

Détermination et substitution de Al dans quelques minéraux silicatés

M. GRAZZINI

Au cours de mes recherches sur une série de minéraux (micas potasses, grenats, minéraux de serpentine) contenus dans les rochers sédimentaires des Apennins centraux, au moyen des déterminations des méthodes d'analyses par rayons X, par spectrométrie I.R., par micro-analyse à rayons X et par activation des neutrons, ont été identifiées et déterminées quelques transformations dans les silicates étudiés.

La présence de l'aluminium à la place d'autres éléments qui devraient au contraire être présents, ou la substitution partielle ou totale de l'Al permet de mettre en évidence une transformation morphologique structurale. Le rôle de l'aluminium dans ces minéraux qui appartiennent à des zones qui ressortent et qui proviennent de différentes séries stratigraphiques, a une importance bien plus grande que celle qui, généralement, lui est attribuée soit comme élément de phase de transformation, soit comme élément de totale altération du minéral.

Dans le cadre des recherches des minéraux qui constituent les rochers sédimentaires de l'Apennin central, trois genres de silicates ont été examinés: la serpentine, les grenats et les micas de potasses. Les trois genres de silicates proviennent des différentes zones: les minéraux de serpentine et les grenats ont été prélevés d'une série stratifiée du Mont-Blanc, La Spezia, Italie, tandis que les micas d'une série de grès de Montecatini-Thermes, Italie. Les microcristaux ont été étudiés séparément, mais les techniques employées pour relever leur composition et leur altération ont été les mêmes. La mise au point de nouvelles techniques aptes pour l'étude de ces minéraux [4], [5], en phase de transformation a permis de poser le problème dans son ensemble et a permis de voir une évolution continue des minéraux dans les différents affleurements, si bien qu'elle permet, par hypothèse, de formuler l'ambiance de formation du rocher [3].

L'étude de ces silicates a mis en évidence quelques caractères (relativement pareils) dans la phase de leur transformation structurale, transformation qui embrasse les minéraux soit dans la composition chimique soit dans le réseau cristallin. Quelques phénomènes ont attiré mon attention pendant la première phase de la recherche: la présence de groupes oxyhydriliques dans les grenats et la relative expansion de la maille élémentaire, présence de groupes réticulaires à plusieurs couches dans la serpentine-chrysotile, présence d'une phase cristalline d'altération dans les inclusions des micas. Les phénomènes dont on vient de parler, analysés séparément, ont permis d'observer le rôle de l'Aluminium dans ces procédés de transformation morphologique-structurale; les données expérimentales obtenues confirment que la présence de l'Al serait indispensable dans certaines phases d'altération du minéral.

1. MINÉRAL DE SERPENTINE-CHRYSOTHILE

Les observations sur ces minéraux opportunément choisis, se basent essentiellement sur trois genres d'analyses: spectrométrie IR, spectrométrie à rayons X, microscopie électronique à balayage et à transmission. Les échantillons dans la série stratifiée Mont-Blanc, proviennent de six couches différentes (Gr. 1-Gr. 6). La spectrométrie IR a permis d'identifier la serpentine comme chrysotile et les spectres apparaissent différents de la couche plus basse (serpentines) à la couche plus élevée (grès ophiolitiques). Dans les échantillons qui proviennent de la couche n° 1, un spectre caractéristique de chrysotile [1] est visible avec une courbe de fréquence d'à peu près 800 cm^{-1} qui s'adresse, selon la littérature, à un chrysotile à six couches. Une même courbe a été considérée dans les spectres des échantillons suivants et l'on peut observer une graduelle et continuelle évolution (fig. 1).

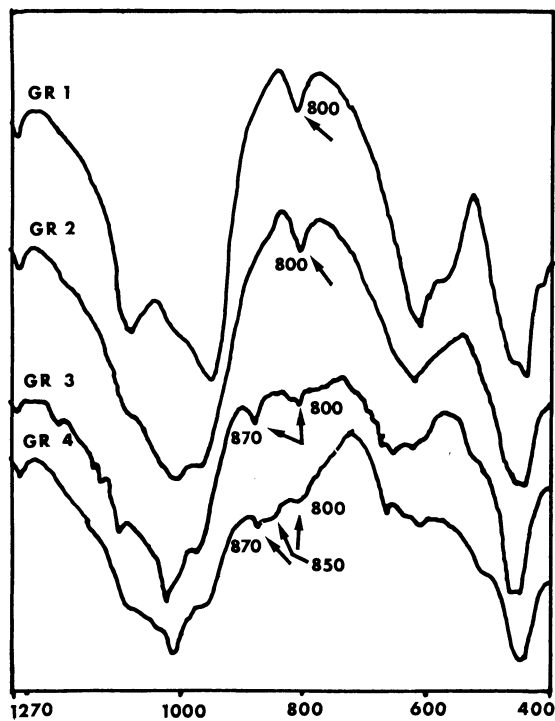


Fig. 1
Courbes de fréquence IR des minéraux de serpentine-chrysotile

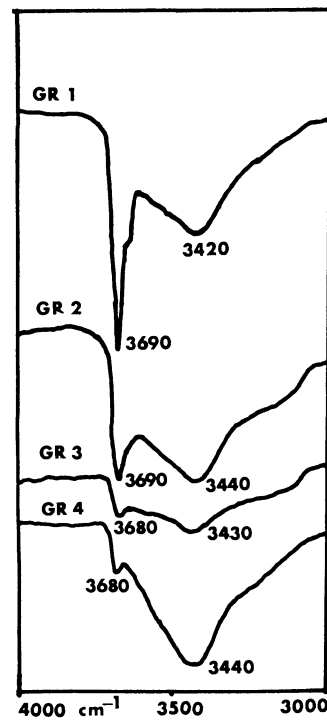


Fig. 2
Vibrations IR OH stretching

La courbe de fréquence grossit, se dédouble et acquiert l'aspect propre des liens Al-O des minéraux genre kaolinite. Nous devons aussi observer attentivement les courbes d'absorption autour de 800 cm^{-1} (fig. 2) profondément changées si bien qu'on peut voir la transformation chimico-structurale.

Les observations en microscopie électronique à balayage permettent d'observer la morphologie du minéral qui reste à peu près constant dans les zones plus basses tandis que dans les zones supérieures les transformations plus dynamiques attaquent le microcristal à zones et ensuite toute sa structure (micrographies, a, b, c, d, e). La spectrométrie à rayons X exécutée grâce à deux spectromètres dispersifs associés au SEM a permis de confirmer les phénomènes observés et les reprises faites sur les différentes fibres ont mis en évidence la graduelle diminution de l'ion Al jusqu'à une complète substitution avec Mg (micrographies et microanalyses X dispersive Gr 1-Gr 4). Des reprises en microscopie électronique à transmission, sur des cristaux particuliers, a ultérieurement confirmé grâce à la diffraction électronique les données obtenues soit par l'assignation du minéral orto-

chrysothile soit par la présence d'une structure réticulaire du genre des minéraux argileux (diff. 1 et 2), [6], [11].

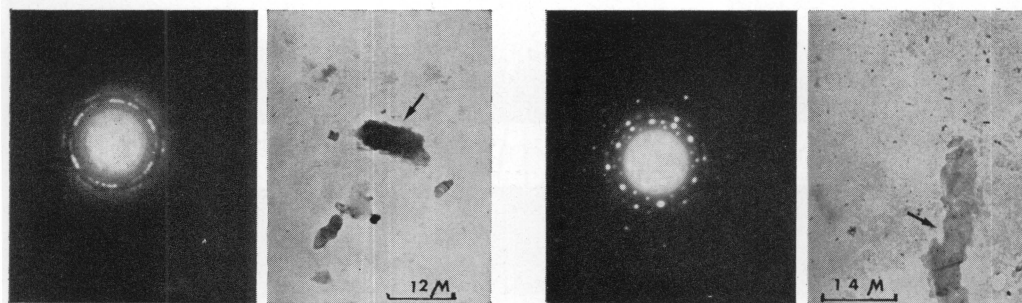


Photo 1
Microdiffraction et micrographie Gr1

Photo 2
Microdiffraction et micrographie Gr4

2. MINÉRAUX GRENATS

La présence de ces minéraux est liée au métamorphisme du rocher et leur identification est d'un grand secours pour la formation du rocher qui les contient. Les échantillons examinés proviennent de six couches de la série stratifiée et ont été séparés par des liquides avec densité connue et choisis au binoculaire, avec un triage manuel. Des analyses exécutées en diffractométrie aux rayons X, en spectrométrie IR, ont permis d'identifier quelques genres de grenats (spessartite, grossularite, andradite et uvarovite) et la présence de groupe oxyhydriliques dans la molécule (hydrogrenats). Les genres de grenats ne sont pas constants dans les différentes couches, mais l'on assiste à l'apparition et la disparition dans la série des différents genres. La spessartite est présente dans les premières couches avec la grossularite, tandis que dans les couches supérieures, le minéral spessartite disparaît; le minéral andradite absent dans les couches plus basses se trouve dans les couches supérieures. L'uvarovite aussi on ne la trouve que dans les couches inférieures et l'on note une lente et progressive diminution et presque disparition du minéral dans la partie supérieure de la série. Les valeurs de la maille élémentaire calculée au moyen de quelques réflexions [hkl] sont presque constantes avec les valeurs fournies par la littérature, mais on note une expansion de la maille élémentaire, due à la présence de groupes oxyhydriliques. Les spectres IR présentent des caractères assez intéressants soit dans la zone autour de $3\,500\text{ cm}^{-1}$ (présence de OH stretching) soit dans la zone $1\,200\text{--}450\text{ cm}^{-1}$ (liaisons Si-O, Al-O). Les courbes de fréquence (fig. 3) ont été soigneusement observées et analysées dans la zone comprise entre $800\text{--}450\text{ cm}^{-1}$ et présentent des déplacements et un développement différent et il est évident, que dans les grenats examinés, il existe des fortes substitutions isomorphogènes. On suppose que trois éléments peuvent déterminer le déplacement: le Cr, le Mn et le Ti, en plus naturellement des substitutions partielles de Al dans le réseau cristallin. L'interprétation, suggérée aussi par la littérature avec l'expansion 660 cm^{-1} et 450 cm^{-1} due à la présence d'ions Cr, trouve une confirmation dans l'identification grâce à la diffractométrie aux rayons X de certaines réflexions [hkl] que l'on peut attribuer à uvarovite.

La présence du Cr, étant donné la limitation des cristaux séparés, a été notée par l'analyse en activation neutronique. Dans les échantillons examinés la quantité de Cr varie d'un maximum de 16% dans les couches plus basses à 1% dans les couches plus élevées. Pour relever le Cr il a été appliqué un temps d'irradiation de 50 heures, on a utilisé des neutrons thermiques. La réaction utilisée a été de $^{50}\text{Cr}(n, \gamma)^{51}\text{Cr}$, pour capture électronique au premier niveau excité par ^{51}V . On relève la transition γ de 320 Kev. On a déterminé les rapports d'intensité au moyen des échantillons standard de Cr irradiés. Les quantités de Cr relevées démontrent une substitution partielle et sensible dans la série et l'Al devrait

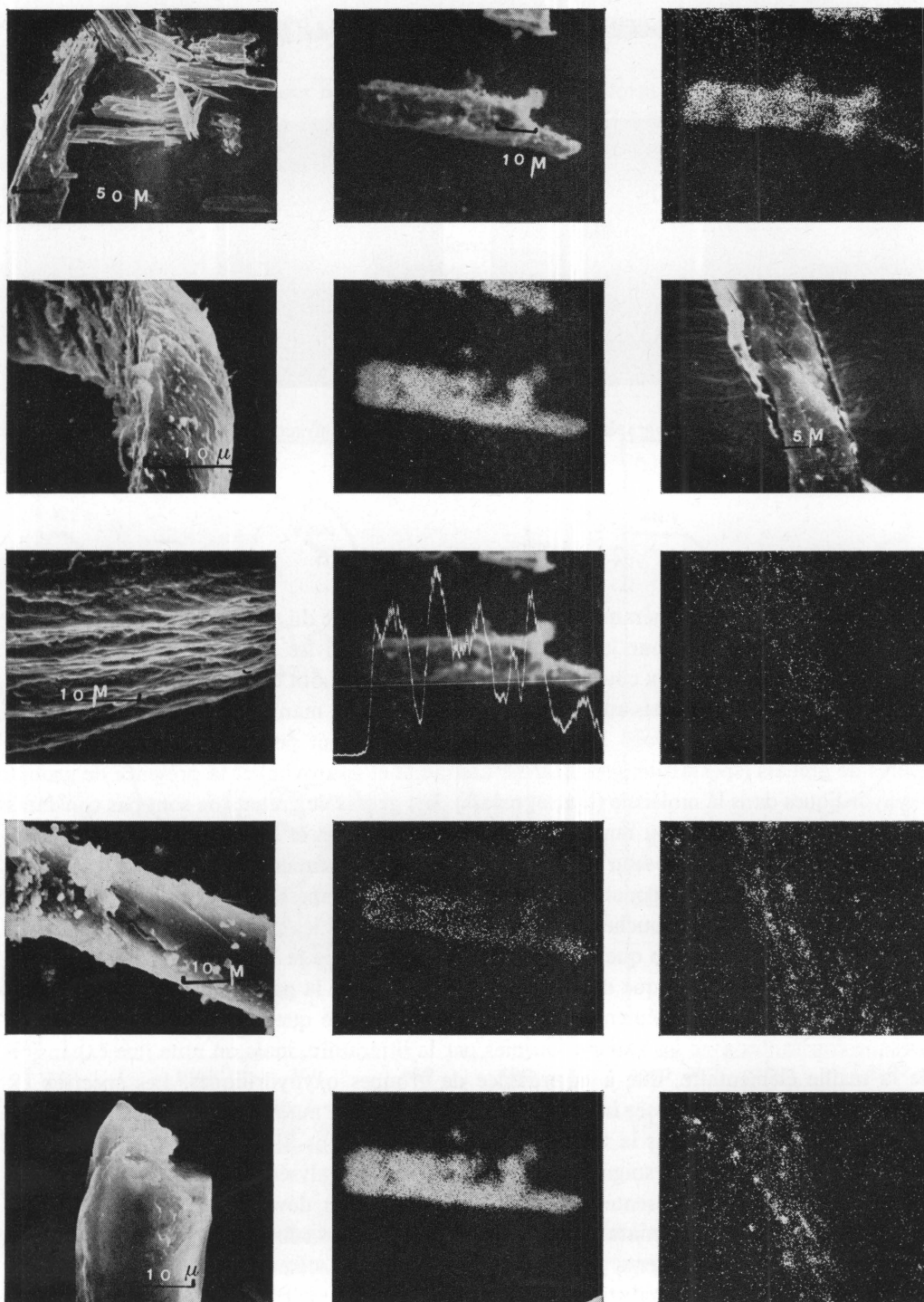


Photo 3

Ci-dessus, de haut en bas:

a-GR 1
b-GR 2
c-GR 2
d-GR 3
e-GR 4

Ci-dessus, de haut en bas:

A-GR 1
A-Mg
A-Mg ζ
A-Al
A-Si

Ci-dessus, de haut en bas:

A-Oss
B-GR 4
B-Mg
B-Al
B-Si

Micrographies SEM et analyses X chrysotile

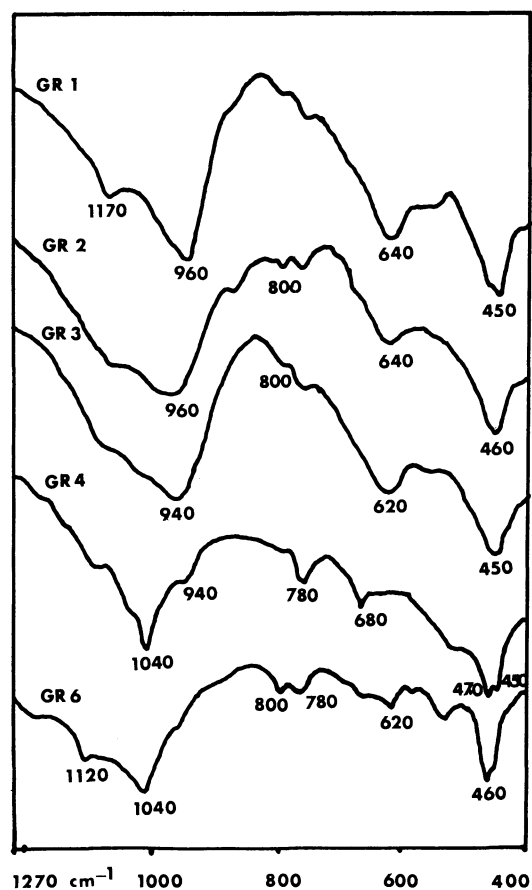


Fig. 3
Courbes de fréquence IR
des minéraux grenats

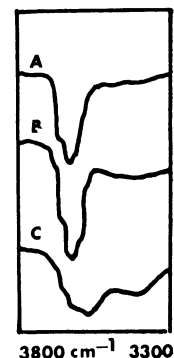
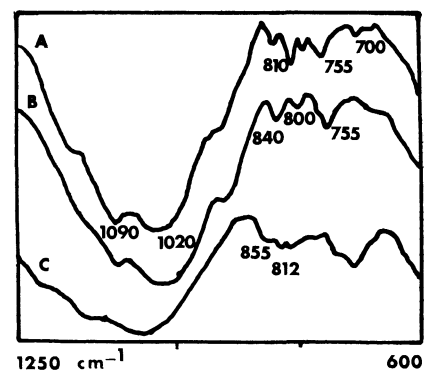


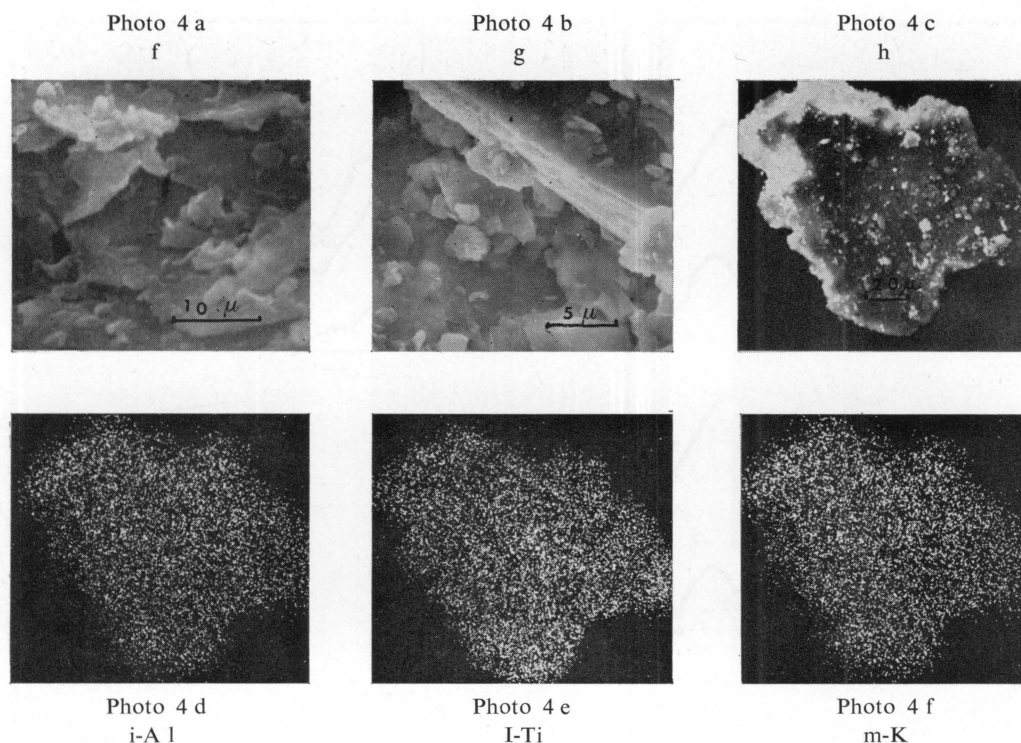
Fig. 4
Courbes de fréquences IR
des minéraux micas

être activement intéressé aux substitutions. Selon la littérature le Ti, Cr, Mn devraient être remplaçants dans l'octaèdre et non pas dans le tétraèdre. La présence de la série des grenats dans la série stratigraphique et leur composition, font penser, par hypothèse, que l'on peut avoir des substitutions tétraédriques et très probablement l'Al est important comme élément de passage étant donné sa nature chimique [2], [7], [8], [9].

3. MICAS POTASSES

D'autres groupes de minéraux étudiés ont été certains échantillons de micas potasses. Ces petites lamelles ont été examinées au moyen de la microscopie électronique à balayage et à transmission, après avoir été examinées en spectrométrie IR. Les techniques suivies ont mis en évidence les microstructures du minéral, leur composition chimique et la distribution des éléments dans les différentes lamelles, outre la possibilité de déterminer sur un seul microcristal trois paramètres de la maille élémentaire. Les micas étudiés présentent des petits pointillages à auréole pléocroïque, mais à la lumière polarisée et à nicols croisés, il a été impossible d'identifier la nature de telles inclusions. Des analyses approfondies sur telles zones ont mis en évidence que les microstructures sont seulement des zones d'altération dans des minéraux de genre argileux [10]. Les micrographies et les spectres IR confirment ce phénomène (fig. 4, microg. f, g, h, i, l, m).

Grâce aux résultats expérimentaux obtenus par l'application de certaines techniques et par l'élaboration des données obtenues, il a été possible de suivre la constante et pro-



Micrographies de micas

gressive variation chimique-structurale en certains silicates et il a été possible de mettre en évidence le rôle de l'ion Al pendant les phases de transformation du minéral.

En nature on trouve des conditions plus aptes pour observer ces phénomènes et l'aluminium a une importance plus grande que celle qui généralement lui est attribuée, soit comme élément de phase de transition et successive transformation du composé cristallin, soit comme élément dernier de stabilité réticulaire dans les minéraux d'altération.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] BRINDLEY (G. W.), ZUSSMAN (J.), 1959. — *Am. Min.*, 44, p. 185.
- [2] DOWTY (E.), 1971. — *Am. Min.*, 56, p. 1983.
- [3] GRAZZINI (M.), 1970. — *Atti Soc. Tosc. Sc. Nat.*, 77, p. 201.
- [4] GRAZZINI (M.), 1971. — *Atti Soc. Tosc. Sc. Nat.*, 78, p. 1.
- [5] GRAZZINI (M.), 1971. — *Atti Soc. Tosc. Sc. Nat.*, 78, p. 19.
- [6] HARTMAN (P.), 1969. — *Min. Mag.*, 37, p. 366.
- [7] MANNING (P. G.), 1967. — *Can. Min.*, p. 237.
- [8] MOORE (R. K.), WHITE (W. B.), 1971. — *Am. Min.*, 56, p. 826.
- [9] MOORE (R. K.), WHITE (W. B.), LONG (T. V.), 1971. — *Am. Min.*, 56, p. 54.
- [10] WILDMAN (W. E.), WHITTING (L. D.), 1971. — *Am. Min.*, 56, p. 587.
- [11] WILKNIS (R. W. T.), ITO (J.) 1967. — *Am. Min.*, 52, p. 1649.

*Institut de Minéralogie Pétrographie et Géochimie
Université de Florence,
Via la Marmora, 4, 50121 Florence (Italie)*