

MOTS-CLÉS

- ▶ Propriétés physiques et optiques des minéraux, systèmes cristallins.
- ▶ Macle, clivage, dureté, densité, couleur.
- ▶ Liaison atomique, rayon ionique.
- ▶ Silicates, carbonates, oxydes, sulfates, phosphates.

Dans ce chapitre, nous présentons la **minéralogie**, discipline qui étudie la composition chimique et la structure des *minéraux*, les constituants élémentaires des roches. Nous abordons les **caractéristiques cristallographiques**, la **structure atomique** et les **propriétés optiques** des minéraux qui conduisent à définir les **principales classes** de minéraux.

16.1 CARACTÉRISTIQUES ET PROPRIÉTÉS DES MINÉRAUX

Un minéral est un solide d'une composition définie, relativement homogène, et qui a une structure cristalline, c'est-à-dire limitée par des surfaces habituellement planes faisant entre elles des angles bien définis. Ceci témoigne d'une structure atomique ordonnée et périodique. Les cristaux peuvent se former à partir de solutions, de liquides de fusion ou de vapeurs.

16.1.1 Géométrie et symétrie des cristaux

La *maille* est l'enveloppe du plus petit parallélépipède qui conserve les propriétés géométriques, physiques et chimiques d'un cristal. Les sommets de la maille sont les nœuds. Leur association constitue le *réseau cristallin*. La géométrie de la maille est définie par trois vecteurs portés par les directions Ox, Oy et Oz, et caractérisés par trois longueurs, a, b, c, et trois angles, α , β , γ (fig. 16.1). Les plans du cristal sont identifiés grâce aux *indices de Miller* (fig. 16.1)

La géométrie du cristal et donc de sa maille est caractérisée par des éléments de symétrie. *Un plan de symétrie* ou *miroir* est un plan tel qu'il divise le cristal en deux moitiés qui sont l'image l'une de l'autre dans un miroir. *Un axe de symétrie* est une ligne telle qu'une rotation du cristal autour de cette ligne, d'un angle défini, amène une superposition complète avec la figure primitive : si la rotation est de 180° , l'axe est dit d'ordre 2. Il est d'ordre 3 pour une rotation de 120° , d'ordre 4 pour une rotation de 90° , d'ordre 6 pour une rotation de 60° .

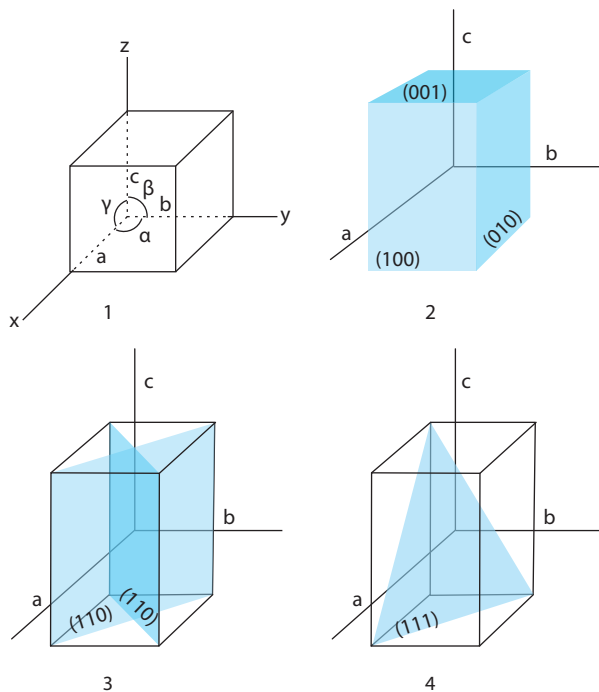


Figure 16.1 Géométrie du cube.

1 : $a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

2,3,4 : Indices de Miller des plans d'un prisme orthorhombique.

Enfin, un *centre de symétrie* existe quand toute ligne passant par ce point atteint le contour du polyèdre en deux points situés à égale distance de ce centre.

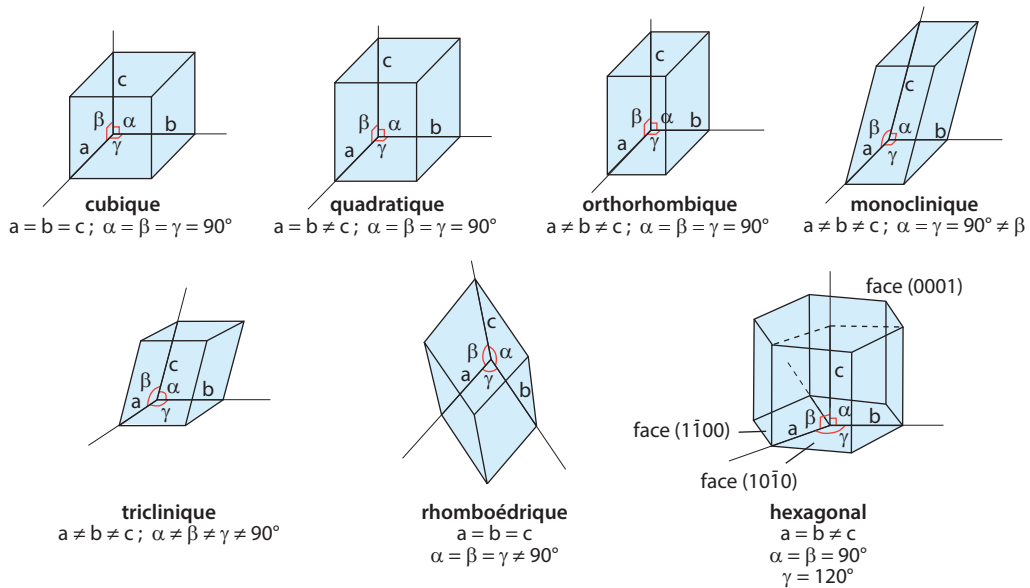


Figure 16.2 Les sept systèmes cristallins.

En se basant sur les éléments de symétrie, les 7 systèmes cristallins sont déclinés en 32 classes (encart 16.1).

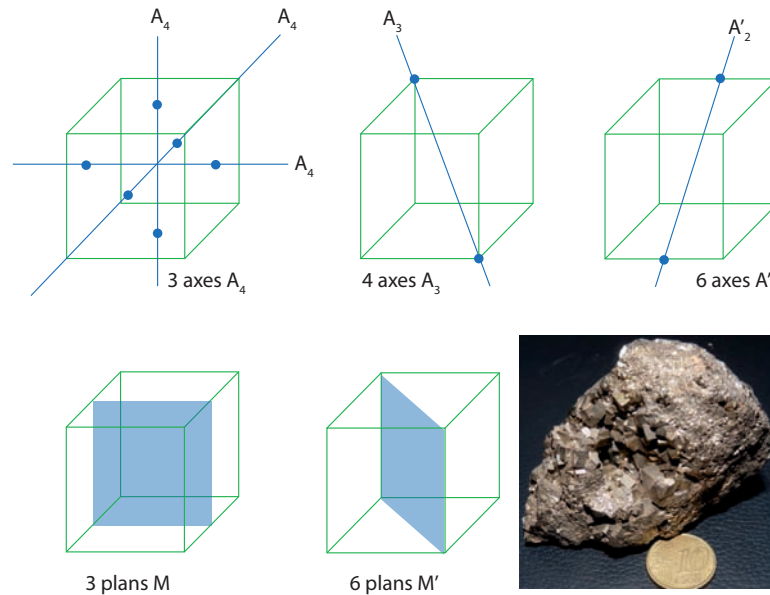


Figure 16.3 Axes et plans de symétrie du cube.

Photo : les cubes de la pyrite (Fe S_2), Y. Lagabrielle.

Encart 16.1 – Les systèmes cristallins

Les cristaux sont répartis en 32 classes qui peuvent être groupées en 7 systèmes cristallins (fig. 16.2) définis chacun par un polyèdre dont tous les cristaux du groupe, si compliqués soient-ils, dérivent par des modifications consistant en troncatures de plans, arêtes ou angles du polyèdre fondamental.

Le système cubique. Le solide fondamental est un cube (diamant). Il y a un centre de symétrie, 3 axes d'ordre 4, 4 axes d'ordre 3, 6 axes d'ordre 2, 9 plans de symétrie. Des troncatures vont modifier la symétrie du système et ainsi réduire le nombre d'éléments de symétrie. Ainsi, ce système se décline en 5 classes cristallines.

Le système quadratique. Le solide fondamental est un prisme droit à base carrée. Il a un centre de symétrie, un axe d'ordre 4, 4 axes d'ordre 2, 5 plans de symétrie (zircon). 7 classes cristallines sont identifiables.

Le système hexagonal. Le solide fondamental est un prisme droit à base hexagone. Il a un centre de symétrie, un axe d'ordre 6, 6 axes d'ordre 2, 7 plans de symétrie (quartz haute température). Il se décline en 7 classes.

Le système rhomboédrique. Il est parfois réuni au précédent car le solide fondamental,

polyèdre dont toutes les faces sont des losanges (rhomboèdre), peut être considéré comme dérivé du prisme hexagonal. Un centre, un axe d'ordre 3, 3 axes d'ordre 2, 3 plans de symétrie (calcite et quartz de basse température). Ce système se décline en 5 classes cristallines différentes.

Le système orthorhombique. Le solide fondamental est un prisme à base rectangle. Il n'a qu'un centre, 3 axes d'ordre 2, 3 plans de symétrie (soufre). Ce système contient 3 classes différentes.

Le système monoclinique. Le solide fondamental est un prisme oblique à base rectangle. Il n'y a plus qu'un centre de symétrie, un axe d'ordre 2 et un plan de symétrie (orthose, mica). 3 classes cristallines font la variété de ce système.

Le système triclinique. Le solide fondamental est un prisme oblique à base parallélogramme. Les trois axes fondamentaux du cristal correspondant font un angle quelconque entre eux. Il n'y a qu'un centre de symétrie (albite). Uniquement 2 classes cristallines existent pour ce système.

À noter que finalement tous les systèmes cristallins sont des cas particuliers du système triclinique.

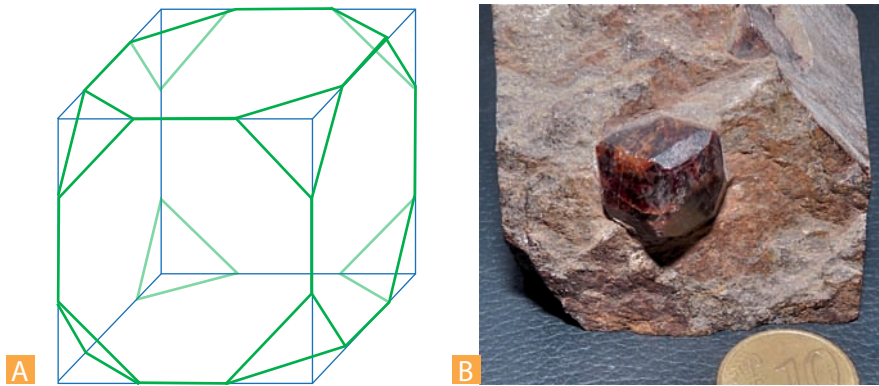


Figure 16.4 Troncatures du cube : holoédrie.

A. Il y a troncature de chaque sommet. Le solide est alors à 14 faces. On dit qu'il y a hémioédrie lorsque la moitié seulement des troncatures prévisibles sont représentées. Les cristaux hémioédres ont des éléments de symétrie moins nombreux que ceux de leur système cristallin.

B. Troncatures sur les arêtes d'un grenat (Massif armoricain). Photo : Y. Lagabrielle.

16.1.2 Macles et Épitaxie

Les macles sont des associations de deux ou plusieurs cristaux de même espèce orientés suivant des règles cristallographiques rigoureuses. Ces associations aboutissent à la formation d'angles rentrants (fig. 16.5) qui ne peuvent s'expliquer par des troncatures. Les feldspaths sont très souvent maclés : macle simple comprenant deux individus cristallins pour l'orthose (macle de Carlsbad), macle polysynthétique (alternance de plusieurs individus) pour l'albite. La macle en « queue d'hirondelle » du gypse est une macle simple.

Il ne faut pas confondre la macle avec l'épitaxie, croissance orientée d'une espèce minérale à la surface d'un cristal d'une espèce différente, par exemple la croissance de la galène PbS cubique sur la pyrite FeS_2 cubique ; du disthène triclinique sur la staurotide orthorhombique.

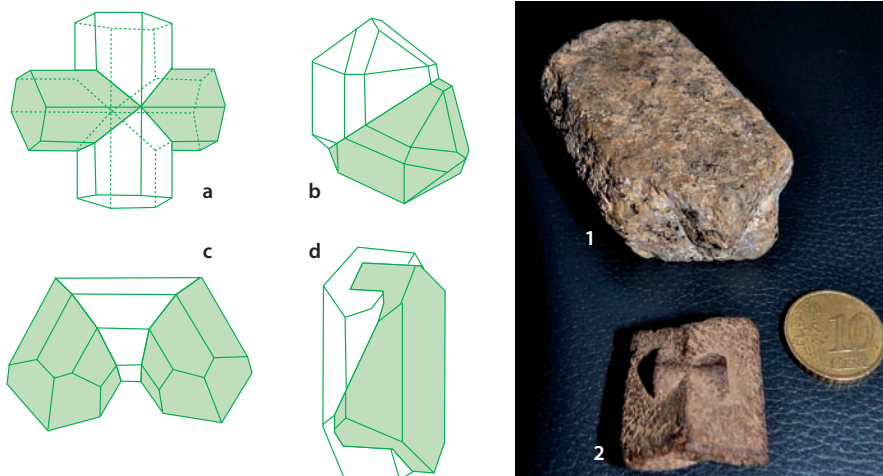


Figure 16.5 Exemples de macles.

a- Staurotide (macle en croix). b- Cassitérite (bec de l'étain). c- Rutile (macle en genou). d- Feldspath orthose (macle de Carlsbad).

Photo (Y. Lagabrielle) : 1. Macle de Carlsbad dans une orthose de granite de Rostrenen (Massif armoricain).

2. Macle en croix simple (90°) dans une staurotide de Coray (Massif armoricain), dite croisette de Bretagne.

16.1.3 Clivages

Certains minéraux se fracturent suivant des plans privilégiés ; ce sont des plans de clivages, toujours en accord avec la symétrie du cristal et avec la disposition des atomes (plans de liaison plus faible du réseau cristallin). Par exemple, un rhomboèdre de calcite que l'on casse en 1 000 morceaux, ces derniers auront toujours une forme de rhomboèdre. De même les micas, minéraux à clivages parfaits, qui se débitent parfaitement en paillettes, ont un plan de clivage suivant la face basale du prisme (plan 001). L'angle des clivages respectifs des amphiboles (124 °) et des pyroxènes (87 °) sont de bons critères de reconnaissance.

16.1.4 Dureté

La dureté des minéraux, qui mesure la résistance à la rayure, s'exprime généralement par une échelle dite de Mohs. Elle comporte 10 graduations de dureté croissante. Les dix minéraux de référence de l'échelle classique sont de 1 à 10 : talc, gypse, calcite, fluorite, apatite, orthose, quartz, topaze, corindon et diamant. Le verre ordinaire et l'acier se situent entre 6 et 7 (orthose, quartz), le bronze vers 4, l'ongle entre 2 et 3. Sur le terrain par exemple, on va facilement détecter la présence de quartz dans une roche, si cette dernière raye le marteau (acier). Les intervalles de cette échelle ne sont pas uniformes : ainsi du n° 9 (corindon) au n° 10 (diamant) la différence réelle de dureté est plus grande que celle qui sépare les autres numéros de l'échelle : le quartz correspondant à 7 et le corindon à 9, en proportion le diamant devrait avoir l'indice 42.

Ceci a fait proposer l'extension à 15 de l'échelle de Mohs : 10 serait le carbure de titane, 12 et 13 deux variétés de carbure de bore, 14 un borazon (nitrure de bore cubique) et 15 le diamant. Si certains borazons peuvent être plus durs que le diamant, ce dernier reste le minéral naturel le plus dur.

16.1.5 Densité

La densité d'un minéral dépend de sa composition chimique et de sa structure ; sa connaissance peut faciliter sa détermination. Les densités moyennes sont comprises entre 2,4 et 2,9. Au-dessus de 2,9, il s'agit des *minéraux lourds* (zircon, grenat, rutile, spinelle) qu'on peut séparer par immersion dans un liquide dense, de densité proche de 3,0 sur lequel flottent les « minéraux légers » comme le quartz, les feldspaths, la calcite... Aujourd'hui, des liqueurs denses comme le polytungstate de sodium (densité : 3,1) ou le diiodométhane (densité : 3,3) que l'on peut plus ou moins diluer respectivement avec de l'eau et de l'acétone, afin d'ajuster la densité souhaitée de la liqueur, sont privilégiées dans les laboratoires. La plupart des métaux ont une densité supérieure à 4.

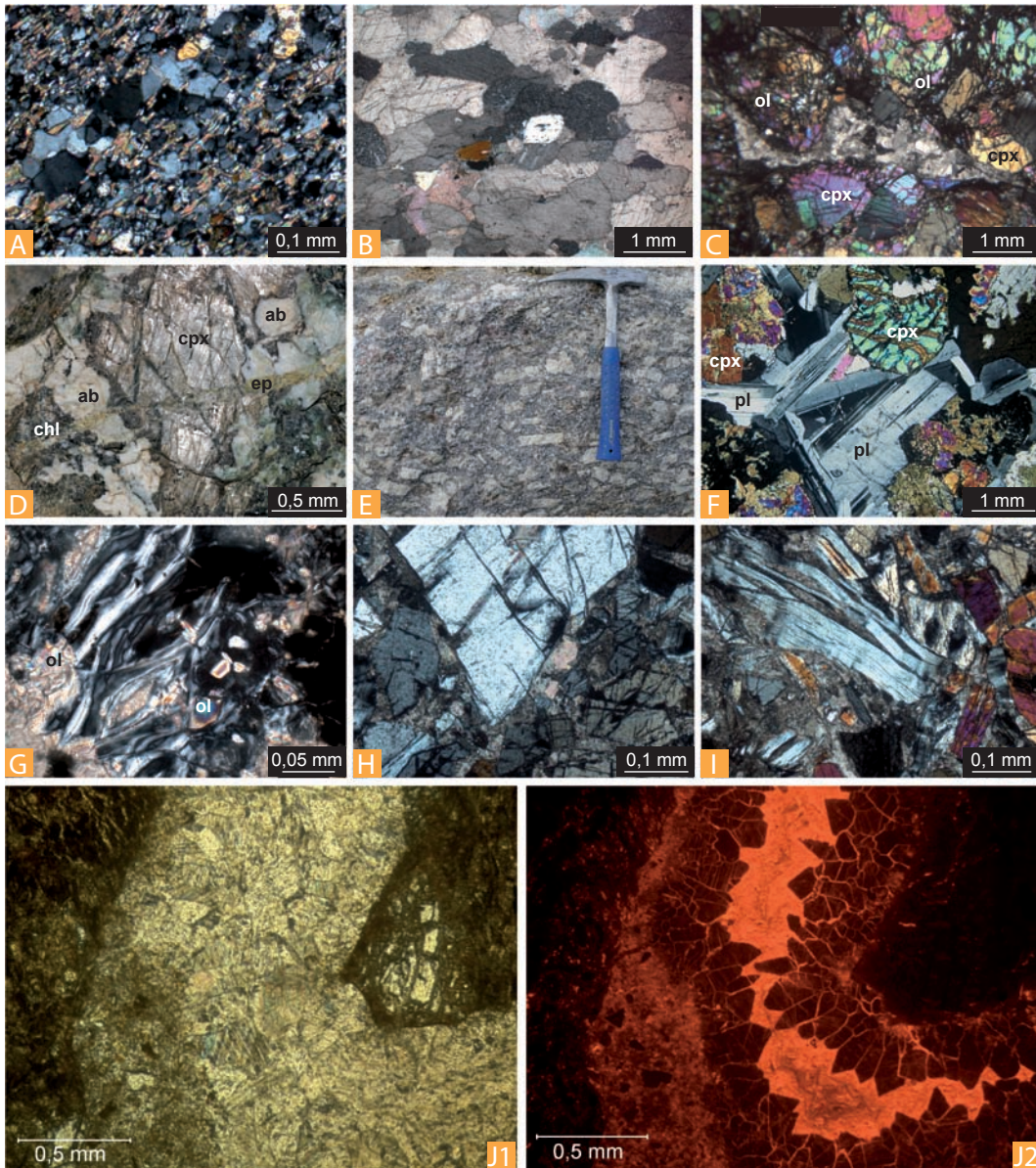
Planche 16.1 Quelques minéraux courants des roches magmatiques et métamorphiques : aspects macro- et microscopiques.

A. Quartz et biotites dans une lame mince de grès métamorphique (quartzite à biotite) (lumière polarisée analysée : LPA). Cet ancien sédiment quarzo-argileux s'est transformé en une roche métamorphique foliée (chap. 14). Les petites biotites sont toutes alignées selon les plans de la foliation. En LPA, la couleur propre brune de la biotite domine sur les teintes de polarisation naturelles de ce mica. Certaines petites taches colorées sont des grains d'épidote. Un lit de quartz monominéral barre la lame. Le quartz qui polarise dans les gris du premier ordre (biréfringence faible) forme ici des grains jointifs. Cette texture résulte de la recristallisation métamorphique. L'extinction imparfaite, par zones, de certains grains témoigne d'une déformation post-cristallisation.

B. Aspect caractéristique de la calcite dans un marbre. La calcite de cet ancien calcaire s'est entièrement transformée par pression-dissolution (chap. 14) en large cristaux parfaitement engrenés les uns dans les autres et dont le grand axe souligne une nette foliation horizontale. Noter les couleurs de polarisation d'ordre supérieur de la calcite (teintes pastel), les clivages et les macles nombreuses caractéristiques (macles polysynthétiques).

C. Olivines (ol) et clinopyroxènes (cpx) dans une pyroxénite (étang de Lherz, Pyrénées). Un filonet de calcite (cal) traverse le centre.

D. Clinopyroxène et association minérale du faciès schiste vert : albite (ab), chlorite (chl), épidote (ep), dans un gabbro des ophiolites du massif du Chenaillet (chap. 15 et encart 11.4). L'albite remplace le plagioclase par lessivage du Ca lors du métamorphisme océanique de basse température (T = 350 °C environ) en même temps que cristallisent les épidotes en petits filons et les chlorites (sur les sites des anciennes amphiboles océaniques de plus haute température).



E. Texture orientée dans une roche grenue porphyrique. Alignement fluidal des orthoses dans la charnockite d'Ansignan (massif de l'Agly, Pyrénées orientales). Les taches rosées sont des grenats.

F. Macles polysynthétiques des plagioclases (pl) dans un gabbro observé en LPA (gabbro alcalin créacé des Plagnaux, région de l'étang de Lherz, Ariège).

G. Aspect typique de la serpentine. Les feuilletts croissent au dépens de l'olivine dont il ne reste que de minuscules résidus (ol). La croissance de la serpentine entraîne une augmentation du volume de la roche comme le suggère la texture observée ici.

H. Contour et clivages voisins de 120° typiques des amphiboles (amphibole orthorhombique magnésienne : anthophyllite).

I. Micas flexueux montrant le clivage facile selon les plans 001 (phlogopite, mica magnésien).

J. Utilisation de la cathodoluminescence pour révéler deux générations de précipitation de fluides dans une même veine de calcite (voir le texte pour le principe de la méthode). La première circulation de fluide a laissé des prismes et un vide central (géode) visible par cathodoluminescence (J2). La seconde génération de calcite a entièrement recristallisé en masquant la géode (J1 en LPNA).

A, G, H, I et J proviennent du cortège des métasédiments au contact des péridotites de la zone Nord-Pyrénéenne près de l'étang de Lherz).

Photos : (A-I) Y. Lagabrielle, (J) C. Clerc.

16.1.6 Éclat, couleur

Certains minéraux ont un éclat *métallique* dû à un fort pouvoir réflecteur (métaux natifs, sulfures, oxydes métalliques). Ils sont opaques en lame mince (épaisseur 0,03 mm) et observés par réflexion au microscope métallographique. D'autres ont un faible pouvoir réflecteur et un éclat pierreux, tel « l'éclat gras » du quartz. On les observe en lame mince par transparence (lumière transmise) à l'aide d'un microscope pétrographique.

La couleur d'un minéral dépend de sa composition chimique et de sa structure (le graphite, opaque et noir, et le diamant le plus communément incolore et transparent, sont formés des mêmes atomes de carbone), et aussi de la présence d'impuretés ou d'inclusions. Il faut toutefois être très prudent dans l'utilisation de ce critère car, si beaucoup de minéraux ont une couleur propre, de nombreux minéraux peuvent prendre des colorations très différentes d'un gisement à l'autre. Les minéraux *idiochromatiques* possèdent dans leur structure un élément chimique tels que le Fe, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, directement responsable de la couleur. Le cuivre colore les minéraux en vert (malachite) ou en bleu (azurite), le manganèse en rose (rhodochrosite), le vanadium en jaune (vanadinite). La présence de Fe³⁺ provoque une coloration jaune à rouge, alors que Fe²⁺ colore les minéraux en bleu-vert. La présence simultanée de Fe²⁺ et Fe³⁺ colore les minéraux en bleu foncé à noir. Les minéraux *allochromatiques* doivent leur coloration soit à la présence d'impuretés en traces infimes, soit à une déformation de leur structure sous l'effet de radiations. Comme exemple citons le corindon qui est normalement incolore. La présence de traces d'oxyde de chrome colore le corindon en rouge (rubis) alors que des traces d'oxyde de fer et de titane lui confèrent une coloration bleue (saphir). Pour des causes identiques le béryl peut être parfaitement incolore (goshénite), vert (émeraude), bleu (aigue-marine), ou rose (morganite). La coloration peut être due aussi à la présence d'inclusions solides microscopiques : quartz vert, coloré par des inclusions de chlorite. D'autres minéraux, le quartz, la fluorine ou le zircon par exemple, montrent des teintes variées qui disparaissent lorsqu'on les chauffe. Il ne s'agit pas de colorations dues à des impuretés mais plutôt à des dérangements dans leur structure, qui ont été provoqués par la radioactivité naturelle.

16.1.7 Luminescence

La luminescence est l'émission de photons par un minéral excité par une source d'énergie. La *phosphorescence* est la luminescence qui se prolonge après que l'excitation a cessé. Il y a *photoluminescence* lorsque la source d'énergie est photonique (rayons ultra-violet, rayons X) et *thermoluminescence* lorsque l'excitation est thermique (chauffage du minéral). La *cathodoluminescence*, présentée par certains minéraux (feldspaths, calcite, apatite) bombardés par un faisceau d'électrons, traduit des défauts de structure liés à la présence d'ions étrangers (activateurs) dans le réseau des cristaux (terres rares dans les apatites, manganèse dans la calcite).

Le rayonnement émis est caractéristique du minéral et de l'ion activateur, il peut être étudié à partir d'un dispositif couplé à un microscope optique (intensité et couleur) ou à un MEB (*microscope électronique à balayage*, spectre). Dans les roches sédimentaires, cette méthode permet de mettre en évidence les diverses générations de ciments calcitiques (teneurs en Mn différentes donc couleurs de cathodoluminescence différentes, planche 16.1) et des structures rendues invisibles au microscope optique (fantômes de fossiles par exemple) à la suite des actions diagénétiques. Cette méthode, après étalonnage, permet aussi une estimation, semi-quantitative mais assez reproductible, des teneurs en éléments activateurs.

16.1.8 Propriétés optiques

Elles sont particulièrement importantes, car elles permettent avec l'aide d'un microscope optique polarisant de déterminer les minéraux, et même souvent de préciser leur composition chimique lorsque celle-ci est variable.

La couleur est un premier caractère. Souvent elle varie suivant les directions lorsqu'on l'examine en lumière polarisée non analysée (*pléochroïsme*).

La plupart des minéraux (à la seule exception de ceux du système cubique, *isotropes*) constituent des milieux *anisotropes* où la lumière ne se propage pas avec la même vitesse dans toutes les directions de l'espace. À chaque rayon incident correspondent deux rayons réfractés (un rayon ordinaire et un rayon extraordinaire) où la lumière vibre dans deux plans différents, on parle de *biréfringence*. Les indices de réfraction (n), sont caractérisés par le rapport $n = \frac{c}{V}$ avec c , la vitesse de la lumière dans le vide et V , la vitesse de la lumière dans le matériau considéré. Ces indices de réfraction sont différents pour chaque direction de l'espace et l'écart maximal entre eux ($n_g - n_p : n_{\text{grand}} - n_{\text{petit}}$) caractérise la biréfringence. C'est une donnée de première importance, dont l'ordre de grandeur est aisément appréciable par la teinte de polarisation au microscope polarisant en lumière polarisée et analysée (nicols croisés) (voir encart 16.3).

16.1.9 Agencement atomique

► Liaisons interatomiques

Les atomes constitutifs des minéraux sont géométriquement organisés dans l'espace et sont reliés entre eux par des forces interatomiques de plusieurs types.

- Liaison ionique

Due à la force d'attraction électronique exercée par les cations chargés positivement sur les anions chargés négativement.

- Liaison covalente ou homopolaire

C'est une liaison de forte énergie où les atomes sont associés à leurs voisins par des paires d'électrons : par exemple le diamant avec des liaisons C=C. Un ou plusieurs électrons sont mis en commun par deux atomes voisins.

- Liaison métallique

Se rapprochant de la liaison covalente, plusieurs électrons sont mis en commun par de nombreux atomes.

- Liaison résiduelle ou de Van der Waals (liaison plus lâche entre des atomes neutres)

Ce sont des liaisons de plus faible énergie entre des atomes neutres. Ainsi, dans le graphite, les atomes de carbone se trouvent dans des plans qui peuvent glisser les uns par rapport aux autres, phénomène à mettre en relation avec la qualité de lubrifiant du graphite.

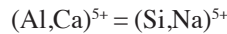
Les liaisons ont toujours un caractère mixte, ionique et covalent, excepté dans les composants monoatomiques comme le diamant. Dans les silicates, la liaison Si-O est plus covalente que les autres liaisons comme Al-O, Mg-O...

16.1.10 Rayon ionique

Toute la structure des silicates est fondée sur le groupement unité SiO_4 où l'atome Si partageant ses 4 charges avec les 4 oxygènes qui l'entourent occupe le centre d'un tétraèdre régulier dont les ions O occupent les sommets. Le tétraèdre a une taille déterminée et ceci implique que les ions ont également une « taille ». C'est une figure commode qui exprime simplement le fait qu'en raison de phénomènes électriques, deux ions distincts ont une distance minima entre eux. On parle donc de rayon ionique, et ce dernier, faible en général pour les cations, est habituellement fort pour les anions : le silicium a un rayon ionique de 0,40 Å, tandis que celui de l'oxygène est de 1,40 Å (*fig. 16.6*).

H^+ est tout petit de sorte que OH^- , considéré comme un ion unique, a la même taille que O. Al est de petite taille (0,57 Å) et peut facilement se loger à la place de Si dans le tétraèdre. On aura donc des tétraèdres $(\text{AlO}_4)^{5-}$, ce qui entraîne, en raison de la différence de valence, une modification du nombre des cations environnants.

Na mesure 1,02 Å et Ca 1,00 Å tandis que K fait exception dans les cations banaux avec un rayon ionique de 1,38 Å. Il s'ensuit que *Na et Ca peuvent se remplacer (substituer) dans les silicates*, malgré la différence de valence, alors que K et Na se substituent difficilement, malgré leur analogie chimique. C'est le cas dans les feldspaths où on connaît une série continue (solution solide) de feldspaths Ca-Na (plagioclases). Dans ce cas, la différence de valence est aisément compensée par le remplacement de Si par Al à l'intérieur du tétraèdre élémentaire. On a l'équivalence suivante :



Pour les feldspaths alcalins (Na-K), il y a une solution solide possible à haute température mais lors d'un refroidissement lent, il y a une démixtion « Na-K ». Il s'agit de la formation de perthites ou antiperthites, classique dans les feldspaths alcalins des granites par exemple (voir § 16.2.1).

16.1.11 Coordination

Dans un édifice composé d'ions, les compensations de valences électrostatiques entre cations et anions se font complètement dans l'entourage immédiat. Tout cation partage également sa charge électrostatique entre tous les anions qui l'entourent (principe de Pauling). Chaque cation est donc lié à un certain nombre d'anions voisins : ce nombre d'anions est *appelé nombre de coordination ou coordinence*. Il dépend essentiellement du rapport des rayons ioniques ; en d'autres termes, de la taille des cations :

$$r = R_c/R_a$$

où R_a et R_c sont respectivement les rayons ioniques de l'anion et du cation.

Quand ce rapport est plus grand que 1, on a 12, parfois 8 anions voisins. Les éléments sont dits dodécacoordonnés ou octocoordonnés (Ca, Pb, Ba, K).

Lorsque le rapport est compris entre 1 et 0,73 il y a généralement octocoordination (Zr, Ca, Na), c'est-à-dire que le cation correspondant se trouve entouré de 8 anions ; il est alors en principe au centre d'un cube dont les ions oxygènes occupent les sommets.

De 0,73 à 0,41, il y a hexacoordination : le cation est logé au centre d'un octaèdre dont les sommets sont occupés par des ions O ; c'est le cas de Fe^{2+} , Mg, Li, Fe^{3+} , V, Cr, Ti, Al. Mais Al peut aussi être tétracoordonné, comme les ions de taille telle que r soit inférieur à 0,41 soit Si, P, Be où le cation est au centre d'un tétraèdre.

Ainsi les silicates apparaissent comme des armatures d'ions, groupés suivant des figures géométriques particulières et généralement simples (cubes, octaèdres, tétraèdres, triangles, hexagones). Les non-silicates sont comparables, mais on ne retrouve pas de façon systématique le motif tétraédrique.

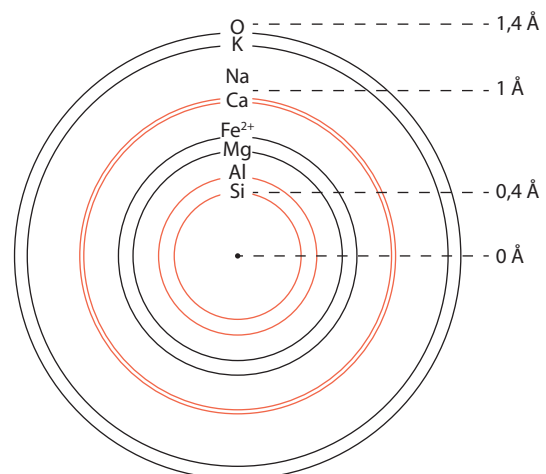


Figure 16.6 Les rayons ioniques des huit principaux éléments de la croûte terrestre.

On distingue parfaitement les couples Al-Si, Fe-Mg et Ca-Na ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$).

16.2 LES PRINCIPAUX MINÉRAUX

16.2.1 Silice et silicates

Les diverses variétés de silice et les minéraux silicatés représentent 95 % des constituants de l'écorce terrestre, soit environ 600 espèces minérales. Leur classification repose sur le mode d'assemblage des tétraèdres $(\text{SiO}_4)^{4-}$ qui entrent dans leur architecture.

► Les nésosilicates ou silicates à tétraèdres libres

La formule globale des *nésosilicates* (du grec *nesos*, île) s'écrit $(\text{SiO}_4)^{4-}$ (fig. 16.7). Ces tétraèdres isolés (c'est-à-dire non réunis par leurs atomes O) peuvent être réunis par deux cations bivalents (Mg, Fe) ou un cation tétravalent (Zr). Dans cette famille entrent les péridots, les grenats, le zircon, la topaze, le sphène et bon nombre de silicates d'alumine (« silicates de métamorphisme ») : andalousite, disthène, sillimanite, staurotide.

- Le terme *péridot* désigne un ensemble dont le seul représentant important est l'*olivine*, solution solide en proportions variables d'un silicate de fer (fayalite, Fe_2SiO_4) et d'un silicate de magnésium (forstérite, Mg_2SiO_4) ; la formule peut s'écrire $(\text{Mg}_{2-x}\text{Fe}_x)\text{SiO}_4$ (avec $0 \leq x \leq 2$). C'est un minéral vert, orthorhombique, facilement attaqué par les agents atmosphériques et les acides qui donnent naissance à deux types d'altération : l'altération ferrugineuse (iddingsitisation), courante dans les basaltes, l'altération serpentineuse, plus fréquente dans les roches en majeure partie composées d'olivine. L'olivine est un élément symptomatique des roches ultrabasiques et parfois basiques, pauvres en silice.

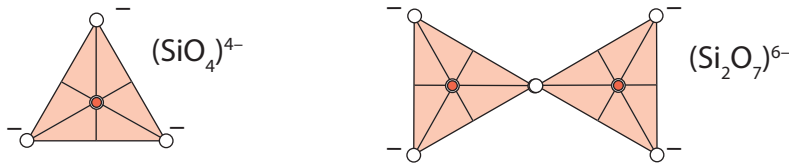


Figure 16.7 Le tétraèdre $(\text{SiO}_4)^{4-}$ (nésosilicates) et le groupement en paire $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$ (sorosilicates).

- Les *grenats* sont des minéraux courants, cristallisant tous en dodécaèdres du système cubique, surtout fréquents dans les roches métamorphiques. Ils constituent un excellent exemple d'une série isomorphique parfaitement continue de formule constante : $\text{R}_3^{2+}\text{X}_2^{3+}\text{Si}_3\text{O}_{12}$ où $\text{R} = \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}$ et $\text{X} = \text{Al}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ti}, \text{Cr}$.
- Les quatre pôles purs des grenats sont : l'almandin ($\text{R} = \text{Fe}^{2+}$), le pyrope ($\text{R} = \text{Mg}$), le grossulaire ($\text{R} = \text{Ca}$), la spessartine ($\text{R} = \text{Mn}$).
- Le *zircon*, ZrSiO_4 , est un minéral semi-précieux contrefaisant assez bien le diamant. Il est utilisé industriellement comme réfractaire.
- Le *sphène* est un minéral accessoire monoclinique courant dans les roches volcaniques. Sa formule est complexe $\text{CaTiSiO}_5 + 1$ à 20 % de R_2O_3 , R étant $\text{Fe}, \text{Al}, \text{Y}$ ou Ce . C'est une source appréciée de titane, la quantité de TiO_2 n'étant généralement pas inférieure à 40 %.
- Les *silicates d'alumine* sont trois *polymorphes*, de même composition chimique Al_2SiO_5 , mais présentant une structure cristalline différente :
 - l'*andalousite*, orthorhombique, est un minéral de métamorphisme courant dans les schistes de bas degrés métamorphiques ;
 - la *sillimanite*, également orthorhombique, est un minéral des gneiss et des micaschistes de haute température ;

– le *disthène*, triclinique, est souvent associé aux grenats, à haute pression.

De telles différences, difficilement concevables à première vue pour des minéraux de même formule chimique, s'expliquent comme pour les variétés de silice par la structure du réseau : l'aluminium est toujours hexacoordonné dans le disthène, penta (singularité rare) et hexacoordonné dans l'andalousite, tétra et hexacoordonné dans la sillimanite.

- La *staurotide* est un silicate d'alumine plus complexe avec du fer et du magnésium et des groupements hydroxylés, $(\text{Fe, Mg})_4\text{Al}_{18}\text{Si}_8\text{O}_{46}(\text{OH})_2$. Elle cristallise dans le système orthorhombique et les prismes sont souvent maclés en donnant un cristal cruciforme (fig. 16.5).
- La *cordiérite*, $\text{Al}_3(\text{Fe, Mg})_2\text{AlSi}_5\text{O}_{18}$, cristallise dans le système orthorhombique à basse pression et relativement haute température. Il existe un polymorphe de très haute température, l'indialite, beaucoup plus rare. Les granites de cordiérite signalent une origine par fusion crustale (chap. 17).
- Le *chloritoïde*, cristallise dans le système monoclinique, ce minéral de couleur vert clair, est présent dans les schistes de basse température et relativement haute pression.

► Les sorosilicates

Les *sorosilicates* (du grec *soros*, tas) sont caractérisés par des groupes de deux tétraèdres unis par un oxygène commun. La formule de base (fig. 16.7) est $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$. Cette structure est assez rare, on peut citer :

- La *lawsonite*, sorosilicate alumino-calcique $(\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$, est un minéral symptomatique des métamorphisme de haute pression et basse température (chap. 19).
- Les *épidotes* sont des minéraux souvent très colorés, vert bouteille à vert pistache (*pistachite*), qui montrent au microscope polarisant de magnifiques teintes en lumière polarisée analysée. Elles sont surtout abondantes dans les schistes métamorphiques (notamment dans le faciès schistes verts avec les amphiboles vertes), bien que certaines altérations des roches volcaniques puissent leur donner naissance (saussuritisation des plagioclases et altération hydrothermale des amphiboles). Leur formule générale, qui participe à la fois des sorosilicates $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$ et des néosilicates $(\text{SiO}_4)^{4-}$, est $\text{RX}(\text{SiO}_4)_3\text{OH}$ où R peut être Ca, Ce, Mn, La, Mg, et X, peut être Al, Fe, Mn. Elles sont généralement monocliniques.

► Les cyclosilicates

Il s'agit de silicates en anneau, où les tétraèdres (3, 4 ou 6) forment une sorte de chaîne fermée en étant unis par un atome d'oxygène. Leur radical est donc aussi $(\text{SiO}_3)^{2-}$ et, dans le cas d'un cycle hexagonal, $(\text{Si}_6\text{O}_{18})^{12-}$.

Les deux plus importants sont les tourmalines à anneaux de 3 tétraèdres et les béryls à anneaux de 6 tétraèdres (fig. 16.8).

- Les *tourmalines* sont des minéraux caractéristiques des pegmatites, roches des coupoles de granite et surtout de leurs apophyses. Les cristaux sont souvent de grande taille, colorés, à faces courbes, les prismes ayant une section triangulaire, très pléochroïques. Ce sont des borosilicates d'aluminium, mais il en est des magnésiennes, des ferriques, des lithiques, des calciques, des chromifères, des manganésifères. Les tourmalines, minéraux très peu altérables, *résistent à plusieurs cycles sédimentaires* : il n'y a guère que le quartz et le zircon à être aussi dans ce cas.
- Les *béryls*, silicates d'aluminium et de béryllium sont également des minéraux de pegmatites dont les variétés pures sont des pierres précieuses estimées : l'*émeraude* est un béryl chromifère de coloration verte. L'*aigue-marine*, bleu ciel à vert d'eau, la *morganite* (rose), l'*héliodore* (jaune) sont d'autres variétés. Les béryls sont la source du béryllium, utilisé dans les alliages métalliques pour sa faible dilatance et son pouvoir durcissant.

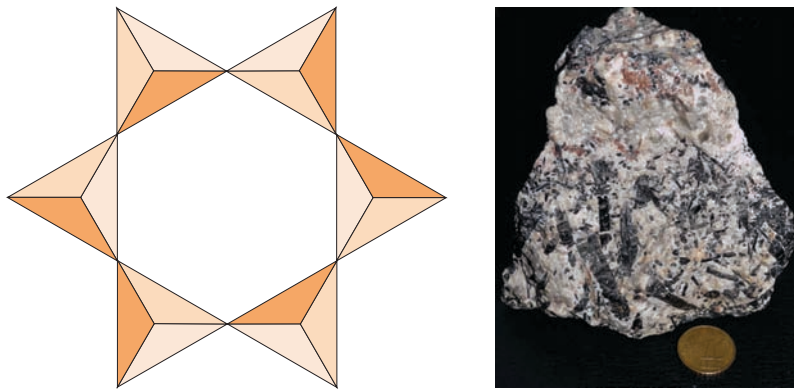


Figure 16.8 Tétraèdres groupés en anneaux (Si_6O_{18})¹²⁻ (cyclosilicates).

Tourmalines et grenats dans un filon de pegmatite du granite de Roscoff (Massif armoricain).

► Les inosilicates

Les silicates en chaînes ou *inosilicates* (du grec *inos*, fibre) sont formés de chaînes de tétraèdres dont le centre est occupé par Si. Chaque tétraèdre partage deux sommets avec ses voisins. On rencontre deux cas de figure.

- les chaînes simples (fig. 16.9A) de formule $(\text{Si}_2\text{O}_6)^{4-}$ ou $(\text{SiO}_3)_2^{4-}$ correspondant aux **pyroxènes** ;
- les chaînes doubles (fig. 16.9B) de formule $(\text{Si}_4\text{O}_{11})^{6-}$ correspondant aux **amphiboles**.

Ces deux groupes de minéraux présentent un étonnant parallélisme.

• Les pyroxènes (fig. 16.9 A)

On les classe en fonction de leur symétrie en *orthopyroxènes* (*Opx*) lorsqu'ils sont orthorhombiques et en *clinopyroxènes* (*Cpx*) lorsqu'ils ont une symétrie monoclinique. Il n'y a pas, aux conditions communes, de solution solide continue entre les deux groupes.

Les **Opx** forment en revanche une solution solide entre un pôle magnésien l'*enstatite* ($\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$) et un pôle ferreux la *ferrosilite* ($\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6$). Les composés intermédiaires de formule $(\text{Mg}_{2-x}\text{Fe}_x)\text{Si}_2\text{O}_6$ (avec $0 \leq x \leq 2$) correspondent aux *hypersthènes*.

Les **Cpx**, qui sont des pyroxènes calciques, montrent une plus grande variabilité chimique. Les plus courants sont ferromagnésiens et essentiellement représentés par deux pôles : la *diopside* (pôle magnésien, $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) et l'*hedenbergite* (pôle ferreux, $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$). Les termes intermédiaires sont appelés *augites*.

Ces minéraux peuvent contenir en proportion très variable Al, Fe^{3+} , Ti, Na, Cr entre autres éléments. Deux pyroxènes sodiques sont importants : la *jadéite* ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$) et l'*acmite* ou *agyrite* ($\text{Na, Fe}^{3+}, \text{Si}_2\text{O}_6$). Le premier est caractéristique du métamorphisme de haute pression-basse température, le second se rencontre dans les roches magmatiques alcalines (sous-saturées en silice).

Au microscope, leur section basale est octogonale (un carré à angles abattus) et les clivages croisés de ces sections présentent des angles de 87° permettant de les distinguer des amphiboles dont le clivage est à 124° . Les pyroxènes s'altèrent en amphiboles et en variété de serpentine, la bastite.

• Les amphiboles (fig. 16.9 B)

Elles diffèrent chimiquement des pyroxènes par la présence de groupements OH (un groupement OH par ensemble Si_4O_{11}). Ce sont donc des minéraux hydratés (on dit souvent, abusivement, qu'elles contiennent de l'eau).

Il s'agit de l'association de deux chaînes du type précédent. La formule de base correspond donc à l'association de 4 tétraèdres (fig. 16.9 B), soit $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$. Au centre de chaque hexagone ainsi formé, il y a incorporation d'un radical (OH), la formule de base est donc en fait $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}[\text{OH}]^-$ ou $[\text{Si}_4\text{O}_{11}(\text{OH})]^{7-}$.

 Voir planche 16.1

 Voir chap. 19

 Voir planche 16.1

Comme pour les pyroxènes, on distingue des *clinoamphiboles* et des *orthoamphiboles* en fonction de leur symétrie. Ces deux groupes ne forment pas de solutions solides.

Les amphiboles les plus communes sont monocliniques. Ce sont des *hornblendes*, en général vert foncé, solution solide complexe de formule approchée :



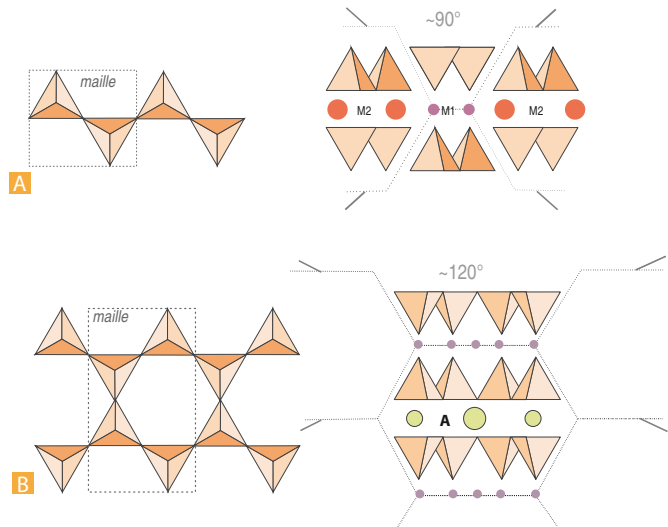
Comme pour les pyroxènes, on trouve des amphiboles sodiques : la *glaucophane*, minéral caractéristique du métamorphisme haute pression-basse température (faciès schistes bleus) et la *riébeckite* dans les roches magmatiques alcalines.

Figure 16.9 Tétraèdres associés en chaînes (inosilicates).

A. Chaînes simples : les pyroxènes ($\text{Si}_2\text{O}_6^{4-}$ ou $(\text{SiO}_3)_2^{4-}$. Clivages à $\sim 90^\circ$.

B. Chaînes doubles : les amphiboles ($\text{Si}_4\text{O}_{11}^{6-}$. Clivages à $\sim 120^\circ$.

À droite, on a représenté la projection de la structure des rubans ou des chaînes selon la direction de leur allongement. Les cations (cercles) occupent des sites octaédriques situés entre les chaînes et les rubans. Ces sites sont plus grands (M_2) pour les motifs opposés par leurs bases. Les amphiboles peuvent accueillir des cations plus gros (A).



L'*actinote* est une amphibole fibreuse ferro-magnésienne. C'est un des constituants de l'*amiante*.

Les amphiboles peuvent provenir de la transformation des pyroxènes par *ouralitisation*. Elles s'altèrent en chlorite, épidote, calcite, talc.

► Les phyllosilicates

Les *phyllosilicates* (fig. 16.10) (du grec *phullon*, feuille) ou *phyllites* sont formés de couches de tétraèdres unis par trois de leurs sommets et formant un réseau plan à maille hexagonale ($\text{Si}_4\text{O}_{10}^{4-}$), structure qui leur confère un clivage facile. Ce sont, en général, des minéraux lamellaires ou fibreux : micas, talc, minéraux argileux (voir : altération, chap. 26).

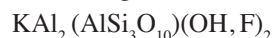
• Micas

Ce sont des silicates complexes hydroxylés dans la composition desquels entrent, outre Al et Si, des alcalins (K, plus rarement Na), Ca, Mg ou Fe.

Ils cristallisent tous dans le système monoclinique mais avec un angle du prisme très proche de 90° d'où une symétrie apparente orthorhombique ou hexagonale. On a affaire à des séries isomorphes, pas toujours parfaites, où Al peut se substituer à Fe et Mg à Fe.

La structure montre un feuillet constitué d'une couche d'octaèdres prise en sandwich entre deux couches de tétraèdres symétriquement disposées. Ce feuillet est réuni au feuillet voisin par une couche d'ions potassium.

La *muscovite*, caractérisée par l'absence de magnésium et de fer, a pour formule :



C'est un des rares silicates qui soit résistant aux agents chimiques, qui partage ce caractère avec le quartz, la tourmaline et le zircon. Pourtant, sous certaines conditions, la muscovite peut s'altérer en

damourite et *séricite*. Les phengites sont les micas blancs classiques des roches métamorphiques à biotite, feldspath potassique et quartz. Il s'agit d'une solution solide muscovite-céladonite $K(Si_4O_{10})Al/Mg, Fe(OH)_2$. Le taux de remplacement d'un Al par un Si (substitution phengitique) est fonction de la pression. La teneur en Al des phengites est donc un excellent géobaromètre.

La *biotite* a une structure complexe de formule simplifiée :



Le pôle magnésien $KMg_3(Al_3Si_3O_{10})(OH)_2$ s'appelle la *phlogopite*, le pôle ferreux *l'annite* mais Mg et Fe^{2+} peuvent être remplacés par Al^{3+} ou Fe^{3+} . Ces substitutions sont souvent couplées à des substitutions de Al par Fe. Le mica ferrière, riche en Fe^{3+} , est appelé *lépidomélane*.

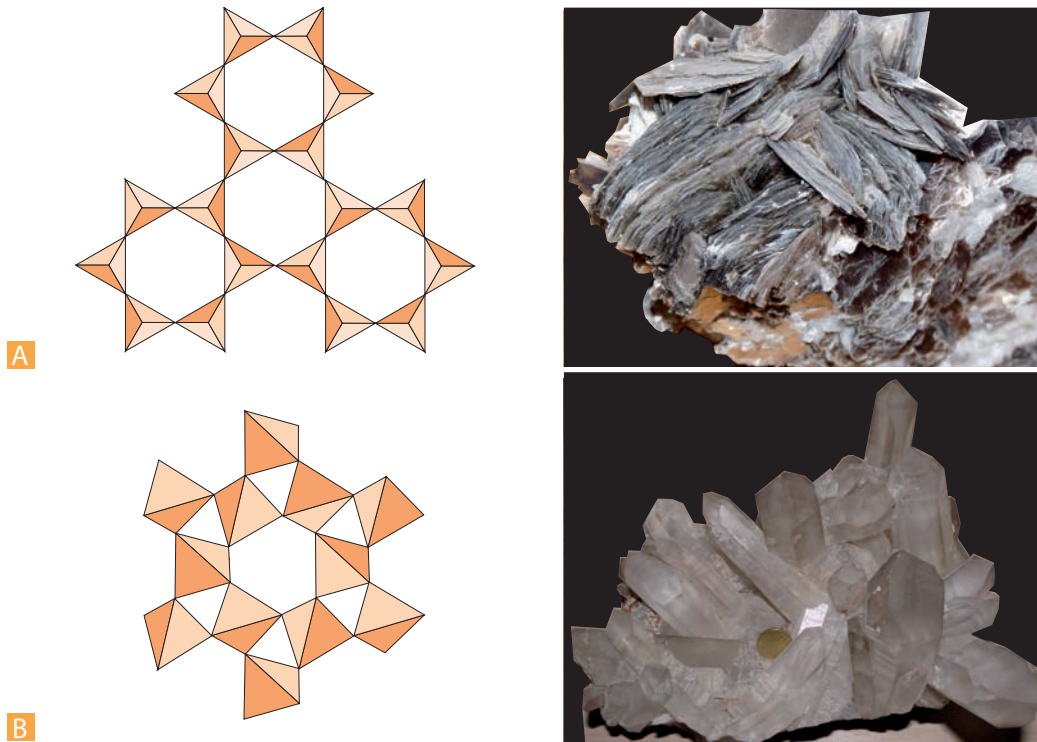


Figure 16.10

A. Tétraèdres associés en feuillets : phyllosilicates (les micas, les chlorites) $(Si_4O_{10})^{4-}$.

B. Tétraèdres associés par leurs sommets : tectosilicates (le quartz = SiO_2 ; les feldspaths ; les feldspathoïdes).

Photos (Y. Lagabrielle): (A) Groupements de micas blancs dans une pegmatite. (B) Gerbe de cristaux de quartz (Madagascar).

- *Chlorites et serpentines*

Il s'agit de deux groupes de minéraux hydroxylés qui proviennent souvent de l'altération des silicates ferromagnésiens : olivines, micas, pyroxènes et amphiboles.

Les *chlorites* provenant des micas ou de l'altération des verres volcaniques sont caractérisées par leur clivage basal parfait, et leur couleur verte.

Les *serpentines* sont des minéraux généralement fibreux verts, riches en eau (13 %). Le *porphyre vert antique* doit sa teinte dominante à des serpentines mélangées à des veines de calcite (opicalcites, chap. 15). Ces roches sont symptomatiques de la mise à nu du manteau sur les fonds océaniques. Chrysolite et lizardite sont les formes de basse température, l'antigorite est la forme de haute température et haute pression, stable jusqu'à 400 °C environ. Lorsqu'elles sont fibreuses, les serpentines sont des minéraux amiantifères.

• *Minéraux argileux*



Ce sont des minéraux phylliteux ou fibreux de très petite taille dont le feuillet est formé d'empilements de couches tétraédriques et octaédriques. Dans une couche tétraédrique tous les ions O de la base des tétraèdres SiO_2 sont liés à deux tétraèdres contigus. Les ions O des sommets sont souvent saturés par H. Au-dessus de cette couche tétraédrique est disposée une couche octaédrique à cœur de Al et sommets constitués de groupements OH et ions O.

Les minéraux argileux diffèrent les uns des autres par la constitution du feuillet :

- feuillet à deux couches : *kaolinite* (tétraédrique, octaédrique) ;
- feuillet à trois couches : *smectites* (montmorillonites) et *illites* (2 tétraédriques, 1 octaédrique).

► *Les tectosilicates*

Dans ces minéraux, les tétraèdres sont unis les uns aux autres par leurs quatre sommets, leur formule globale est celle de la silice, et il n'existe aucune valence libre : $(\text{SiO}_2)^0$ ou, d'une manière équivalente $(\text{Si}_4\text{O}_8)^0$. Cette structure caractérise les *tectosilicates* (de *tectus* = toit, édifice à trois dimensions). C'est le cas des feldspaths et des feldspathoïdes. La structure du quartz, qui n'est pas un silicate au sens strict, est aussi de ce type.

• *Feldspaths*

La substitution de Si^{4+} par Al^{3+} dans les tétraèdres est compensée par l'insertion de cations à grand rayon ionique (K^+ , Na^+ , Ca^{2+}) si bien qu'il existe des feldspaths potassiques, sodiques et calciques. Les feldspaths calco-sodiques peuvent s'associer en toutes proportions en donnant la série continue (solution solide) des feldspaths *plagioclases*, Ca^+ et Na^{2+} ayant des rayons ioniques très voisins (respectivement 1,00 et 1,02 Å).

La différence de rayon ionique fait que K (1,38 Å) et Na (1,02 Å) ne peuvent se substituer l'un à l'autre qu'à haute température. On forme ainsi des feldspaths alcalins. On distingue :

- les *feldspaths potassiques* $\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$: *sanidine*, à haute température (dans les ryholites) est monoclinique. L'*orthose*, à moyenne température (dans les granites) est monoclinique et peut présenter des perthites ou antiperthites. La *microcline*, à basse température (dans les granites) est triclinique.
- les *feldspaths calco-sodiques* ou *plagioclases*.

Le feldspath sodique est l'*albite* $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ qui, en association avec l'*anorthite* $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$ donne la série des *plagioclases*. Celle-ci est continue mais pour la commodité du langage, on y établit des coupures arbitraires.

On distingue ainsi :

| Anorthite | Bytownite | Labradorite | Andésine | Oligoclase | Albite |
|-----------|-----------|-------------|----------|------------|--------|
| An | An | An | An | An | An |
| 100 | 90 | 70 | 50 | 30 | 10 |
| | | | | | 0 |



Ces minéraux, sous forme de baguettes allongées de section rectangulaire, sont très reconnaissables dans les roches volcaniques. Ils sont plus importants à eux seuls (60 % des minéraux des roches volcaniques) que tous les autres minéraux réunis.



L'altération des feldspaths donne un mica blanc particulier, la *séricite* ou des *minéraux argileux*. Sous certaines conditions, la silice peut être libérée et il reste alors des hydrates d'alumine constituant la famille des *bauxites*, source actuelle de la totalité de l'aluminium fabriqué dans le monde.

• *Feldspathoïdes*

Dans les roches sous-saturées en silice (voir chap. 17), on peut rencontrer des minéraux dont la composition se rapproche de celle des feldspaths mais contenant moins de silice. Les principaux sont la *néphéline*, $\text{KNa}_3(\text{AlSiO}_4)_4$, caractéristique des roches sodiques comme les phonolites, et la *leucite*, $\text{K}(\text{AlSi}_2\text{O}_6)$, potassique, courante dans les laves du Vésuve.

- *Zéolites*

Ce sont des silicates hydratés de Na, K, Ca avec Al dans la maille. L'eau peut varier dans la molécule dans de grandes proportions et les ions métalliques peuvent s'échanger facilement. Ils sont aisément fusibles. Ils sont courants dans les cavités et fissures des roches d'épanchement basiques.

Les zéolites sont de curieux minéraux : les cristaux sont « poreux » et peuvent absorber des corps variés, la taille des « trous » étant de 1 à 10 Å. Ils servent d'échangeurs d'ions (Ca-Na d'où leur utilisation dans l'adoucissement des eaux dures), peuvent piéger les éléments radioactifs physiologiquement dangereux (radiostrontium, radiocésium) ou, sélectivement, de petites molécules dans un mélange (« tamis moléculaires »). Leur rôle comme dessiccateurs est connu depuis longtemps. Ils permettent de « trier » les hydrocarbures à chaînes droites de ceux à chaînes ramifiées ; d'où un usage inattendu pour isoler les détergents à chaîne droite, seuls biodégradables.

Encart 16.2 – La silice dans tous ses états

La majeure partie de la silice (SiO_2) est sous forme de *quartz*, dont il existe diverses variétés, qui diffèrent soit par leur réseau cristallin, soit par des singularités morphologiques extérieures (impuretés par exemple, donnant naissance à des colorations variées, violette pour l'*améthyste*, jaune pour la *citrine*, rouge pour l'*hyacinthe de Compostelle*, noire pour le *quartz fumé*).

Au-dessous de 1 710 °C, température de fusion de la silice, ce n'est pas du quartz qui se forme mais de la *crystalite*, minéral généralement isotrope qu'on voit parfois apparaître dans des verres ou des produits industriels, rarissime dans la nature. Elle est instable au-dessous de 1 470 °C. De 870 à 1 470 °C la forme stable de la silice est la *tridymite*. Elle est métastable à basse température, de sorte qu'elle persiste dans certaines roches volcaniques.

Au-dessous de 870 °C la forme stable est le *quartz*. C'est un minéral cristallisant en prismes hexagonaux surmontés de pyramides hexagonales, habituellement transparent, très dur (rayant verre et acier) à cassure conchoïdale, extrêmement résistant aux agents chimiques et physiques. Les tétraèdres sont disposés en hélices suivant l'axe du cristal, ce qui explique la polarisation rotatoire que présente le quartz. Il y a deux formes, a jusqu'à 573 °C (rhomboédrique) et b de 573 à 870 °C (hexagonal) (fig. 16.11).

D'autres formes de silice existent, telles que la *calcédoine* ou l'*opale*. Il s'agit de silice soit anhydre (calcédoine) soit hydratée (opale). La calcédoine est formée par l'empilement de cristallites de quartz qui lui donnent une texture fibreuse.

L'opale est de la silice amorphe ou mal cristallisée, composée de nano-grains qui, selon leur arrangement, génèrent une grande variété d'opales (opale A, CT), dont la formule est $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Sa teneur en eau varie généralement de 3 à 10 % massique. Sa densité est d'environ 2 mais certaines opales poreuses peuvent atteindre des densités proches de 0,7. À noter que les opales A nobles, qui correspondent à un agencement parfait des sphères (150-300 nanomètres de diamètre) donnent ainsi naissance à des jeux de couleurs spectaculaires.

Calcédoines et opales donnent des pierres semi-précieuses appelées, suivant leur couleur, *cornaline*, *sardoine*, *jaspe*, *chrysopraxe*, *agate*, *onyx*. L'*opale noire* vient au troisième rang des gemmes après l'émeraude et le diamant.

Il faut ajouter deux variétés de silice qui ne se forment qu'à très haute pression en particulier dans les cratères d'impact de météorites et dans des roches de grande profondeur (*éclogites*) et des gisements diamantifères : la *coésite* (monoclinique, densité 3) et la *stishovite* (quadratique). Celle-ci a une densité qui dépasse 4, ce qui implique un réseau très serré composé d'octaèdres ayant au centre un silicium hexacoordonné. La présence de ces formes dans les cratères d'impacts de météorites est un bon argument en faveur de leur origine. La présence de coésite dans les unités continentales ou océaniques des chaînes de montagne indique des enfouissements à des profondeurs de l'ordre de 100 km. La stishovite en tant que tel n'a jamais été décrite dans des roches naturelles autres que les impacts de météorites ; toutefois, une transformation de stishovite en coésite est suspectée au Tibet impliquant que des roches de plus de 300 km de profondeur y sont exhumées.

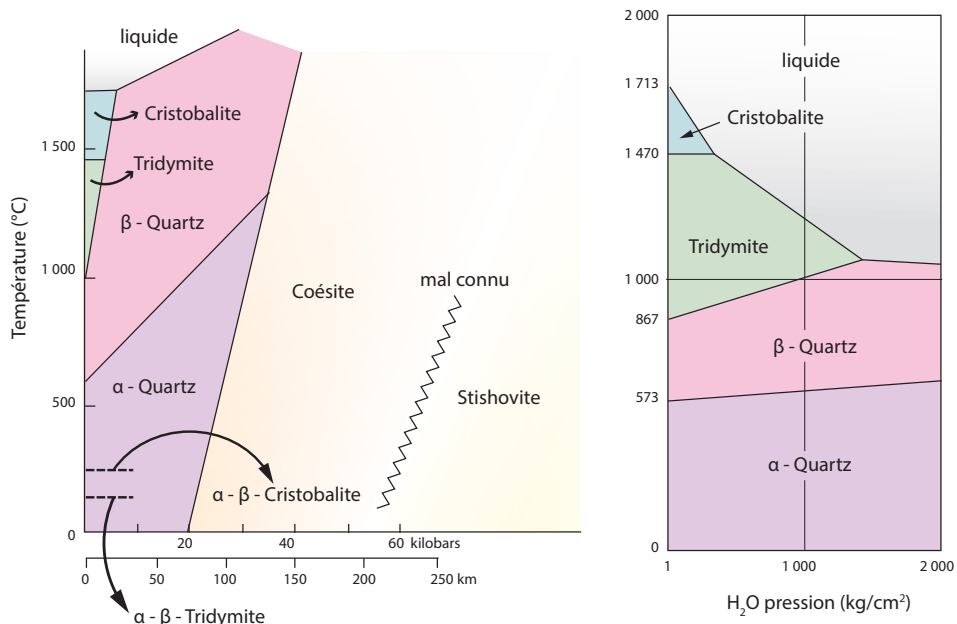


Figure 16.11 Les domaines de stabilité des diverses formes minéralogiques de silice.

Dans un diagramme pression-température, anhydre à gauche, hydraté à droite : cristobalite et tridymite sont rarement présentes dans les roches magmatiques du fait de leur forte teneur en eau.

16.2.2 Minéraux n'ayant pas de silicium dans leur formule

On en distingue une dizaine de classes représentant plusieurs centaines d'espèces.

- Éléments natifs. Ce sont les métaux (or, argent, cuivre natifs), les métalloïdes (soufre natif), le carbone (diamant, graphite).
- Sulfures. Galène (PbS), blende (ZnS), pyrite (FeS₂), chalcopryrite (CuFeS₂). On les rencontre associés aux cortèges filoniens hydrothermaux dans les roches métamorphiques ou au toit des intrusions de granitoïdes.
- Sulfosels. Sulfo-antimoniure et sulfo-arséniure comme le cuivre gris.
- Halogénures.

Chlorures. Le sel gemme ou halite est le principal chlorure. Il est abondant dans certains sédiments (Trias de Lorraine, d'Afrique du Nord). Il cristallise dans le système cubique et est très soluble.

Les chlorures de potassium et chlorures doubles de Mg et de K (*sylvine* KCl, *carnallite* (MgK) Cl₃ · 6H₂O) généralement associés avec des sulfates (*kaïnite*, KMg(SO₄)Cl · 3H₂O, *polyhalite* K₂Ca₂Mg(SO₄)₄ · 2H₂O) constituent des gisements peu nombreux mais activement exploités. La *sylvinite* est le sel composite extrait des mines de potasse d'Alsace.

- Fluorures. Fluorite (CaF₂), minéral de coloration variable fréquent dans les gangues des gîtes métallifères.
- Oxydes (environ 320 espèces)

Oxydes de fer. *Magnétite* (Fe₃O₄) cubique, à structure spinelle (voir ci-dessous), ferromagnétique, de couleur noire, fréquente dans les roches éruptives basiques ; *hématite* ou *oligiste* (Fe₂O₃), à l'éclat métallique, noire si elle est massive, laissant une trace rouge sang (d'où son nom) fréquente dans les roches éruptives et les schistes cristallins. Par hydratation, elle s'altère en limonite, mélange de *goethite* (FeO,OH) et d'argile.

Rutile TiO_2 . Une des nombreuses formes des oxydes de titane. Il cristallise en aiguilles ou prismes quadratiques, généralement fortement colorés et très réfringents. La principale source de titane est l'ilménite (FeTiO_3).

Corindon Al_2O_3 , hexagonal. C'est un des minéraux les plus durs connus (9 sur l'échelle de Mohs). Coloré par des impuretés en rouge, c'est le *rubis*, en bleu c'est le *saphir*.

Spinelles. C'est une famille d'oxydes de formule générale AB_2O_4 où A est un métal bivalent : Mg, Zn, Fe, Mn et B un métal trivalent qui peut être Al, Fe, Cr, Mn. Le *spinelle* qui donne son nom au groupe est MgAl_2O_4 . Ce sont des minéraux cubiques dont les deux plus connus sont la *magnétite* Fe_3O_4 et la *chromite* FeCr_2O_4 . Dans le manteau supérieur, à une profondeur de 480 km environ, l'olivine, normalement orthorhombique se transforme en une phase de structure spinelle.

► Sulfates

Le gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et l'anhydrite CaSO_4 sont les plus importants.

Le gypse est monoclinique, très polymorphe, de couleur variée à cause de la présence d'impuretés. Saccharoïde en grande masse, il peut cristalliser en fer de lance de grande taille (gypse parisien), en grandes lames (chotts africains), enfin dans la variété connue sous le nom de *rose des sables* (dans les ergs sahariens). Vers 150 °C, il perd 3/4 de son eau (la perte d'eau débute dès 70 °C) et se transforme en une matière blanche, très avide d'eau, le plâtre $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Par hydratation, la poudre de plâtre se prend en masse en redonnant du gypse en fines aiguilles entrelacées.

L'anhydrite, orthorhombique, s'altère rapidement à l'air. Elle est généralement associée au gypse mais est rare en affleurement en raison de son altération rapide.

La *barytine* BaSO_4 , la *célestine* SrSO_4 sont des minéraux principalement filoniens, caractéristiques des ensembles hydrothermaux au toit des intrusions granitiques, ou des exsudats dans les roches métamorphiques.

► Tungstates

La *sheelite* (CaWO_4) et la *wolframite* (FeMnWO_4) sont peu abondants mais économiquement importants car ce sont les seuls minerais de tungstène.

► Carbonates

Groupe de la calcite : ils appartiennent au système rhomboédrique (*spaths*). Ce sont surtout des carbonates de Ca, Mg, Fe et à moindre degré de Zn et Mn.

La *calcite* (CaCO_3) est le plus important. C'est un minéral cristallisant suivant des formes variées où le clivage rhomboédrique est généralement bien développé. La dureté est 3 le long du clivage. La biréfringence est très forte, et cette propriété est utilisée dans les prismes de Nicol, taillés dans des cristaux parfaitement transparents. L'attaque aux acides est un bon caractère de reconnaissance.

La *dolomie* $\text{Mg}(\text{CO}_3)$ présente des caractères voisins. Elle n'est attaquée qu'à chaud par l'acide chlorhydrique. La *magnésite* (*giobertite*) MgCO_3 est plus rare.

La *sidérose* (FeCO_3) ou spath lourd est colorée et de densité forte (3,96 quand elle est pure). L'an-kérite est la forme riche en fer des carbonates, de formule $\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn}(\text{CO}_3)_2)$. Elle est présente dans les roches métamorphiques (taches rouilles dans les calcschistes des schistes lustrés alpins).

Groupe de l'aragonite : ce sont des carbonates orthorhombiques de Ca (*aragonite*), de Sr (*strontianite*), de Pb (*cérusite*) et de Ba (*witherite*). L'*aragonite* qui constitue la coquille de la plupart des Mollusques est moins stable que la calcite et ses conditions de formation sont très étroites : c'est pourquoi les coquilles fossiles d'animaux à test en aragonite sont souvent épigénisées en calcite avec disparition des structures fines.

► Phosphates

L'*apatite* $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$ est un minéral accessoire des roches éruptives et métamorphiques. Source du phosphore dont on sait l'importance pour le développement de la vie à la surface du globe,



Voir chap. 28



Voir chap. 29,
fig. 29.4



Voir chap. 28



c'est un minéral hexagonal, formant des cristaux parfois très volumineux mais plus généralement microscopiques. L'apatite est utilisée pour dater des événements tels que la remontée des plutons (traces de fission).

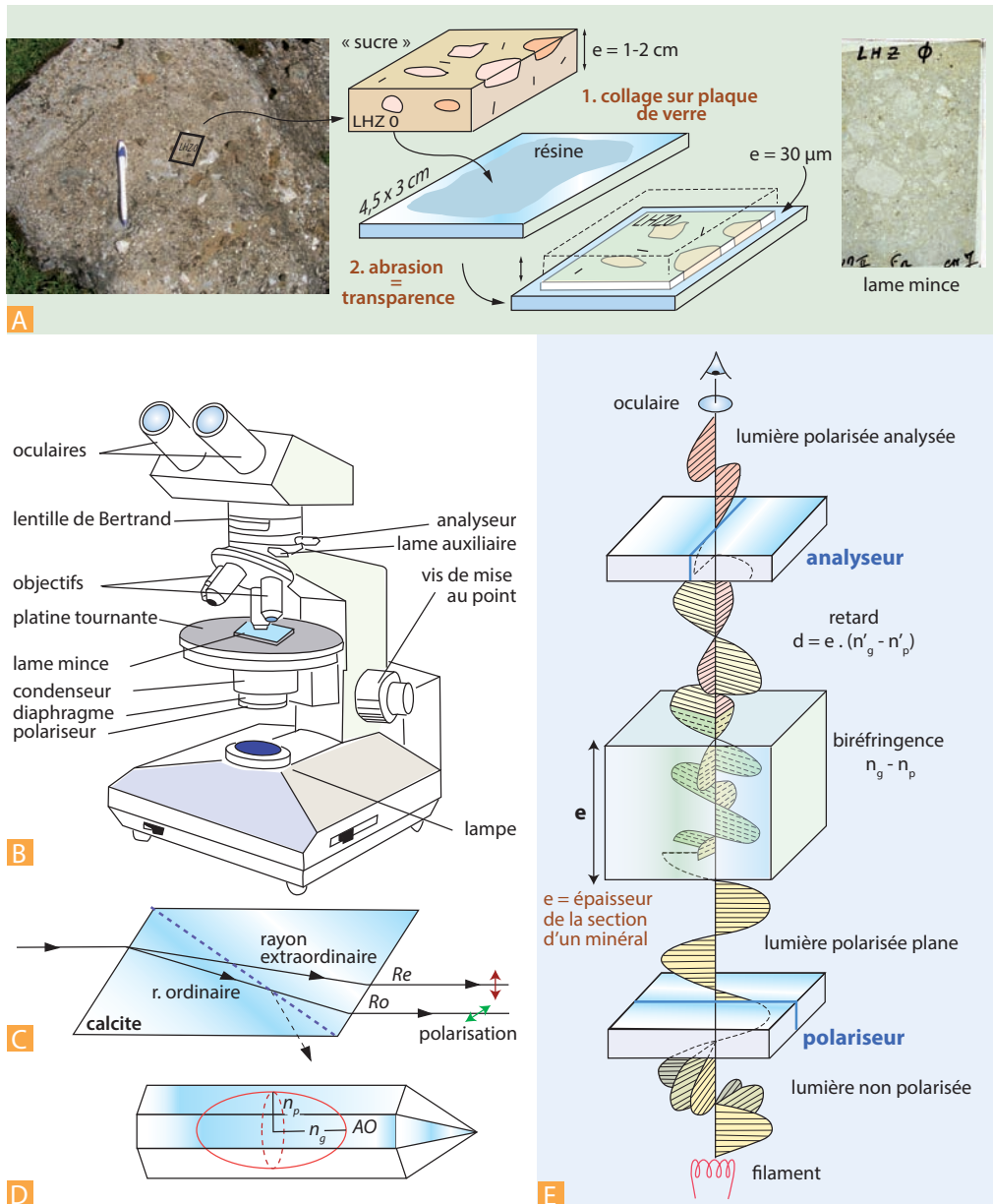


Figure 16.12 Lames minces et microscope polarisant.

(voir explication dans l'encart 16.3).

A. Principe de la fabrication d'une lame mince de roche. Exemple des brèches sédimentaires à éléments de lherzolite autour des péridotites de l'étang de Lherz (Ariège, zone Nord-Pyrénéenne). Photo : Y. Lagabrielle.

B. Le microscope polarisant optique.

C. La biréfringence de la calcite.

D. L'indicatrice dans un cristal de quartz.

E. Principe de la propagation des rayons lumineux à travers les optiques du microscope polarisant. (*B et E sont modifiés de Caron, Gauthier, Lardeaux, Schaaf, Ulysse et Wosniak, Comprendre et enseigner la Planète Terre, Ophrys éd.*)

Encart 16.3 – Les «couleurs» des minéraux au microscope optique polarisant : les merveilles de la biréfringence...

Les corps cristallisés non opaques sont capables de transmettre la lumière mais, en la traversant, celle-ci se transforme. Il existe deux types de cristaux transparents :

- les cristaux **isotropes**, appartenant au système cubique présentent une symétrie telle que la lumière se propage à la même vitesse (V) dans toutes les directions ; indices de réfraction identiques dans toutes les directions de l'espace

- les cristaux **anisotropes** ou biréfringents où V dépend de la direction de la propagation (les indices de réfraction étant différents dans les directions de l'espace). Cela concerne tous les systèmes cristallins autres que le système cubique.

Il existe donc une anisotropie des indices de réfraction (n) qui se représente par un ellipsoïde, l'indicatrice, ayant n_g et n_p pour plus grand et plus petit indices (§ 16.1.8 et fig. 16.12). L'indicatrice est une sphère pour les cristaux cubiques. C'est un ellipsoïde de révolution dont l'axe principal est appelé axe optique (AO) pour les cristaux uniaxes (ces cristaux sont à symétrie d'ordre supérieur à 2 : systèmes quadratique, hexagonal et rhomboédrique). C'est un ellipsoïde triaxial (trois indices n_g , n_m , n_p) pour les systèmes orthorhombique, monoclinique et triclinique. Il existe dans ce cas deux AO qui sont les normales aux deux sections de l'indicatrice ayant des propriétés d'uniaxe et pour lesquelles $n_{moyen} = n_p$.

On appelle biréfringence la différence ($n_g - n_p$). Selon l'orientation de l'indicatrice par rapport au réseau, on distingue les biaxes et les uniaxes positifs ou négatifs.

La propriété remarquable des cristaux anisotropes est la production de deux rayons réfractés. Dans le cas d'un minéral uniaxe comme la calcite (fig. 16.12), lorsqu'un rayon frappe la paroi du minéral anisotrope, il pénètre en se réfractant et en se divisant en deux rayons d'égale intensité, de directions de propagation différente : les rayons ordinaire et extraordinaire (Re et Ro). Ces rayons sont polarisés à angle droit. Ro est polarisé dans le plan du rayon incident et de l'axe optique, son indice est constant. Re, lui, se propage avec un indice variable selon l'incidence. Lors de leur propagation, ces deux rayons prennent donc un retard

relatif (d) égal au produit de la distance parcourue (e) et de la différence ($n'_g - n'_p$) où n'_g et n'_p sont les indices selon la section de l'indicatrice perpendiculaire à la direction de propagation. Dans le cas des cristaux biaxes, les deux rayons réfractés sont extraordinaires, sauf le long des AO où le cas revient à celui des uniaxes. On a utilisé ces propriétés pour fabriquer des polariseurs à partir de calcite translucide (spath d'Islande) en isolant Re après avoir placé au centre d'un prisme une lame de colle déviant le rayon ordinaire (prisme de Nicol) (fig. 16.12). Aujourd'hui on utilise des polariseurs synthétiques (polaroïd), mais l'expression « entre Nicols croisés (*crossed Nicols*) » demeure pour désigner l'observation en lumière polarisée analysée.

Le microscope polarisant comprend une platine tournante comprise entre deux polariseurs, sur laquelle on pose une lame mince (fig. 16.12). Le polariseur inférieur (P) a une direction de polarisation perpendiculaire à celle du polariseur supérieur appelé analyseur (A). A est amovible, permettant des observations en lumière polarisée non analysée (LPNA) ou analysée (LPA). En LPA et en l'absence de lame mince, aucune lumière ne parvient à l'observateur. En présence d'une lame, les cristaux biréfringents dévient la lumière sortant de P, de sorte que A laisse passer une composante des radiations. Il faut tourner la platine d'un angle α pour éteindre à nouveau la section. L'angle α est appelé angle d'extinction. Rappelons que la lumière blanche contient toutes les radiations du spectre. À la sortie du cristal, et après redressement dans l'analyseur, les radiations qui ont pris un retard d valant un multiple exact des longueurs d'onde seront supprimées, les autres voient leur éclairement plus ou moins conservé. **Le cristal prend une teinte de polarisation.** On détermine de cette façon la biréfringence et les caractéristiques optiques des minéraux, permettant leur identification. Pour une épaisseur de lame donnée (e vaut en général 30 μm), les teintes de polarisation varient selon les espèces minérales avec la valeur de la biréfringence. Il existe plusieurs ordres de teintes. En effet, dans la nature, ($n_g - n_p$) varie de 0,005 à 0,040, ce qui entraîne la possibilité de voir les radiations s'annuler

au moins quatre fois pour la lumière blanche. L'ordre des teintes caractérise le minéral. Le quartz est gris du premier ordre, la calcite a des couleurs pastels des ordres supérieurs (*planche 16.1*). Les cristaux cubiques, comme le grenat, sont toujours éteints en LPA.

À noter que l'on parle de teinte de polarisation et non de couleur.

Les couleurs propres des minéraux s'observent en LPNA. Certains ont des teintes variables selon l'orientation par rapport au polariseur : c'est le **pléochroïsme**.

À retenir

- Un minéral est un solide naturel homogène, limité par des surfaces habituellement planes faisant entre elles des angles bien définis (cristal), ayant une structure atomique ordonnée.
- Les cristaux sont répartis en 32 classes qui peuvent être groupées en 7 systèmes cristallins (cubique, quadratique, hexagonal, rhomboédrique, orthorhombique, monoclinique et triclinique).
- Les minéraux présentent un certain nombre de critères de reconnaissance macroscopique dont les plus importants sont : les macles, les clivages, la dureté, la densité, l'éclat et la couleur.
- En microscopie optique, d'autres critères supplémentaires vont intervenir, la couleur ou pléochroïsme, l'anisotropie, l'angle d'extinction, la biréfringence.
- 95 % des minéraux de la croûte terrestre sont des silicates organisés autour de tétraèdres (SiO_4^{4-}), les carbonates (CO_3^{2-}) sont abondants dans les séries sédimentaires ; tandis que les oxydes sont souvent présents mais peu abondants.
- Au sein des silicates, l'organisation des tétraèdres et des ions associés (Al, Fe, Mg, Mn, Na, Ca, K ...) permet de définir 6 grandes familles : les nésosilicates (ex. : grenat), les sorosilicates (ex. : épidote), les cyclosilicates (ex. : tourmaline), les inosilicates (pyroxène, amphibole), les phyllosilicates (ex. : micas) et les tectosilicates (ex. : feldspaths).