important ; mais la règle générale — observée dans toutes les autres expériences — a été donnée par H. D. Glass qui a montré que l'absence de cristobalite est systématique lorsque le minéral de départ est bien cristallisé : « Pour les variétés bien cristallisées (kaolinite et halloysite) la cristobalite ne se forme pas dans l'intervalle de température considérée (o-I 250° C) et par suite le crochet exothermique n'est pas observé ».

IV, 4, 3. Conditions de la formation de la mullite :

sur la courbe normale d'A. T. P., la mullite

n'apparaît qu'à partir de 800° C (RX); la perte de masse correspondante est alors de $\Delta m_{(800)} = 6.81 \%$ à 7 %. Par ailleurs la mullite peut également apparaître (RX) à 700° C si l'on maintient cette température suffisamment longtemps : 5 h avec un $\Delta m = 7 \%$ mesuré sur la courbe. Nous devons donc admettre que deux conditions doivent être simultanément remplies pour que la mullite puisse se former :

a) une température minimale de 700° C ;

b) une perte de masse qui ne peut être inférieure à environ 7 %.

Pour cette dernière condition on peut envisager qu'une certaine fluidité de la structure nécessaire à la légère réorganisation du réseau est acquise par le départ de F, Cl et H_2O .

La vérification de cette hypothèse (nécessité de satisfaire les deux conditions « a » et « b ») a fait l'objet d'expériences contradictoires résumées ci-dessous : ainsi il semble que ce facteur joue un rôle important dans la formation des cristaux de mullite : il paraît logique de lui accorder une action quant au nombre de germes formés, étant entendu que plus le temps accordé à la « nucléation » est long, plus nombreux sont les germes et plus petits les critaux résultants.

En fonction de cette hypothèse nous comprenons que chaque fois que le point D disparaît (croissance non massive), les cristaux formés ne sont pas visibles et la réaction traîne vers les températures plus élevées : c'est le cas des courbes établies dans des conditions spéciales ou réalisées à température assez basse (700° C) ; c'est encore le cas des courbes A. T. P. anormales mais, pour celles-ci, il n'a pas été possible de trouver une cause déterminante.

En conclusion, nous voyons que deux conditions (700° C et $\Delta m = 7 \%$) sont nécessaires

TEMP. (° C)	COND. « a »	TEMPS (h)	$\Delta m (\%)$	COND. « b »	RÉSULTATS RAYONS X
боо	non	I20	7,04	oui	pas de mullite
700	oui	2	5,1	non	·
725	oui	I	6,4	non	
750	oui	6	15,4	oui	présence de mullite

En outre nous disposons d'expériences dans lesquelles il n'a pas été possible de mettre les cristaux de mullite en évidence par micrographie électronique alors que les clichés de rayons X indiquent la présence effective de la mullite; sur la courbe A. T. P. normale les cristaux ne sont visibles qu'à partir de 850° C, leur cristallisation massive intervenant entre cette température et 880° C et se trouvant liée à l'existence du point singulier D qui marque le début de l'effondrement du réseau de la zunvite. Il faut donc admettre qu'une nouvelle condition est nécessaire pour que la croissance des germes à l'état de cristaux intervienne. Afin d'atteindre cette condition nous avons étudié l'action du facteur vitesse de montée en température ; les résultats actuels sont les suivants : à 150°/h il n'y a pas de cristaux visibles ; à 300°C/h les cristaux apparaissent vers 850°C dans toutes les expériences donnant une courbe normale; enfin, pour une vitesse infinie, c'est-à-dire en portant la zunvite directement à la température de 900° C, nous avons chaque fois observé des cristaux comme il est dit plus haut (IV-3, 2);

pour que la mullite se forme, et que la croissance de cette mullite suppose réalisée une élévation suffisamment rapide de la température (300° C/h au moins). Enfin, si nous devons donner une valeur pour la température de dissociation de la zunyite, c'est 700° C qui nous paraît convenir le mieux, car c'est seulement à partir de cette température que la dissociation est suffisamment prononcée.

CHAPITRE V

ÉTUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DE LA TRANSFORMATION ZUNYITE-MULLITE

Si l'on reprend les conclusions déduites de l'étude de la décomposition thermique de la zunyite, en fixant son attention sur celles qui se rapportent aux conditions de formation de la mullite, on constate que certains résultats sont plus particulièrement intéressants : non apparition d'une phase intermédiaire (γAl_2O_3 notamment), disposition des cristaux de mullite visibles sur les micrographies électroniques, profil du pic exothermique à 870° C sur la courbe A. T. D.

En outre l'examen des formules chimiques de la zunyite et de la mullite montre que les rapports Al/Si dans les deux minéraux sont très voisins, étant respectivement égaux à 2,73/Ipour la zunyite et 3/I pour la mullite.

Ces remarques nous ont amené à rechercher s'il n'y avait pas, entre la zunyite originelle et la mullite formée, des relations cristallographiques et, par suite, si la zunyite n'exerçait pas une action d'orientation lors de la cristallisation de la mullite.

Pour cette étude nous avons utilisé conjointement la diffraction des rayons X par un cristal tournant et la microscopie électronique sur poudre.

V, 1. Constantes radiocristallographiques de la mullite obtenue.

Les données actuelles concernant la mullite varient suivant l'origine et le mode de formation des divers échantillons. Le travail entrepris supposant des bases expérimentales sûres, nous avons donc commencé par établir les caractères radiocristallographiques de la mullite issue de la zunvite de Beni-Embarek. Dans ce but nous avons étudié d'une manière détaillée le spectre de poudre de la zunvite portée à 1 300° C ; nous avons alors constaté que le quartz présent bien que constituant un excellent étalon interne - entravait les mesures effectuées sur certaines raies de la mullite : ce quartz a pu être éliminé par une attaque chimique sélective (chapitre VI); le diagramme résultant ne comportant plus que les raies appartenant à la mullite, son exploitation en est facilitée, ce qui permet d'opérer avec une bonne précision (fig. V-I).

L'identification des plans correspondants aux différents anneaux de diffraction a été réalisée par la méthode générale appliquée au système orthorhombrique ; la formule utilisée dans ce cas s'écrit :

$$\sin^2 heta_{hkl} = rac{\lambda^2}{4a^2} h^2 + rac{\lambda^2}{4b^2} k^2 + rac{\lambda^2}{4c^2} f^2$$

nous avons employé le rayonnement d'une anticathode de cuivre filtré par une lame de Ni isolant la longueur d'onde $\lambda = 1,5418$ (Cu K α); pour a, b, c, nous avons adopté en première approximation les valeurs données par Taylor dans son étude comparative sur la mullite et la sillimanite ; le tableau V-I récapitule les résultats obtenus; les valeurs expérimentales des angles θ ont été contrôlées sur un enregistrement graphique ; cette vérification a également permis de fixer les valeurs des angles θ pour certaines paires de réflexions non séparables photographiquement : 120 et 210, 420 et 240 ; à ce sujet il y a lieu de remarquer que, outre ces dernières réflexions, d'autres restent irréductibles : c'est le cas pour 121 et 211, 230 et 320 ainsi que pour 321 confondue avec la paire qui l'encadre; dans le tableau figurent également, à titre comparatif, des résultats récents et complets dus à Sholze.

En prenant pour base les espacements réticulaires trouvés, nous avons procédé à une détermination précise des paramètres a, b et c; la méthode, analogue à celle employée par Krishna Murthy et F. A. Hummel dans l'étude de diverses solutions solides de la mullite, comporte plusieurs étapes : une première valeur de c est calculée d'après la réflexion ooi, soit c = 2,886 Å; la formule : $\frac{I}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$ est ensuite appliquée aux réflexions o4I et 40I, ce qui donne une valeur approchée de a et b; ces

ce qui donne une valeur approchée de a et b; ces valeurs de a et b sont reprises avec les réflexions 250 et 520 dans un nouveau calcul qui permet d'accroître la précision sur leur détermination;



FIG. V-I. — a : quartz; b : produit obtenu à I 300° C; c : mullite isolée.

TABLEAU	V-1.
IN ARAD REALEST	

I 2 3 3 4 5 6 7 8 9	20 d° 16,38 23,50 26,08 26,30 30,87 33,12 35,24 36,88 39,12 40,80	I 7 2 9 10 5 6 7 3 3	Remarques enr. graph. (310 et 130)	<i>d</i> Å 5,406 4,129 3,413 3,385 2,893 2,702 2,544	I I I 2 C I 2 2 I 0 C 2 2 I I 1 I	0 0 0 0 0 0 0 1	20 d° 16,52 23,65 26,10 26,38 31,07	I 7 2 9 10 7
I 2 3 3 4 5 6 7 8 9	16,38 23,50 26,08 26,30 30,87 33,12 35,24 36,88 39,12 40,80	7 2 9 10 5 6 7 3 3	enr. graph. — (310 et 130)	5,406 4,129 3,413 3,385 2,893 2,702 2,544	I I 2 C I 2 2 I 0 C 2 2 I I 1 I	0 0 0 0 1 0	16,52 23,65 26,10 26,38 31,07	7 2 9 10 7
2 3 3' 4 5 6 7 8 9	23,50 26,08 26,30 30,87 33,12 35,24 36,88 39,12 40,80	2 9 10 5 6 7 3 3	enr. graph. — (310 et 130)	4,129 3,413 3,385 2,893 2,702 2,544	2 C I 2 2 I O C 2 2 I I	0 0 0 0 1 0	23,65 26,10 26,38 31,07	2 9 10 7
3 3' 4 5 6 7 8 9	26,08 26,30 30,87 33,12 35,24 36,88 39,12 40,80	9 10 5 6 7 3 3	enr. graph. — (310 et 130)	3,413 3,385 2,893 2,702 2,544	I 2 2 I 0 C 2 2 I I	0 0 1 0	26,10 26,38 31,07	9 10 7
3 4 5 6 7 8 9	26,30 30,87 33,12 35,24 36,88 39,12 40,80	10 5 6 7 3 3	(310 et 130)	3,385 2,893 2,702 2,544	2 I 0 C 2 2 I I	0 I 0	26,38 31,07	10 7
5 6 7 8 9	30,87 33,12 35,24 36,88 39,12 40,80	5 6 7 3	(310 et 130)	2,893 2,702 2,544	0 C 2 2 I I	0 0	31,07	7
5 6 7 8 9	33,12 35,24 36,88 39,12	6 7 3	(310 et 130)	2,702 2,544	2 2 I I	0		0
6 7 8 9	35,24 36,88 39,12	7 3 3	(310 et 130)	2,544	II		33,35	8
7 8 9	36,88 39,12 40,80	3	(310 et 130)			1	35,40	9
8 9	39,12 40.80	3	10	2,435	I 3	0	37,20	7
9	10.80		(021 et 201)	2,300	2 0	I	39,42	8.
TO	40,00	7	(121 et 211)	2,209	I 2	I	41,00	9
10	42,50	4	(230 et 320)	2,125	2 3	0	42,72	8
II	48,00	2		1,893	4 0	0	48,30	5
12	49,38	2		1,844	3 I	Ι	49,60	7
13	53,50	I	enr. graph.	I,7II	2 4	0	53,60	6
14	54,10	2		1,693	4 2	0	54,20	7
15	57,38	5		1,604	04	I	57,75	8
16	58,24	2		1,582	4 0	I	58,55	6
17	60,50	6		I,529	3 3	I	60,90	9
18	63,38	2		1,466	4 2	I	63,85	6
19	64,38	4		1,445	0 0	2	64,77	8
20	65,24	I		1,428	2 5	0	65,72	4
21	66,24	2		I,409	5 2	0	66,65	5
22	69,38	I		I,353	4 4	0	70,02	4
23	70,50	5		I,334	I 5	I	70,65	6
24	71,00	3	vér. graph.	1,326	I 2	2	71,07	6
25	74,00	5		1,279	2 5	I	74,42	6
26	75,00	5		1,265	5 2	I	75,37	6

enfin on recalcule c d'après la réflexion 331 ; les valeurs expérimentales ainsi obtenues sont les suivantes :

$$a = 7,56_3 \pm 0,003 \text{ A} b = 7,7I_4 \pm 0,004 \text{ Å} c = 2,89_0 \pm 0,005 \text{ Å}$$

la comparaison avec les résultats antérieurs est satisfaisante mais on note une légère expansion de la maille ; ceci peut s'expliquer, par référence aux travaux des auteurs précédemment cités, en admettant l'insertion en solutions solides de TiO_2 et Fe_2O_3 présents dans la composition chimique ; l'accord avec les résultats récents de ces auteurs est alors excellent.

V, 2. Étude des cristaux à différents stades de leur transformation.

La zunyite a été portée à des températures particulières choisies sur la courbe d'analyse thermopondérale; nous avons opéré, soit sur des monocristaux (essais de diffraction des rayons X), soit sur la poudre préparée suivant la méthode déjà décrite (essais de microscopie électronique); pour chaque expérience, la montée en température linéaire (5° C/mn) était suivie d'une trempe à l'air; les échantillons ont été examinés à la température ambiante.

V, 2, I. Essais par diffraction des rayons X: dans cette première série d'expériences les monocristaux ont été orientés goniométriquement de manière que l'axe de rotation du cristal soit la rangée [roo] de la zunyite, les rayons X étant normaux à cette direction ; l'identification des réflexions enregistrées a été faite à partir du spectre de poudre correspondant ; dans ces conditions, les résultats expérimentaux suivants ont été obtenus (fig. V-2). - 850° C : le caractère particulier du spectre de la mullite est accentué par accroissement de l'intensité des taches existantes et apparition de nouvelles taches ; le spectre de la zunyite apparaît encore mais plus faiblement.

- 880°C : les taches correspondant au spectre de la zunvite ont pratiquement disparu ; par



FIG. V-2. — Axe de rotation [100]. CuKa; ch. cyl. D = 114,60 mm. a: 750° C; b: 800° C; c: 880° C; d: 1 300° C.

— 750° C : l'aspect extérieur des cristaux (forme géométrique, couleur, éclat) n'est pas modifié. Le radiogramme est dans son ensemble celui de la zunyite originelle; toutefois on note un «brouillage» des taches de diffraction; ce fait peut s'interpréter en accordant une certaine fluidité au réseau dont les plans pourraient ainsi osciller autour d'une position moyenne sans que la structure soit sensiblement altérée.

 800° C : les cristaux dont les formes géométriques n'ont toujours pas changé, sont devenus opaques et blancs. Sur le radiogramme le spectre de points de la zunvite existe toujours, mais il faut noter l'apparition discrète de la mullite sous forme d'anneaux dont le noircissement n'est pas uniforme, certains secteurs peu étendus montrant en effet un renforcement notable; sur la strate équatoriale, pour les anneaux correspondants aux réflexions 001, 002 et 120, le secteur renforcé prend la forme d'une tache de cristal tournant légèrement étalée de part et d'autre de la ligne médiane ; cet aspect intermédiaire entre le cliché de poudre et le cliché de cristal tournant est l'indication d'une orientation privilégiée prépondérante des cristaux de mullite qui naissent.

contre pour la mullite le spectre est très intense avec un net renforcement de l'aspect découlant de l'orientation signalée.

— I 300° C : le radiogramme est analogue à un radiogramme de poudre classique, le noircissement étant pratiquement constant le long des anneaux de diffraction. Extérieurement les cristaux ont conservé leur forme, les arêtes sont toujours vives, mais la résistance mécanique s'est amoindrie.

V, 2, 2. Essais par microscopie électronique : parmi les résultats obtenus par cette méthode et concernant la formation de la mullite, ceux qui se rapportent à l'évolution de la croissance de ces cristaux ont déjà été exposés au chapitre précédent ; toutefois, à la lumière des renseignements donnés par les rayons X, nous avons complété l'examen des micrographies obtenues ; les conclusions suivantes ont été établies (fig. V-3) :

— 800° C : les rares cristaux visibles sont toujours disposés parallèlement les uns aux autres.

- 880° C : tous les cristaux « mère » de zunyite portent des cristaux de mullite qui sont





b

d

f





FIG. V-3. — Micrographies électroniques. $a : 800^{\circ}$ C; $b : 900^{\circ}$ C; $c, d, e : 1000^{\circ}$ C; $f : 1300^{\circ}$ C. a : G = 30000; b, c, d, e, f : G = 20000.

dans leur quasi totalité orientés suivant un petit nombre de directions.

— 900° C : les cristaux primitifs de zunyite ne maintiennent leurs formes extérieures que par l'agrégat ordonné des groupements d'aiguilles parallèles de mullite ; ces aiguilles constituent une trame qui donne aux cristaux de zunyite un aspect de « hachures ».

--- \mathbf{I} 000° C : l'orientation des aiguilles de mullite subsiste et deux faits viennent s'ajouter : les dimensions des cristaux semblent maximales et bil est possible de rencontrer des échantillons où des cristaux sont disposés sans ordre.

— I 300° C: le nombre des aiguilles de mullite paraît avoir augmenté mais leurs dimensions sont variables alors que coexistent des secteurs où l'orientation est maintenue et des secteurs où la répartition est totalement désordonnée.

V, 2, 3. *Conclusion pratique* : il résulte de l'ensemble de ces essais que l'orientation privilégiée est la plus marquée pour des températures situées vers 880-900° C.

V, 3. Détermination de l'orientation privilégiée des cristaux de mullite.

Nous avons cherché à définir les lois cristallographiques qui régissent l'orientation observée ; les cristaux ont donc été portés à la température la plus favorable au phénomène étudié, soit 880 \pm 20° C.

V, 3, 1. Étude par la méthode du cristal tournant : des essais préliminaires ont montré que parmi les rangées de la zunyite susceptibles d'être prises comme axe de rotation deux seulement présentaient de l'intérêt; c'est donc par rotation autour de ces rangées $[100]_z$ et $[110]_z$ que les clichés reproduits sur la figure V-4 ont été obtenus.



FIG. V-4. — CuK α ; $\Delta V = 40$ kV; i = 22 mA; ch. cyl D = 57,30 mm. a: axe de rotation [110]; b = axe de rotation [100].

Pour l'interprétation des spectres, seule la strate équatoriale a été retenue ; le tableau V-2 rassemble, pour chacun des axes de rotation, les réflexions observées et celles dont l'absence constitue une indication précieuse, si l'on considère qu'il s'agit de réflexions normalement intenses ; afin de ne pas surcharger l'exposé, les éléments se rapportant à la zunyite seront notés « Z » en indice, ceux se rapportant à la mullite « M ».

Nous avons d'abord remarqué que les réflexions ooi et ooz de la mullite apparaissent dans les deux cas ; cela indique que les cristaux de mullite ont leur rangée $[001]_{4}$ parallèle au plan $(100)_{z}$ de la zunyite (Rot I) et, dans ce plan, en coïncidence avec la rangée $[110]_{z}$ (Rot II) : ainsi les cristaux de mullite ayant en commun leur axe $[001]_{4}$ réalisent autour de $[110]_{z}$ l'équi-

	ROTATION [110]	z = ROT 2	ROTATION [10	$[00]_z = ROT I$
FORMES CRISTALLOGRAPHIQUES	Réflexions présentes	Réflexions absentes	Réflexions présentes	Réflexions absentes
Prismes	130, 230, 610, 110, 220 120, 240, 250, 520, 400	,	120, 240, 230	110 (I = 7)
Base	001, 002		001, 002	
Octaèdres	121	$\begin{array}{rrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrr$	121, 421	111, 331

TABLEAU V-2.

Bull. Soc. franç. Minér. Crist. 1962.

31 /

valent d'une « fibre » : c'est la conclusion qui découle de cette étude partielle et que montre la figure V-5 a : sur celle-ci nous n'avons dessiné que les cristaux de mullite donnant des réflexions sur la strate équatoriale (positions I et 2) ; il est évident que l'existence des six directions cristallographiques $[IIO]_z$ entraîne la présence d'un système de cristaux de mullite à six composantes (positions 3-4, 5-6).



FIG. V-5. — Disposition des cristaux de mullite par rapport à un cristal de zunyite ; coupe (110).

Parmi les autres réflexions enregistrées au cours de la rotation autour de [110]z, celles qui correspondent aux plans appartenant à la zone des prismes n'apportent qu'une double confirmation : coïncidence des rangées $[IIO]_z$ et [001]_M et participation des cristaux disposés suivant 1 et 2; par contre, la réflexion 121 constitue une donnée nouvelle : en effet l'existence de cette réflexion qui ne peut provenir que des cristaux 1, liée à l'absence des réflexions de grande intensité III (I = 7) et 33I (I = 6), 201 (I = 3), 251 et 521 (I = 5), montre que la symétrie n'est pas de révolution autour de $[110]_{z}$; bien au contraire une seule orientation semble réalisée : celle pour laquelle les plans (120) et (121) peuvent être amenés en position de Bragg ce qui implique la coïncidence des rangées $[120]_{M}$ et $[100]_{Z}$; dans cette hypothèse, il est impossible de fixer de manière certaine si, la rangée caractéristique est [120]_M ou [210]_M: la maille pseudo-quadratique de la mullite dans le plan (001) ne permet pas la séparation des réflexions apairées et la seule considération des intensités se révèle aléatoire.

La vérification de cette seconde relation d'orientation a été faite à partir des réflexions provenant de la rotation autour de $[100]_z$: on note ainsi l'apparition de 120, 240, 121, 421 en même temps que l'exclusion de 110, 111, et 331; l'ensemble de ces réflexions est en bon accord avec l'hypothèse avancée précédemment.

La figure V-5 *b* matérialise les résultats de cette étude : la distribution des cristaux de mullite obéit donc aux règles cristallographiques suivantes :

$$[001]_{M}$$
 confondu avec $[110]_{Z}$
 $[120]_{M}$ parallèle à $[100]_{Z}$

La précision de cette orientation peut être déduite des clichés réalisés : la première condition paraît respectée avec rigueur puisque d'une part elle ne donne pas lieu à des réflexions parasites, et que d'autre part l'étalement de la réflexion ooi correspond à une dispersion d'environ 5°; pour la seconde condition, une dispersion autour de la rangée $[100]_z$ doit normalement se manifester par un étalement des taches de part et d'autre de la ligne médiane sur les clichés obtenus par rotation autour de $[100]_z$: c'est ce que l'on constate sur les clichés, tout en remarquant que la détermination quantitative de cette désorientation est malaisée; une autre conséquence peut consister en l'apparition de réflexions interdites : c'est le cas pour 320 ; le calcul montre alors que si l'amplitude de la dispersion est suffisante pour provoquer la réflexion 320, elle doit également faire apparaître la réflexion 310; en effet les plans (310) et (320) sont situés de part et d'autre de (210) et l'angle (310) \wedge (210) est inférieur à l'angle (210) \wedge (320) : or la réflexion 310, par ailleurs intense, n'est pas visible sur le cliché; pour expliquer cette anomalie nous avons dû admettre que la rangée [100]z coïncidait en réalité avec une direction de la mullite comprise entre $[120]_{M}$ et $[230]_{\rm M}$ et faisant un petit angle avec $[120]_{\rm M}$; l'étalement symétrique des réflexions 210 et 320 conduit à adopter une valeur maximale de la désorientation égale à 8°.

V, 3, 2. Étude par microscopie électronique : nous avons recherché par cette méthode l'illustration des conclusions précédentes. Sur les micrographies correspondant à la température d'étude on constate les faits suivants :

a) la mullite forme des cristaux prismatiques allongés en aiguilles dont la longueur varie de 0,10 à 0,25 μ tandis que la largeur est de 0,05 μ en moyenne ;

b) lorsque l'observation permet de séparer un cristal isolé de zunyite le parallélisme de ces aiguilles entre elles est réalisé dans d'excellentes conditions;



FIG. V-6. — Micrographies électroniques. a, b, c : 880° C (5° C/mm); d : 900° C (thermolyse brutale).

c) par rapport à une face (III) de tétraèdre de zunyite (face de clivage facile), les cristaux de mullite sont orientés suivant les trois directions correspondant aux côtés du triangle équilatéral limitant cette face. Les mesures d'angle entre les cristaux disposés suivant ces trois orientations et pris deux à deux font ressortir des valeurs comprises entre II6 et I22°; ces trois positions à I20° l'une de l'autre sont compatibles avec l'existence des trois rangées [II0] dans le plan de clivage; l'observation montre que sur un côté donné on ne rencontre généralement que deux des trois orientations possibles, les cristaux allongés suivant le côté étant assez rares.

Les photos *a*, *b*, *c*, de la figure V-6 rendent compte de ces conclusions.

Par ailleurs des essais de microdiffraction électronique ont été exécutés sans que les résultats se révèlent particulièrement positifs; les conditions d'expérience ne sont pas en effet favorables (cristaux rapprochés, épaisseur de l'ordre de grandeur des dimensions latérales); nous avons pu néanmoins vérifier, sous une tension de travail de 100 kV, que les diagrammes obtenus se répètent identiquement lorsqu'on se déplace sur toute la longueur d'un cristal; de même les diagrammes sont semblables pour une série de cristaux parallèles et issus du même fragment de zunyite; la mauvaise qualité des clichés n'a pas permis de déterminations quantitatives.

V, 4. Interprétation théorique de l'orientation constatée.

Les valeurs des paramètres suivant les axes en concordance, soit 19,44 Å pour $[110]_z$ et 2,89 Å pour $[100]_M$ n'autorisent guère une explication de l'orientation faisant appel à l'épitaxie; par ailleurs, les valeurs des paramètres des axes approximativement parallèles sont également disparates : 13,91 Å pour $[100]_z$ et 8,45 Å pour $[120]_K$.

Il semble donc qu'il soit nécessaire de rechercher dans la structure des deux minéraux la cause de cette orientation ; cette façon de voir s'appuie sur une observation expérimentale : les cristaux de mullite se forment dans la masse de la zunyite.

V, 4, I. Rappel de la structure de la zunyite : c'est Pauling qui a conçu l'arrangement des atomes à l'intérieur du réseau et établi les premières données numériques qui s'y rapportent ; Kamb a récemment procédé à l'affinement de cette structure par détermination précise des angles valenciels et des distances interatomiques.

La figure V-7 *a* montre une portion de cette structure selon Pauling; on peut voir qu'elle comporte essentiellement trois éléments constitutifs fondamentaux :

a) le groupement Si_5O_{16} composé de 5 Si tétraédriques disposés suivant le schéma « b » de la figure V-7;

b) le groupement $Al_{12}O_{16}(OH)_{30}$ formé de 12 Al octaédriques rassemblés d'abord par trois dans l'édifice Al_3O_{13} , ces édifices au nombre de quatre étant ensuite liés suivant le croquis « c » de la figure V-7;

c) le 13^e atome Al est disposé au centre d'un tétraèdre unique.



FIG. V-7. — Structure de la zunyite selon L. Pauling. a : enchaînement des groupes élémentaires; b : groupe de 5 tétraèdres; c : groupe de 12 octaèdres.

Ces éléments structuraux constituent un enchaînement tridimensionnel : la liaison est assurée d'une part entre deux groupes de 12 octaèdres par un tétraèdre Al en O_I , d'autre part entre un groupe de 5 tétraèdres et un groupe de 12 octaèdres par un tétraèdre Si périphérique qui vient s'insérer en O_V , O'_V , O''_V ; le chlore enfin occupe les cavités de ce réseau spatial et se trouve retenu octaédriquement par pont hydrogène avec les atomes O_{III} .

V, 4, 2. État actuel des connaissances sur la structure de la mullite : une certaine confusion règne quant à l'organisation de cette structure ; toutefois on considère généralement qu'elle est en première approximation analogue à celle de la sillimanite : ainsi Taylor donne aux atomes Al octaédriques la disposition qu'ils ont sur le croquis « a » de la figure V-8 qui représente le plan de base a b de cette structure ; plus récemment S. Durovic a confirmé cette hypothèse et publié pour le plan a b la configuration reproduite sur la figure V-8 b. On admet donc que la mullite est constituée par des chaînes de groupes octaédriques AlO₆ parallèles à l'axe c et occupant les angles et le centre de la cellule unité; dans ces chaînes les octaèdres sont liés par mise en commun d'une arête, les atomes Al étant de part et d'autre de ce côté commun (schéma c de la figure V-8); l'existence de ces chaînes explique la tendance de la mullite à former des aiguilles par l'empilement de cristaux normalement tabulaires suivant (001); les atomes Al octaédriques jouant un rôle essentiel dans la structure de la mullite, nous négligerons la « population » des interchaînes formée de tétraèdres Si et Al et susceptible de variations.



FIG. V-8. — Structure de la mullite. a : maille élémentaire (Taylor); b : projection électronique sur le plan (001) (Durovic); c : chaîne d'octaèdres suivant « c ».

V, 4, 3. Essai d'interprétation structurale : si l'on examine le groupe de 12 octaèdres d'Al de la zunyite suivant l'axe ternaire, on constate que trois faces triangulaires appartenant à trois octaèdres du même noyau Al_3O_{13} correspondent à une face tétraédrique du minéral (fig. V-9 *a*). Cette figure montre que les lignes joignant les centres des octaèdres deux à deux sont parallèles aux rangées [110]_z et normales au côté O_1O_v commun à deux octaèdres; par ailleurs la distance Al_{II}-Al_{II} mesurée à travers le côté O.Ov vaut selon Kamb 2,90 Å : le schéma V-9 b montre une de ces paires d'octaèdres. Selon ce que nous savons de la structure de la mullite nous pouvons conclure que l'existence de ces paires d'octaèdres dans la structure de la zunvite est une circonstance favorisant la formation de mullite : en effet ces octaèdres sont liés entre eux de la même manière que ceux de la mullite ; de plus la distance 2,90 Å entre deux octaèdres consécutifs est très proche de celle constatée dans la mullite 2,89 Å; enfin, l'arrangement atomique de la zunvite montre que ces paires d'octaèdres forment une suite régulière à travers la structure : nous avons attribué à cette analogie la responsabilité de la coïncidence des rangées $[IIO]_z$ et $[OOI]_w$; en fonction de cette hypothèse, l'existence de trois familles de cristaux de mullite à 120º l'une de l'autre apparaît comme une nécessité puisque dans chaque groupe Al₃O₁₃ ces trois directions préexistent initialement.



FIG. V-9. — a : groupe Al₃O₁₃ vu suivant l'axe ternaire ; b : croquis d'une paire d'octaèdres de ce groupe.

Pour la seconde condition de l'orientation des cristaux de mullite, nous avons adopté comme hypothèse de base l'idée que ces groupes préservent leur identité dans la transformation et se retrouvent dans la structure de la mullite.

Nous pouvons alors considérer la figure V-10 qui représente une coupe, par un plan (110), d'un tétraèdre de zunyite d'origine montrant la disposition spatiale d'un octaèdre Al par rapport à la face (111); en nous reportant au schèma qui indique pour la mullite la position des octaèdres Al dans le plan (001), nous constatons que la direction passant par la grande diagonale du losange représentant la projection de l'octaèdre Al est, en première approximation, parallèle à l'axe [120] du cristal de mullite.

Afin de réaliser la coïncidence révélée par l'expérience entre les rangées $[120]_4$ et $[100]_2$, il est nécessaire que l'octaèdre Al passe dans la zunyite de la position I à la position II ; les rangées $[120]_M$ et $[100]_Z$ sont alors cristallographiquement confondues ; pour que cette seconde condition se réalise il faudrait donc admettre que le groupe Al₃O₁₃ subit une rotation de 60° autour de l'axe ternaire perpendiculaire, ce qui implique que la ligne O_IO_V tombe dans la face du cube d'origine; par contre rien n'est changé quant à la direction des paires d'octaèdres qui se



FIG. V-IO. — Disposition possible du plan (ooI) de la mullite faisant apparaître l'action d'orientation de l'octaèdre Al; coupe (IIO).

retrouvent suivant $[IIO]_z$; cette rotation est théoriquement concevable si l'on considère que le départ des OH fixés sur les atomes O_{III} libère les groupes Al₃O₁₃, ce qui leur confère la mobilité permettant ce réarrangement restreint. Le schéma reproduisant la structure de la mullite selon Durovic montre que la diagonale du losange représentant l'octaèdre Al en projection ne coïncide pas avec [I20] ou [230] mais se situe dans leur intervalle : l'écart angulaire est d'environ 3^o avec [I20] et 5^o avec [230]; il y a dans ce fait une explication possible de l'aspect du diagramme de rayons X par rotation autour de $[I00]_z$.

V, 4, 4. Conclusion : il semble donc que l'on soit en présence d'un phénomène de topotaxie ; la structure de la zunyite comporte des éléments constitutifs identiques aux éléments fondamentaux de la mullite ; ce sont ces éléments qui, formant l'ossature de la mullite qui prend naissance, ne subissent eux-mêmes qu'une rotation qui respecte leur organisation.

L'absence de la phase intermédiaire $\gamma \text{ Al}_2\text{O}_3$ apparaît alors comme une conséquence logique de ce passage direct d'un édifice à l'autre ; on peut, de ce point de vue, rapprocher ces résultats de ceux donnés par Comeforo, Fisher et Bradley à propos de la formation de mullite à partir de kaolin ainsi que de ceux de D. Johns sur le même sujet : à partir de variétés bien cristallisées de kaolin, la mullite se forme dans d'excellentes conditions (Johns) et sans recristallisation intermédiaire d'alumine γ (Comeforo).

Enfin, le déroulement de cette transformation justifie l'aspect du pic exothermique correspondant sur la courbe A. T. D. : il est en effet généralement admis qu'un remaniement limité permet l'obtention d'un pic aigu et de grande amplitude.

CHAPITRE VI

ÉTUDE DE LA ZUNYITE PAR SPECTROGRAPHIE INFRAROUGE

Les méthodes d'analyse par absorption infrarouge, notamment sur les échantillons en poudre, ont permis de réaliser en minéralogie des progrès importants. L'application de ces techniques aux silicates a justifié dans les dernières années un grand nombre de travaux qui ont apporté des précisions quant aux éléments constitutifs des structures : il en est résulté de nouveaux critères de différenciation qui ont contribué à un meilleur classement de nombreuses espèces minérales. La possibilité d'opérer sur des poudres, d'abord révélée par Pfund, Barnes et Lecomte, s'est montrée extrêmement précieuse dans l'étude des transformations à l'état solide ; en effet, le fait de disposer d'une méthode non destructive, et ne nécessitant que peu de matière tout en étant très sensible, constitue un avantage appréciable ; c'est ainsi que le déroulement de certaines décompositions, par la chaleur entre autres facteurs, a pu être suivi de manière continue : l'apparition de nouvelles phases, la déshydroxylation des composés contenant de l'eau sous forme ionique, l'état du réseau cristallin à un moment donné de la réation, ont souvent pu être déterminés avec rigueur.

Nous avons donc soumis la zunyite à des expériences utilisant ce puissant moyen d'investigation ; après avoir établi le spectre d'absorption infrarouge de la zunyite de Beni-Embarek, ainsi que ceux des échantillons en notre possession provenant d'autres gisements, nous avons complété nos connaissances sur la décomposition thermique de la zunyite en portant plus particulièrement notre attention sur le comportement des bandes relatives aux ions OH ; l'ensemble de ces recherches et leurs conclusions sont exposées dans la suite de ce chapitre.

VI, 1. Méthode expérimentale.

Lorsqu'on étudie la transmission d'une poudre dans l'infrarouge, on constate qu'il est essentiel d'éviter, au maximum, la perte d'énergie par diffusion ; cette condition entraîne deux nécessités : d'une part la réduction du minéral en particules dont les dimensions soient aussi égales que possible et de préférence inférieures à la valeur de la longueur d'onde utilisée, d'autre part la dispersion de ces particules afin de soumettre au faisceau I. R. une couche mince et de densité faible et uniforme ; en procédant de la sorte les maximums d'absorption sont parfaitement nets et l'on peut mesurer leurs intensités relatives avec une bonne approximation.

Pour constituer la préparation soumise à l'expérience, plusieurs techniques sont utilisables; elles comportent toutes, en premier lieu, une opération préliminaire de broyage; nous donnerons donc d'abord les détails concernant cette phase; le choix de la technique adoptée sera ensuite justifiée et les conditions de manipulation ainsi que l'indication de l'appareillage employé seront enfin fournies.

VI, I, I. Broyage des échantillons : nous sommes toujours partis d'une poudre obtenue comme nous l'avons dit précédemment, donc passant au tamis 300; les particules dont le diamètre maximal était ainsi de 50 µ ont été rebroyées manuellement dans un mortier d'agate en présence du liquide qui a constitué par la suite le milieu de suspension ; à condition de travailler suivant un mode opératoire codifié, la reproductibilité du broyage peut être aisément atteinte, l'expérience vérifiant qu'une certaine tolérance peut être admise; des essais comparatifs ont été effectués sur des préparations obtenues d'une part en mettant en œuvre la poudre ainsi traitée, et d'autre part une poudre contenant des particules sélectionnées par sédimentation selon la technique décrite par Launer : l'utilisation de particules de diamètre moyen inférieur à 2 µ a montré que la méthode par broyage en deux étapes convenait parfaitement, la position des pics d'absorption n'étant pas altérée dans toute l'étendue spectrale étudiée et leur intensité restant identique jusqu'à 6 µ; à partir de cette longueur d'onde les courbes marquent une pente

douce révélant une diffusion due à la taille des particules présentes ; toutefois cette opacité fictive est suffisamment faible et progressive pour que les résultats soient utilisables jusqu'à 2μ ; un contrôle optique montre que les dimensions moyennes de ces particules sont de l'ordre de 5μ avec une répartition assez constante.

VI, I, 2. Technique de préparation des éprouvettes : la dispersion de la poudre peut se faire soit à l'aide d'un milieu diluant solide (KBr) ou liquide (Nujol), soit directement par fixation sur un support transparent dans la région étudiée (sel gemme par exemple).

L'emploi de KBr pour la confection de pastilles ou fenêtres destinées à être soumises au faisceau IR est généralement adopté; nous l'avons abandonné rapidement, par suite de l'impossibilité d'éliminer les traces d'humidité dans ce KBr à l'état de division extrême, cette difficulté constituant un sérieux obstacle à l'étude de la région contenant les fréquences d'absorption de l'eau, c'est-à-dire de 2 à 8 μ . La technique voisine d'utilisation de Nujol a été également écartée pour des raisons analogues ainsi que pour certaines complications inhérentes à l'emploi obligatoire de cuve contenant la suspension liquide.

Nous avons donc eu recours à une méthode qui réalise directement la dispersion des particules par constitution d'un dépôt extrêmement mince sur une lame transparente de sel gemme ; deux modes opératoires ont été successivement essayés : dans le premier on projetait la poudre sur la lame de NaCl sous l'action d'un jet gazeux, l'opération avant lieu dans un dispositif approprié ; malgré de nombreuses améliorations, il n'a pas été possible de réduire la perte de matière, résultant de la pulvérisation, à un taux suffisamment faible; dans le second la poudre était mise en suspension au sein d'un liquide volatil dans les conditions de l'expérience; transférée ensuite sur la lame de NaCl, elle y formait un dépôt régulier et adhérent par évaporation et séchage dans la masse sous un épiradiateur; parmi les liquides susceptibles de convenir l'alcool isopropylique a été retenu, comme présentant des qualités fondamentales : il ne donne pas lieu à association ou orientation privilégiée des particules, son évaporation est rapide mais permet tout de même de travailler commodément, il ne laisse pas de traces d'humidité, donc n'entrave pas les expériences et n'endommage pas les lames support. Nous avons donc procédé selon cette méthode et nous avons vérifié que si l'on adopte un mode opératoire toujours identique et des précautions suffisantes dans les manipulations, les résultats sont bien reproductibles ; la densité de matière réalisée était généralement de $0,3 \text{ g/cm}^2$, sauf pour la région étudiée avec une optique de CaF₂ dans des conditions spéciales : les pesées étaient effectuées avec la précision imposée avant l'exposition au faisceau IR par différence entre la lame nue et la lame recouverte du film de substance.

VI, I, 3. Appareillage utilisé et détails opératoires : le spectrographe employé est le modèle IR4 de Beckman; cet appareil qui possède une haute résolution et une grande sensibilité permet de travailler soit en simple faisceau (SB), soit en double faisceau (DB); cette dernière possibilité a été largement mise à contribution dans nos expériences, car elle offre l'avantage de se débarrasser des perturbations causées par l'atmosphère ambiante (H₂O et CO₂) ; le faisceau de référence traversait ainsi une lame de NaCl nue, alors que le faisceau de travail rencontrait la lame recouverte de poudre; le réglage de l'appareil permettait de balancer le rapport des énergies dans les deux faisceaux pour que la transmission soit voisine de 100 % lorsque les faisceaux passaient à travers les deux lames dans le même état de surface, c'est-à-dire toutes deux nues.

L'équipement du spectrographe comporte trois optiques différentes permettant de recouvrir toute la région comprise entre I et 25 μ :

 $I-5\mu$: prisme de CaF₂ étalonné en longueur d'onde,

styrène en DB, et celui de l'atmosphère ambiante contenant H_2O et CO_2 en SB; les fréquences suivantes ont été choisies comme étalons de référence pour l'ensemble du spectre :

- entre 2 et 5 μ : 2,74 μ (3 650 cm⁻¹) ; 2,66 μ (3 775 cm⁻¹) ; 4,25 μ (2 349 cm⁻¹) ; pour ces fréquences les Δ (cm⁻¹) ont été inférieurs à \pm 1 cm⁻¹ ;
- entre 8 et II μ : 8,66 μ (I I54 cm⁻¹) ; 9,77 μ (I 028 cm⁻¹); II,03 μ (906 cm⁻¹); les Δ (cm⁻¹) pour ces trois fréquences étaient respectivement + 4 cm⁻¹, + 4 cm⁻¹, + 2 cm⁻¹;
- entre 14 et 26 μ : 14,97 μ (628 cm⁻¹); 21,83 μ (458 cm⁻¹); avec un Δ (cm⁻¹) de + 2 cm⁻¹.

Le contrôle de la reproductibilité des enregistrements a montré que lorsqu'on opère avec les mêmes paramètres (vitesse d'enregistrement généralement égale à 1 μ /mn) le $\Delta \mu$ correspondant au déplacement des pics ne dépassent pas 2.10⁻² μ .

Sauf dans des cas spéciaux les réglages du spectrographe étaient les suivants : courant filament 6 A ; échelle o-100 Transmission ; gain 5 % ; période 2 ; programme de fentes standard.

VI, 2. Résultats.

VI, 2, I. Spectre d'absorption IR de la zunyite naturelle : la figure VI-I reproduit le spectre obtenu dans les régions spectrales correspondant aux optiques de NaCl et KBr (2-25 μ); l'examen du spectre permet de relever les bandes suivantes dont la position a été déterminée avec précision :

	, I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	II	12
μ	2,77	2,98	3,42	8,50	8,93	9,35	10	11,06	13,80	15,20	20,6	21,8
cm^{-1}	3649	3331	2945	1178	1140	1070	1000	904	725	658	486	458
$I/I_o(\theta)$	20	70	5	40	35	30	90	100	60	35	40	40

- 2–16 μ : prisme de NaCl étalonné en nombre d'onde,
- 10–25 μ : prisme de KBr étalonné en longueur d'onde.

Afin de disposer de fréquences repères, nous avons enregistré le spectre d'un film de polyCertaines de ces fréquences d'absorption sont susceptibles de remarques :

- nº 3 : cette bande n'apparaît qu'en utilisant l'optique de CaF₂;
- n° 6 : il s'agit en réalité d'une bande large couvrant 10 cm⁻¹ (9,3 à 9,4 μ) ; sa structure a

été déterminée : c'est une bande triple dont le pic le plus intense culmine à 9.35μ ;

n° 10 : la largeur de cette bande atteint 20 cm⁻¹; avec le prisme de NaCl elle semble se dédoubler en deux bandes fines respectivement à 662 cm⁻¹ (15,10 μ) et 648 cm⁻¹ (15,45 μ). position des bandes est complète pour l'ensemble des spectres correspondant aux différentes zunyites ; mais on note à propos des intensités quelques différences ; c'est ainsi que pour les échantillons de Postmasburg l'intensité des bandes 4 et 5 est sensiblement réduite, alors que pour les échantillons de Beni-Embarek les maxi-



FIG. VI-I. - Spectre infrarouge de la zunyite de BeniEmbarek.

Le spectre montre en outre que les bandes de la zunyite sont fines et bien prononcées dans la région allant de 25 à 8 μ , alors qu'il n'y a aucune absorption entre 8 μ et la région de 3 μ occupée par l'un des grands ensembles des bandes de l'eau. mums de transmission sont affaiblis dans la région 10-8 μ ; ceci confirme pour ces derniers échantillons la présence du quartz qui possède dans cette région une très forte bande d'absorption dont la dépression module en quelque sorte le spectre de la zunyite.



FIG. VI-2. - Spectre infrarouge de zunyite d'origines diverses.

Sur la figure VI-2 nous avons fait figurer les spectres obtenus dans les mêmes conditions pour la zunyite de Zunyi Mine et celles de Silver City et de Postmasburg : l'analogie quant à la VI, 2, 2. Spectres d'absorption à divers stades de la thermolyse : nous avons effectué sur les produits déjà étudiés par d'autres méthodes (chapitre IV) des études comparatives dans les régions spectrales de 8-25 μ d'une part (NaCl et KBr) et de 2-5 μ d'autre part (CaF₂) ; les figures VI-3-4-5 rendent compte des résultats obtenus. L'analyse des spectres a été menée séparément pour les deux régions spectrales 8-25 μ et 2-5 μ .

Région spectrale 8-25 μ : les spectres ne présentent aucune différence jusqu'à 500° C; à cette température on note un élargissement de la bande 658 cm⁻¹ qui laisse apparaître ses deux composantes. A 775° C la bande I 178 cm⁻¹ voit son intensité décroître légèrement ; ce phénomène s'accentue à 800° C, température à



FIG. VI-3. - Région spectrale 8-16 µ.

laquelle disparaît brutalement et presque totalement la bande I 070 cm⁻¹ alors que la bande 904 cm⁻¹ se déplace vers les courtes longueurs d'onde. A 850° C le spectre apparaît profondément modifié : la bande I 178 cm⁻¹ cesse d'exister dans le spectre, la bande I 140 cm⁻¹ glisse à I 120 cm⁻¹, la bande I 000 cm⁻¹ se déforme de manière asymétrique, la bande 900 cm⁻¹ garde sa position mais s'évase largement, la bande 725 cm⁻¹ évolue vers les courtes longueurs d'onde et les bandes 486 et 458 cm⁻¹ se fondent en une seule dont la fréquence moyenne est de 463 cm⁻¹ (20, 6 μ); il s'agit d'un spectre de transition correspondant probablement à un remaniement interne restreint certainement non chaotique. A 880° C le spectre de la zunyite a totalement disparu pour laisser la place à un spectre qui correspond à celui de la mullite fortement perturbé par la présence du quartz; on note ainsi une bande à 1 120 cm⁻¹ (8,92 μ) assez arrondie et une autre mal définie à environ 900 cm⁻¹ (11,11 μ); la très forte bande d'absorption du quartz à 1 090 cm⁻¹ (9,2 μ) est proba-



FIG. VI-4. - Région spectrale 16-25 µ.

blement responsable du déplacement à 1 120 cm⁻¹ de la bande de la mullite située normalement dans cette zone ; par ailleurs le maximum de transmission du quartz vers 820 cm⁻¹ (12 μ) diminue l'amplitude de la bande de la mullite de 900 cm⁻¹. Cet aspect se maintient en s'affirmant jusqu'à la température de 1 000° C ; à partir de cette température et jusqu'à 1 300° C, limite de nos expériences, il n'y a aucune modification.

Dans le but de confirmer l'intervention du quartz dans le spectre de la mullite, nous avons effectué deux séries d'expériences : dans la première nous avons ajouté 10 % de quartz au produit obtenu à 1 300° C, ce qui a provoqué une nette accentuation de la perturbation du spectre de la mullite; dans la seconde nous avons éliminé le quartz présent à 1 300° C en traitant la masse par HF 40 % à 0° C pendant 4 heures : le quartz est dissous et le produit restant, lavé, séché et calciné correspond à de la mullite pure (spectres de rayons X, chapitre V) ; le spectre d'absorption infrarouge de cette mullite montre alors une bande bien définie à I 180 cm⁻¹ (8,5 μ) et un accroissement de l'amplitude de la bande 900 cm⁻¹ (fig. VI-7).



FIG. VI-5. — Région spectrale 3 µ.

Pour les échantillons portés respectivement à 600° C pendant 120 heures et à 700° C pendant 63 heures, les spectres d'absorption infrarouge présentent des aspects nettement différenciés : dans le premier cas il y a affaiblissement très net des bandes I 178 cm⁻¹ et I 070 cm⁻¹; dans le second cas il y a un certain nivellement rompu seulement par une bande définie à 1 100 cm⁻¹ et un large évasement qui tangente à 800 cm⁻¹; ce dernier spectre correspond à une mullite mal cristallisée, résultat en accord avec les observations faites au microscope électronique (fig. VI-6).



FIG. VI-6. — Essais à températures fixes (600 et 700° C); régions spectrales 8-16 μ et 16-25 μ.

Région spectrale 2-5 μ : en dehors des enregistrements obtenus avec un prisme de NaCl, nous avons tiré profit des possibilités du spectrographe en travaillant avec une optique de fluorine qui donne dans cette région des résultats précis. Les conditions expérimentales ont été modifiées en conséquence : la densité de matière a été réduite à 0,1 mg/cm², nous avons alors utilisé l'échelle 90-100 Transmission en dilatant cette région aux dimensions de l'enregistrement (× 10); les autres paramètres ont été fixés aux valeurs suivantes : gain 0,50 %; vitesse 0,5 μ /mn; intensité filament 6 mA; période 8; programme de fentes sélectif donnant une ouverture maximale à 3 μ .

Des trois bandes de la zunvite naturelle dans cette région, celle qui correspond à la fréquence 2 945 cm⁻¹ disparaît curieusement à 100° C pour reparaître à 200° C; à 500° C ne subsistent que les deux bandes 3 649 cm⁻¹ et 3 331 cm⁻¹ cette dernière paraissant alors plus aiguë; à 775° C ces deux bandes ont déjà diminué d'intensité prenant ainsi un profil plus évasé; la bande 3 649 cm⁻¹ disparaît à 800° C tandis que celle correspondant à 3 331 cm⁻¹ décroît rapidement pour s'annuler à 880° C ; à partir de cette température il n'y a plus de bande d'absorption dans cette zone: notons que la bande 2945 cm⁻¹. absente depuis 300° C, réapparaît discrètement à 800 et 850° C sans que ce fait expérimental pourtant réitéré et contrôlé soit considéré par nous comme certain.

Pour les essais à température constante, les spectres montrent que dans cet intervalle à 600° C les bandes sont affaiblies, alors qu'à 700° C ces mêmes bandes ont totalement disparu.



FIG. VI-7. — Spectre infrarouge de la mullite pure ; régions spectrales 8-16 μ et 16-25 μ .

VI, 3. Conclusion.

L'interprétation de ces résultats expérimentaux est un problème très complexe qui n'a pu recevoir qu'une solution partielle étant donné l'état actuel de nos connaissances dans ce domaine. Toutefois, il apparaît qu'un certain nombre de faits antérieurs ou nouveaux sont mis en évidence :

1° Les bandes situées autour de 3 μ établissent de manière certaine la présence de groupements OH dans la structure ; mais en outre, l'absorption infrarouge montre qu'à côté d'une quantité prépondérante d OH assez fortement liés (2,98 μ), il doit exister dans la structure des OH presque libres (2,77 μ) et de manière plus incertaine des OH associés très énergiquement au réseau (3,42 μ); il ne peut s'agir de bandes dues à la présence d'eau, aucune absorption n'existant dans la région de 6 μ ; or la structure de la zunyite ne permet pas de fournir une explication à l'existence de ces trois sortes de groupements OH.

2° Le comportement de ces bandes qui disparaissent définitivement à 880° C constitue une preuve expérimentale de l'hypothèse avancée quant au mécanisme chimique de la décomposition thermique de la zunyite : il semble donc acquis que tous les OH de la structure se sont dégagés à 880° C.

3° De l'évolution du spectre dans les deux régions étudiées il ressort que le départ des OH est en relation directe avec les bandes I 070 et I 178 cm⁻¹ : en effet le profil de ces bandes se modifie en même temps et dans le même sens que celui des bandes OH ; leur disparition définitive précède de peu celle des OH. On peut donc envisager qu'à ces fréquences I 070 et I 178 cm⁻¹ correspondent les vibrations des groupes OH liés aux groupements qui les portent H–O–X : la structure connue de la zunyite permet d'identifier tout naturellement ces groupements avec les Al octaédriques soit H–O–Al.

4º Parmi les bandes de la zunyite dans la région 8-25 μ , une seule se maintient sans variation de position pendant la dissociation, c'est celle de 904 cm⁻¹ : cette fréquence est ainsi commune aux deux minéraux zunyite et mullite, mais il n'est pas possible, sans nouvelles expériences, de donner un sens à cette similitude très limitée ; par ailleurs l'existence de la bande de 10 μ peut être rattachée comme on le fait généralement à la vibration de valence Si — O dans un site tétraédrique.

5° L'étude du spectre dans la région 12-18 μ ne montre, à aucun des stades de la dissociation, des bandes qui se rapprochent de celles présentées par $\gamma \operatorname{Al}_2O_3$, dans cet intervalle de fréquence, ces bandes correspondant selon Lawes et Hafner aux longueurs d'ondes de 12,2 μ , 13,3 μ et 16,9 μ ; l'absence de cette phase est ainsi confirmée de manière définitive.

6º Enfin, si l'on se reporte aux essais de classification des minéraux selon leurs spectres IR et aux travaux de P. J. Launer en particulier, on constate que la zunyite possède comme les autres silicates à réseau tridimensionnel une bande d'absorption très marquée à 10 μ ainsi qu'une série de bandes moins intenses entre 13 et 15 μ ; mais elle se différencie de ces silicates par l'existence d'une bande extrêmement forte à 11,06 μ ; cette comparaison est matérialisée par le diagramme de la figure VI-8.



FIG. VI-8.

Ainsi le spectre de ce minéral contraste fortement avec les spectres de l'ensemble des autres silicates et cette conclusion contribue à accroître l'isolement de la zunvite dans une famille dont elle constitue actuellement l'unique élément. Après avoir noté que le groupement Si₅O₁₆ n'a d'équivalent dans aucune autre structure connue, Kamb a esquissé un rapprochement entre la zunyite d'une part et le diaspore et la boehmite d'autre part ; il a notamment remarqué que le diaspore était construit à partir de groupes Al_3O_{13} analogues à ceux existant dans la zunyite, alors que dans la structure de la boehmite les positions OH- et O²⁻ sont, comme dans la zunyite, disinctes; l'examen comparatif des spectres infrarouges de ces minéraux ne permet pas actuellement de confirmer ce rapprochement.

CHAPITRE VII

SYNTHÈSE HYDROTHERMALE DE LA ZUNYITE

Après avoir étudié en détail la dissociation de la zunyite nous avons tenté, à l'opposé, de préciser les conditions dans lesquelles ce minéral peut prendre naissance ; nous nous sommes donc proposé d'en réaliser la synthèse.

Les seules recherches connues sur cette ques-

tion sont celles de Schlaepfer et Niggli (1914) dans le cadre d'un travail général sur la détermination des composés minéraux susceptibles de se former dans les systèmes admettant Al_2O_3 et SiO₂ comme éléments fondamentaux; ces auteurs ont ainsi obtenu à 470° C un silicate d'alumine « ressemblant à la zunyite » associé à un autre silicate d'alumine non caractérisé; les méthodes de reconnaissance essentiellement optiques dont on disposait à l'époque, comportant dans ce cas particulier une certaine marge d'imprécision (cristaux très petits et intimement mélangés), il y avait lieu de considérer comme douteuse la vérification de la présence de zunyite dans les expériences précitées.

Nous avons donc repris ce problème dans sa totalité en utilisant pour l'identification les méthodes modernes de diffraction des rayons X qui apportent dans ce domaine des preuves décisives.

VII, 1. Technique et appareillage utilisés.

Nous avons ainsi entrepris une série d'expériences de synthèse par voie hydrothermale. Nous avons utilisé pour cela des autoclaves en acier spécial correspondant à l'un des modèles en usage dans les Laboratoires de Minéralogie de la Sorbonne ; le volume de leur chambre de réaction est de l'ordre de 40 cm3 (exactement 40,1 et 42,6 cm3 dans nos essais), et l'étanchéité est assurée par un joint de cuivre, le système de fermeture assurant un autoserrage de l'autoclave lors de la mise sous pression par élévation de la température. Celle-ci est repérée par un thermocouple chromel-alumel logé dans une cavité creusée dans la paroi latérale de l'autoclave et relié à un millivoltmètre ; la température de l'enceinte est contrôlée et régulée par un pyromètre régulateur commandé par un autre thermocouple situé dans la paroi du four, près de l'élément chauffant. Les pressions choisies ont été réalisées en calculant la quantité d'eau nécessaire selon les coefficients de remplissage donnés par les tables de G. Kennedy.

Les produits de départ qui ont été utilisés sont des composés chimiques purs : silice hydratée (20 % H₂O), alumine hydratée (35 % H₂O soit approximativement Al₂O₃, $3H_2O$), fluorure d'aluminium AlF₃, $3 I/2 H_2O$ et chlorure d'aluminium AlCl₃, $6H_2O$; ces produits ont subi un broyage préliminaire afin de les amener à un état de granulométrie identique (tamis 200); ils ont toujours été mélangés avec le plus grand soin préalablement à leur mise en œuvre. L'identification des composés formés a été faite par diffraction des RX en enregistrant graphiquement les spectres de poudre; en outre certaines observations ont été faites au microscope polarisant.

VII, 2. Résultats.

Le tableau VII-I récapitule les conditions de travail et les résultats des principales expériences réalisées ; les indications portées dans ce tableau peuvent être complétées par les renseignements suivants :

Le mélange M_1 , d'abord mis en œuvre, réalise les proportions stœchiométriques correspondant à la formule : $Al_{13}Si_3O_{20}(OH_{15}F_1)F_2Cl_1$; avec ce mélange, nous n'avons obtenu la zunyite qu'à partir de 400° C ; à cette température, la zunyite est associée à la boehmite (phase métastable dans ces conditions) ; entre 470 et 500° C, la zunyite est associée à l'hydralsite en proportions variables ; à 600° C, la zunyite se forme encore, mais semble-t-il avec difficulté, car elle absent dans ce cas ; ici encore la synthèse de la zunyite donne des résultats négatifs, l'hydralsite seule se formant.

Nous avons alors soumis à l'expérience un mélange M_4 correspondant aux proportions du mélange M_1 , sauf en ce qui concerne le chlore qui a été supprimé ; la zunyite apparaît toujours accompagnée d'hydralsite en quantité notable.

Ce dernier essai a été repris avec un mélange M_5 dans lequel la proportion de fluor est double de celle réalisée dans le mélange M_4 ; la zunyite se forme alors presque à l'état pur, l'hydralsite ne constituant plus qu'une infime partie des produits de la réaction.

Notons encore que lors d'un essai exécuté avec un mélange tel que M_1 mais empruntant son fluor à du fluorure de calcium au lieu de fluorure d'aluminium, le résultat a été totalement négatif; le calcium présent détermine dans ce cas la formation d'un composé essentiellement alumineux, la prosopite Ca Al₂ (F, OH), en même temps que celle de petites quantités de boehmite.

210		MÉLAI	NGE MIS	EN ŒUVRI	e (%)	TEMP.	PRESSION	DURI	ÉE PRODUITS PRINCIPAUX
No		SiO ₂	Al_2O_3	F	C1	(° C)	(bar)	(h)	OBTENUS
31	M_1	25	58	5,80	3	300	100	72	mélange complexe sans zunyite
32		10 - <u>-</u>				400	450		zunyite (boehmite)
61						470	250	168	zunyite-hydralsite
21							500	72	
41		—				500	200	· · · · · ·	
.22				_		_	I 000		
42				· · · · · ·		600	800		(zunyite)-topaze
II	M ₂	30	70	"	*	500	500		hydralsite
52	M ₃	25	58))	3				
51	M_4			5,80	*		· · · · ·		zunyite-hydralsite
62	M_5	3 P		11,60	*			168	zunyite-(hydralsite)

TABLEAU VII-I.

Les produits les moins abondants sont mis entre parenthèses.

est accompagnée de topaze qui constitue alors le produit prépondérant.

Nous avons ensuite constaté sur un mélange M_2 contenant uniquement Al_2O_3 et SiO₂, l'impossibilité d'obtenir la zunyite en l'absence de fluor et de chlore.

Le mélange M_3 correspond aux proportions du mélange M_1 , sauf en ce qui concerne le fluor

La figure VII-1 représente des diffractogrammes correspondant à une partie du domaine angulaire exploré avec les produits suivants :

— zunyite naturelle (gisement de Beni-Embarek) : diffractogramme nº I ; les raies notées Q correspondent au quartz toujours présent ainsi que nous l'avons dit ;

- zunyite synthétique (expérience 22) : dif-

fractogramme nº 2 ; les raies H correspondent à l'hydralsite ;

— zunyite synthétique (expérience 62) : diffractogramme n° 3; les raies H sont très affaiblies.



La figure VII-2 correspond à des observations effectuées sur des poudres provenant des essais 51 et 62 : on y voit des cristaux tabulaires à contours approximativement, et souvent même exactement, hexagonaux ; pour tenter de fixer la nature de ces cristaux nous disposons des résultats expérimentaux suivants : tout d'abord les rayons X ne montrant dans ces deux cas que la présence d'hydralsite et de zunyite, à l'exclusion de tout autre composé, il s'agit nécessairement de l'un ou l'autre de ces minéraux; de plus, lorsque l'hydralsite se forme seule (expérience II), elle offre au microscope l'aspect de masses irrégulières sans formes cristallines définies ; nous pouvons donc penser que ces cristaux appartiennent vraisemblablement à la zunvite : cette hypothèse est en accord avec le fait que le nombre des cristaux observables s'accroît notablement en passant de l'essai 51 (photo a) à l'essai 62 (photo b) qui correspond, d'après les enregistrements de rayons X, à de la zunyite quasi pure; ces photos montrent que, dans le même temps, les dimensions des cristaux dimi-



FIG. VII-2. -a: G = 200; b: G = 360.

nuent. Pour expliquer la forme inhabituelle de ces cristaux, d'aspect très différent de celui des cristaux de zunyite naturelle, on peut envisager la combinaison des tétraèdres $+\frac{\mathbf{I}}{2}a^{\mathbf{1}}$ et $-\frac{\mathbf{I}}{2}a^{\mathbf{1}}$, ces deux formes ayant sensiblement le même développement, alors que dans les échantillons naturels l'une est plus développée que l'autre ; certains de ces cristaux, tabulaires suivant a^1 , montrent le type de macle rencontré macroscopiquement dans la zunvite et qui se manifeste ici nettement par l'existence d'angles rentrants ; ces remarques constituent évidemment des arguments en faveur de la zunvite, mais la différence de faciès si elle n'est pas surprenante, est tout de même suffisamment importante pour interdire d'identifier avec une certitude absolue ces cristaux comme étant de la zunvite ; on vérifie ainsi que souvent l'examen optique seul ne suffit pas dans ce genre de déterminations, alors que les déductions tirées de l'étude par les rayons X sont, elles, irréfutables.

VII, 3. Conclusions.

L'ensemble des expériences réalisées et leurs résultats immédiats permettent de préciser les points suivants :

a) Les enregistrements I et 2 montrent l'identité de la zunyite de synthèse avec le minéral naturel. Le tableau VII-I permet de constater que la zunyite est susceptible de se former dans les conditions du laboratoire entre 400 et 600° C, les meilleurs résultats étant obtenus à 500° C ; on voit de plus que la pression ne paraît pas être un facteur important puisque les résultats sont quasi identiques pour les expériences 4I et 42, réalisées à la même température avec des pressions dans le rapport I : 5 ; la différence consiste en une faible variation des proportions relatives des deux produits obtenus, la zunyite étant favorisée par une augmentation de la pression.

b) Les expériences de Schlaepfer et Niggli, comprises dans le domaine ci-dessus indiqué, peuvent être considérées comme probablement positives.

c) Le minéral qui accompagne le plus souvent la zunyite au laboratoire est l'hydralsite décrite par R. Ray et E. F. Osborn dans leur étude du système Al O_3 — Si O_2 — H₂O; il semble qu'il s'agisse également du silicate d'alumine observé par Schlaepfer et Niggli et non identifié par eux.

d) L'importance du fluor est mise expérimentalement en évidence, en premier lieu par l'impossibilité de réaliser la zunyite par voie hydrothermale en son absence, et ensuite par l'augmentation sensible de la proportion de zunyite formée (par rapport à l'hydralsite) lorsqu'on accroît la quantité de fluor disponible (expériences 51 et 62) : ainsi se trouve confirmée l'hypothèse avancée par Kamb montrant la nécessité de la présence du fluor dans la structure de la zunyite.

e) Il y a lieu de souligner par contre que le chlore ne semble pas jouer un rôle fondamental dans l'édifice cristallin de la zun ite : en effet, il est possible de réaliser ce minéral en son absence, la seule modification perceptible étant alors une contraction de la maille : des mesures effectuées en utilisant le quartz comme étalon interne montrent que le paramètre « a » calculé d'après 422 passe de 13,920 à 13,852 Å. Cette diminution du volume de la maille laisse supposer que le fluor est susceptible de remplacer le chlore, nombre pour nombre, dans les vides du réseau afin d'assurer la neutralité électrique de ce dernier, l'inverse n'étant pas possible.

f) Si l'on admet que les renseignements tirés des expériences de laboratoire sont transposables aux phénomènes naturels, au moins dans une certaine mesure, on peut penser, quant à la genèse de la zunvite, que celle-ci s'est formée à température relativement élevée (de l'ordre de 470° C au moins) et sous des pressions qui ont pu varier assez largement. La présence de diaspore ou de pyrite parmi les minéraux accompagnant la zunvite dans ces gisements confirme cette hypothèse en ce qui concerne la température. Par ailleurs, il faut renoncer à attribuer au chlore — ce que supposait Kamb — un rôle déterminant dans la formation préférentielle de zunyite aux dépens de la topaze ; il semble que le même milieu chimique puisse conduire à l'un ou l'autre de ces minéraux, la zunvite se formant à l'intérieur d'un domaine de températures s'étendant de 400 à 600°C, la topaze existant seule aux températures supérieures. On peut alors se demander pourquoi la topaze est un minéral sinon courant, au moins fréquent, alors que la zunvite est encore actuellement une curiosité minéralogique : ce problème reste posé, car nous n'avons pas d'éléments susceptibles de justifier une réponse satisfaisante.

CONCLUSION

Après avoir décrit nos recherches et mis en évidence leurs résultats fondamentaux, nous pouvons déduire de l'ensemble de ce travail un certain nombre de conclusions essentielles ; nous énoncerons celles-ci dans l'ordre où elles ont été établies, c'est-à-dire en suivant le développement de notre exposé.

C'est ainsi que nous avons signalé et décrit dans un premier chapitre le nouveau gisement de Beni-Embarek; or si la découverte d'un gisement présente toujours un intérêt évident, lorsqu'il s'agit d'une espèce minéralogique aussi rare que la zunyite, l'importance de ce fait est encore accrue; en outre l'étude comparative de l'ensemble des gisements suffisamment connus, nous a amené à établir une classification en deux catégories basée sur les associations minérales réalisées autour de la zunyite.

Le second chapitre a permis de vérifier certaines propriétés physiques de la zunyite, notamment la densité trouvée égale à $2,87_2$, ainsi que ses propriétés morphologiques et cristallographiques ; nous avons à ce sujet décrit en détail les divers aspects de la macle rencontrée et signalé, pour la première fois, l'existence d'un édifice correspondant à la répétition de cette macle ; le paramètre de la maille cubique a également fait l'objet de déterminations précises qui ont fixé sa valeur à $13,93 \pm 0,01$ Å.

Dans le troisième chapitre nous nous sommes efforcé, en multipliant les analyses chimiques et en diversifiant les méthodes employées, d'aboutir à la formule chimique correspondant à la zunyite de Beni-Embarek soit $Al_{13}Si_5O_{20}$ ($OH_{14}F_2$) F_2Cl ; cette formule, conforme au schéma général établi par Pauling et Kamb, fait apparaître les valeurs respectives des proportions de fluor et d'oxhydryle, ce qui détermine la position de cette zunyite dans une éventuelle série zunyite-dillnite ayant pour critère de différenciation le rapport OH/F : la zunyite de Beni-Embarek se trouve dans la zone la moins fluorée avec celle de Zunyi-Mine.

Les courbes d'analyse thermique différentielle et d'analyse thermopondérale données dans le chapitre IV constituent les premiers documents de ce type publiés pour la zunyite ; la forme de ces courbes a été étudiée en détail et l'accident

Bull. Soc. franç. Minér. Crist., 1962.

essentiel de leur profil a pu recevoir une explication satisfaisante tenant compte de la cristallisation d'une nouvelle phase, la mullite. Ces courbes ont permis de préciser, en liaison avec les analyses chimiques corrélatives, les divers stades de la décomposition thermique du minéral : au cours de celle-ci les OH se dégagent sous forme d'eau à une température relativement élevée (au-delà de 600° C) mais admettant la limite supérieure de 880° C ; le chlore part en se combinant avec H pour donner HCl, alors que le fluor se dégage comme acide fluorhydrique jusqu'à 880° C et au-delà à l'état de SiF4 par union avec une partie du silicium contenu dans la composition chimique. La formation de la mullite a lieu à une température assez basse (800° C) et sans que γ Al₂O₃ apparaisse comme phase intermédiaire.

Sur la formation de cette mullite nous avons apporté dans le chapitre V des précisions cristallographiques ; celles-ci montrent que la zunyite exerce, par l'intermédiaire de certains de ses groupes constitutifs — Al_3O_{13} — une action d'orientation, particulièrement marquée à 880° C, sur la mullite qui prend naissance : les rangées $[001]_M$ et $[110]_Z$ sont en parfaite coïncidence alors que les rangées $[120]_M$ et $[100]_Z$ ne réalisent l'identité de leurs directions qu'avec une certaine approximation.

Les propriétés de la zunyite vis-à-vis des radiations I. R. ont fait l'objet d'une étude approfondie dans le chapitre VI ; le spectre d'absorption de la zunyite a été établi pour la région de $2 a 25 \mu$; quelques-unes de ses caractéristiques ont reçu un début d'explication en interprétant les modifications subies par différentes bandes de ce spectre lors de la thermolyse : ont été notamment mises en évidence les corrélations qui existent entre les bandes dues aux OH et certaines autres attribuées de ce fait aux vibrations des groupes Al octaédriques.

Enfin à partir des expériences de synthèse par voie hydrothermale rapportées dans le chapitre VII nous avons précisé les conditions physicochimiques de formation de la zunyite au laboratoire : le rôle fondamental joué par le fluor a ainsi été souligné et l'intervalle de température correspondant au domaine de stabilité de la zunyite a été délimité entre 470 et 600° C ; dans le même temps nous avons montré l'influence très restreinte exercée par la pression, et la possibilité de réaliser la zunyite en l'absence totale

32

de chlore, ce dernier résultat mettant l'accent sur le rôle négligeable tenu par cet élément dans la structure.

L'ensemble de ce travail a donc contribué à faire avancer nos connaissances sur ce minéral en précisant ses propriétés essentielles, en expliquant son mode de décomposition thermique et en mettant en évidence les conditions de sa réalisation par voie hydrothermale; il se confirme aussi que la zunvite constitue une espèce

isolée que l'on ne peut actuellement rattacher à aucune famille minéralogique connue ; l'originalité de sa structure se traduit par un spectre d'absorption I. R. très particulier, et si sa position dans les silicates tridimensionnels ne paraît pas devoir être remise en cause par ce spectre, il semble toutefois nécessaire d'envisager de nouvelles expériences permettant de pénétrer un peu plus encore l'intimité de ce minéral.

BIBLIOGRAPHIE

- ALBIS, M. (1921). Rend. R. Acad. Lincei, Cl.
- Sci. Fis., Roma, 30, n^o 5, 472. Азтазнепко, R. I. et Moleva, V. A. (1939). C. R. Acad. Sci. U. R. S. S., 22, 327.
- BARKLAY KAMB, W. (1960). Acta Cryst., 13, 15 et 24. BARNES (1935). — Phys. Rev., U. S. A., 47, 792.
- BASSET, W. A. et LAPHAM, D. M. (1961). Amer. Mineral., 46, 552.
- BERMAN, H. (1937). Amer. Mineral., 22, 354. Bradley, W. F. et GRIMM, R. E. (1951). Amer. Mineral., 36, 183.
- CHARLOT (1961). Méthodes modernes d'analyse quantitative.
- CHALMERS, R. A. (1958). Mineral. Mag., G. B.,
- 31, 726. Comeforo, Fisher et Bradley (1948). J. Amer. ceram. Soc., 31, 254.
- DOELTER, C. (1917). Handbuch der Mineralchemie, 2, nº 2, 29.
- DANA, E. W. (1932). A textbook of mineralogy, 4^e éd., 591.
- DUPLAN (1952). Congrès géologique Intern. Alger, Monogr. rég. Alg., 17. DUROVIČ, S. (1960). — Chem. Zvesti., 14, 547. ERHMANN (1935). — Carte géologique : Bougie,
- Algérie, nº 26.
- GARN, P. D. et KESSLER, J. E. (1960). Anal. Chem., U. S. A., 32, 1563.
- GLASS, H. D. (1954). Amer. Mineral., 39, 194 et 200.
- GOSSNER, B. et MUSGNUG, F. (1926). Centr. Min. Geol. Pal., A, 149. Gossner, B. (1927). — Neues Jb. Mineral. Beil.,
- 55 A, 319. GROTH, P. (1889). Tab. Ubers. Min., 3^e éd., 104. GROTH, P. (1897). Handbuch der Mineralogie,
- Zw. Bd., 416.
- GROVES, A. W. (1951). Silicate analysis, 2^e édit. HILLEBRAND, W. F. (1884). Proc. Colo. Sc. Soc.,
- I, I24.
- HILLEBRAND et LUNDELL (1953). Applied Inorganic analysis, 2e éd.
- JOHNS, W. D. (1953). Amer. Mineral., 38, 186.

- KENNEDY, G. (1950). Amer. J. Sci., 248, 540. KONTA, J. et MRAZ, L. (1961). - Amer. Mineral.,
- 46, 629. LAUNER, J. P. (1952). Amer. Mineral., 37, 764.
- LAVES et HAFNER (1961). Z. Kristallogr.,
- Dtsch., 115, 327.
- LECOMTE, J. (1948). Anal. chim. Acta, Pays-Bas, 2, 727. LIPSON, HENRY et WOOSTER (1960). — The inter-
- pretation of X-ray diffraction photographs, 2º éd.
- LOVERING, T. S. et Stringham Bronson (1945). ---Amer. Mineral., 30, 76.
- MURTHY KRISHNA et HUMMEL, F. A. (1960). J. amer. ceram. Soc., 45, 263.
- NEL, L. T. (1931). *Mineral. Mag.*, G. B., 23, 207. NELSON, J. B. et RILEY, D. P. (1945). *Proc.* рнуз. Soc., G. B., 57, 160. Окида (1960). — Bull: chem. Soc. Jap., 33, 560.
- PALACHE, C. (1932). Amer. Mineral., 17, 304. PAULING, L. (1933). Z. Krist. Min., 84, 442.
- PENFIELD, S. L. (1893). Amer. J. Sci., 45, 397. PENFIELD, S. L. (1894). Z. anorg. allg. Chem., Dtsch., 7, 22.
- PFUND, A. H. (1933). J. opt. Soc. Amer., 23, 375. Roy, R. et Osborn, E. F. (1954). Amer. Mineval., 39, 853.
- SABATIER, G. (1949). Bull. Soc. franç. Minér.
- Crist., 72, 475. Scholze (1956). Ber. dtsch. Keram. Gesellsch.,
- 32, 3^{8} 1. Schlaepfer, M. et Niggli, P. (1914). Z. anorg. allg. Chem., Dtsch., 87, 56.
- SPENCER, L. J. (1931). Mineral Mag., G. B.,
- 23, 217. STUBICAN, V. et Roy, R. (1961). Z. Kristal-
- logr., Dtsch., 115, 200. TAYLOR (1928). Z. Kristallogr., Dtsch., 68. 503. TURCO, G. (1961). - C. R. Acad. Sci., Paris, 252,
- 4168.
- VERMAAS, F. H. S. (1952). Amer. Mineral., 37,
- WYCKOFF. R. W. G. (1948). Crystal Structures.