

Conductibilité électrique des feldspaths

Autor(en): **Maury, R. / Iiyama, J.T.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen
= Bulletin suisse de minéralogie et pétrographie**

Band (Jahr): **47 (1967)**

Heft 1: **Feldspäte**

PDF erstellt am: **11.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-36926>

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.

Conductibilité électrique des feldspaths

Par *R. Maury* et *J. T. Iiyama* (Paris)*)

Avec 3 figures dans le texte

Résumé

On a mesuré sur des poudres frittées la résistivité de divers échantillons de feldspaths alcalins naturels ou de synthèse. De 500°C à 900°C, la résistivité est indépendante de l'origine ou du mode de préparation des échantillons pour un feldspath de composition et d'état structural donnés.

Les résistivités décroissent avec la température selon une loi d'Arrhenius $\rho = \rho_0 \exp(E/kT)$. A 600°C, $\rho = 7 \cdot 10^6$ ohm-cm et $E = 0,85$ eV pour les feldspaths potassiques HT ou BT. A la même température, on a pour l'albite BT: $\rho = 7,5 \cdot 10^6$, $E = 0,88$ eV; pour l'albite HT: $\rho = 1,5 \cdot 10^6$, $E = 0,75$ eV. La substitution partielle du sodium par le calcium dans l'albite n'abaisse pas la résistivité, bien qu'il apparaisse des lacunes dans la structure. On explique ces résultats par un mécanisme de conduction ne mettant en jeu que les ions alcalins.

Les feldspaths alcalins constituent une famille qui a suscité de nombreuses études. Nous ne possédons cependant que peu de renseignements sur leurs propriétés électriques qui constituent un moyen d'approche des mécanismes de diffusion et d'échange d'ions. Nous avons limité cette étude à divers feldspaths de formule générale $M(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$, où M représente les ions Na^+ , K^+ et dans un cas particulier $\frac{1}{2} \text{Ca}^{++}$. Ces minéraux se présentent comme de mauvais conducteurs, ce qui ne saurait surprendre, mais leur conductibilité cesse d'être négligeable dès que la température augmente, elle devient alors accessible à la mesure.

MÉTHODE EXPÉRIMENTALE

Les échantillons étudiés sont réduits en poudres dont les grains ont un diamètre inférieur à 40 microns. On forme avec ces poudres, par

*) Laboratoire de Minéralogie, associé au C.N.R.S., 1, rue Victor Cousin, Paris Ve; 16, rue Pierre Curie, Paris Ve.

frittage à froid sous 16 tonnes, des pastilles de 16 mm de diamètre et de 0,2 à 0,6 mm d'épaisseur. Les pastilles ainsi formées sont placées entre des électrodes de platine, puis transférées dans un four (fig. 1) où deux tiges d'alumine exercent sur l'échantillon un effort de 20 kg environ pour assurer le contact électrique. On procède enfin à un frittage à 900°C pendant 24 heures.

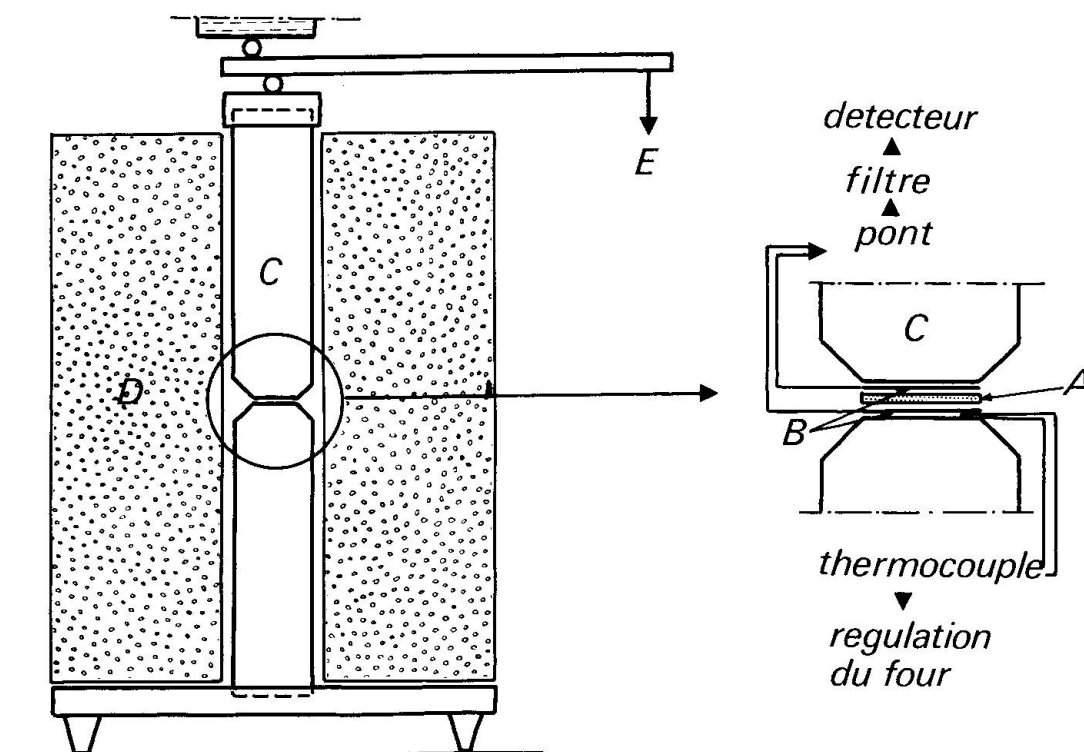


Fig. 1. Schéma du dispositif expérimental.

- A = pastille cylindrique échantillon.
- B = électrodes de platine.
- C = tiges d'alumine.
- D = four.
- E = poids exerçant un effort constant sur l'échantillon.

Le système est alors assimilé à une résistance pure avec une capacité en dérivation, et étudié avec un pont en courant alternatif pour éviter les effets de polarisation. Les mesures ont été faites à des fréquences allant de 1 Kc/s à 10 Kc/s; la résistance mesurée diminue d'environ 5% lorsque l'on passe de 1 à 10 Kc/s. Nous donnons dans la suite les résultats obtenus pour la fréquence de 1 Kc/s.

Connaissant l'épaisseur de la pastille, par une mesure au palmer, on calcule la résistivité en assimilant la pastille à un conducteur cylindrique.

La tension aux bornes de l'échantillon peut varier de 30 à 300 mV; dans ce domaine de tension, la résistivité suit la loi d'Ohm.

Les températures sont repérées avec un couple platine-platine rhodié à 5°C près. Des mesures répétées sur le même échantillon montrent que les résultats sont reproductibles à 10% près. D'autre part, nous avons effectué des essais avec des poudres de granulométries diverses, variant entre 25 et 120 microns. On observe des écarts qui restent dans la limite de reproductibilité des mesures, comme on le voit sur la figure 2. Ces écarts ne sont donc pas significatifs. Ceci suggère que l'on peut négliger les effets perturbateurs dus aux joints de grains.

Enfin, dans la mesure où il n'existe pas d'orientation privilégiée marquée des grains dans les pastilles, on peut admettre que les valeurs obtenues correspondent à la résistivité moyenne des monocristaux, la

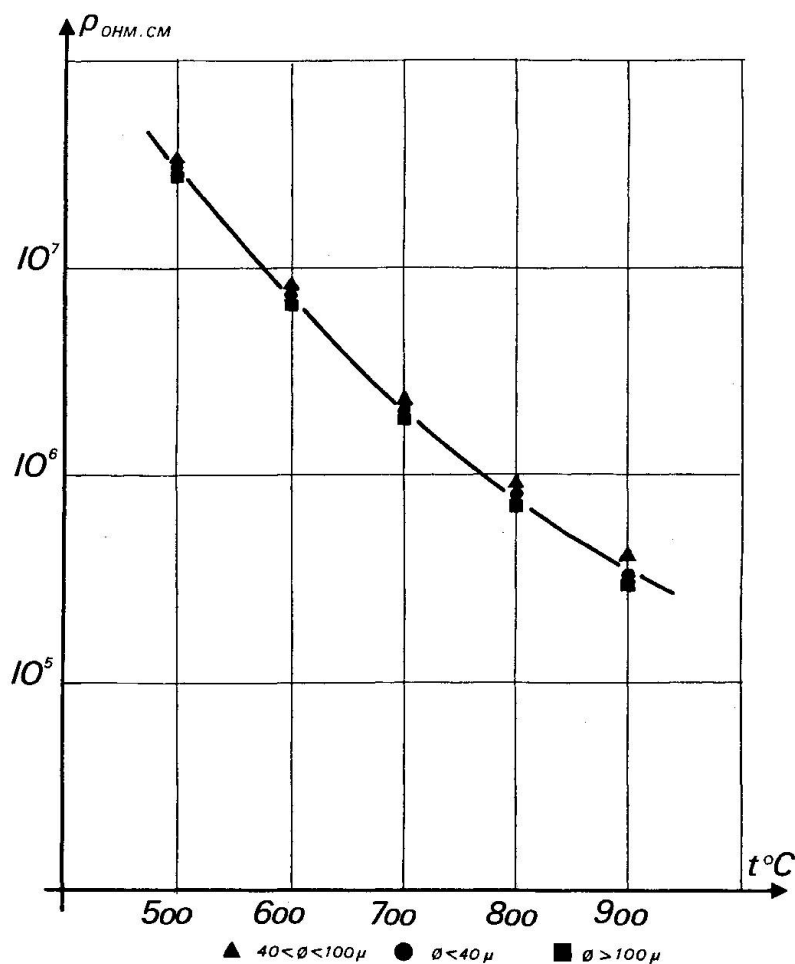


Fig. 2. Courbe de résistivité en fonction de la température d'un échantillon d'adulaire de St-Gothard. Dispersion en fonction du diamètre des grains constituant les pastilles. Echelle logarithmique pour les ordonnées.

moyenne étant prise pour toutes les orientations possibles du cristal dans le champ électrique.

Pour deux tectosilicates, une leucite et un feldspath alcalin, des mesures effectuées par la méthode décrite et une méthode entièrement différente (J. WYART et Col., 1965) ont donné les mêmes résultats à 30% près. Nous pensons que les valeurs présentées dans ce travail sont exactes à cette précision.

MINÉRAUX ÉTUDIÉS

Les mesures ont porté sur des feldspaths naturels et de synthèse. On sait que pour un feldspath de composition chimique donnée, il peut exister plusieurs formes qui diffèrent par l'état d'ordre des ions aluminium et silicium. Les formes ordonnées sont dites de base température (BT), les formes désordonnées, de haute température (HT), en raison de leur domaine probable de stabilité. Pour distinguer ces formes, on a repéré sur les diffractogrammes de rayons X l'écart angulaire $\psi = 2\theta(\bar{1}\bar{3}1) - 2\theta(131)$ des raies $\bar{1}\bar{3}1$ et 131. Cet angle varie pour le rayonnement $K\alpha$ du cuivre, de $1,07^\circ$ à $2,0^\circ$ lorsque l'on passe de l'albite BT à l'albite HT (W. S. MACKENZIE, 1957). Il varie de 0° à $0,83^\circ$ lorsque l'on passe de l'orthose au microcline „maximum“ (J. R. GOLDSCHMIDT et F. LAVES, 1954).

Nous avons opéré sur les minéraux suivants :

Des feldspaths sodiques :

- Une albite BT des Grisons ($\psi = 1,07^\circ$).
- Deux albites HT obtenues par synthèse hydrothermale sous une pression de 1 Kb et 600°C ($\psi = 1,88^\circ$), et 800°C ($\psi = 1,92^\circ$).
- Une albite HT obtenue par chauffage prolongé au dessus de 1000°C de l'albite des Grisons ($\psi = 1,80^\circ$).

Toutes ces albites ont sensiblement la composition théorique $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$.

Des feldspaths potassiques :

- Deux microclines, l'un de formule $\text{K}_{0,94}\text{Na}_{0,06}\text{AlSi}_3\text{O}_8$ provenant d'Arendal (Norvège) ($\psi = 0,76^\circ$), l'autre obtenu par échange d'ions dans un bain de KCl fondu à 825°C ($\psi = 0,75^\circ$).
- Deux adulaires monocliniques HT, l'un des Grisons, de composition $\text{K}_{0,84}\text{Na}_{0,16}\text{AlSi}_3\text{O}_8$, l'autre du St-Gothard, de composition inconnue.
- Une orthose HT, également monoclinique, obtenue par synthèse hydrothermale à 600°C et 1 Kb, et ayant la composition théorique KAlSi_3O_8 .

Des feldspaths sodi-potassiques,

obtenus par synthèse hydrothermale à 600°C et 1 Kb, de formules: $Ab_{0,75}Or_{0,25}$; $Ab_{0,50}Or_{0,50}$; $Ab_{0,25}Or_{0,75}$. Les produits de synthèse forment deux phases mais deviennent homogènes au cours du frittage précédant les mesures. Toutes les mesures ont donc été faites sur une phase unique.

Un feldspath sodi-calcique

On sait que l'on peut échanger partiellement le sodium de l'albite par du calcium (J. WYART et G. SABATIER, 1965). Un calcium remplaçant deux ions sodium, il apparaît des lacunes dans la structure, et l'on pouvait s'attendre à un comportement particulier de cette substance. Nous avons préparé, par synthèse à 300°C et pression d'eau saturée à cette température, et étudié le composé de formule $Na_{1,22}Ca_{0,38}(AlSi_3O_9)_2$.

 Tableau 1. *Résultats des mesures (ohm-cm)*

Chaque résultat représente la moyenne d'au moins trois séries de mesures indépendantes

Minéral	Origine	500°C	600°C	700°C	800°C	900°C
Albite BT	nat.	$3,1 \cdot 10^7$	$7,5 \cdot 10^6$	$2,0 \cdot 10^6$	$8,2 \cdot 10^5$	$3,3 \cdot 10^5$
Albite HT	s.h. 600°C	$6,0 \cdot 10^6$	$1,7 \cdot 10^6$	$5,8 \cdot 10^5$	$2,5 \cdot 10^5$	$1,2 \cdot 10^5$
Albite HT	s.h. 800°C	$4,6 \cdot 10^6$	$1,4 \cdot 10^6$	$5,0 \cdot 10^5$	$2,0 \cdot 10^5$	$1,05 \cdot 10^5$
Albite HT	t.c.s.	$4,3 \cdot 10^6$	$1,3 \cdot 10^6$	$4,6 \cdot 10^5$	$1,9 \cdot 10^5$	$9,9 \cdot 10^4$
Microcline	nat.	$3,3 \cdot 10^7$	$7,4 \cdot 10^6$	$2,2 \cdot 10^6$	$8,9 \cdot 10^5$	$3,9 \cdot 10^5$
Microcline	e.i.	$2,7 \cdot 10^7$	$6,7 \cdot 10^6$	$2,2 \cdot 10^6$	$8,7 \cdot 10^5$	$4,1 \cdot 10^5$
Adulaire	nat. Grisons	$2,3 \cdot 10^7$	$5,1 \cdot 10^6$	$1,5 \cdot 10^6$	$5,8 \cdot 10^5$	$2,4 \cdot 10^5$
Adulaire	nat. St-Gothard	$2,8 \cdot 10^7$	$7,4 \cdot 10^6$	$2,2 \cdot 10^6$	$8,2 \cdot 10^5$	$3,9 \cdot 10^5$
Orthose	s.h.	$3,4 \cdot 10^7$	$8,8 \cdot 10^6$	$2,7 \cdot 10^6$	$8,2 \cdot 10^5$	$3,9 \cdot 10^5$
$Ab_{75}Or_{25}$	s.h.	$2,6 \cdot 10^7$	$6,1 \cdot 10^6$	$1,8 \cdot 10^6$	$6,9 \cdot 10^5$	$3,1 \cdot 10^5$
$Ab_{50}Or_{50}$	s.h.	$2,9 \cdot 10^7$	$7,2 \cdot 10^6$	$2,2 \cdot 10^6$	$8,7 \cdot 10^5$	$3,9 \cdot 10^5$
$Ab_{25}Or_{75}$	s.h.	$2,9 \cdot 10^7$	$7,8 \cdot 10^6$	$2,5 \cdot 10^6$	$9,5 \cdot 10^5$	$4,2 \cdot 10^5$
$Na_{1,22}Ca_{0,38}(AlSi_3O_9)_2$	e.i.	$7,0 \cdot 10^7$	$1,9 \cdot 10^7$	$5,5 \cdot 10^6$	$2,0 \cdot 10^6$	$7,7 \cdot 10^5$

s.h. = synthèse hydrothermale

t.c.s. = transformation par chauffage à sec

e.i. = transformation par échange d'ions

nat. = échantillon naturel

DISCUSSION

Pour un minéral donné la résistivité est, à la précision des mesures, indépendante de l'origine de l'échantillon, qu'il soit naturel, de synthèse, ou obtenu par échange d'ions. Il s'agit donc là d'une propriété intrinsèque liée à la structure, et non à la présence d'impuretés ou de défauts.

Variation avec la température

Les résistivités diminuent avec la température suivant une loi du type $\rho = \rho_0 \exp(E/kT)$, (k Cte de Boltzmann, T température absolue). La figure 3 montre, à titre d'exemple, pour le microcline obtenu par

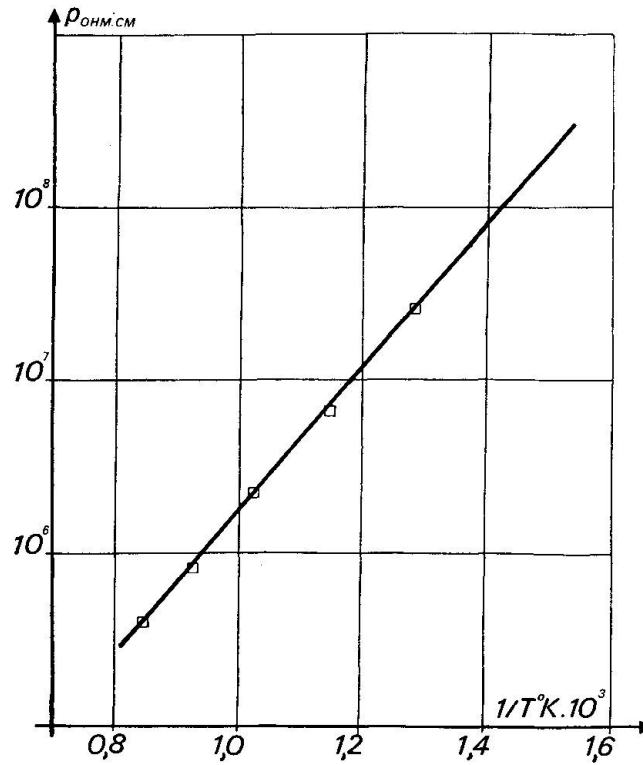


Fig. 3. Variation de la résistivité du microcline en fonction de $1/T^\circ K$. Echelle logarithmique pour les ordonnées.

Tableau 2

Minéral	Origine	ρ_0 ohm-cm	E (eV)
Albite BT	nat.	53	0,88
Albite HT	s.h. 600°C	63	0,76
Albite HT	s.h. 800°C	66	0,74
Albite HT	t.c.s.	63	0,74
Microcline	nat.	75	0,86
Microcline	e.i.	125	0,82
Adulaire	nat. Grisons	38	0,88
Adulaire	nat. St-Gothard	90	0,84
Orthose	s.h.	90	0,86
Ab ₇₅ Or ₂₅	s.h.	58	0,86
Ab ₅₀ Or ₅₀	s.h.	90	0,86
Ab ₂₅ Or ₇₅	s.h.	111	0,85
Na _{1,22} C _{0,39} (AlSi ₃ O ₈) ₂	e.i.	142	0,88

échange d'ions, la variation de la résistivité avec $1/T^\circ\text{K}$. Cette loi, bien vérifiée par l'expérience, nous permet de calculer l'énergie d'activation E . Nous donnons dans le tableau 2 les valeurs de ρ_0 et de E , déduites du résultat des mesures par la méthode des moindres carrés.

Variation avec la composition chimique et l'état structural BT ou HT

L'examen des tableaux 1 et 2 montre que les résistivités de tous les feldspaths étudiés sont du même ordre de grandeur. Pour une même température elle varie au maximum d'un facteur 6. Les énergies d'activation sont également peu variables. Si nous examinons le comportement particulier de chaque espèce, nous constatons que les écarts séparant les résistivités des formes BT et HT des *feldspaths potassiques* sont inférieurs aux erreurs de mesures. Par contre, l'*albite BT* a une résistivité notablement supérieure à celle de l'*albite HT*, que celle-ci obtenue par synthèse ou par chauffage prolongé d'une forme BT. Cet écart se répercute aussi nettement sur les énergies d'activation.

Pour expliquer cette différence entre les feldspaths sodiques et potassiques il faut examiner le mécanisme de conduction, et, en particulier, la nature des porteurs de charge. Tout porte à penser que les ions alcalins sont les seuls porteurs.

Il est en effet peu probable que les ions aluminium et silicium jouent un rôle dans le mécanisme de conduction aux températures étudiées, car la transformation des feldspaths BT en HT, qui met en mouvement les ions aluminium et silicium, est très lente, en milieu anhydre, en dessous de 1000°C . Au contraire les réactions d'échange d'ions alcalins sont rapides bien en dessous de cette température.

On doit écarter une participation notable des ions oxygène. Des mesures des coefficients de diffusion des ions oxygène et sodium montrent que le rapport de ces coefficients est au moins de 10^3 à 500°C . (H. MÉRIGOUX, communication personnelle.) On peut donc imaginer un mécanisme dans lequel les ions alcalins se déplacent à l'intérieur de la charpente des tétraèdres SiO_4 et AlO_4 liés par leurs sommets.

Dans cette hypothèse, l'énergie d'activation doit être liée à l'énergie de liaison des ions alcalins, c'est-à-dire à leur entourage immédiat. Des études de structure des feldspaths (W. F. COLES, 1949; R. B. FERGUSON, 1958; J. B. JONES, 1961) permettent de calculer les distances moyennes entre les ions alcalins et les oxygènes qui les entourent. Dans l'*albite BT* et HT, le sodium a 7 proches voisins respectivement à une moyenne de

2,59 Å et 2,68 Å, donc différentes. Dans l'orthose et le microcline, le potassium a 9 proches voisins à une distance moyenne de 2,99 Å et 3,00 Å. Dans le premier cas, le passage de la forme BT à la forme HT entraîne un accroissement de la distance moyenne anion-cation de 3,4%, dans le second cas, l'écart n'est que de 0,5%. On peut donc s'attendre à trouver, entre les énergies d'activation, des écarts plus importants les phases sodiques que pour les phases potassiques. Les résultats (tableau 3) sont bien conformes à ces prévisions.

Tableau 3

Minéral	Distance moyenne $M^+ - O^{2-}$	E (eV)
Albite BT	2,59 Å	0,88
Albite HT	2,68 Å	0,74 à 0,76
Microcline	2,99 Å	0,82 à 0,86
Orthose	3,00 Å	0,84 à 0,88

Le cas de l'albite substituée par le calcium est intéressant. Nous avons vu qu'un ion calcium remplaçant deux ions sodium, il apparaît dans la structure des lacunes. On pouvait s'attendre à ce que, dans une albite ainsi substituée, les lacunes favorisent la mobilité des cations et provoquent une diminution notable de la résistivité. C'est le contraire que l'on observe. Ce résultat peut s'expliquer si on remarque que les sites des ions alcalins vont par paires dans la structure. Le calcium occupe la place de deux ions sodium, et on peut penser qu'il bloque ces deux positions. Le sodium, de son côté, ne peut ainsi sauter que dans les sites dépourvus de calcium, ce qui se traduit par une augmentation de la résistivité et une valeur inchangée de l'énergie d'activation, les ions sodium restant seuls porteurs.

Les *feldspaths sodi-potassiques*, tous de forme HT, ont, dans le domaine de composition étudié, pratiquement la même résistivité que les phases potassiques.

CONCLUSION

Cette étude montre que, de 500°C à 900°C, la résistivité des feldspaths alcalins est une propriété intrinsèque, ne dépendant pas, à la précision de nos mesures, d'impuretés ou de défauts de structure. Les résistivités sont peu variables pour l'ensemble des membres de cette famille. Les petites variations observées, notamment entre les formes BT et HT de l'albite, et pour l'albite partiellement substituée par le

calcium, s'expliquent bien par un mécanisme de conduction ne faisant intervenir comme seuls porteurs que les ions alcalins.

Nous tenons à remercier M. le Professeur J. Wyart et M. G. Sabatier, pour les conseils et les encouragements qu'ils ont bien voulu nous donner au cours de ce travail et dans la rédaction de cet article.

BIBLIOGRAPHIE

- COLES, W. F., SORUM, H., KENNARD, O.: *Acta Cryst.* 2 (1949) 280.
FERGUSON, R. B., TRAIL, R. J., TAYLOR, W. H.: *Acta Cryst.* 11 (1958) 331.
GOLDSCHMIDT, J. R., LAVES, F.: *Geochim. Cosmochim. Acta* 6 (1954) 100.
JONES, J. B., TAYLOR, W. H.: *Acta Cryst.* 14 (1961) 443.
MACKENZIE, W. S.: *Amer. J. Sci.* 255 (1957) 481.
WYART, J., SABATIER, G.: *C. R. Acad. Sci. Paris* 260 (1965) 1681.
WYART, J., SABATIER, G., MAURY, R.: *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.* 88 (1965) 623.

Manuscrit reçu le 20 juin 1966.