

Structures cristallines et géochimie

Autor(en): **Deverin, L.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Bulletin de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles**

Band (Jahr): **58 (1933-1935)**

Heft 232

PDF erstellt am: **14.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-272164>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Structures cristallines et géochimie

PAR

L. DEVERIN

(Assemblée générale du 21 décembre 1932.)

L'épaisseur totale des terrains accessibles à l'investigation géologique est voisine de 18 km. La composition chimique de ces terrains est connue par plusieurs milliers d'analyses¹ dont les résultats permettent de calculer la composition moyenne de l'écorce terrestre; la part qu'y prennent les éléments les plus abondants ressort du tableau suivant:

Tableau I.

	% en masse	% atomiques	Rayons ioniques	% en volume
O	46,59	62,46	1,32 A.	91,77
Si	27,72	21,01	0,39 »	0,80
Al	8,13	6,44	0,57 »	0,76
Fe	5,01	1,93	0,82 »	0,68
Mg	2,09	1,84	0,78 »	0,56
Ca	3,63	1,93	1,06 »	1,48
Na	2,85	2,66	0,98 »	1,60
K	2,70	1,43	1,33 »	2,14
Ti	0,63	0,28	0,64 »	0,22
Totaux	99,35	99,98		

Pour les éléments dont l'ensemble constitue moins de 1 % de la croûte de notre globe, il suffira d'indiquer l'ordre de grandeur des concentrations moyennes:

Tableau II.

10 ⁻³ :	H, Ti, Cl, P.
10 ⁻⁴ :	C, N, F, S, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Ba, Zn, Zr.
10 ⁻⁵ :	Li, B, Rb, Y, Ce, Nd, Hf, W, Th, Co.
10 ⁻⁶ :	Be, A, Sc, Ge, As, Br, Mo, Sn, Pb; La, Pr, Sm, Gd, Tb, Di, Ho, Er, Tu, Cp, Yb.
10 ⁻⁷ :	Ga, Se, Cd, In, Sb, Cs, Eu, Tl.
10 ⁻⁸ :	Nb, Ru, Rh, Pd, Ag, Te, I, Ta, Os, Ir, Pt, Hg, Bi, U.
10 ⁻⁹ :	He, Ne, Ma, Re, Au
10 ⁻¹¹ :	Xe
	10 ⁻¹⁰ : Kr.
	10 ⁻¹⁴ : ? Ra.

¹ La collection publiée en 1917 par H. S. Washington (U. S. G. S., Prof. Paper 99) en renfermait déjà plus de 8600.

Les tableaux qui précèdent, extraits des travaux de I. et W. NODDACK² [11], résument l'état de nos connaissances en 1930. Ils remplacent et corrigent sur certains points des bilans analogues dressés autrefois par divers auteurs, parmi lesquels il faut citer J. H. L. VOGT, F. W. CLARKE et H. S. WASHINGTON [3]. La physionomie générale de ces statistiques ne change pas beaucoup d'une édition à l'autre; les corrections les plus notables portent sur les chiffres relatifs à quelques éléments (Ge, Sc, Se, In, métaux du groupe du platine), beaucoup moins rares qu'on ne le croyait naguère.

On trouvera plus loin quelques commentaires suggérés par les dernières corrections de détails. Les données qui concernent les éléments les plus abondants et qui constituent les bases de la géochimie n'ont pas encore été tellement méditées que leur contenu soit épuisé. Des préjugés à racines plus profondes que celles de la science, des erreurs imposées par la civilisation présente et des illusions suggérées par le langage scientifique actuel retardent l'assimilation par notre esprit de ces notions absorbées depuis plusieurs dizaines d'années.

Le lecteur averti prétend ne plus s'attarder au contraste qui existe entre l'importance des éléments organiques — C, N, P, S — pour l'économie humaine et le rang modeste qu'ils occupent dans la hiérarchie géochimique. Par contre, il évitera difficilement de prendre les prix auxquels l'industrie métallurgique et chimique livre ses produits pour un indice de l'abondance des matières premières: l'état du marché ne fait pas connaître que le titane est aussi répandu que l'hydrogène et le phosphore; que le zirconium et le vanadium sont aussi communs en moyenne que le chrome, le nickel, le manganèse, le cuivre et le zinc; que les terres dites rares ne le sont pas plus que des métaux aussi usuels que le plomb et l'étain.

Enfin, la prépondérance de l'oxygène dans l'écorce terrestre n'est pas un fait trop connu pour qu'il ne soit plus permis d'insister. La nomenclature chimique qui nous est familière nous a disposés à méconnaître son importance. En effet, ce langage passe généralement sous silence le nom de l'oxygène dans la désignation des combinaisons qui en contiennent; les allusions à sa présence se réduisent à un jeu de suffixes qui a fini par le faire considérer comme un élément subalterne, sorte de ciment entre les éléments dont le nom est toujours prononcé. Aussi n'est-on pas encore complètement habitué à le voir figurer en tête des éléments géochimiques et l'empor-

² Les chiffres entre [] renvoient à la liste bibliographique placée à la fin de ce travail.

ter de loin sur les autres aussi bien par la masse et le nombre des atomes que par le volume qu'il occupe.

* * *

La géochimie actuelle ne se borne plus à constater la répartition des éléments chimiques dans l'écorce terrestre; elle prétend aussi en donner les raisons; elle s'efforce d'expliquer les combinaisons de ces éléments en espèces minérales cristallisées et les associations des minéraux entre eux par l'aptitude de leurs atomes à constituer des édifices dont la symétrie est prévue par la théorie des réseaux cristallins. On sait que les prévisions générales de cette théorie ont été confirmées par l'emploi des rayons X.

Avant de donner un aperçu de la stéréochimie nouvelle qui a dirigé le développement récent de la géochimie, il est nécessaire de rappeler les principes de l'analyse des structures cristallines par les rayons X découverts par Roentgen.

Le caractère essentiel de la matière cristallisée réside dans l'arrangement dit réticulaire de ses atomes, disposés sur des plans parallèles équidistants et répartis dans chacun de ces plans en files et rangs régulièrement espacés; deux rangées parallèles — et identiques — déterminent un plan réticulaire. Par toute rangée parallèle à celles-là, et prise en dehors du premier plan, passe un plan réticulaire identique au premier; tous deux font partie d'un système de plans défini par l'intervalle entre plans successifs et par l'aire des mailles parallélogrammatiques limitées par les rangées (files et rangs) qui se croisent dans les plans.

La nature et le mode de production des rayons X sont supposés connus. Rappelons seulement qu'un tel rayon est la direction de propagation d'une perturbation électro-magnétique périodique progressant dans le vide à la vitesse de 300 000 km./sec. = $3 \cdot 10^{10}$ cm./sec., comme les ondes employées en T. S. F., comme les radiations lumineuses, infrarouges et ultraviolettes. Cette vitesse fixe c est le produit de la fréquence ν de la perturbation par la longueur d'onde λ :

$$c = \nu \cdot \lambda .$$

La *longueur d'onde*, par laquelle on peut définir la radiation, est la distance minima séparant deux points en état de perturbation identique, c'est-à-dire deux points vibrant en *concordance de phases*. Il y a également concordance de phases entre deux points séparés par un nombre entier n de longueurs d'ondes. L'*interférence* de deux perturbations de même fréquence est le résultat de leur action simultanée sur le même

point: l'effet résultant est minimum, voire nul, s'il y a opposition de phases; il est maximum lorsque les perturbations concourantes sont en concordance de phases.

Quand un faisceau de rayons X atteint un cristal, ses atomes entrent en vibration; ils deviennent des centres de perturbations qui, en première approximation, sont de même fréquence que la perturbation primaire. Soit θ l'angle d'impact du faisceau incident sur un système de plans réticulaires. Les ébranlements partis des atomes rangés dans les plans réticulaires successifs interfèrent entre eux de toutes les manières possibles. Il peut y avoir au moins une direction dans laquelle ces perturbations secondaires sont en concordance de phases: c'est la direction symétrique du faisceau incident prolongé par rapport aux plans considérés. L'énergie qui se propage périodiquement dans cette direction constitue un faisceau secondaire de rayons X qui, géométriquement, semble issu du faisceau incident par réflexion sur les plans réticulaires espacés de d . Voici la formule qui résume les considérations précédentes; elle exprime qu'il y a concordance de phases entre les perturbations apparemment « réfléchies » dans la direction définie par θ :

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{ou} \quad \sin \theta = \frac{n}{2} \cdot \frac{\lambda}{d}$$

On en déduit les conséquences suivantes:

I. $\sin \theta$ étant un nombre compris entre 0 et 1, et n un nombre entier qui ne dépasse guère 6, l'écartement d des plans réticulaires successifs est du même ordre de grandeur que la longueur d'onde, c'est-à-dire de l'ordre du cent-millionième de centimètre. ($1/10^8$ cm. = 1 unité Ångström = 1 Å.)

II. Le faisceau secondaire n'est pas simplement réfléchi, car la prétendue réflexion ne se fait pas sous des angles quelconques, mais seulement sous les angles $\theta_1, \theta_2, \theta_3, \dots$ dont les sinus sont entre eux comme les nombres entiers 1, 2, 3, ...

III. Un cristal placé à distance déterminée d'une plaque photographique de façon à intercepter un faisceau de rayons X normal à la plaque présentera successivement, par rotation autour d'un axe parallèle à une rangée, ses divers plans réticulaires dans des positions favorables à la « réflexion ». Les faisceaux « réfléchis » marqueront sur la plaque des taches dont les positions dépendent des angles d'impact $\theta, \theta', \theta'' \dots$ et, par suite, des distances $d, d', d'' \dots$ qui caractérisent les divers systèmes de plans. La longueur d'onde λ étant connue, des observations en nombre suffisant permettront de calculer l'écarte-

ment d de certains plans P, puis les intervalles d' , d'' ... entre plans P', P''... qui coupent les premiers suivant des rangées d'atomes et, de proche en proche, les distances entre les atomes eux-mêmes.

Réciproquement, on peut définir un réseau complexe par les rapports des distances qui séparent les atomes de même espèce $d_{(AA)}$, $d_{(BB)}$, $d_{(CC)}$... et les atomes d'espèces différentes $d_{(AB)}$, $d_{(BC)}$, $d_{(AC)}$,... Bien que, dans l'opinion soutenue par P. NIGGLI [10], ce procédé de description soit le seul rationnel et qu'il ait l'avantage de ne pas préjuger de la forme des atomes, il est parfois commode de procéder autrement et d'assimiler, suivant l'exemple de W. L. BRAGG [1, 2] et de V. M. GOLDSCHMIDT [5, 6, 7], la distance minima qui sépare deux atomes à la somme des rayons de deux sphères tangentes extérieurement.

La stabilité des cristaux implique une cohésion entre atomes attribuable principalement à des forces électrostatiques: il s'est opéré entre eux des échanges d'électrons qui sont le gage de la solidité de leur union. En d'autres termes, les particules placées aux nœuds des réseaux cristallins sont des atomes modifiés par addition ou soustraction d'électrons: ce sont des *ions*; la distance entre leurs centres est assimilable à la somme de leurs *rayons ioniques*. (Cf. la troisième colonne du tableau I.)

Ces prémisses admises, les rayons ioniques qui mesurent la taille des atomes sont, avec les charges électriques dont ils sont porteurs, les facteurs qui déterminent les structures cristallines; les ions se disposent de façon à réduire au minimum l'énergie électrostatique, c'est-à-dire les espaces vides. Il en résulte un assemblage aussi compact que possible, où les ions négatifs de grosse taille jouent le rôle principal, les ions positifs se logeant dans leurs interstices.

La signification du tableau I nous est maintenant plus claire: l'écorce terrestre, dont la masse presque entière consiste en silicates d'alumine, alcalis, chaux, fer et magnésie, est essentiellement un agrégat d'ions d'oxygène occupant plus des 9/10 du volume total. Tel est le résultat d'un calcul où le rayon ionique de l'oxygène est assimilé à celui d'une sphère.

Or l'assemblage compact de sphères égales peut s'obtenir de deux façons: suivant le mode cubique et suivant le mode hexagonal.

Dans l'*assemblage cubique compact*, l'une des sphères et les douze autres qui sont en contact avec elle sont disposées de manière telle que leurs centres déterminent les sommets

et les centres des faces d'un cube (fig. 1, 1). Cet assemblage est celui d'une pile de boulets à base carrée. On peut le décrire autrement (fig. 1, 3): le sommet commun à trois faces du cube et les centres de ces trois faces sont les sommets d'un tétraèdre régulier. Ces trois centres sont les sommets d'autres tétraèdres également définis par trois centres de faces et un sommet du cube; leurs arêtes sont parallèles à celles du tétraèdre de départ et dirigées dans le même sens. L'empilement de sphères pesantes égales peut donc se faire sur des plans perpendiculaires à une diagonale du cube; les tétraèdres dont leurs centres sont les sommets sont tous tournés de la même manière; ils forment des strates d'épaisseur égale à leur hauteur, qui est $\frac{b\sqrt{3}}{3}$, si b est la longueur de l'arête du cube. Les tétraèdres ainsi définis seront appelés *directs*; les intervalles laissés entre eux se décomposent en tétraèdres *inverses* des précédents et en octaèdres réguliers dont les milieux coïncident avec le centre du cube et avec les milieux de ses arêtes.

Dans l'*assemblage hexagonal compact* (fig. 1, 2), chaque sphère est encore en contact avec douze autres, savoir les six sphères placées aux sommets de l'hexagone dont la première occupe le milieu, plus trois sphères placées dessus et trois autres logées dessous et dont les centres se projettent alternativement dans les six triangles équilatéraux qui forment l'hexagone. Ici encore l'assemblage peut être décrit comme un assemblage de tétraèdres stratifiés (fig. 1, 4), mais les tétraèdres de chaque couche sont antiparallèles à ceux des strates qui la comprennent. Autrement dit, si les couches de tétraèdres qui caractérisent l'assemblage cubique (fig. 1, 3) sont numérotées, on obtiendra l'assemblage hexagonal en respectant la disposition des couches impaires et en faisant subir aux couches paires une rotation de $1/6$, $3/6$ ou $5/6$ de tour autour de celle des diagonales du cube qui est perpendiculaire aux strates considérées.

Revenons à l'assemblage cubique et identifions ses sphères à des atomes d'oxygène. Les faces du cube fondamental appartiennent à 2 cubes; ses arêtes b à 4 cubes; ses sommets sont communs à 8 cubes issus du cube fondamental par translation le long de ses trois arêtes. Le volume b^3 renferme $8/8 + 6/2 = 4$ atomes d'oxygène placés aux sommets de 4 tétraèdres directs et de 4 tétraèdres inverses qui délimitent $1 + 12/4 = 4$ octaèdres réguliers. Le nombre des atomes d'oxygène contenus dans l'unité de volume est donc égal à celui des tétraèdres directs ou inverses, égal aussi à celui des octaèdres répartis dans le même volume.

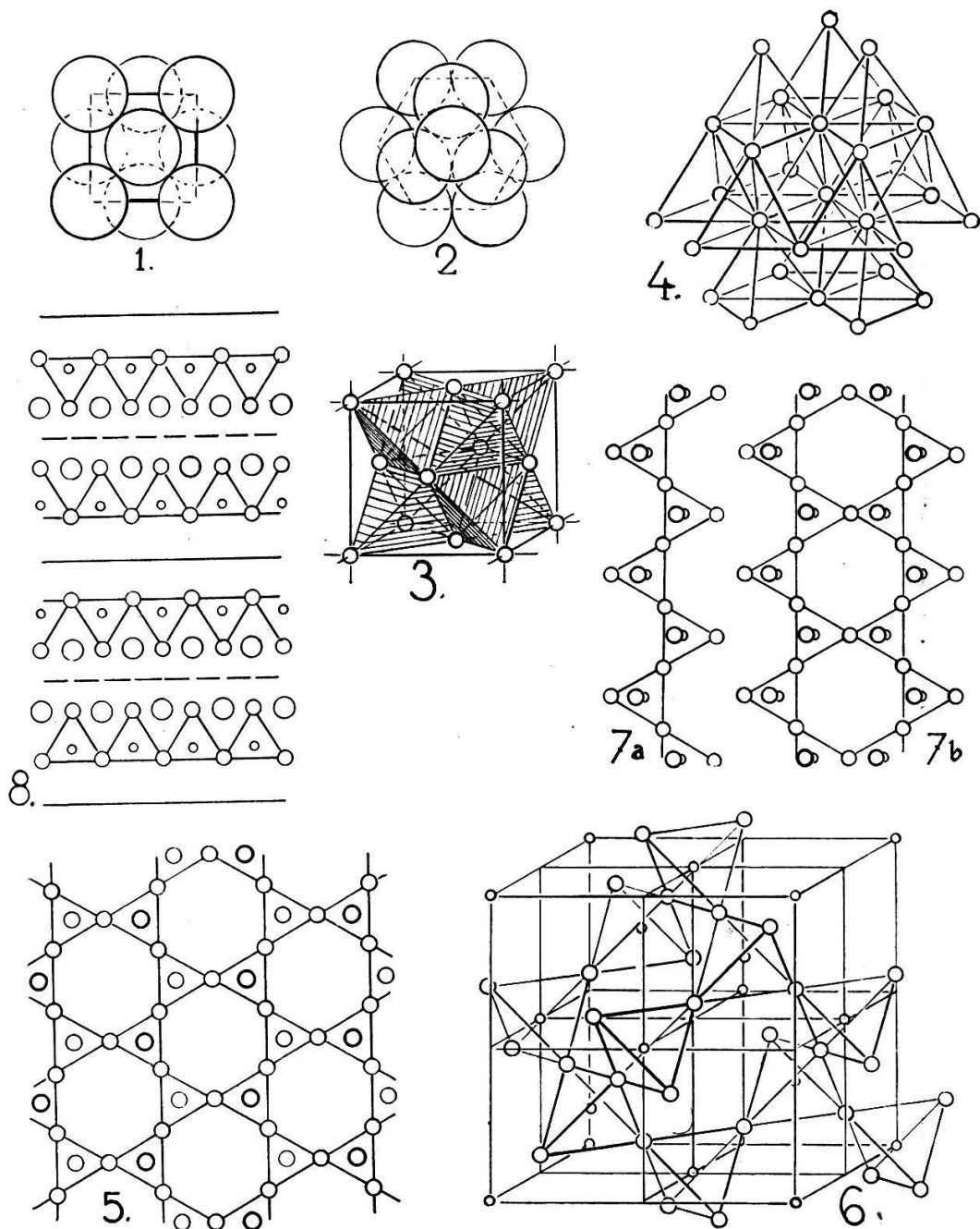


FIG. 1.

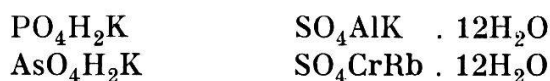
1. Sphères en assemblage cubique compact.
2. Sphères en assemblage hexagonal compact.
3. Réseaux de tétraèdres déterminés par des sphères en assemblage cubique compact. Les hachures distinguent les tétraèdres directs des tétraèdres inverses.
4. Réseau de tétraèdres déterminé par des sphères en assemblage hexagonal compact.
5. Lamelle Si_2O_5 formée de tétraèdres (SiO_4). Les atomes O placés aux sommets des triangles de base sont dans le plan du papier ; les sommets libres, situés au-dessus ou au-dessous de ce plan, se projettent aux milieux des bases triangulaires. Les Si ne sont pas dessinés.
6. Réseau de tétraèdres (SiO_4) dans la cristobalite β . Petits cercles : Si ; gros cercles : O.
- 7a. Chaîne Si_2O_6 des pyroxènes.
- 7b. Chaîne double Si_4O_{11} des amphiboles.
8. Muscovite $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Petits cercles : Si ; cercles moyens : O ; gros cercles : oxhydriles OH ; entre les lamelles Si_2O_5 s'intercalent des plans à K (traits pleins) et des plans à Al (traits interrompus).

Associations au réseau d'oxygène des atomes D et des atomes G en procédant de la manière suivante: les atomes D occuperont les centres des tétraèdres, les G iront aux centres des octaèdres; on mettra 1 atome D dans 1 tétraèdre sur 4 et 1 atome G dans 1 octaèdre sur 2. La formule représentant la combinaison obtenue sera DG_2O_4 .

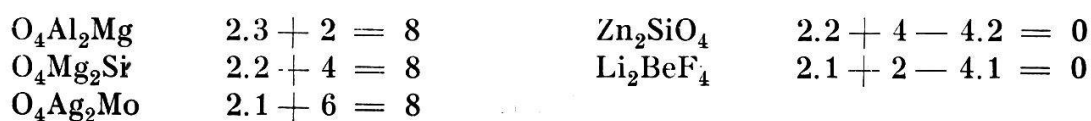
En introduisant les atomes D et G dans un réseau hexagonal d'oxygène suivant la même recette: 1D pour 1 tétraèdre sur 4, 1G pour 1 octaèdre sur 2, on construira une combinaison G_2DO_4 qui sera une simple variante du type cubique.

Ces deux espèces d'un même modèle structural sont réalisées par des minéraux communs dans l'écorce terrestre: l'espèce cubique est le spinelle $MgAl_2O_4$; la forstérite Mg_2SiO_4 représente le type hexagonal à peine altéré.

On retrouve ici, considérablement élargie et modifiée, une conception contenue en germe dans la notion d'isomorphisme. Dans une série isomorphe proprement dite, le passage d'un terme à l'autre résulte du remplacement d'un élément par un autre de valence égale :



Dans les séries isotopes, les atomes qui occupent la même position dans le réseau sont ceux de taille à peu près égale. L'équilibre du réseau exige pourtant que le jeu des valences soit respecté, mais c'est la *somme* des valences des atomes substitués qui doit être égale à celle des valences de leurs remplaçants:



On sait depuis longtemps que les *plagioclases*, feldspaths largement répandus dans beaucoup de roches éruptives, ont des compositions comprises entre celle de l'albite Si_3O_8AlNa et celle de l'anorthite $Si_2O_8Al_2Ca$. La possibilité de l'existence d'une série continue de cristaux mixtes donna lieu, sous le règne de l'isomorphisme, à des controverses assez vives. Vu que la somme des volumes $Si+Na$ diffère peu des valeurs correspondantes dans le couple $Al+Ca$, on comprend aujourd'hui que le remplacement d'un couple par l'autre se fasse en toute proportion et sans dislocation du réseau d'oxygène; on remarquera, d'ailleurs, que la somme des valences est la même dans les deux couples.

L'exemple de la forstérite cité plus haut nous a montré

la présence d'un atome *Si* au centre d'un tétraèdre d'atomes d'oxygène. Le cas du spinelle indique que *Al* peut occasionnellement le remplacer dans cette position. L'analyse par les rayons X d'une centaine de silicates naturels a permis de retrouver partout le tétraèdre mixte (SiO_4) comme élément de structure.

Les tétraèdres sont isolés dans la forstérite SiO_4Mg_2 .

Ils sont accouplés par un sommet dans la thortveitite $\text{Si}_2\text{O}_7\text{Sc}_2$ et dans l'åkermanite $\text{Si}_2\text{O}_7\text{Ca}_2\text{Mg}$.

Ils forment des anneaux dont les éléments sont reliés par deux sommets communs dans la bénitoïte $\text{Si}_3\text{O}_9\text{TiBa}$ (anneaux de 3 articles) et dans le béryl $\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{Al}_2\text{Be}_3$ (anneaux de 6 articles).

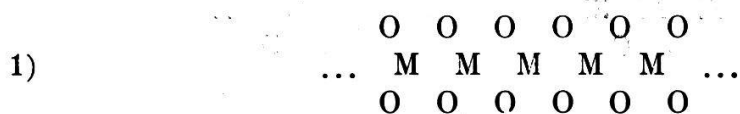
Dans les pyroxènes (diopside: $(\text{Si}_2\text{O}_6)_n(\text{CaMg})_n$), la chaîne des tétraèdres est indéfinie; elle est double dans les amphiboles et correspond à une association Si_4O_{11} (fig. 1, 7).

Dans les minéraux caractérisés par la proportion $\text{Si} : \text{O} = 2 : 5$ (talc, mica, apophyllite), chaque tétraèdre ne conserve qu'un sommet libre et se relie aux voisins par les trois autres, ce qui constitue une lame Si_2O_5 formée d'une couche d'éléments tétraédriques (fig. 1, 5).

Des structures identiques aux précédentes se réalisent si l'on remplace le silicium par du germanium. On obtient ainsi, à la faveur de l'égalité des valences et de celle, approchée, des rayons ioniques:

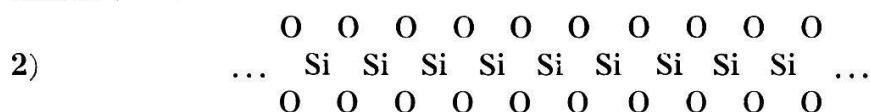
GeO_4Mg_2	$\text{Ge}_3\text{O}_9\text{TiBa}$	$\text{Ge}_2\text{O}_7\text{Sc}_2$	$(\text{Ge}_2\text{O}_6)_n(\text{CaMg})_n$, etc.
germano- forstérite	type bénitoïte	type thortveitite	germano-diopside

Reste à considérer le cas, amplement discuté par MM. NIGGLI et BRANDENBERGER [10], où tout tétraèdre (SiO_4) se rattache aux voisins par chacun de ses quatre sommets. Que ce cas soit le plus important, cela résulte du fait, consigné dans le tableau I, que les atomes d'oxygène sont à peu près les $\frac{2}{3}$ (62,46 % au lieu de 66,6 %) de la totalité de ceux qui forment la croûte terrestre. Sa composition est sensiblement celle de la moyenne des magmas éruptifs, où les atomes d'oxygène sont à 2 contre 1 vis-à-vis des autres atomes. On peut donc s'attendre à trouver dans les silicates d'origine magmatique une prédominance des structures dérivant du schéma:



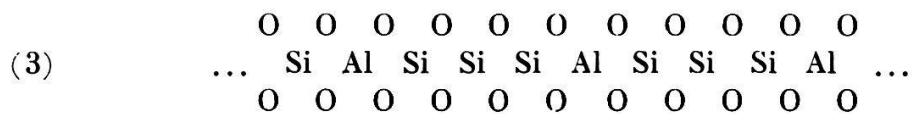
où $\text{O} : \text{M} = 2 : 1$ et qui représente un réseau de tétraèdres d'oxygène dont les atomes M occupent les centres. Cet « as-

semblage réticulaire à un seul paramètre » constitué par le patron tétraédrique répété indéfiniment est réalisé dans la silice cristallisant à haute température sous forme de *crystalite* :



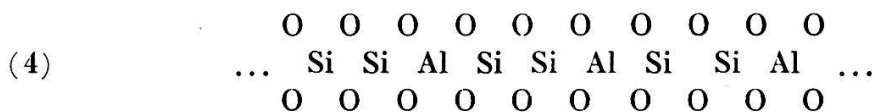
La structure à symétrie élevée de la cristobalite (fig. 1, 6), où chaque *Si* est entouré de 4 O équidistants, est nécessairement celle que doit prendre par cristallisation un flux de silice dans lequel le groupement de 4 O autour de chaque *Si* est réalisé de façon statistique. Dans les formes de silice stables aux températures plus basses (tridymite, quartz), les tétraèdres se déforment, mais le plan général de structure est conservé.

Si peut être remplacé dans le réseau (2) par *Al*, qui ne réclame pas pour se loger un volume beaucoup plus grand que celui qui est nécessaire à *Si*. L'entrée dans le réseau d'un atome *M'* de valence différente de 4 exige alors l'apport d'une charge de compensation à fournir par un atome associé *L*. A haute température, où les distances interatomiques sont bien supérieures aux rayons ioniques du tableau I, le remplacement pourra porter sans inconvénient sur une fraction importante des *Si*; mais à basse température, des dislocations seront à craindre. Le silicate obtenu sera d'autant plus stable à froid que le modèle (1) sera imité de plus près et que la proportion de silice y sera plus élevée. Tel est le cas pour l'*albite* Si_3O_8AlNa et pour l'*orthose* Si_3O_8AlK dont le squelette peut se représenter par



Le *quart* des atomes *Si* de (2) est remplacé par *Al*; la compensation se fait par *Na* ou *K*. Les feldspaths alcalins obtenus ainsi sont stables jusqu'à la température ordinaire.

Le schéma qui rend compte du remplacement du *tiers* des *Si* par des *Al* est le suivant:



Si la compensation de charge ionique se fait par $2K^+$, on obtient de la *leucite* $2Si_2O_6AlK = Al_2O_3 \cdot K_2O \cdot 4SiO_2$, mi-

néral *moins stable* que l'orthose à basse température. Cette allégation pourrait se justifier par des exemples empruntés à la pétrographie. Nous irons en chercher la preuve dans le diagramme de solidification du système leucite-silice (fig. 2).

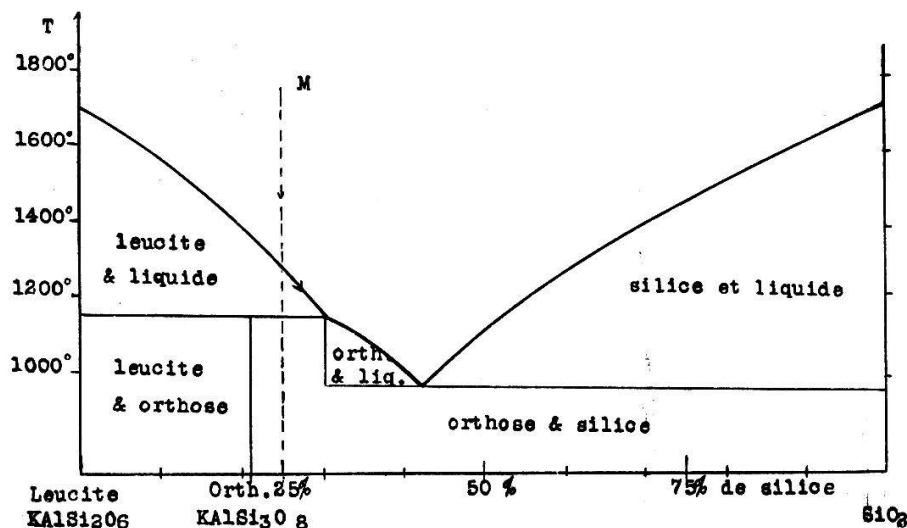
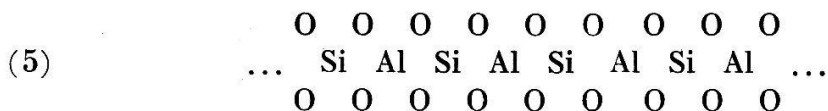


FIG. 2. — Diagramme de solidification du système KAISi₂O₆ — SiO₂ (leucite-silice).

On y voit, en effet, que la leucite (cubique au moment de sa solidification) qui se sépare d'un mélange M à 25 % de silice libre se résorbe pour faire place à l'orthose plus stable qu'elle aux températures inférieures à 1100° environ.

Le remplacement de la *moitié* des Si par Al conduit au schéma :



correspondant, si la compensation ionique se fait par Ca⁺⁺, à l'*anorthite* Si₂O₈Al₂Ca. Ce minéral, même mélangé à l'albite dans les plagioclases, est instable à basse température. En présence d'eau, l'anorthite s'altère, par exemple, en *zoïsite* Si₃O₁₂Al₂Ca₂. AlOH, tandis que l'albite intacte recristallise pour son compte. Ce mode d'altération des plagioclases s'observe couramment dans les roches du groupe des gabbros; bien avant d'être expliqué, il avait été nommé *saussuritisiation*.

L'influence des atomes de compensation L qui exercent leur attraction sur les O du réseau tétraédrique, a pour conséquence, dans beaucoup de cas, la constitution d'un type de structure non plus uniforme, mais mixte: les atomes M du schéma (1) continuent à grouper autour d'eux 4 O en tétraè-

dre, tandis que les L coordonnent 6 O disposés en octaèdres. On retrouve ainsi le type structural de la forstérite considéré plus haut, ou bien des modèles réalisés par le disthène SiO_5Al_2 , le grenat $\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{Al}_2\text{Ca}_3$, etc.

Nombreux et fort divers dans leurs manifestations sont les phénomènes d'altération qui révèlent l'instabilité à basse température — et en présence d'eau — des silicates substitués dans la chaîne (2) et dans lesquels le rapport M: O diffère de $\frac{1}{2}$. Souvent le réseau silicaté évite la ruine totale par une adaptation aux conditions nouvelles, si différentes de celles du milieu magmatique où il est né. Il se produit en même temps :

- a) une ségrégation des substituants M' de Si;
- b) une hydratation des atomes de compensation L ou des M';
- c) un regroupement des SiO_4 en associations stables à basse température, où les tétraèdres sont enchaînés suivant une des formules indiquées à la page 43.

Un premier exemple de réadaptation nous est fourni par les pyroxènes, qui se transforment en amphiboles par un procédé connu depuis longtemps sous le nom d'*ouralitisation*, mais dont le mécanisme n'était pas intelligible avant les recherches de WARREN [12]. Le regroupement des SiO_4 se fait par soudure des chaînes $(\text{Si}_2\text{O}_6)_n$ deux à deux en chaînes doubles $(\text{Si}_4\text{O}_{11})_n$ (fig. 1, 7). L'axe de ces chaînes devient une ligne structurale si prépondérante dans certaines amphiboles qu'elles prennent la consistance fibreuse des asbestes (amiante).

Un autre exemple de réadaptation, aboutissant cette fois à des minéraux non plus fibreux, mais feuilletés, nous est offert par la transformation des silicates magnésiens en *talc* et par celle des feldspaths alcalins en *micas*. Ce dernier phénomène est connu en minéralogie sous le nom de *séricitisation*. La fig. 1, 8 représente [9], grossie plusieurs millions de fois, la coupe transversale au clivage du mica muscovite issu de l'altération de l'orthose $\text{Si}_3\text{O}_8\text{AlK}$. Les atomes de compensation K associés à la chaîne (3) sont relégués dans des plans à part; il en est de même des substituants Al des Si, qui s'y trouvent flanqués de part et d'autre par des garnitures d'oxyhydriles OH. Quant aux (SiO_4) , ils se sont regroupés en lames continues (Si_2O_5) dont la fig. 1, 5 nous montre la vue de face.

La présence de tels minéraux dans la zone de métamorphisme la moins profonde (épizone de Grubenmann) est chose remarquée de longue date. On les tenait jusqu'ici pour des

formes d'adaptation aux pressions unilatérales qui règnent dans cette zone. Nous avons maintenant appris à y voir autre chose: des édifices atomiques dont la structure est déterminée autant par la taille de leurs éléments que par la nécessité qui leur est imposée de s'associer en réseaux stables en présence d'humidité et à des températures beaucoup plus basses que celles des magmas où les minéraux qu'ils épigénisent ont pris naissance.

* * *

La connaissance des structures cristallines permet donc de coordonner de façon suggestive des notions lithologiques jadis dépourvues de liaison apparente. Ce que nous venons de voir avait trait à la distribution géochimique des éléments communs: O, Si, Al, etc. Les faits relatifs à la distribution des *éléments rares* se relieut de manière tout aussi satisfaisante.

Bornons-nous à considérer des éléments rares dont les rayons ioniques sont très voisins de ceux des éléments lithogènes communs; leurs atomes vont se loger dans les réseaux des silicates ubiquistes, se substituant à ceux de même taille qu'eux, se confondant dans la foule des atomes vulgaires. Ainsi dissimulés, ils passent souvent et longtemps pour beaucoup plus rares qu'ils ne le sont en réalité [11]. C'est ainsi que le hafnium dissimulé derrière le zirconium a gardé l'incognito le plus strict jusqu'en 1922.

Le tableau suivant donne les rayons ioniques de quelques éléments aisément dissimulés derrière d'autres plus communs. Nous hésitons à introduire dans le langage scientifique français le terme inélégant de « camouflage » qui nous est proposé pour traduire le terme allemand *Tarnung*, lequel désigne précisément l'occultation qui nous occupe.

Zr 0,87 Å	Mg 0,78 Å	Si 0,39 Å	Al 0,57 Å	Fe" 0,85 Å
Hf 0,86 »	Ni 0,78 »	Ge 0,44 »	Ga 0,62 »	Sc 0,83 »

Le *nickel* est un métal trop usuel de nos jours pour qu'il puisse être question de son occultation; son association intime et régulière avec le *magnésium*, dont le rayon ionique est égal au sien, était connue avant d'être expliquée. Les gisements les plus productifs de ce métal sont, en effet, des roches magnésiennes; telles les norites de Sudbury (province d'Ontario, Canada) et les péridotites de la Nouvelle-Calédonie.

Nous avons déjà vu (p. 43) avec quelle aisance le *germanium* [8] se substitue au silicium dans ses combinaisons. La faible différence qui existe entre les rayons ioniques permet la réalisation de germanates imitant fort bien les types

silicatés. Mais la ressemblance n'est pas poussée jusqu'à la perfection: c'est ainsi que le composé Ni_2GeO_4 , au lieu d'être un péridot comme Ni_2SiO_4 et comme la forstérite Mg_2SiO_4 , se rattache au type du spinelle MgAl_2O_4 .

Le *gallium* se dissimule dans tous les composés naturels de l'aluminium [8]. Son abondance dans l'écorce terrestre est de l'ordre de 10^{-7} et non pas de 10^{-11} comme on le croyait encore récemment. Le rapport des nombres d'atomes $\text{Al} : \text{Ga}$ varie beaucoup d'un minéral à l'autre à cause de la différence de basicité de leurs oxydes: il a été trouvé égal à 13 dans un bois pétrifié et à 120 000 dans des plagioclases. Ga_2O_3 se dissout mieux que Al_2O_3 dans des solutions faiblement alcalines; il s'en dépose aussi moins facilement et s'accumule dans les sédiments formés au sein de telles solutions. Dans le cycle sédimentaire, il continue à s'attacher à Al dans les argiles et bauxites plutôt que de se laisser entraîner dans les sédiments ferrugineux.

La fréquence moyenne du *scandium* [8] dans l'écorce terrestre est 100 fois plus grande que celle qui lui était imputée jadis: 10^{-6} au lieu de 10^{-8} . Son rayon ionique le dispose à se dissimuler derrière le fer et à s'associer au zirconium. Il s'accumule, en effet, dans les silicates ferro-magnésiens d'origine magmatique, pyroxènes et péridots. Entraîné dans les solutions résiduelles qui subsistent après la solidification de la grosse masse silicatée de certains magmas fortement alumineux, il va se fixer de préférence dans leurs pegmatites, produits de seconde cristallisation, et particulièrement dans les paragenèses à cassitérite SnO_2 , à scheelite WO_4Ca et à wolframite $\text{WO}_4(\text{Fe}, \text{Mn})$. Comme l'ion scandium est trivalent, sa substitution au fer bivalent dans le réseau WO_4Fe exige une compensation de charge, qui est fournie par le niobium et le tantale quintivalents.

Son égalité de taille avec le zirconium ne lui assure pas une place dans les minéraux où ce dernier domine. Par contre, du zirconium en quantité notable accompagne ordinairement le scandium dans la thortveitite: sa charge élevée lui permet de forcer l'entrée du réseau $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$; mais le remplacement du scandium trivalent par le zirconium quadrivalent réclame une compensation, à laquelle il est pourvu par l'introduction de Be^{++} au lieu de Si^{++++} .

Enfin, dans les roches sédimentaires, le destin du scandium reste lié à celui du fer: il s'en trouve jusqu'à 0,01 % dans certains minerais de fer oolithiques.

Il ressort des considérations précédentes que l'impulsion donnée à la lithologie par l'emploi des rayons X l'a fait sortir du groupe des sciences naturelles pour la faire entrer dans celui des sciences physiques. Cette évolution à partir d'une pétrographie purement descriptive subordonnée à la géologie s'est opérée en plusieurs phases:

Elle a été préparée par l'emploi du microscope polarisant, instrument de *mesure* autant que d'observation, dont le maniement exige la connaissance des lois de la cristallographie — science mathématique — et de l'optique cristalline, dont les théorèmes s'énoncent par symboles géométriques.

Un nouveau progrès fut réalisé quand on adopta pour les roches des classifications *quantitatives* fondées sur des notions d'ordre chimique.

Au début de ce siècle, la lithologie s'incorpora des chapitres entiers de la *chimie physique*, notamment celui qui traite des équilibres hétérogènes, qui s'applique à la cristallisation des flux et magmas silicatés.

Enfin, grâce à l'emploi des rayons X, des faits nombreux, jadis sans liaison apparente ou dont la parenté n'était pressentie que vaguement, se trouvent aujourd'hui coordonnés et expliqués par la stéréochimie des combinaisons cristallisées.

LISTE BIBLIOGRAPHIQUE

1. W.-L. BRAGG. Atomic arrangement in the silicates. — *Faraday Society* 1929.
2. ID. The Structure of Silicates. — *Zeitschr. f. Krist.* 74, 1930.
3. F. W. CLARKE & H. S. WASHINGTON. The Composition of the Earth's Crust. — *U. S. Geol. Survey Prof. Paper* 127, 1924.
4. P. EWALD & C. HERMANN. Strukturbericht 1913-1928. — *Zeitschr. f. Krist., Ergänzungsband* 1931.
5. V. M. GOLDSCHMIDT. Crystal Structure and chemical Constitution. — *Faraday Society* 1929.
6. ID. Geochemische Verteilungsgesetze und kosmische Häufigkeit der Elemente. — *Naturwiss.* 18, 1930.
7. ID. Kristallchemie. — *Fortschr. d. Mineralogie, u. s. w.* 15, 1931.
8. V. M. GOLDSCHMIDT (& CL. PETERS). Zur Geochemie des Galliums. — Zur Kristallchemie des Germaniums. — Zur Geochemie des Scandiums. — *Nachr. Gesellsch. Wiss. Göttingen* 1931.
9. W. W. JACKSON & J. WEST. The Crystal Structure of Muscovite. — *Zeitschr. f. Krist.* 76. 1930.

10. P. NIGGLI (& E. BRANDENBERGER). Stereochemie der Kristallverbindungen. — *Zeitschr. f. Krist.* 74, 75, 76, 77, 79, 82, 1930-1932.
11. I. & W. NODDACK. Die Häufigkeit der chemischen Elemente. — *Naturwiss.* 18, 1930.
12. B. WARREN & W. L. BRAGG. The Structure of Diopside. — *Zeitschr. f. Krist.* 69. 1928.
B. E. WARREN. The Structure of Tremolite. — *Ibid.* 72, 1929.
ID. The Crystal Structure and chemical Composition of the monoclinic Amphiboles. — *Ibid.* 72, 1929.

* * *

Les considérations développées dans le travail qui précède ont été le sujet d'une conférence, illustrée par de nombreuses planches originales, faite devant la Société vaudoise des Sciences naturelles le 21 décembre 1932.

Lausanne, le 10 avril 1933.
