



HAL
open science

**Etude expérimentale de micas, dans le système
K(2)O-MGO-TIO(2)-AL(2)O(3)-SIO(2)-H(2)O [Texte
imprimé] : application aux phlogopites titanifère**

Jean-Louis Robert

► **To cite this version:**

Jean-Louis Robert. Etude expérimentale de micas, dans le système K(2)O-MGO-TIO(2)-AL(2)O(3)-SIO(2)-H(2)O [Texte imprimé] : application aux phlogopites titanifère. Minéralogie. Université Paris Sud - Paris XI, 1973. Français. NNT: . tel-00620612

HAL Id: tel-00620612

<https://theses.hal.science/tel-00620612>

Submitted on 8 Sep 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

T H E S E

présentée

à l'UNIVERSITE DE PARIS-SUD

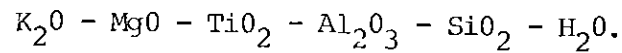
Centre d'Orsay

pour obtenir le titre de Docteur 3^{ème} cycle

spécialité : P E T R O G R A P H I E

par Jean-Louis R O B E R T

Sujet de la thèse : ETUDE EXPERIMENTALE DE MICAS, DANS LE SYSTEME



APPLICATION AUX PHLOGOPITES TITANIFERES.

Soutenue le 25 JUIN 1973 devant la Commission d'Examen

R. BROUSSE	Président
J. WYART	
Mme M. LAMBERT	Examineurs
K. ITO	
J.T. IYAMA	Rapporteur

TABLE DES MATIERES

	pages
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : Méthodes et techniques	3
1. Rappel sur la cristallographie de la phlogopite	3
2. Méthode et technique expérimentales	7
3. Description des phases observées	8
CHAPITRE II : Les phlogopites dans le système $K_2O - MgO -$ $Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ et leurs relations de phases	16
1. Les phlogopites formées à 600°C et 1 kbar	16
2. Influence de la température	25
CHAPITRE III : Les phlogopites dans le système $K_2O - MgO -$ $TiO_2 - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$	29
1. Les phlogopites titanifères à 600°C et 1 kbar	29
2. Influence de la température sur le com- portement du titane dans la phlogopite, à 1 kbar	33
3. Influence de la pression	36
CHAPITRE IV : Etude de quelques propriétés physiques des phlogopites de synthèse	37
1. Propriétés cristallographiques des phlogopites de synthèse	37
2. Etude de quelques échantillons de phlo- gopite par spectroscopie d'absorption dans l'infrarouge	40
3. Analyses thermiques de quelques échantil- lons de phlogopites de synthèse	45

CHAPITRE V : Considérations sur les phlogopites et biotites naturelles	47
1. Compositions des micas naturels rapportées à (MgO + FeO + Fe ₂ O ₃ + TiO ₂ + MnO : Al ₂ O ₃ : SiO ₂)	47
2. Solubilité de TiO ₂ dans les biotites naturelles	48
CONCLUSION	50
BIBLIOGRAPHIE	52
ANNEXE	55

ABREVIATIONS UTILISEES DANS LA DESCRIPTION DE CERTAINS ASSEMBLAGES
DE PHASES, ET DANS LES FIGURES :

Anat.	:	anatase
Al - BiI	:	Al-biotite I
Al - Bi II	:	Al-biotite II
Br.	:	brucite
α -Cor.	:	corindon
Cord.	:	cordiérite
F. - K.	:	feldspath potassique
Fo	:	forstérite
Gk.	:	geikielite
Kals.	:	kalsilite
Lc.	:	leucite
L	:	$K_2 Mg_5 Si_8 O_{20} (OH)_4$
Mus.	:	muscovite
Phl.	:	phlogopite théorique
Qz	:	quartz
Rd	:	roedderite
Rut.	:	rutile
Sp.	:	spinelle
T	:	$K_2 (Mg_5 Ti) (Si_4 Al_4) O_{20} (OH)_4$

NB : Dans les figures, les compositions sont exprimées en pourcentages molaires d'oxydes, excepté dans la figure 17 du chapitre IV.

I N T R O D U C T I O N

Bien que la teneur en titane des roches naturelles ne dépasse généralement pas 2% en poids de TiO_2 , cet élément peut se rencontrer sous des formes très diverses. Les minéraux titanifères sont parfois constitués par l'oxyde simple TiO_2 (rutile, anatase, brookite) ; parfois par des oxydes doubles, de fer et de titane, tels que l'ilménite ($FeTiO_3$), la titanomagnétite ($Fe_{3-x}Ti_xO_4$) l'hématite titanifère ($Fe_{2-x}Ti_xO_3$), de magnésium et de titane, comme la geikielite ($MgTiO_3$), ou de calcium et de titane, comme la pérovskite ($CaTiO_3$). En dehors de ces phases minérales dont il est un élément essentiel, mais qui sont rarement abondantes dans les roches, le titane peut se fixer dans les minéraux constituants majeurs, comme l'olivine, les pyroxènes, les amphiboles, les grenats et la biotite.

Malgré cette diversité, le mode de fixation du titane n'est pas aléatoire. Les études menées jusqu'à présent indiquent qu'il existe une certaine relation entre la nature de la roche et les espèces minérales renfermant cet élément, en particulier, les minéraux accessoires. L'ilménite et les titanomagnétites se trouvent dans les roches ignées basiques et intermédiaires. Le sphène et le rutile, par contre, sont plutôt des minéraux des roches ignées acides. Dans les roches métamorphiques, la présence de l'ilménite est limitée aux roches de faciès amphibolite, et à celles de degré de métamorphisme supérieur. Dans le faciès de degré de métamorphisme inférieur, le titane se rencontre plutôt sous forme de sphène ou de leucoxène.

La teneur en titane des silicates ferromagnésiens varie aussi, en fonction de leurs conditions de formation. D'après H. RAMBERG (1948), la solubilité du titane dans les amphiboles atteint son apogée à la limite des faciès amphibolite et granulite. La biotite semble manifester une tendance analogue, mais la teneur en titane de ce minéral est le plus souvent faible, et une relation très nette avec les conditions de formation est difficile à mettre en évidence. Signalons toutefois que les biotites montrant une teneur supérieure

à 3% en poids de TiO_2 , proviennent toutes d'enclaves dans les roches volcaniques, et de roches métamorphiques du faciès granulite. Ce rapide tour d'horizon sur le mode de fixation du titane dans les roches, indique que sa distribution est un reflet complexe de la stabilité des minéraux de titane, de la solubilité de cet élément dans les phases majeures de la roche, et des relations de partage entre les minéraux qui la constituent. Il est, par conséquent, intéressant d'étudier expérimentalement le comportement du titane dans les divers silicates, pour apporter quelques précisions aux conditions de genèse des roches.

Pour commencer, nous avons choisi d'étudier le comportement du titane, vis-à-vis de la phlogopite, mica trioctaédrique, pôle magnésien du groupe des biotites. Pour cela, nous avons établi les relations d'équilibre de phases, dans le système $K_2O - MgO - Al_2O_3 - SiO_2 - TiO_2 - H_2O$, autour de la composition de la phlogopite théorique, ainsi que l'étendue du domaine de composition de ce mica, selon la température et la pression.

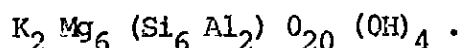
Nous décrirons successivement le principe et la technique expérimentale, ainsi que les propriétés caractéristiques des phases rencontrées au cours de cette étude (chapitre I). Dans le second chapitre, nous discuterons des micas trioctaédriques du système $K_2O - MgO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$, car certaines lacunes de connaissances sur les solutions solides de la phlogopite magnésienne, nous sont apparues. Nous montrerons ensuite, au chapitre III, les relations de phases autour de la phlogopite, lorsque le titane est présent dans le système. Puis, au chapitre IV, nous donnerons certaines propriétés physiques des micas trioctaédriques rencontrés dans cette étude et enfin, nous ferons une comparaison entre nos résultats expérimentaux et les biotites naturelles, en essayant de discuter leur genèse (chapitre V).

CHAPITRE I

METHODES ET TECHNIQUES

I.- RAPPEL SUR LA CRISTALLOCHIMIE DE LA PHLOGOPITE.

La phlogopite appartient à la famille des micas trioctaédriques ; sa formule structurale théorique s'écrit :



La figure 1 montre une structure très idéalisée de ce mica. Les atomes de Si et Al sont entourés de quatre atomes d'oxygène constituant des tétraèdres, comme dans la plupart des autres silicates. Trois des quatre sommets de chaque tétraèdre sont en commun avec les tétraèdres voisins ; cet ensemble de tétraèdres constitue un réseau bidimensionnel de symétrie pseudo-hexagonale, qui reçoit le nom de couche tétraédrique. Deux couches tétraédriques parallèles sont superposées et liées par les atomes de magnésium composant la couche octaédrique. Cette unité, composée de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique, est liée à une unité de même constitution, par les atomes de potassium. Enfin, les ions OH⁻ se situent dans le plan des oxygènes apicaux des tétraèdres, au centre de la maille pseudo-hexagonale que ces tétraèdres définissent.

Par conséquent, la maille cristalline de la phlogopite est grossièrement constituée de 3 couches d'atomes différentes, que l'on peut écrire :

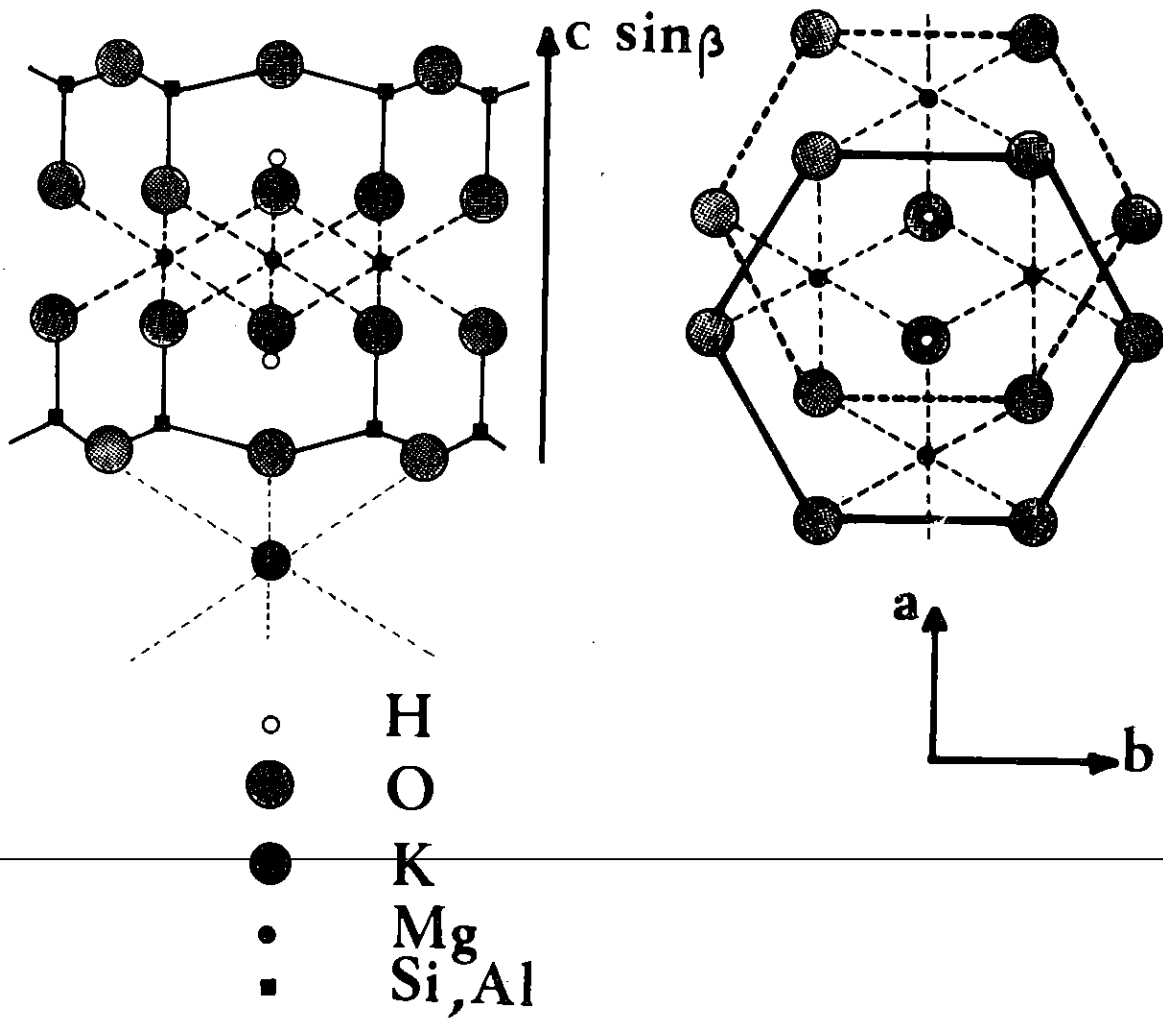


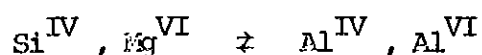
FIGURE 1 REPRESENTATION TRES SCHEMATIQUE DE LA STRUCTURE DE LA PHLOGOPITE ET PROJECTION DE LA COUCHE OCTAEDRIQUE SUR LE PLAN (a,b), MONTRANT LA POSITION DES IONS HYDROXYLES PAR RAPPORT AUX CATIONS HEXACOORDONNES.

N° de la couche	Composition atomique	Epaisseur approximative	Coordinnence du cation, vis-à-vis de l'oxygène
1	K ₂	1,68 Å	dodécaédrique
2	O ₆	0,59 Å	
3	Si ₃ ,Al	1,60 Å	tétraédrique
4	O ₄ (OH) ₂	1,10 Å	
5	Mg ₆	1,10 Å	octaédrique
6	O ₄ (OH) ₂	1,60 Å	
7	Si ₃ Al	0,59 Å	tétraédrique
8	O ₆		

Variabilité de composition de la phlogopite.

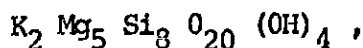
Divers éléments peuvent se substituer à ces atomes constituants de la phlogopite. En particulier, le fer et le manganèse remplacent fréquemment le magnésium, en sites octaédriques.

L'aluminium peut également remplacer le magnésium ; dans ce cas, une partie du silicium tétraédrique est également remplacée par de l'aluminium, de façon à conserver la neutralité électronique de la maille. Ce mode de substitution est désigné par le symbole :



La composition de la phlogopite est souvent plus compliquée, puisque certains sites octaédriques sont parfois vacants. En effet, M.J. RUTHERFORD (1973) a montré par voie de synthèse, qu'il existe une possibilité de solution solide entre l'annite, équivalent ferreux de la phlogopite, et la muscovite. Cette annite peut admettre 10 moles pour cent de muscovite dans sa structure, à 600°C et 2 kbars. La substitution correspondante peut s'écrire dans le cas de la phlogopite : $3\text{Mg}^{\text{VI}} \rightleftharpoons 2\text{Al}^{\text{VI}}, \square^{\text{VI}}$, où \square^{VI} désigne une lacune dans les sites octaédriques.

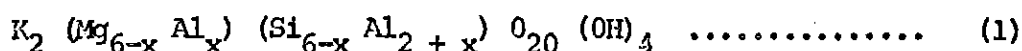
La seconde substitution amenant la formation de lacunes octaédriques, a été mise en évidence par SCHREYER W. et SEIFERT F. (1965). Ces auteurs ont montré qu'un mica sans aluminium, dont la composition correspond à la formule structurale :



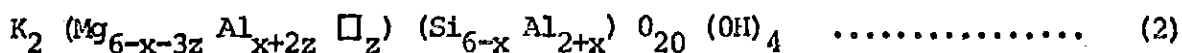
peut être obtenu par synthèse hydrothermale. On peut considérer ce mica, comme dérivé de la phlogopite théorique, par une substitution des deux atomes d'aluminium tétraédriques, par deux atomes de silicium. La neutralité électronique de la maille est rétablie par une lacune en site octaédrique. Cette substitution peut s'écrire :



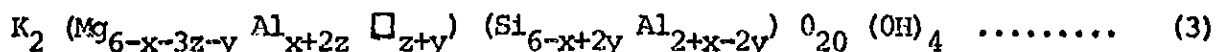
En résumé, sans considérer le possible remplacement de l'ion K^+ par l'ion H_3O^+ (hydronium), la composition des phlogopites, dans le système $K_2O - MgO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$, peut être déduite de celle de la phlogopite théorique par l'application des trois substitutions indiquées. A partir de la phlogopite théorique $K_2 Mg_6 (Si_6 Al_2) O_{20} (OH)_4$, la substitution $Si^{IV} , Mg^{VI} \rightleftharpoons Al^{IV} , Al^{VI}$, donne un mica, dont la formule structurale s'écrit :



L'application de la substitution $3Mg^{VI} \rightleftharpoons 2Al^{VI} , \square^{VI}$, conduit à une phlogopite de formule :



enfin, l'application de la substitution $2Al^{IV} , Mg^{VI} \rightleftharpoons 2Si^{IV} , \square^{VI}$ donne une phlogopite de formule générale :

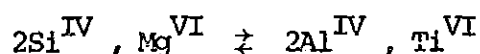


Les compositions probables, de la phlogopite, dans le système $K_2O - MgO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$, peuvent être décrites par la combinaison des différentes valeurs de x, y et z.

L'addition du titane dans cette formule structurale peut se réaliser théoriquement, de plusieurs façons. La première consiste à placer l'ion Ti^{4+}

dans un site tétraédrique, à la place de l'ion Si^{4+} . La grande différence entre les rayons ioniques ($0,42 \text{ \AA}$ pour Si^{4+} et $0,68 \text{ \AA}$ pour Ti^{4+}), rend très improbable cette substitution. D'après nos résultats expérimentaux, nous montrerons au chapitre III, que cette substitution $\text{Si}^{4+} \rightleftharpoons \text{Ti}^{4+}$, ne se réalise pas. Le rayon ionique de l'ion Ti^{4+} , rend plus vraisemblable la substitution de cet élément au magnésium, dont le rayon ionique mesure $0,66 \text{ \AA}$, [d'après AHRENS L.H. (1952)] dans les sites octaédriques.

Pour placer l'ion Ti^{4+} dans les sites octaédriques, deux possibilités se présentent. Ou bien, l'ion Ti^{4+} se substitue à deux ions Mg^{2+} , entraînant une lacune en site octaédrique, selon la relation $2\text{Mg}^{\text{VI}} \rightleftharpoons \text{Ti}^{\text{VI}}, \square^{\text{VI}}$, ou bien un ion Ti^{4+} ne remplace qu'un ion Mg^{2+} , en site octaédrique, et la neutralité électronique de la maille est rétablie par la fixation de deux atomes d'aluminium, à la place de deux atomes de silicium, dans les sites tétraédriques, ce qui peut s'écrire symboliquement :



Les analyses de biotites naturelles ne permettent pas de trancher nettement entre ces possibilités, car d'une part, le titane est rarement abondant dans ces minéraux, d'autre part, la composition des biotites est le plus souvent très complexe, car de nombreuses substitutions les affectent. Des données expérimentales manquant à ce sujet, nous nous sommes proposés d'élucider cette question par synthèse hydrothermale.

Comme nous l'avons vu, il existe au moins trois types de substitutions dans les phlogopites du système $\text{K}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$. L'étendue de chacune et sa variation en fonction de la température et de la pression, n'étant pas encore déterminée précisément, nous avons d'abord tenté de résoudre ce problème, avant d'aborder celui des phlogopites titanifères.

II.- METHODE ET TECHNIQUE EXPERIMENTALE.

L'étude consiste à déterminer par voie de synthèse, l'étendue des domaines de composition qui ne donnent que la phase micacée, dans chaque série de phlogopites, à différentes températures et pressions.

Nous avons préparé pour ces synthèses, des gels, mélanges des oxydes amorphes SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , K_2O . Nous avons utilisé pour cela, le tétraorthosilicate d'éthyle $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}]$, et les nitrates de Al, Mg et K, comme sources d'oxydes.

Les solutions titrées de nitrates, de haute pureté, sont mélangées en proportion voulue dans un bécher en téflon, avec une quantité d'alcool éthylique égale à leur volume. Après homogénéisation de cette solution, une quantité connue de tétraorthosilicate d'éthyle est ajoutée. Enfin, l'addition goutte à goutte d'ammoniaque, provoque l'hydrolyse du silicate d'éthyle et la précipitation des hydroxydes de Al et Mg. Les solutions de nitrates sont alors absorbées par la silice colloïdale formée par l'hydrolyse et par le mélange des hydroxydes. Un léger excès d'ammoniaque est ajouté ; le bécher est alors fermé hermétiquement, et un repos d'une dizaine d'heures rend l'hydrolyse complète.

Le gel est ensuite séché à une température assez basse (70 à 80°) que l'on augmente graduellement jusqu'à 200°C environ. Après transfert du gel dans un récipient en verre de silice ou en alumine frittée, on provoque la décomposition complète des nitrates en oxydes, en augmentant à nouveau la température jusqu'aux environs de 500°C. Cette température est maintenue pendant 6 à 10 heures. Après broyage mécanique, on obtient un produit amorphe, très divisé et très réactif. Lorsque le gel est destiné à la synthèse de micas titanifères, l'oxyde TiO_2 rigoureusement pur (sous forme d'anatase), lui est ajouté. Bien que cet oxyde soit à l'état cristallin dans le produit initial, sa réactivité a été suffisamment grande au cours des synthèses.

L'analyse chimique de quelques unes de ces préparations, a montré une conformité satisfaisante entre leur composition, et la composition recherchée, dans les limites de précision des analyses. Nous rassemblons quelques-unes de ces analyses dans l'annexe.

Le traitement hydrothermal de ces produits initiaux, a été effectué dans un autoclave à joint froid pour les essais à 500°C et 700°C, sous une pression d'eau de 1 kbar, et dans un autoclave dit "classique", pour les essais à 300°C et 1 kbar. Les essais à des pressions supérieures à 2 kbars ou à des températures supérieures à 300°C, ont été effectués dans un autoclave à chauffage intérieur, où l'argon comprimé exerce la pression hydrostatique sur le système à étudier. La température de l'échantillon est fixée par un régulateur, et contrôlée à l'aide d'un ou plusieurs thermocouples, placés aussi près que possible de l'échantillon. La précision sur la température des essais est d'environ $\pm 5^\circ C$. La pression de l'essai est contrôlée par un manomètre Bourdon, dans les autoclaves à joint froid, et par mesure de la résistance d'un fil de manganine, avec l'autoclave à chauffage intérieur. La précision estimée sur la pression des essais était, dans tous les cas, meilleure que ± 50 bars.

Dans tous les essais utilisant ces différents appareillages, le solide initial est introduit dans un tube en or (pour des températures inférieures ou égales à 300°C), ou en platine (si la température de l'essai est supérieure à 300°C), accompagné d'eau pure, en quantité connue. Le diamètre intérieur des tubes est de 4,4 mm, et leur longueur 30 mm, pour les essais en autoclave à joint froid et en autoclave classique, la quantité moyenne de gel introduite dans ces tubes est 100 milligrammes. Les essais en autoclave à chauffage intérieur ont été réalisés en tubes de diamètre 2,5 mm et de 25 mm de longueur. La quantité de gel introduite dans ces tubes est de 30 mg. Après introduction des produits solide et liquide, les tubes sont fermés et soudés à l'arc électrique, puis placés dans l'autoclave pour le traitement hydrothermal.

La durée des essais a été de 10 jours à 600°C, 650°C et 1 kbar, de 3 jours à 300°C et 1 kbar, et de 2 jours à 1000°C et 1 kbar. Pour des pressions supérieures ou égales à 5 kbars, la durée des essais a été réduite à 5 jours à 600°C et à une journée à 1000°C. Des essais, d'une durée supérieure à 2 mois, ont été également effectués pour vérifier l'atteinte de l'équilibre ; par rapport aux essais de courte durée, aucun changement n'a été constaté dans les assemblages de phases obtenus. Seule la cristallinité de chaque phase a été améliorée dans ces essais de longue durée.

Après le traitement hydrothermal, les tubes sont ouverts. Les phases solides sont recueillies et séchées. Une partie de ce produit est examinée au microscope polarisant, dans une liqueur d'indice convenable. Dans certains cas de produits très fins, les renseignements obtenus au microscope optique sont complétés par un examen au microscope électronique à balayage.

Cet appareil a permis d'observer la morphologie tridimensionnelle des cristaux de taille inférieure à 1 μ , et dans quelques cas favorables, d'effectuer des analyses qualitatives de ces phases très fines. Le reste du produit est examiné par diffractométrie des rayons X. Lorsque la phase micacée seule est présente, la position de sa raie 060 est mesurée avec précision, en utilisant de la poudre de silicium métallique très pur, comme étalon interne.

III.- DESCRIPTION DES PHASES OBSERVEES.

Pour identifier les phases dans les divers assemblages, nous avons utilisé leurs caractéristiques optiques, ainsi que leurs données de diffraction des rayons X. Nous rassemblons ici, pour chaque phase, les différents critères de détermination.

a) les micas

Les cristaux de micas obtenus à des températures supérieures à 300°C,

ou à la pression de 5 kbars, apparaissent en plaquettes, parfois hexagonales, pouvant atteindre 20 μ de diamètre (photo 1).

Photo 1 - Cristaux automorphes de phlogopite, cristallisée à 1000°C et 1 kbar, pendant 7 jours. L'indice de la liqueur est 1,54.

On peut observer de temps à autre, des figures de croissance en spirale, à la surface des paillettes. Lorsque la température de synthèse est inférieure ou égale à 800°C, et la pression égale à 1 ou 2 kbars, les micas se présentent en amas peu biréfringents, de paillettes dont la taille est le plus souvent inférieure au micron. L'observation au microscope électronique à balayage, de ces micas très fins montre qu'ils sont bien en plaquettes, le plus souvent hexagonales.

Entre nicols croisés, les amas de micas très fins, ne présentent pas d'extinction nette, car les paillettes y sont totalement désordonnées. L'indice n_g des phlogopites sans titane est voisin de 1,555 et varie peu avec leur composition. Il s'accroît nettement, avec la teneur en titane, et atteint une valeur légèrement supérieure à 1,575 pour les phlogopites les plus titanifères.

La présence des phases, autres que les micas, a pu être décelée en observant les produits de synthèse, au microscope, dans une liqueur d'indice

identique à celui des cristaux de micas. Dans ces conditions, les grains de phlogopite cessent d'être visibles entre nicols parallèles, tandis que les phases, d'indice de réfraction différent, apparaissent de façon nette.

Toutes les phlogopites rencontrées ont donné un diffractogramme à peu près semblable, avec une distance réticulaire (001), voisine de 10 Å. Les ordres supérieures de (00*l*), apparaissent avec une intensité variable selon la composition. Tous ces micas appartiennent au polytype 1 M. La raie (060) apparaît, vers 1,53 Å, sa position varie fortement avec la composition du mica, comme nous le verrons au chapitre IV. Les données de diffraction relatives à quelques micas obtenus dans nos essais, sont groupées dans l'annexe.

b) la brucite : Mg (OH)₂

C'est une phase tout à fait mineure du système. Son indice de réfraction ($n_g = 1,59$), est nettement supérieur à celui des micas, sa biréfringence faible. La brucite apparaît au microscope, en paillettes d'environ 2 à 5 μ . Ses cristaux possèdent fréquemment une macle, associant 4 à 6 individus, s'éteignant deux à deux (photo n° 2).

Photo 2 - Brucite entre nicols partiellement décroisés, montrant la macle décrite au paragraphe b.

En raison de sa teneur généralement faible dans nos produits de synthèse, nous l'avons identifiée d'après ses caractères optiques et morphologiques, définis sur de la brucite préparée seule à cet effet. Dans quelque cas nous avons pu confirmer sa présence par diffractométrie des rayons X, les pics à 4,77 Å, 2,36 Å et 1,79 Å, se sont révélés caractéristiques de cette phase.

c) la sanidine : $KAlSi_3O_8$

Cette phase participe à de nombreux assemblages. Nous ne l'avons obtenue en cristaux automorphes qu'à 900°C. Dans la plupart des cas, ce feldspath est en grains de 1 à 2 microns. La faible biréfringence, et l'indice de réfraction égal à 1,53, ont été les critères de détermination optique de cette phase. Lorsqu'elle représente environ 5% du produit la sanidine est identifiable aux rayons X, principalement d'après les raies à 3,00 Å, 3,13 Å et 3,33 Å.

d) la leucite : $KAlSi_2O_6$

Ce feldspathoïde apparaît toujours en grains sphériques, de très petite taille (environ 1 micron), d'indice 1,51. Même en faible quantité elle est identifiable aux rayons X, en particulier grâce aux pics à 5,33 Å et 3,26 Å.

e) le spinelle : $MgAl_2O_4$ et le corindon : Al_2O_3

La présence de ces oxydes est facile à déterminer au microscope optique car leur indice de réfraction est très élevé ($\bar{n} > 1,75$). Au-dessus de 600°C, le spinelle cristallise en petits octaèdres réguliers dont la taille atteint parfois 10 microns. Ces octaèdres se rassemblent souvent en agrégats entourés d'une croûte de paillettes de mica comme le montre la photo 3, prise au microscope électronique à balayage.

A plus basse température, le spinelle est sous forme de grains arrondis, de petite taille (1 à 2 μ) et parfaitement isotropes. Ce spinelle n'est décelable aux rayons X que lorsque sa teneur est assez élevée (environ 5%) ; sa raie la plus aisément identifiable est à 2,35 Å.

La très faible biréfringence du corindon, et la finesse de ses grains, rend délicate son identification microscopique en présence de spinelle. La détermination a pu être faite par diffractométrie, après attaque sulfofluorhydrique des phases silicatées. Ces deux phases restent intactes dans cette opération. Les deux principales raies caractéristiques du corindon se trouvent

à 2,03 Å et 1,60 Å.

Photo 3 - Photo prise au microscope électronique à balayage, montrant un amas de cristaux automorphes de spinelle, obtenu à 1000°C et 1 kbar, enveloppé d'une croûte de paillettes micacées. Cette photo permet d'évaluer l'épaisseur des cristaux de phlogopite 0,3 à 1 µ.

f) la forstérite : Mg_2SiO_4

Ce minéral est facile à identifier car son indice de réfraction et sa biréfringence sont élevés ($n_g = 1,67$). A toute température nous l'avons obtenu en cristaux automorphes qui atteignent parfois 50 µ de longueur.

g) la muscovite : $K_2Al_4(Si_6Al_2)O_{20}(OH)_4$

Au microscope nous n'avons jamais pu distinguer ce mica de la phlogopite. Aux rayons X la muscovite peut être identifiée en présence de phlogopite par sa raie (060). La distance réticulaire d_{060} est égale à 1,50 Å dans ce mica, alors qu'elle est d'environ 1,53 Å dans les phlogopites.

h) la cordiérite : $Mg_2 Al_3 (Si_5 Al) O_{14}$

Cette phase se présente fréquemment en prismes de petite taille (environ 5 μ) ; son indice est proche de celui de la phlogopite et sa biréfringence faible. Aux rayons X elle n'apparaît dans les diffractogrammes que pour des teneurs élevées. Le pic à 8,29 Å est tout à fait caractéristique de cette phase.

i) la kalsilite $K Al SiO_4$ et le quartz - α : SiO_2

La présence de ces deux minéraux, à côté de la phlogopite, a pu être décelée par l'observation microscopique, mais leur identification n'a pu être faite que par diffractométrie. La plupart de leurs pics de diffraction se superposant à ceux de la phlogopite, nous n'avons pu conclure à leur présence que lorsqu'ils étaient très abondants. Les raies caractéristiques se situent à 3,12 Å pour la kalsilite et à 3,34 Å pour le quartz.

j) les minéraux titanifères non silicatés. La geikielite ($Mg TiO_3$), l'anatase (TiO_2), et le rutile (TiO_2).

En plus des phases précédemment décrites, ces trois minéraux ont été rencontrés dans l'étude de la partie titanifère du système. Tous trois ont un indice de réfraction très élevé ($n > 2$), et une biréfringence très grande. Les phases geikielite et anatase sont très difficiles à distinguer l'une de l'autre au microscope, car leurs cristaux sont toujours de très petite taille (0,5 à 1 μ) et de morphologie assez semblable. Comme nous le verrons au chapitre III, ceci entraîne une certaine imprécision sur la détermination des assemblages de phases obtenus. Aux rayons X, nous avons utilisé les raies à 2,22 Å ; 2,72 Å et 3,71 Å pour la geikielite, et les raies à 1,89 Å ; 2,38 Å et 3,52 Å pour l'anatase, comme critères de détermination.

Le rutile, lui, est très facile à reconnaître, car ses cristaux possèdent souvent la macle dite "en genou", caractéristique de ce minéral. Cette macle est souvent complexe et tridimensionnelle comme sur les photos 4 et 5, prises au microscope électronique à balayage.

Sur la photo 6, la répartition du titane dans l'échantillon de la photo 5 indique que le bourgeon cristallin associé à la macle "en genou" est bien constitué de rutile. Les échantillons que montrent les photos 4 et 5, ont été cristallisés à 1000°C et 1 kbar. Les raies à 2,49 Å et 3,26 Å, nous ont permis de confirmer aux rayons X la présence du rutile dans certains de nos produits de synthèse.

Nous avons regroupé dans l'annexe les données de diffraction plus complètes de ces trois phases oxydes titanifères, préparées seules par voie

Photo 4 - Macle en "genou", tridimensionnelle du rutile. Photo prise au microscope électronique à balayage.

Photo 5

Photo 6

hydrothermale, à 1000°C et 1 kbar pour le rutile et la geikielite, et à 650°C et 1 kbar pour l'anatase, afin d'obtenir des diagrammes standards.

Ces différents critères ont servi à la détermination des assemblages de phases présents dans nos produits de synthèse. Seule l'observation microscopique a permis de déterminer la présence de phlogopite seule dans ces produits. L'identification de phases peu abondantes (1 à 5%) associées à la phlogopite, est très délicate. Nous avons été guidés dans ce cas par la composition globale du produit.

Nous décrivons à présent l'étendue des domaines de composition des phlogopites, ainsi que les assemblages de phases que nous avons rencontrés.

C H A P I T R E II

LES PHLOGOPITES, DANS LE SYSTEME $K_2O - MgO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$, et

LEURS RELATIONS DE PHASES.

Comme nous l'avons vu au paragraphe 1 du chapitre précédent, il existe plusieurs possibilités de substitutions dans les micas trioctaédriques.

Traiter en même temps toutes ces possibilités rend ardue l'obtention d'informations claires sur les compositions de ces micas dans le système, aussi, sommes-nous amenés à étudier d'abord l'étendue de chaque substitution, dans les conditions de pression et de température où nous avons travaillé. Nous avons choisi les quatre conditions expérimentales suivantes : 600°C et 1 kbar, 300°C et 1 kbar, 1000°C et 1 kbar, et 600°C et 5 kbars, pour étudier ce système. Comme nous allons le voir, l'étendue du domaine de composition de la phlogopite est maximale à 600°C et 1 kbar. Cette situation facilite la compréhension des substitutions qui interviennent dans la phlogopite. Ce sont les résultats expérimentaux obtenus dans ces conditions, que nous allons décrire tout d'abord.

I.- LES PHLOGOPITES FORMEES A 600°C ET 1 KBAR.

a) Etendue de la substitution $Si^{IV}, Mg^{VI} \rightleftharpoons Al^{IV}, Al^{VI}$ [Série $K_2(Mg_{6-x}Al_x)(Si_{6-x}Al_{2+x})O_{20}(OH)_4$]. (relation 1, chapitre I, page 5)

L'étude exploratrice de cette substitution a été effectuée par CROWLEY M.S. et ROY R. (1964).

En observant la distance réticulaire des micas obtenus de 500° à 900° et de 1 à 4 kbars, à partir de divers gels ayant des compositions globales correspondant à cette série, ces auteurs ont constaté que l'angle de Bragg correspondant à la raie 060 de ces micas augmentait régulièrement avec la teneur en aluminium du produit de départ. Ils ont déduit de cette variation, l'exis-

tence d'une solution solide entre la phlogopite théorique et leur "Al-biotite I", de composition $K_2 (Mg_4 Al_2) (Si_4 Al_4) O_{20} (OH)_4$.

La description des phases donnée par ces auteurs nous ayant paru incomplète, nous avons repris cette étude. Pour cela, nous avons fait cristalliser diverses compositions correspondant à différentes valeurs de x de la formule de la série. Les résultats expérimentaux sont donnés dans le tableau 1 de l'annexe et résumés sur les figures 2 et 3.

Nous avons constaté que, quand x dépasse 0,25, dans la composition du produit de départ, une faible quantité de spinelle apparaît en plus du mica. Cette quantité de spinelle reste faible tant que x reste inférieur à 1. Quand x devient supérieur à 1, la proportion de spinelle augmente ; elle devient importante (environ 5%) quand x = 2. Une petite quantité de corindon apparaît alors dans le produit, en plus du spinelle et du mica. La quantité de corindon devient très importante quand x = 3.

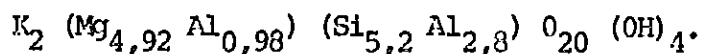
Les micas que nous avons observés avec du spinelle, ou du spinelle et du corindon, n'appartiennent pas à la série $K_2 (Mg_{6-x} Al_x) (Si_{6-x} Al_{2+x}) O_{20} (OH)_4$ car, si les micas appartenaient à cette série, tout le magnésium disponible serait utilisé pour former la phlogopite, seul Al_2O_3 serait en excès, et nous n'aurions observé que du corindon en plus du mica, et non pas du spinelle.

De plus, la distance réticulaire d_{060} des micas obtenus diminue graduellement malgré la présence du spinelle et du corindon. Cette variation, ainsi que les assemblages de phases observés, indique que les micas obtenus n'appartiennent pas à la série $K_2 (Mg_{6-x} Al_x) (Si_{6-x} Al_{2+x}) O_{20} (OH)_4$, mais à une autre série. L'examen des figures 2 et 3 rend claire cette situation.

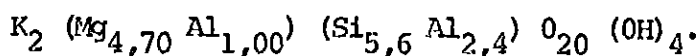
Avant de déterminer précisément la composition des micas obtenus, nous avons cherché à connaître approximativement leur formule structurale. Pour cela, nous avons mesuré semiquantitativement les pourcentages de spinelle et corindon, présents dans quelques produits, après attaque sulfofluorhydrique de la phase micacée, qui laisse intactes les deux phases oxydes. Dans le produit obtenu à partir d'un gel dont la composition correspond à x = 1*, la quantité de spinelle obtenu est de 2% environ, d'après notre mesure. La formule

* Jusqu'à présent, le groupe des biotites magnésiennes était considéré comme une solution solide entre la phlogopite et l'eastonite. Ce dernier mica a la composition $K_2 (Mg_5 Al) (Si_5 Al_3) O_{20} (OH)_4$ [x = 1].

structurale approchée du mica obtenu dans ces conditions, calculée sur la base de 24 (O,OH), est :



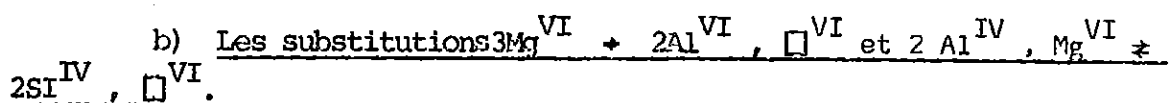
On remarque dans cette formule, que le nombre de cations hexacoordonnés est légèrement inférieur à 6. Ce fait est plus notable dans le mica obtenu à partir du gel "d'Al-biotite I" (x = 2). Les quantités de spinelle et de corindon, mesurées par la même méthode sont approximativement de 3% et 2%. La formule structurale approchée du mica obtenu dans ces conditions est :



Dans ce cas, la somme des cations hexacoordonnés est égale à 5,70.

D'après cette formule, il semble qu'un certain nombre de sites octaédriques soient vacants. La série de micas $K_2 (Mg_{6-x} Al_x) (Si_{6-x} Al_{2+x}) O_{20} (OH)_4$, se caractérise principalement par un rapport Si / Mg = 1. La formule structurale très approximative, que nous venons d'établir, indique un enrichissement des micas en silicium, et un appauvrissement en magnésium (Si/Mg = 1,12), par rapport à la formule (1).

La substitution de type $Si^{IV}, Mg^{VI} \rightleftharpoons Al^{IV}, Al^{VI}$, dans la phlogopite, ne peut se produire seule à 600°C et 1 kbar que jusqu'à la composition $K_2 (Mg_{5,75} Al_{0,25}) (Si_{5,75} Al_{2,25}) O_{20} (OH)_4$, au-delà de cette composition, des micas moins riches en magnésium apparaissent.



Comme nous l'avons vu au premier paragraphe du chapitre I, deux substitutions peuvent entraîner la formation de lacunes dans les sites octaédriques de la phlogopite. Ces deux substitutions conduisent à des micas peu magnésiens.

L'une est la substitution $3Mg^{VI} \rightleftharpoons 2Al^{VI}, \square^{VI}$ qui, appliquée à la phlogopite théorique et poussée à l'extrême, conduirait à la muscovite; l'autre fait intervenir la phlogopite sans aluminium de SCHREYER F. et SEIFERT W., et correspond à la substitution $2Al^{IV}, Mg^{VI} \rightleftharpoons 2Si^{IV}, \square^{VI}$.

Dans l'espace tétraédrique, représentant le système $K_2O - MgO - Al_2O_3 - SiO_2$, la substitution de type $3Mg^{VI} \rightleftharpoons 2Al^{VI}, \square^{VI}$, appliquée à la phlogopite

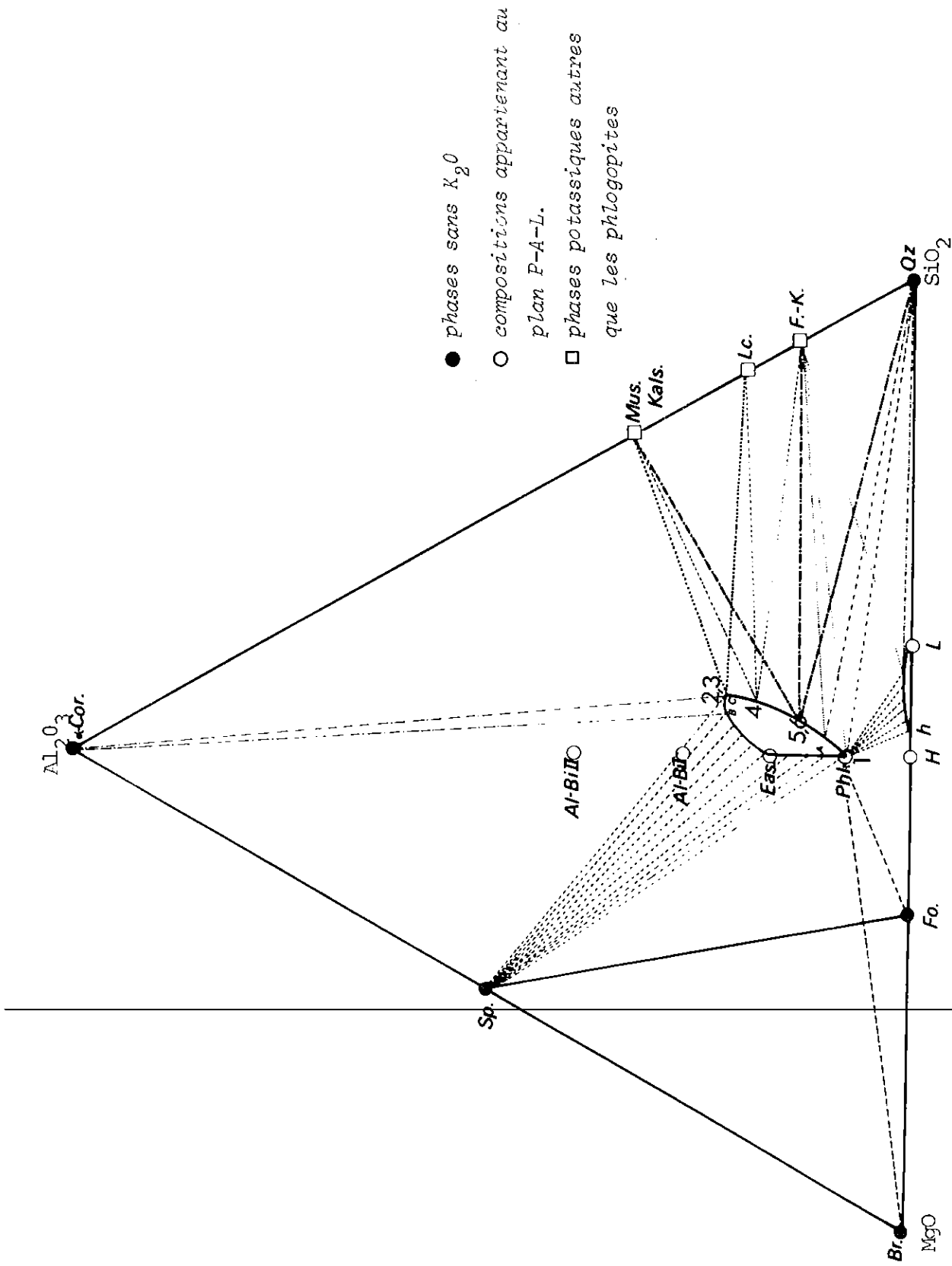


FIG. 3 : ASSEMBLAGES DE PHASES OBSERVES A 600° C ET 1 KBAR, AUTOUR DU

DOMAINE DE COMPOSITIONS DES PHLOGOPITES.

PROJECTION, DE POLE K_2O , SUR LE PLAN $MgO-Al_2O_3-SiO_2$.

LES COMPOSITIONS SONT EXPRIMEES EN POURCENTAGES MOLAIRES D'OXYDES.

FIG. 4

Traces des plans

Phl. - "Al - biotite II" - Mus. (1) et
 Phl. - "Al - biotite II" - L (2),
 sur la face $K_2O - MgO - SiO_2$ du tétraèdre de
 représentation. Cette figure montre le faible
 angle entre ces plans.

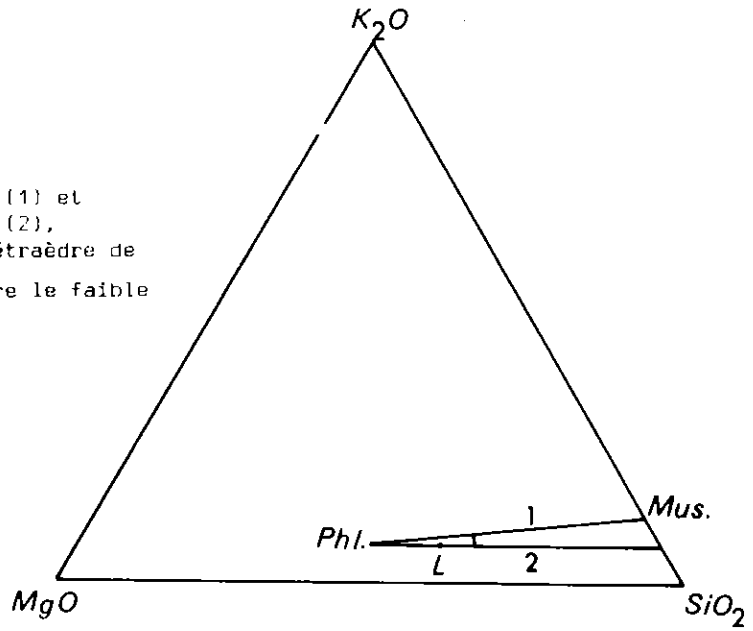


FIG. 5-1

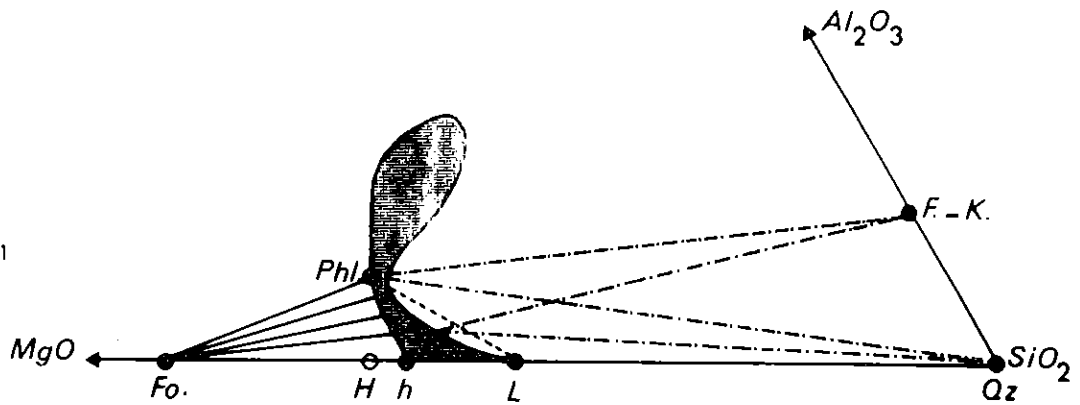
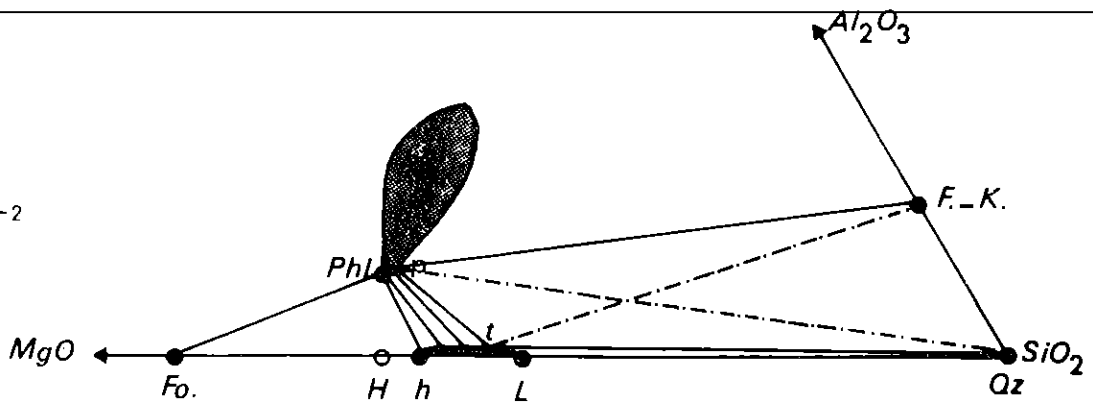
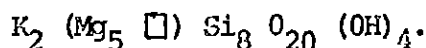


FIG. 5-2

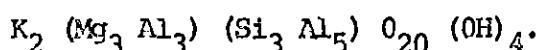


RESUME DES DEUX HYPOTHESES, CONCERNANT LES MICAS SANS ALUMINIUM
 ET LEURS SOLUTIONS SOLIDES.

de composition théorique, correspond à une ligne (Phl.) - (Mus.), joignant la phlogopite théorique (Phl.), à la muscovite (Mus.) ; celle de type $2Al^{IV}, Mg^{VI} \rightleftharpoons 2Si^{IV}, \square^{VI}$, correspond à la ligne joignant le point L, représentatif de la phlogopite sans aluminium, de formule structurale :



La substitution $Si^{IV}, Mg^{VI} \rightleftharpoons Al^{IV}, Al^{VI}$ dont nous avons discuté, est représentée par la ligne joignant la phlogopite (Phl.) à l'"Al-biotite II" de CROWLEY et ROY, de composition



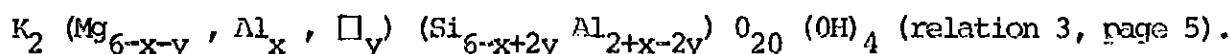
Les points représentatifs des compositions des trois micas (Phl.) - L - "Al-biotite II" définissent un plan pratiquement parallèle à la face $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ du tétraèdre régulier de représentation. D'après les travaux de RUTHERFORD M.J. (1973), sur les micas ferreux et non magnésiens, l'étendue de la solution solide phlogopite - muscovite est vraisemblablement peu importante dans nos conditions expérimentales.

La figure 4 montre la trace des plans (Phl.) - L - "Al - biotite II" et (Phl.) - (Musc.) - "Al - biotite II", sur la face $K_2O - MgO - SiO_2$ du tétraèdre de représentation du système. Cette figure indique que l'angle entre ces deux plans est très petit.

Pour ces deux raisons, notre recherche a porté principalement sur les phlogopites du plan Phl. - L - "Al - biotite II", et sur leurs relations de phases. Nous dénommerons ce plan P-A-L, dans la suite de notre exposé.

Nous avons tout d'abord délimité avec précision l'étendue du domaine de composition des phlogopites dans ce plan ; les points expérimentaux utilisés dans cette détermination sont représentés sur la figure 2 et regroupés dans le tableau 1 de l'annexe.

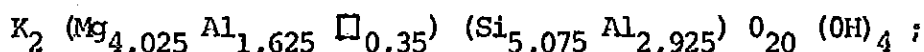
Les phlogopites du plan P-A-L ont pour formule générale :



Comme l'indique la figure 2 la variabilité de composition des phlogopites à 600°C et 1 kbar est très grande. Le long de la ligne (Phl.) - "Al - biotite II" correspondant à la seule substitution $Si^{IV}, Mg^{VI} \rightleftharpoons Al^{IV}, Al^{VI}$ les micas stables n'atteignent même pas la composition de l'eastonite ($x = 1$), mais dévient légèrement vers des compositions plus siliceuses quand x est

supérieur à 0,25. Cette déviation est peu importante, entre $x = 0,25$ et $x = 1$.

Au-delà de ce point, noté A sur les figures 2 et 3, les phlogopites stables s'écartent de la direction Phl - "Al - biotite II", et s'appauvrissent en magnésium. Le domaine de composition décrit une courbe accentuée et arrive au point B, phase micacée la plus alumineuse que nous ayons pu obtenir. La formule structurale de cette phlogopite riche en aluminium, s'écrit :



qui correspond à $x = 1,625$ et $y = 0,35$ dans la formule générale. La limite du domaine de composition décrit ensuite une courbe accentuée, qui passe par C de formule $K_2 (Mg_{4,0} Al_{1,5} \square_{0,5}) (Si_{5,5} Al_{2,5}) O_{20} (OH)_4$; ($x = 1,50$; $y = 0,50$), qui est le mica alumineux supposé le plus lacunaire que nous ayons obtenu à 600°C et 1 kbar. Enfin, le domaine de composition se ferme par une courbe C - Phl, peu accentuée.

Comme nous le verrons au chapitre IV, les propriétés physiques de ces micas varient avec leur composition.

c) Problème concernant les phases micacées sans aluminium, et leurs solutions solides.

SEIFERT F. et SCHREYER W. (1965) ont mis en évidence à 600°C et 1 kbar l'existence du mica sans aluminium $K_2 (Mg_5 \square) Si_3 O_{20} (OH)_4$, noté L sur les figures 2 et 3 ; ils ont également montré que la composition de ce mica pouvait varier en direction du pôle H, de formule $K_2 Mg_6 (Si_7 Mg) O_{20} (OH)_4$. D'après ces auteurs, la composition des micas dans cette série varie depuis la composition L, jusqu'à un mica $K_2 (Mg_{5,75} \square_{0,25}) (Si_{7,25} Mg_{0,75}) O_{20} (OH)_4$, noté h sur la figure 3. Des compositions plus magnésiennes que h donnent de la forstérite et un mica très magnésien. Toujours d'après ces auteurs, les micas sans aluminium de la série L - h donnent une solution solide continue avec la phlogopite de composition théorique.

Nous avons repris ces essais à 600°C et 1 kbar. Les compositions situées sur la ligne L - H, ont donné exactement le même résultat que ceux décrits par les auteurs précédents.

De même des compositions situées entre la phlogopite théorique et divers micas de la série L - h, n'ont donné que la phase micacée. Par contre, toutes les compositions comprises entre la phlogopite (Phl.) et le mica sans aluminium ont donné en plus de la phase micacée, une quantité non négligeable de quartz et de feldspath potassique. Les résultats expérimentaux concernant ces différentes compositions sont groupés dans le tableau 1 de l'annexe.

Ces résultats suggèrent deux hypothèses, concernant les micas de cette partie peu alumineuse du système :

- (1) • La phlogopite de composition théorique et les micas non-alumineux L - h forment des solutions solides. Dans ce cas, à cause de l'obtention de quartz et de feldspath potassique pour des compositions globales se situant sur la ligne L - Phl., le domaine de solution solide aura une forme indiquée sur la figure 5-1.
- (2) • Les micas de la série L - h ne peuvent accepter qu'une très faible quantité d'aluminium dans leur structure. Les phases micacées obtenues à partir des compositions du domaine Phl - p - t - h (figure 5-2), sont alors composées de deux micas, l'un sur la ligne t - h, l'autre sur la ligne Phl. - p. Dans ce cas, les compositions comprises entre Phl. et L donneraient les deux micas p et t en équilibre avec du quartz et du feldspath potassique.

Nous n'avons pour le moment aucun argument en faveur de l'une ou l'autre hypothèse. Nous avons provisoirement opté pour la seconde solution dans la figure 3.

En conclusion, comme le résumant les figures 2 et 3 et le tableau 1, les micas du plan P-A-L possèdent une grande variabilité. Exceptés les micas dont la composition est $K_2 (Mg_{6-x} Al_x) (Si_{6-x} Al_{2+x}) O_{20} (OH)_4$, avec x compris entre 0 et 0,25, tous indiquent un nombre plus ou moins important de sites octaédriques vacants. Le nombre maximum de lacunes dans les sites octaédriques des phlogopites alumineuses est 0,5 par maille de mica.

Nous allons examiner maintenant les assemblages de phases observés à 600°C et 1 kbar, autour du domaine de solution solide des phlogopites.

d) Assemblages de phases observés avec les phlogopites, à 600°C et 1 kbar.

Dans le système $K_2O - MgO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$, le domaine de composition des phlogopites que nous venons de voir, est entouré par divers assemblages de phases stables.

Dans ce système à 5 constituants indépendants, la règle des phases

$$V = N + 2 - \varphi, \text{ où } V \text{ est la variance du système}$$

N le nombre de constituants indépendants
 φ le nombre de phases présentes

devient : $V = 7 - \varphi$

Lorsque 4 phases solides sont présentes, la variance V égale 2, puisqu'il existe toujours une phase vapeur dans nos essais. A une température et une pression données, la composition de chacune des 4 phases solides de l'assemblage est fixée. Il est alors intéressant de déterminer la composition du mica.

Pour estimer la composition de la phlogopite dans un assemblage de phases, nous avons comparé sa distance réticulaire d_{060} , à celles des phlogopites de compositions connues, obtenues dans le plan P-A-L (chapitre IV). Cette détermination de la composition de la phlogopite n'est qu'approximative, car, d'une part, il n'existe pas de relation biunivoque entre la distance réticulaire d_{060} et la composition de la phlogopite, comme nous le verrons au chapitre IV, et d'autre part, le domaine de composition des phlogopites n'est pas limité au plan P-A-L, mais possède probablement un certain volume, défini par l'étendue de la substitution $3\text{Mg}^{\text{VI}} \rightleftharpoons 2\text{Al}^{\text{VI}}, \square^{\text{VI}}$ (figure 4). Pour ces deux raisons, nous avons indiqué les assemblages de phases observés, d'une manière schématique, sur les figures 2 et 3.

Les assemblages de 4 phases, que nous avons observés, sont regroupés dans le tableau suivant. Les compositions globales utilisées dans la détermination de ces assemblages ont été obtenues par mélanges de gels de phlogopite, eastonite, "Al - biotite", "Al - biotite II", muscovite, feldspath potassique..., en proportion voulue, de sorte que ces compositions n'appartiennent pas, en général, au plan P-A-L.

Les phlogopites de ces différents assemblages sont indiquées sur la figure 3, par un numéro correspondant à celui du tableau.

N°	Assemblages des phases	d_{060} (Å)	formule structurale estimée de la phlogopite
1	Phl. + Br. + Fo. + Sp.	1,5346/5	$\text{Mg}_6 (\text{Si}_6 \text{Al}_2)$
2	Phl. + Al -Cor. + Kals. + Mus.	1,5256/5	$(\text{Mg}_4 \text{Al}_{1,5} \square_{0,5}) (\text{Si}_{5,5} \text{Al}_{2,5})$
3	Phl. + Lc. + Kals. + Mus.	1,5258/6	
4	Phl. + Lc. + F - K + Mus.	1,5271/5	$(\text{Mg}_{4,3} \text{Al}_{1,3} \square_{0,4}) (\text{Si}_{5,6} \text{Al}_{2,4})$
5	Phl. + Qz. + F - K + Mus.	1,5287/6	
6	Phl. + Qz + Cord. + Mus.	1,5292/6	$(\text{Mg}_{4,675} \text{Al}_{0,975} \square_{0,35}) (\text{Si}_{5,725} \text{Al}_{2,275})$

l'écriture 1,5346/5, indique une précision de $\pm 0,0005$ sur la mesure.

Nous pouvons faire ici différentes observations :

- la phlogopite qui a la composition théorique n'apparaît que dans les paragenèses très magnésiennes (en équilibre avec la brucite, la forstérite et le spinelle), ou très siliceuses (associée au feldspath potassique et au quartz). Il est vraisemblable que ce soit cette phlogopite, possédant la composition théorique, que l'on trouve en équilibre avec l'anthophyllite $[Mg_7 (Si_4 O_{11})_2 (OH)_2]$.

- la phlogopite des assemblages :

phlogopite - feldspath potassique - muscovite - quartz et

phlogopite - cordiérite - muscovite - quartz

a une composition plus alumineuse ($Al_2O_3 = 20,0\%$ en poids), que la phlogopite théorique ($Al_2O_3 = 12,2\%$ en poids) : compositions 5 et 6 du tableau précédent.

La kalsilite dans les produits de synthèse est souvent difficile à identifier au microscope polarisant et elle n'apparaît sur les diffractogrammes que lorsqu'elle est en proportion élevée dans le produit. Pour cette raison, nous émettons quelques réserves concernant les assemblages 2 et 3 du précédent tableau.

L'association leucite - corindon n'a pas été rencontrée dans nos essais.

Lorsque trois phases solides, dont la phlogopite, sont en équilibre, la variance du système devient 3, la phase vapeur étant toujours présente. En fixant la température et la pression, il reste encore une variance pour définir l'équilibre. La composition de chaque phase n'est plus définie par l'assemblage, mais dépend de la composition globale du système.

Les quatre assemblages suivants, de trois phases ont été fréquemment observés (figure 3) :

- phlogopite + spinelle + corindon
- phlogopite + leucite + muscovite
- phlogopite + feldspath potassique + muscovite
- phlogopite + feldspath potassique + quartz

Comme le montre la figure 3, le premier assemblage de phases est obtenu en particulier à partir des compositions se situant entre "Al - biotite I" et "Al - biotite II". Le quatrième assemblage phlogopite + feldspath + quartz, est obtenu à partir des compositions globales très riches en silice.

D'autres assemblages de trois phases n'ont été observés qu'exceptionnellement :

- phlogopite + brucite + forstérite
- phlogopite + brucite + spinelle
- phlogopite + forstérite + spinelle
- phlogopite + kalsilite + muscovite
- phlogopite + leucite + feldspath potassique

Le but de notre étude étant principalement la détermination de l'étendue du domaine de composition des phlogopites, tous les assemblages possibles n'ont pas été rencontrés, en particulier, les assemblages correspondant à des compositions globales peu potassiques. Par exemple, les assemblages phlogopites + cordiérite + quartz, phlogopite + cordiérite + muscovite et phlogopite + corindon + cordiérite + muscovite, vraisemblables, n'ont pas été observés.

Enfin, il existe un vaste champ de compositions qui ne donnent que le spinelle associé à la phlogopite ; la phlogopite a une composition très variable dans ces conditions (figures 2 et 3). C'est dans cette région que se situe la composition de l'eastonite théorique.

Remarque : lorsqu'une composition globale appartenant au plan P-A-L donne l'assemblage phlogopite + spinelle ou phlogopite + spinelle + corindon, une certaine quantité de K_2O est en excès pour former ces minéraux. La cristallisation d'une phase potassique telle que la leucite ou la kalsilite est alors possible. Nous n'avons pas observé ces phases en association avec la phlogopite et le spinelle ou avec la phlogopite, le spinelle et le corindon, dans nos essais. Cependant, comme nous le verrons au paragraphe suivant, l'assemblage

• phlogopite + forstérite + spinelle + leucite

a été obtenu à 1000°C et 1 kbar. Il semble que cet assemblage puisse également être obtenu à 600°C et 1 kbar ou au moins l'assemblage :

• phlogopite + spinelle + leucite,

mais nous ne l'avons pas observé.

e) Influence de la pression sur le domaine de composition des phlogopites.

Nous avons repris à 5 kbars et 600°C l'étude de l'étendue du domaine de composition des phlogopites. Nous avons constaté une légère réduction de cette étendue lorsque la pression s'élève de 1 à 5 kbars. Cette nouvelle étendue est indiquée sur la figure 6. Les points expérimentaux utilisés dans la détermination de cette étendue sont nettement moins abondants qu'à 600°C et

1 kbar.

II.- INFLUENCE DE LA TEMPERATURE.

Nous venons de présenter la grande variabilité de composition des phlogopites dans le système $K_2O - MgO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$, à $600^\circ C$ et 1 kbar.

Nous allons montrer maintenant l'influence de la température sur l'étendue du domaine d'existence de la phlogopite. Les deux conditions expérimentales choisies pour cette investigation, sont $800^\circ C$, et $1000^\circ C$ ($p = 1$ kbar). Nous donnons également quelques précisions sur l'évolution des assemblages de phases autour du domaine de composition de la phlogopite.

a) Etendue du domaine de composition des phlogopites à $800^\circ C$ et 1 kbar.

Les résultats expérimentaux, concernant ce domaine, sont groupés dans le tableau 2 de l'annexe.

De même qu'à plus basse température, nous avons tout d'abord étudié par synthèse la série phlogopite théorique $K_2 (Mg_{6-x} Al_x) (Si_{6-x} Al_{2+x}) O_{20} (OH)_4$. La substitution Si^{IV} , $Mg^{VI} \rightleftharpoons Al^{IV}$, Al^{VI} ne peut se réaliser seule dans ces conditions car, si faible que soit la valeur de x dans le produit de départ, nous avons observé du spinelle en plus de la phase micacée.

Les assemblages de phases obtenus à $800^\circ C$, à partir de différentes compositions de cette série dont nous donnons le détail à la fin de ce paragraphe, sont similaires à ceux de $600^\circ C$ et 1 kbar. Les compositions qui ne donnent que la phlogopite doivent donc se situer sur le plan P-A-L par analogie avec les observations à $600^\circ C$.

Nous avons donc repris l'exploration de ce plan P-A-L, à $800^\circ C$, en vue de déterminer les compositions qui ne donnent que la phase micacée.

Cette exploration nous a permis de constater dans ces conditions une réduction très importante du domaine de composition de la phlogopite.

Le seul mica que nous ayons obtenu sur la ligne phlogopite théorique "Al - biotite II" est la phlogopite théorique ($x = 0$). Quand x croît, la déviation de la composition du mica par rapport à cette ligne, est très importante. Le mica le plus alumineux que nous ayons obtenu dans ces conditions a la composition $K_2 (Mg_5 Al_{0,75} \square_{0,25}) (Si_{5,75} Al_{2,25}) O_{20} (OH)_4$, ce qui correspond à $x = 0,75$ et $y = 0,25$ dans la formule générale.

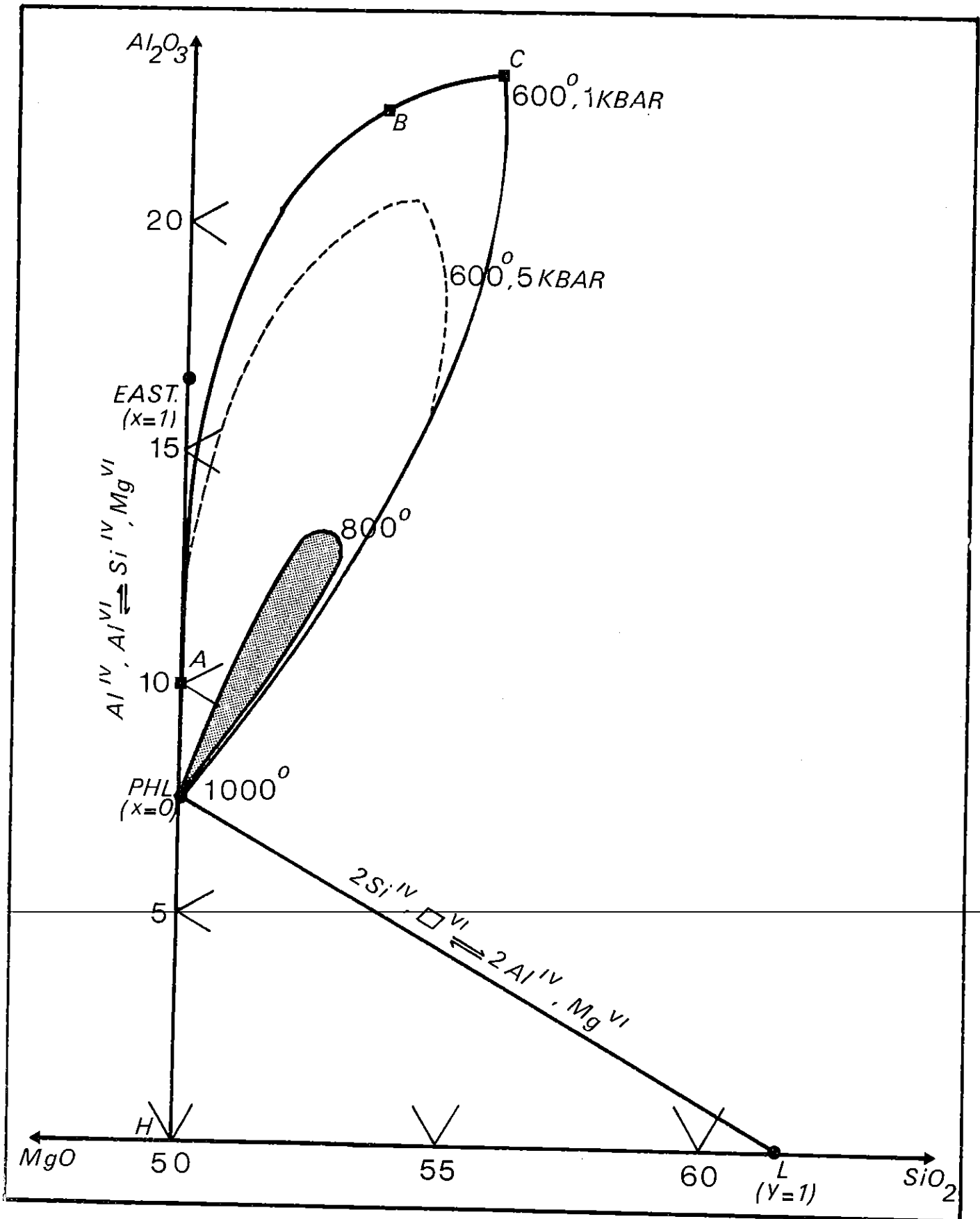


FIG. 6 : COMPARAISON DES ETENDUES DU DOMAINE DE COMPOSITION DES PHLOGOPITES A 600° C, 800° C, 1000° C ET 1 KBAR, ET A 600° C ET 5 KBAR, DANS LE PLAN P-A-L.

LES COMPOSITIONS SONT EXPRIMEES EN POURCENTAGES MOLAIRES D'OXYDES.

Le domaine de composition des phlogopites à 800°C et 1 kbar, est représenté sur la figure 6. Nous avons reporté sur cette figure le domaine observé à 600°C et 1 kbar, à titre de comparaison.

b) Assemblages de phases à 800°C et 1 kbar.

Plusieurs modifications interviennent dans les assemblages de phases avec la phlogopite observés dans ces conditions, par rapport à ceux de 600°C et 1 kbar. Ces modifications sont dues principalement à la disparition de phases telles que la muscovite ou le mica sans aluminium (L).

SEIFERT F. et SCHREYER W. (1971), ont observé une importante réduction du domaine de solution solide des micas sans aluminium, dans ces conditions. Le pôle (L) se décompose en un mica plus magnésien + verre + roedderite ($K_2 Mg_5 Si_{12} O_{30}$), tandis que le mica h, défini au paragraphe I de ce chapitre donne un mica plus siliceux + forstérite + verre. Nos expériences ont confirmé ces observations.

De même qu'à 600°C et 1 kbar, notre principal souci a été la détermination du domaine de composition de la phlogopite, à 800°C. Tous les assemblages de phases possibles n'ont vraisemblablement pas été rencontrés pour cette raison. Ceux que nous indiquons ici, ont été obtenus principalement dans l'exploration du plan P-A-L.

Dans certains cas, nous avons quitté ce plan en augmentant la quantité de magnésium du produit de départ ou en lui ajoutant du potassium de façon à préciser certains assemblages. Ce sont ces observations que nous présentons maintenant. Elles sont résumées schématiquement sur la figure 7.

Comme nous l'avons indiqué précédemment, les compositions appartenant à la série définie par $K_2 (Mg_{6-x} Al_x) (Si_{6-x} Al_{2+x}) O_{20} (OH)_4$ [avec $0 < x < 1,2$] donnent l'assemblage phlogopite - spinelle. Le corindon apparaît, en plus de ces deux phases, quand x est supérieur à 1,2. La remarque que nous avons été amenés à faire au paragraphe précédent, concernant la cristallisation d'une phase potassique (leucite ou kalsilite), en plus du spinelle, ou du spinelle et du corindon, reste valable à 800°C et 1 kbar.

Lorsque la quantité de silice augmente dans le produit de départ, le feldspath potassique cristallise, ainsi qu'une faible quantité de leucite. Nous obtenons dans ces conditions l'assemblage :

- phlogopite + feldspath potassique + leucite + corindon.

La phlogopite de cet assemblage a une composition fixée ; en mesurant sa distance réticulaire d_{060} nous avons constaté que cette composition était très proche de

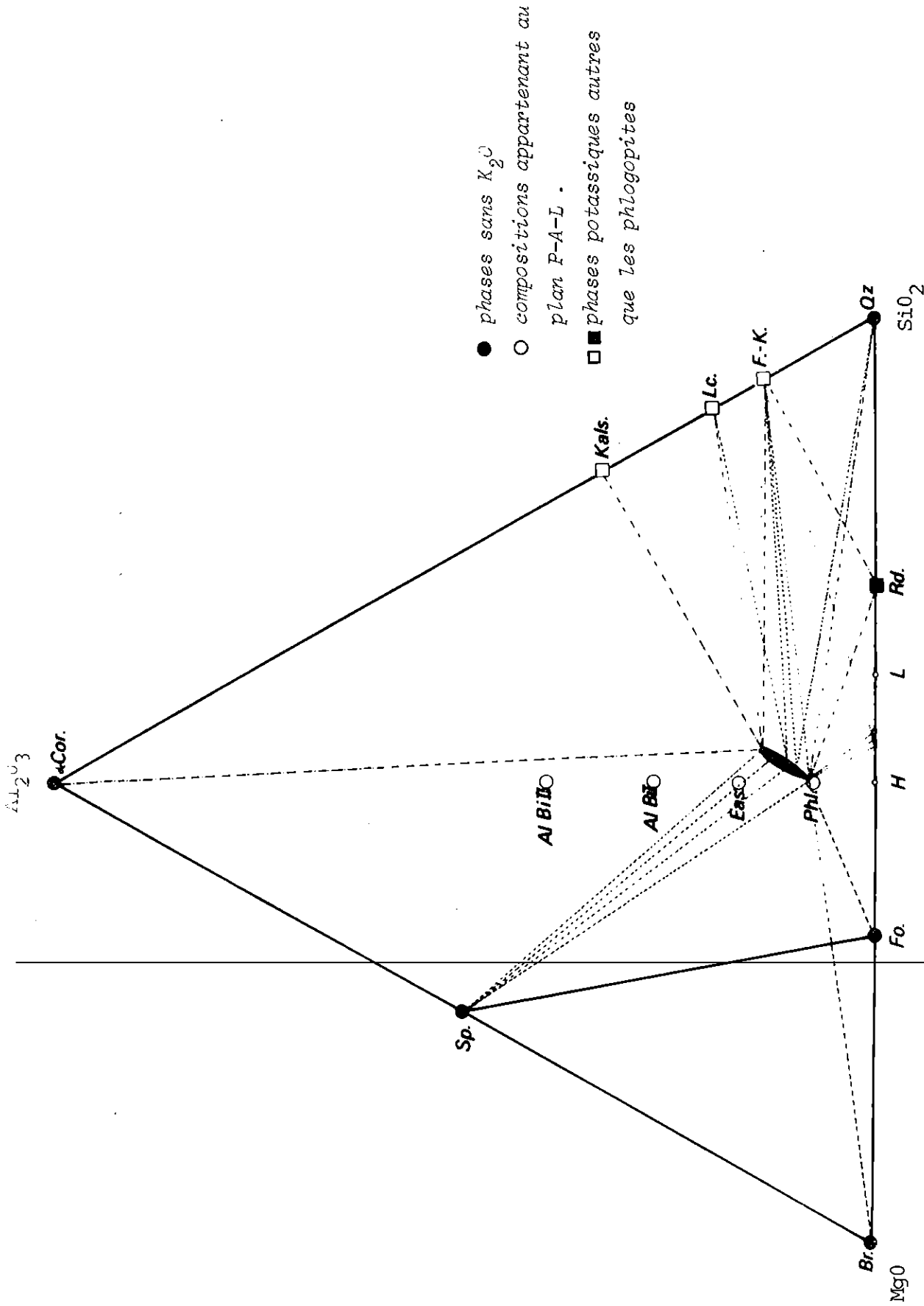


FIG. 7 : ASSEMBLAGES DE PHASES OBSERVES A 800° C ET 1 KBAR, AUTOUR DU DOMAINE DE COMPOSITIONS DES PHLOGOPITES.
 LES COMPOSITIONS SONT EXPRIMEES EN POURCENTAGES MOLAIRES D'OXIDES.

$K_2 (Mg_5 Al_{0,75} □_{0,25}) (Si_{5,75} Al_{2,25}) O_{20} (OH)_4$, composition de la phlogopite la plus alumineuse pouvant cristalliser à 800°C et 1 kbar.

Des compositions riches en silice n'ont donné que l'assemblage :

- phlogopite + feldspath potassique + leucite

dans lequel la quantité de leucite diminue quand la teneur en silice du produit de départ augmente. La leucite disparaît lorsque la phase micacée a une composition voisine de celle de la phlogopite théorique.

Sur la ligne Phl.-L, le feldspath potassique a été obtenu, associé à une ou deux phases micacées (l'ambiguïté soulevée à 600°C et 1 kbar, concernant la présence d'une ou deux phases micacées, persiste à 800°C et 1 kbar). Lorsque la composition globale est proche de celle du mica sans aluminium L, la roedderite apparaît associée au mica seul ou dans l'assemblage :

- phlogopite + feldspath potassique + roedderite.

Les assemblages de phases n'ont pu être déterminés avec beaucoup de précision dans cette partie du système, en raison principalement de la difficulté d'identifier le quartz en présence de mica - feldspath potassique et roedderite. Il nous a semblé cependant que certaines compositions donnaient naissance à l'assemblage des quatre phases :

- phlogopite + feldspath potassique + quartz + roedderite.

En quittant le plan P-A-L, vers des compositions globales riches en magnésium, l'assemblage des phases :

• phlogopite + brucite + forstérite + spinelle,
a été observé, comme à 600°C et 1 kbar.

Enfin, quelques essais ont été effectués à partir de compositions globales riches en aluminium et en potassium. De tels produits de départ ont donné les deux assemblages de 4 phases solides :

- phlogopite + leucite + feldspath potassique + corindon
- phlogopite + leucite + kalsilite + corindon

c) Etude de la composition de la phlogopite et de ses assemblages de phases observés à 1000°C et 1 kbar.

Une nouvelle augmentation de la température réduit davantage le domaine de composition de la phlogopite. A 1000°C et 1 kbar, nous avons constaté que seule la phlogopite ayant la composition théorique pouvait exister (tableau 3 de l'annexe).

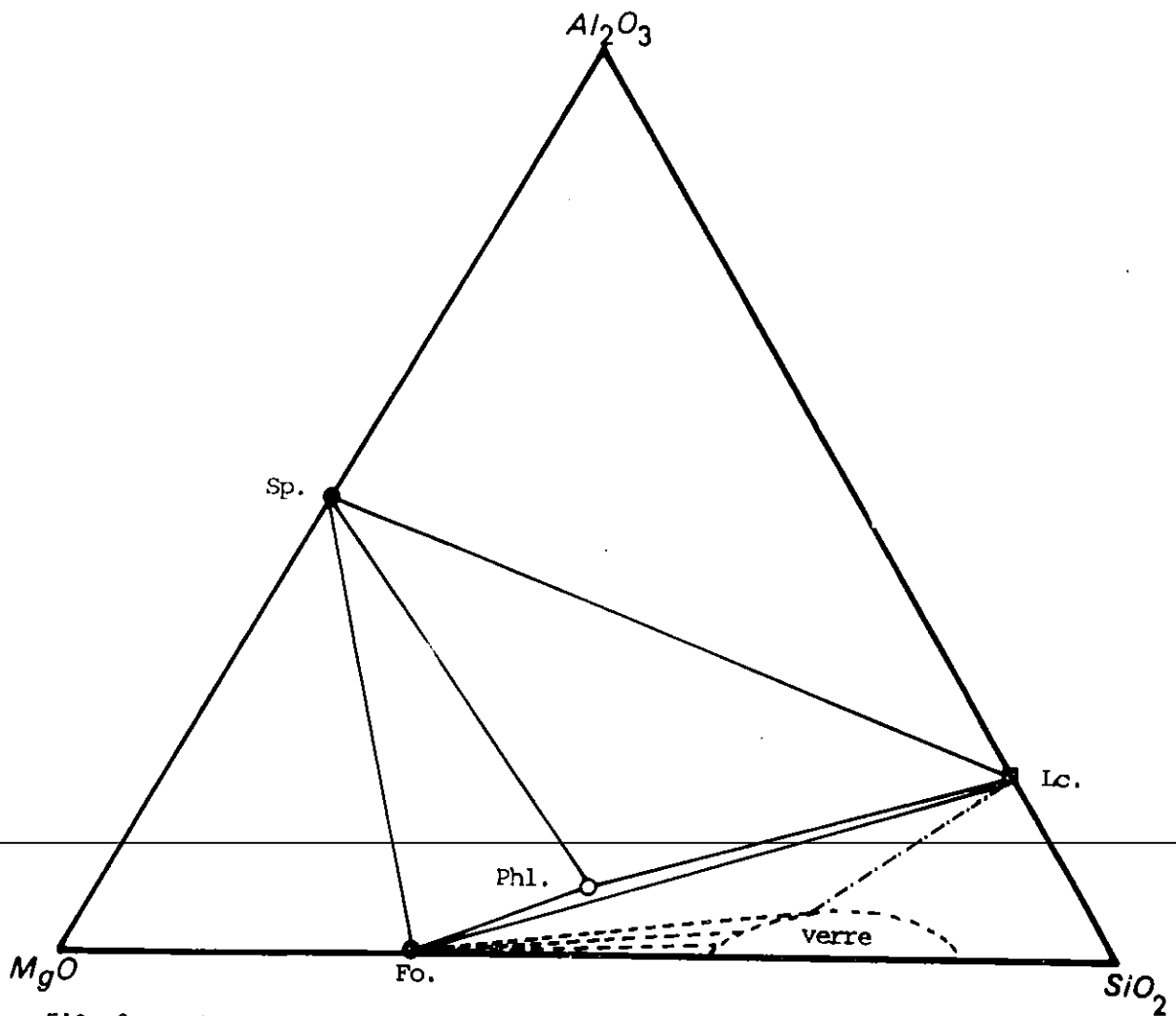


FIG. 8 : PROJECTION SUR LE PLAN $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$, DES ASSEMBLAGES DE PHASES RENCONTRES A $1000^\circ C$ ET 1 KBAR, AU COURS DE L'EXPLORATION EXPERIMENTALE DU PLAN P-A-L.

COMPOSITIONS EXPRIMEES EN POURCENTAGES MOLAIRES D'OXYDES.

En explorant le plan P-A-L, nous avons pu mettre en évidence deux assemblages de 4 phases. Lorsque la composition globale est plus alumineuse que la phlogopite théorique, l'association

- phlogopite + spinelle + forstérite + leucite

apparaît. Lorsque la composition globale est plus riche en silice, que la phlogopite théorique, c'est l'association :

- phlogopite + forstérite + leucite + verre, qui est obtenue.

La phlogopite, dans cet assemblage, est très peu abondante, quelle que soit la composition globale.

Nous ne connaissons pas, pour le moment, la composition du verre dans cet assemblage. Notons que plusieurs compositions relativement peu riches en aluminium, n'ont donné que l'assemblage

- forstérite + verre (sans phlogopite)

comme l'indique la figure 8.

Les résultats expérimentaux que nous venons d'exposer, concernant principalement l'étendue du domaine de composition des phlogopites et ses variations en fonction de la température, ainsi que la nature des substitutions qui déterminent cette étendue, vont faciliter l'étude de la fixation du titane dans ces micas. Le comportement du titane vis-à-vis des différentes phlogopites que nous venons de décrire, fait l'objet du chapitre suivant.

C H A P I T R E I I I

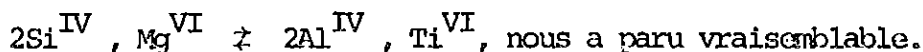
LES PHLOGOPITES, DANS LE SYSTEME $K_2O - MgO - TiO_2 - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$.

L'étendue des compositions de la phlogopite dans le système $K_2O - MgO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ est maintenant éclaircie. Nous allons voir l'effet de l'addition de TiO_2 dans ce système, en cherchant à connaître les compositions des phlogopites qui apparaissent.

Nous avons vu au premier paragraphe du chapitre I, qu'il était très improbable que l'ion Ti^{4+} remplace l'ion Si^{4+} en site tétraédrique pour des raisons géométriques.

Par ailleurs, nos propres essais visant à vérifier l'existence de cette substitution, ont été négatifs.

Par contre, la fixation du titane en site octaédrique, à la place d'un atome de magnésium, selon la substitution



Ce remplacement, appliqué à la phlogopite théorique, conduit à un mica de composition $K_2 (Mg_5 Ti) (Si_4 Al_4) O_{20} (OH)_4$, que nous dénommerons T dans la suite de l'exposé.

Nous avons cherché, dans le système $K_2O - MgO - TiO_2 - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$, les compositions qui ne donnent que la phase micacée. Pour cela, différentes compositions comprises entre celles des phlogopites pouvant exister dans la partie sans TiO_2 du système (chapitre II), et ce terme micacé T, ont été examinées par la synthèse hydrothermale.

I.- LES PHLOGOPITES TITANIFERES A 600°C ET 1 KEAR.

Nous présentons d'abord les résultats obtenus à 600°C et sous une pression d'eau de 1 kbar. Ces résultats expérimentaux sont groupés dans le tableau 4 de l'annexe. Comme la quantité de K_2O présente dans la partie étudiée du système $K_2O - MgO - TiO_2 - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$, est toujours en faible excès

pour former les phases micacées, les assemblages de phases observés peuvent être représentés d'une façon satisfaisante par des sections isothermes-isobares ($p_{H_2O} = p_{totale}$) pseudo quarternaires $MgO - Al_2O_3 - TiO_2 - SiO_2$. Nous avons représenté les assemblages de cette façon dans la figure 9.

La figure 10 représente schématiquement ces assemblages, dans un triangle $MgO - TiO_2 - SiO_2$.

A 600°C et 1 kbar, la teneur maximale en titane des phlogopites est très faible (0,07 atome de titane par maille de mica). Elle correspond à 0,67% en poids de TiO_2 environ. Cette limite de solubilité ne semble pas être affectée par la proportion d'atomes de Mg, Al et Si de la phlogopite.

Dans ces conditions de température et de pression, on retrouve une grande diversité des assemblages de phases, avec les phlogopites titanifères. Les phlogopites non saturées en titane (contenant donc moins de 0,07 Ti^{4+} par maille de mica), ont les mêmes relations de phases que les phlogopites sans titane (relations déterminées au chapitre II). Lorsque le pourcentage en TiO_2 du produit initial de la synthèse devient supérieur à la teneur limite de la phlogopite, il apparaît en plus de la phase micacée, une ou deux phases oxydes titanifères. Ces deux phases sont la geikielite ($Mg TiO_3$) et l'anatase (TiO_2).

En raison de la difficulté de distinction au microscope de l'anatase et de la geikielite, lorsqu'elles sont en faible quantité, l'étendue des domaines d'assemblages contenant la geikielite, ou la geikielite et l'anatase, n'a pu être déterminée avec précision. Les figures 9 et 10 ne sont que très schématiques, concernant les limites de ces domaines.

L'occurrence de ces phases oxydes titanifères dépend naturellement de la composition globale du produit. Suivant la présence de l'un ou l'autre ou des deux oxydes, nous avons pu distinguer trois types d'assemblages.

a) Les associations avec l'anatase.

Ces associations se forment à partir de compositions globales très alumineuses (figure 9) ou très siliceuses (figures 9 et 10). Il existe un très vaste domaine de compositions des phlogopites titanifères, en équilibre avec l'anatase seule (domaine grisé, sur la figure 9).

Lorsque la composition globale du produit est extrêmement riche en aluminium, on distingue les deux assemblages de phases suivants :

- phlogopite titanifère + anatase + corindon
- phlogopite titanifère + anatase + corindon + spinelle

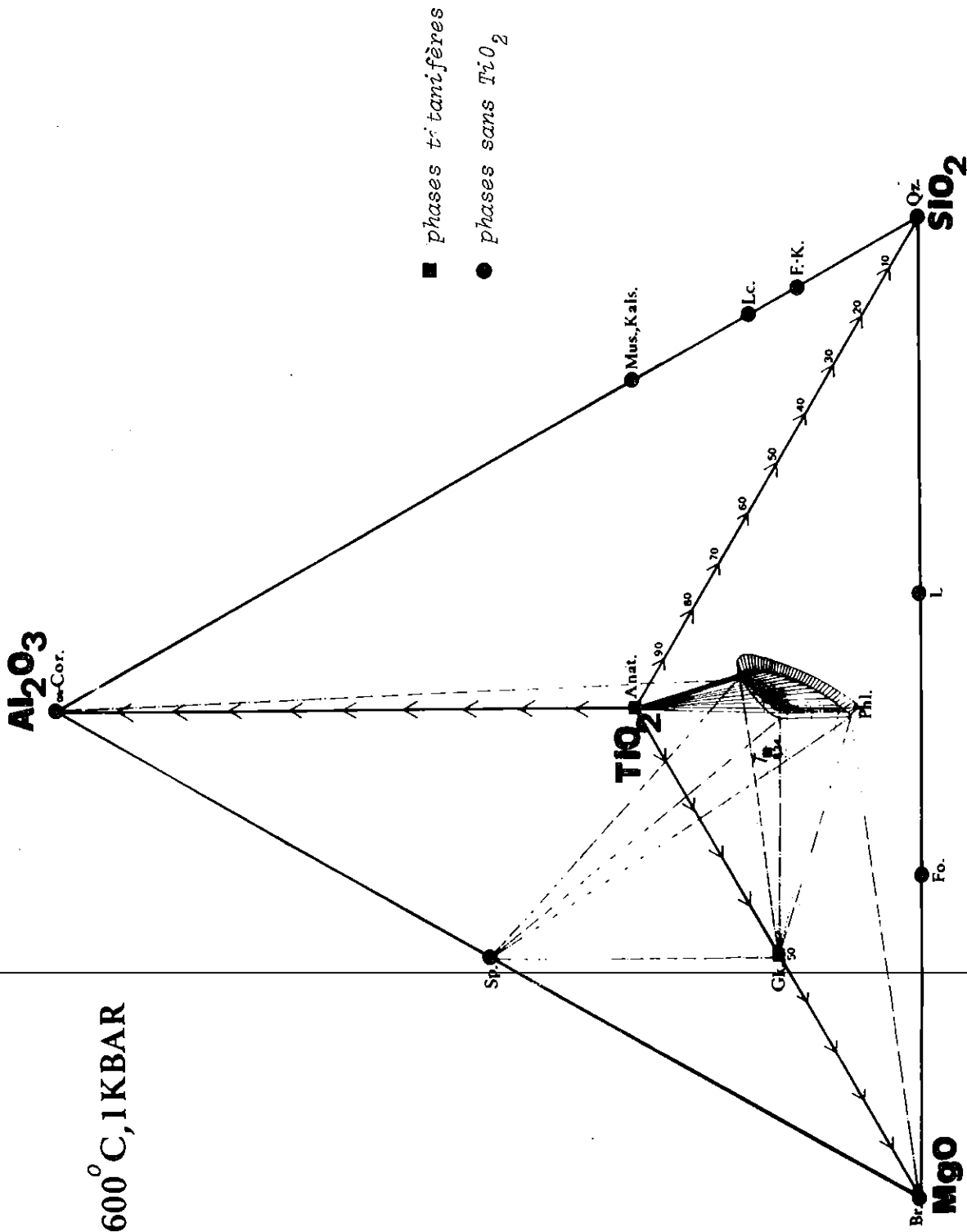


FIG. 9 : ASSEMBLAGES DE PHASES OBSERVES AVEC LES PHLOGOPITES TITANIFERES, A 600° C ET 1 KBAR. LES COMPOSITIONS SONT EXPRIMEES EN POURCENTAGES MOLAIRES D'OXIDES. LES COTES INDIQUEES REPRESENTENT LE POURCENTAGE MOLAIRES DE TiO_2 PRESENT DANS LA PHASE, RAPPORTE AUX CONSTITUANTS $MgO-TiO_2-Al_2O_3-SiO_2$.

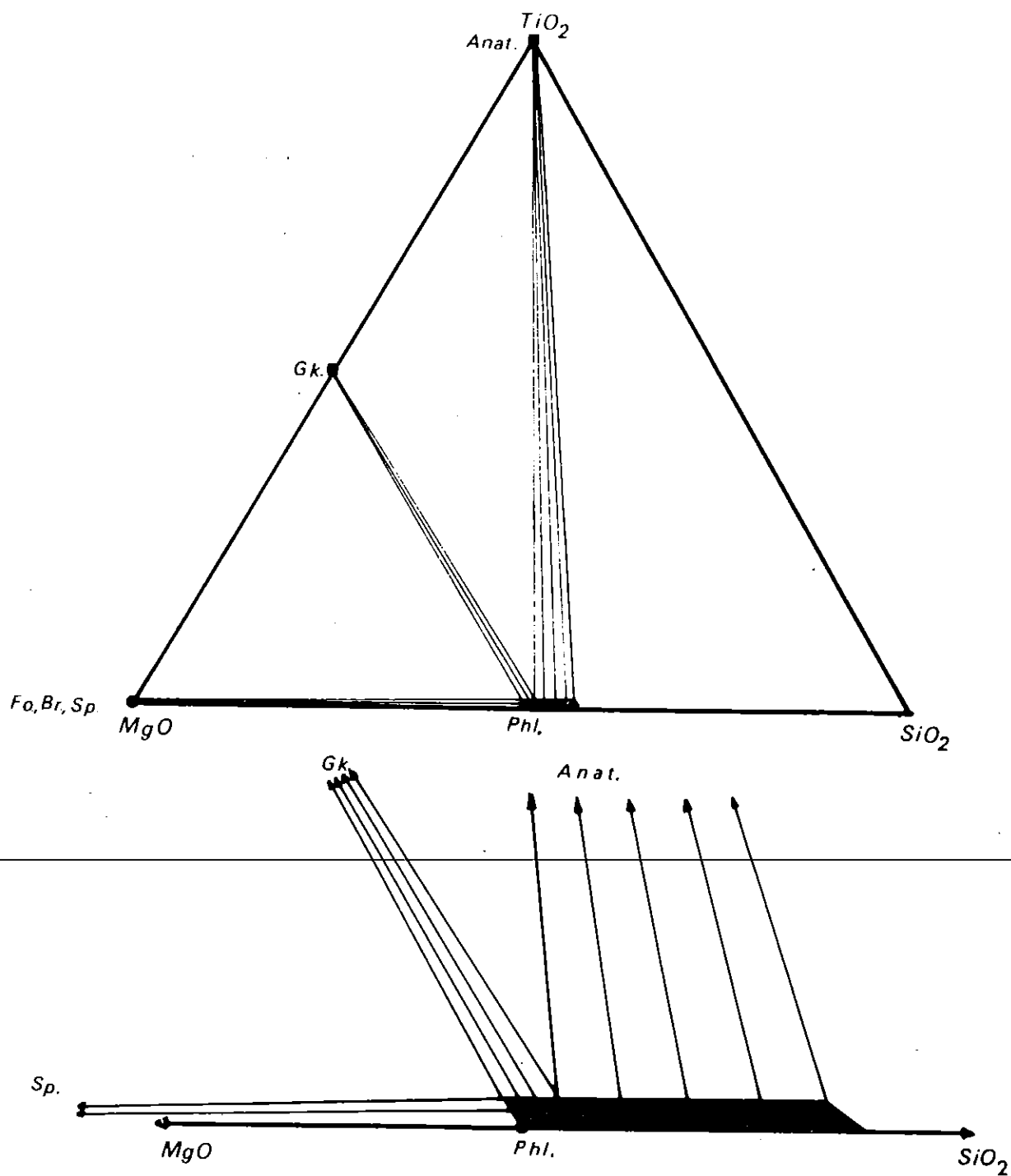


FIG. 10 : PROJECTION SUR LA FACE $MgO - TiO_2 - SiO_2$ DU TETRAEDRE DE REPRESENTATION (FIG. 9) DES PRINCIPAUX ASSEMBLAGES DE PHASES OXYDES, OBSERVES AVEC LA PHLOGOPITE TITANIFERE, A $600^\circ C$ ET 1 KBAR.

D'après la composition globale du système, et la présence du corindon et spinelle dans ce dernier assemblage, nous estimons cette composition :

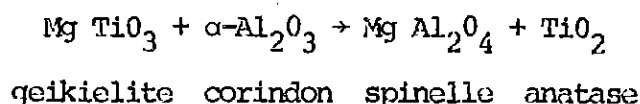
$K_2 (Mg_{4,1} Ti_{0,07} Al_{1,51} []_{0,32}) (Si_5 Al_3) O_{20} (OH)_4$, pour la phase micacée.

Comme l'indique la figure 9, nous n'avons observé l'association phlogopite titanifère + anatase + spinelle qu'exceptionnellement. Ceci nous permet d'admettre que la phlogopite titanifère a une composition pratiquement fixe dans cet assemblage.

Lorsque la composition devient plus magnésienne, la geikielite apparaît d'abord dans l'assemblage :

- phlogopite titanifère + anatase + spinelle + geikielite.

Cette geikielite est le seul oxyde titanifère qui puisse coexister avec la phlogopite, lorsque la composition globale devient très magnésienne. Nous n'avons pas obtenu l'association geikielite - corindon. Ceci provient probablement de l'existence d'une réaction



b) Association avec les deux oxydes : geikielite et anatase.

Comme nous venons de le voir, ces deux oxydes coexistent avec la phlogopite titanifère, dans l'assemblage des quatre phases :

- titanophlogopite + anatase + spinelle + geikielite.

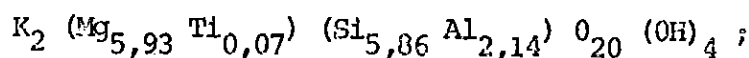
~~Il existe un domaine de composition de la titanophlogopite, en équilibre avec les deux oxydes titanifères à la fois. Nous n'avons pu déterminer qu'approximativement ce domaine dans nos expériences. Nous l'avons figuré par une simple ligne dans la représentation graphique (fig. 9).~~

c) Association avec la geikielite.

Le tableau 4 et les figures 9 et 10, indiquent que cette association, où la geikielite est le seul oxyde titanifère, ne prend naissance qu'à partir des compositions globales pauvres en silice. Vers les compositions riches en aluminium, cette association est limitée par l'assemblage des quatre phases : phlogopite titanifère + anatase + spinelle + geikielite. La phase micacée a, dans cet assemblage, une composition voisine de $K_2 (Mg_{4,1} Ti_{0,07} Al_{1,51} []_{0,32}) (Si_5 Al_3) O_{20} (OH)_4$.

A partir des compositions moins alumineuses, seule l'association phlo-

gopite titanifère + geikielite + spinelle, persiste. Cette association est limitée vers les compositions globales riches en magnésium, par la composition suivante de la phase micacée :



cette phlogopite correspond à l'étendue maximale de la solution solide phlogopite théorique - phlogopite titanifère T. Des compositions intermédiaires entre l'eastonite théorique et ce pôle T ont donné l'assemblage phlogopite titanifère + geikielite + spinelle.

Enfin, il existe un domaine de composition de la phlogopite titanifère en équilibre avec la geikielite seule. Ce domaine nous est apparu très étroit, et nous l'avons représenté par une mince bande sur les figures 9 et 10.

d) Autres assemblages de phases possibles.

Dans nos études visant à la détermination du domaine de composition des phlogopites titanifères, nous n'avons observé que les assemblages de phases décrits ci-dessus. Cependant, en observant les assemblages dans le système TiO_2 , nous pouvons tirer certaines conclusions concernant l'oxyde titanifère pouvant coexister avec diverses associations minéralogiques.

L'anatase est le seul des deux oxydes titanifères qui puisse coexister avec les paragenèses à :

- feldspath et quartz
- muscovite, feldspath et quartz
- leucite, kalsilite et muscovite, en particulier,

et nous l'avons montré, l'anatase est également le seul oxyde titanifère qui puisse coexister avec le corindon, dans ce système.

Quant à la geikielite, elle est spécifique des compositions globales peu siliceuses et très magnésiennes. Il est donc vraisemblable qu'elle puisse coexister avec la brucite et la forstérite, en présence de phlogopite titanifère.

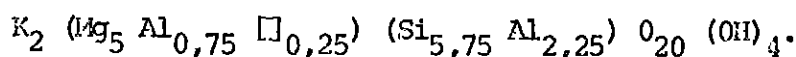
Pour conclure, toutes les phlogopites du système $K_2O - MgO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$, peuvent admettre une faible quantité de titane dans leur structure. Cette solubilité ne varie pas notablement avec la proportion en nombre d'atomes de Mg, Al et Si de la phlogopite. Les compositions titanifères obtenues peuvent être exprimées comme des solutions solides entre le mica T $K_2 (Mg_5 Ti) (Si_4 Al_4) O_{20} (OH)_4$ et les diverses phlogopites non titanifères décrites au chapitre II.

Nous allons examiner l'effet d'une augmentation de la température sur la solubilité du titane dans la phlogopite.

II.- INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LE COMPORTEMENT DU TITANE DANS LA PHLOGOPITE, A 1 KBAR.

a) Les phlogopites titanifères à 800°C et 1 kbar et leurs relations de phases.

Comme nous l'avons montré au chapitre II, le domaine de composition des phlogopites sans titane à 600°C, se réduit fortement lorsque la température augmente, mais conserve une certaine étendue à 800°C et 1 kbar. Toutes les phlogopites sans titane, autres que la phlogopite théorique, sont lacunaires et la plus riche en aluminium a pour formule



De la même manière qu'à 600°C et 1 kbar, nous avons cherché les relations existant entre le mica titanifère T et les différentes phlogopites sans titane ; les principaux résultats expérimentaux sont groupés dans le tableau 4 de l'annexe.

La solubilité de l'ion Ti^{4+} dans ces micas, est nettement supérieure à 800°C et 1 kbar, qu'à plus basse température. Cette solubilité diffère suivant que l'on s'adresse à la phlogopite théorique ou au terme le plus alumineux (qui est également le plus lacunaire).

La phlogopite qui a la composition théorique admet au maximum 20 moles pour cent de phlogopite titanifère T en solution solide, tandis que la phlogopite la plus alumineuse en admet 25 moles pour cent. Ce phénomène est indiqué sur la figure 11, qui présente une coupe sagittale réalisée à travers le domaine de composition des phlogopites titanifères à 800°C et 1 kbar.

Exprimées en pourcentages pondéraux, les teneurs maximales en titane de ces phlogopites sont respectivement de 1,9% en poids de TiO_2 , pour la plus magnésienne et de 2,39 % en poids de TiO_2 , pour la plus alumineuse.

Ainsi, non seulement la température, mais également la composition des phlogopites en éléments majeurs (SiO_2 , Al_2O_3 , MgO) a une influence sur la fixation du titane dans ce mica.

Les relations de phases à 800°C et 1 kbar, sont très semblables à celles de 600°C et 1 kbar. Le polymorphe de TiO_2 dans ces conditions, n'est plus l'anatase, mais le rutile [DACHILLE F., ROY R., SIMONS P.Y. (1963) et

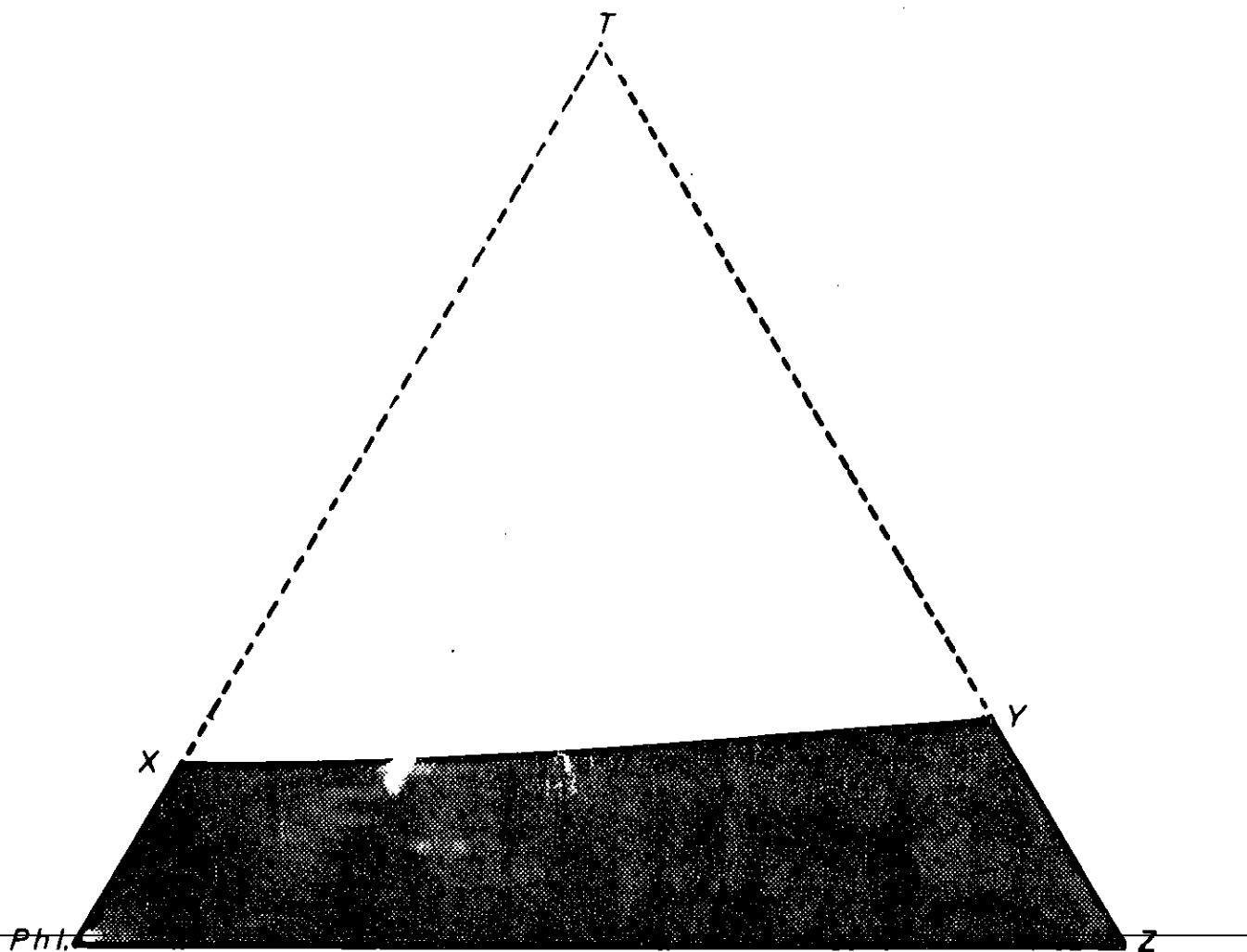
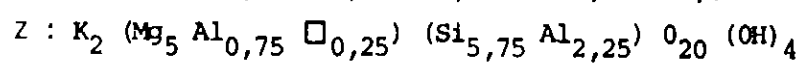
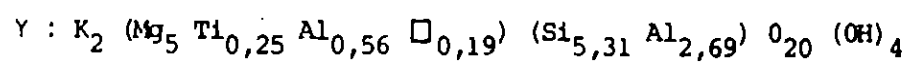
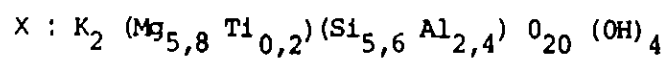


FIG. 11 : COUPE SAGITTALE A TRAVERS LE DOMAINE DE COMPOSITIONS DES PHLOGOPITES TITANIFERES A 800°C ET 1 KBAR.

CETTE COUPE MONTRE L'INFLUENCE FAVORABLE DE LA PRESENCE D'Al^{VI} ET DE □ SUR LA SOLUBILITE DU TITANE.

COMPOSITIONS DES PHASES :



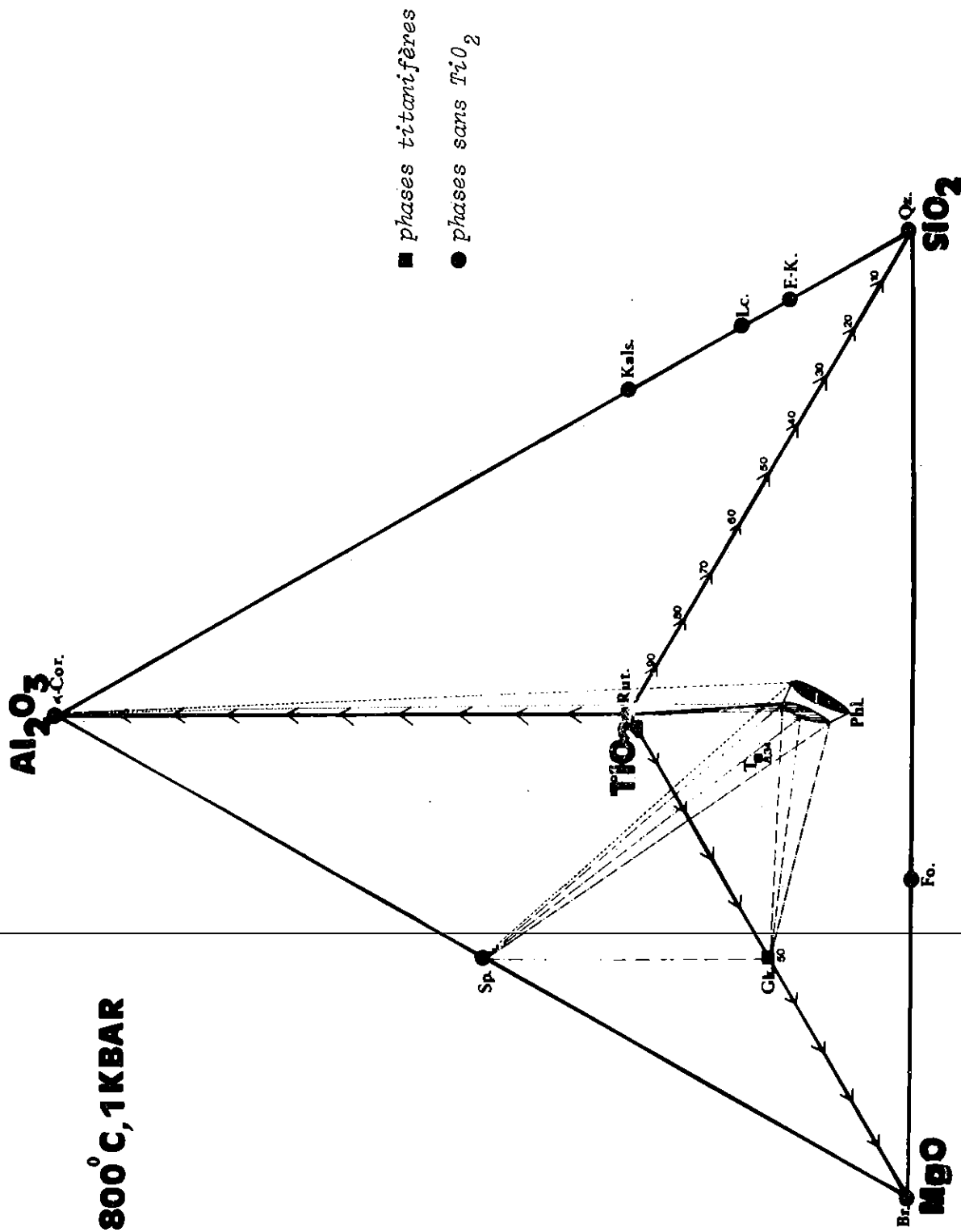


FIG. 12 : ASSEMBLAGES DE PHASES OBSERVES AVEC LES PHLOGOPIITES TITANIFERES, A 800° C ET 1 KBAR; LES COMPOSITIONS SONT EXPRIMEES EN POURCENTAGES MOLAIRES D'OXIDES.

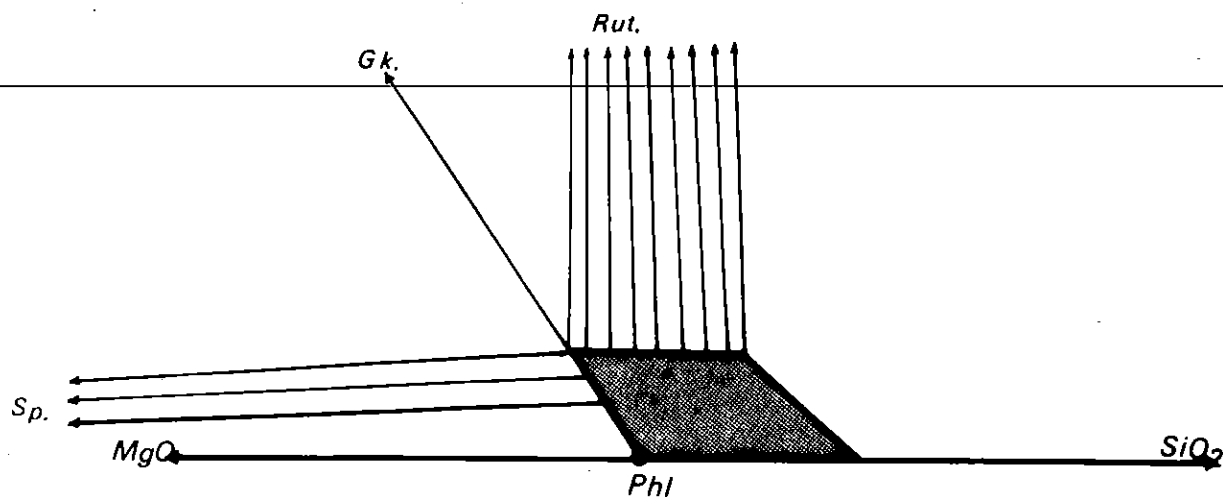
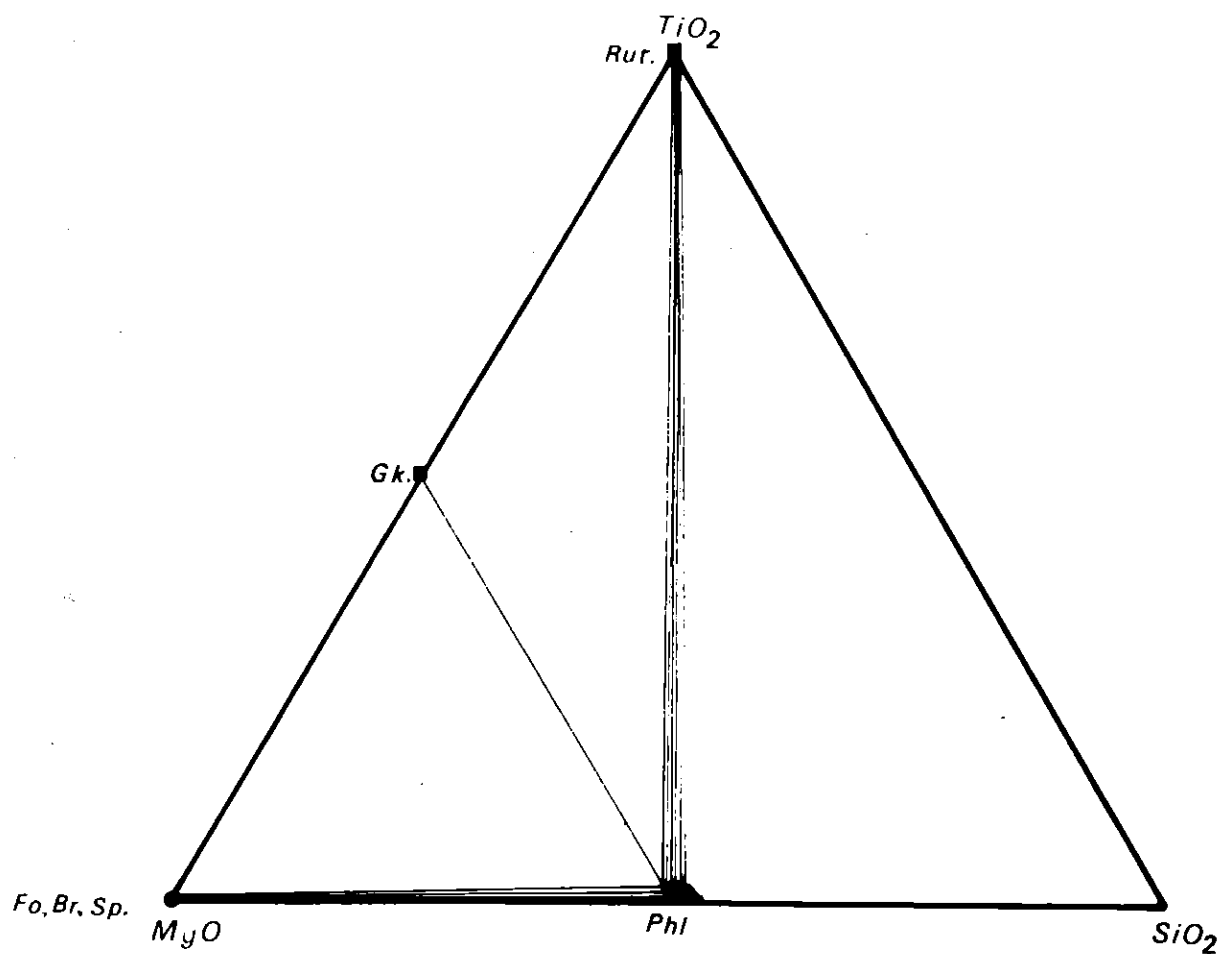


FIG. 13 : PROJECTION SUR LA FACE $MgO - TiO_2 - SiO_2$ DU TETRAEDRE DE REPRESENTATION (FIG. 12) DES PRINCIPAUX ASSEMBLAGES DE PHASES OXYDES, OBSERVES AVEC LA PHLOGOPITE TITANIFERE, A $800^{\circ}C$ ET 1 KBAR.

OSBORN E.F. (1963)]. Les assemblages suivants ont été observés :

- phlogopite titanifère + rutile + corindon + spinelle
- phlogopite titanifère + rutile + geikielite + spinelle
- phlogopite titanifère + rutile + geikielite
- phlogopite titanifère + geikielite + spinelle
- phlogopite titanifère + geikielite
- phlogopite titanifère + rutile

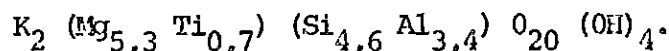
Les principaux résultats expérimentaux sont groupés dans le tableau 4 et représentés sur les figures 12 et 13. De même qu'à 600°C, et 1 kbar, la geikielite et le corindon n'ont jamais été observés en équilibre, à 800°C et 1 kbar.

La plupart des phlogopites titanifères peuvent exister en équilibre avec le rutile seul, comme l'indiquent les figures 12 et 13. Le domaine de composition des phlogopites en équilibre avec la geikielite seule, ou avec la geikielite et le rutile, est extrêmement étroit.

b) Etude à 1000°C et 1 kbar.

Dans ces conditions de température et de pression, la seule phlogopite sans titane qui puisse cristalliser, a la composition théorique. Nous nous sommes donc attachés à l'étude de la solution solide phlogopite théorique - titanophlogopite T. Des compositions intermédiaires entre ces deux pôles ont donné une seule phase, micacée, jusqu'à 70 moles pour 100 de T en solution dans la phlogopite ce qui donne une teneur maximale de 6,6% en poids de TiO₂ dans ce mica.

La formule du terme le plus riche en titane est donc :



Un contrôle de l'homogénéité de la répartition du titane dans cette phlogopite très titanifère a pu être effectué au microscope électronique à balayage. La photo 7 illustre cette observation.

PHOTO 7 - Répartition du titane dans un monocristal de phlogopite (teneur en TiO_2 : 0,6 atome de titane par maille de mica), observée au microscope électronique à balayage. Le repère blanc sur la gauche de la photo indique la direction du balayage.

Lorsque la limite de solubilité du titane dans la phlogopite est atteinte les deux phases spinelle et rutile apparaissent avec la phlogopite la plus titanifère. La présence de ces deux seules phases, en équilibre avec la phase micacée, s'explique par le fait que dans le tétraèdre $SiO_2 - Al_2O_3 - MgO - TiO_2$, les phases : phlogopite + rutile + spinelle et phlogopite titanifère (T), sont coplanaires (figure 14).

Ces observations, à 1000°C et 1 kbar permettent de tirer les conclusions suivantes :

- la fixation du titane dans la structure de la phlogopite, se réalise comme à 600°C, 1 kbar selon la substitution :



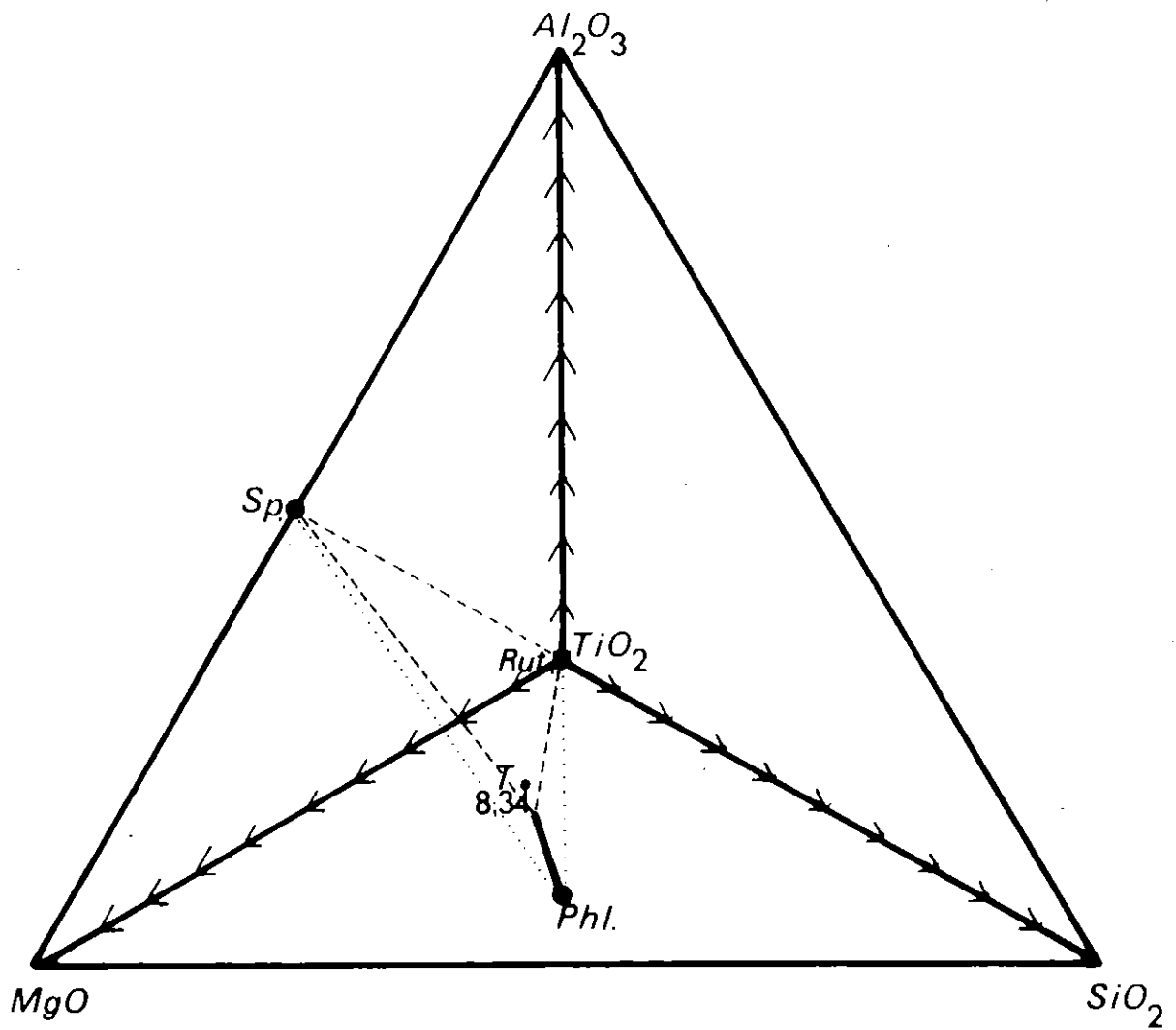
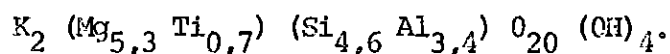


FIG. 14 : DOMAINE DE COMPOSITIONS DE LA PHLOGOPITE TITANIFERE
A 1 000° C ET 1 KBAR.

COMME L'INDIQUE CETTE FIGURE, LES COMPOSITIONS T,
PHLOGOPITE THEORIQUE, RUTILE ET SPINELLE, SONT
COPLANAIRES DANS CE SYSTEME DE REPRESENTATION.

LES COMPOSITIONS SONT EXPRIMEES EN POURCENTAGES MOLAIRES
D'OXYDES.

- la composition de la phlogopite titanifère, dans ces conditions de température et de pression, s'étend de la phlogopite théorique jusqu'à la composition :



- à l'inverse du comportement de l'aluminium, la solubilité du titane dans la phlogopite, à 1 kbar croît nettement lorsque la température augmente. Cependant, des essais réalisés à 1100°C n'ont pas montré une augmentation sensible de la solubilité du titane, par rapport à 1000°C.

III.- INFLUENCE DE LA PRESSION.

Les résultats expérimentaux présentés jusqu'ici, concernant les phlogopites titanifères, ont tous été obtenus à 1 kbar. Nous présentons maintenant l'influence d'une augmentation de pression sur la solubilité du titane dans la phlogopite.

Des essais effectués à 600°C et 2 kbars ont montré une nette diminution de la solubilité du titane dans la phlogopite. Cette solubilité devient inférieure à 0,1% en poids de TiO_2 . Il a alors fallu élever la température de 100°C, à cette pression, pour retrouver la solubilité de 0,07 atome de Ti par maille. A 600°C et 2 kbars, le titane qui ne se fixe pas dans la phase micacée, se concentre dans les phases oxydes $Mg TiO_3$ et TiO_2 , de la même manière qu'à 600°C et 1 kbar. A 1000°C et 7 kbars la solubilité maximale du titane dans la phlogopite, a été trouvée égale à 0,2 atome de Ti par maille. Ces deux séries d'essais permettent de conclure à l'influence défavorable de la pression sur la solubilité du titane dans la phlogopite ; pression et température ont donc un rôle antagoniste. Ce phénomène a également été mis en évidence de la façon suivante : des phlogopites riches en titane, cristallisées à 1000°C et 1 kbar, sont ensuite placées à 1000°C et 7 kbars ; en quelques heures, le titane est exsolvé sous forme d'oxydes.

C H A P I T R E I V

ETUDE DE QUELQUES PROPRIETES PHYSIQUES DES PHLOGOPITES DE SYNTHÈSE

Nous décrirons dans ce chapitre quelques propriétés physiques des micas obtenus au cours de cette étude. Nous avons choisi de présenter les propriétés cristallographiques, des observations par spectrophotométrie d'absorption infrarouge et les résultats d'analyses thermiques (pondérales et différentielles).

I.- PROPRIETES CRISTALLOGRAPHIQUES DES PHLOGOPITES DE SYNTHÈSE.

Les données de diffraction relatives à quelques uns des micas obtenus sont regroupées dans l'annexe. Tous ces micas appartiennent au polytype 1M. Le polytype 2M n'a pas été observé. Parmi les paramètres du mica, seule la distance réticulaire d_{060} a pu être mesurée avec une précision suffisante. Nous avons mesuré systématiquement ce paramètre.

Les mesures ont été effectuées au diffractomètre à rayons X, en

utilisant le rayonnement $K\alpha$ du cobalt ($\lambda K\alpha = \frac{2\lambda K\alpha_1 + \lambda K\alpha_2}{3} = 1,79021 \text{ \AA}$), et corrigées par rapport à la raie 311 du silicium, ajouté comme étalon interne aux produits.

Pour chaque échantillon, six enregistrements ont été effectués. La précision des mesures n'est pas égale pour tous les échantillons, mais dépend de la cristallinité de chaque mica. Les données de ces mesures sont regroupées dans le tableau A.

a) Influence de la substitution Si^{IV} , Mg^{VI} \rightleftharpoons Al^{IV} , Al^{VI} , sur la distance réticulaire d_{060} :

Cette influence peut être mise en évidence par l'étude des valeurs de d_{060} , dans la série phlogopite théorique - $K_2 (\text{Mg}_{6-x-y} \text{Al}_x \square_y)$ $(\text{Si}_{6-x+2y} \text{Al}_{2+x-2y})_2 \text{O}_{20} (\text{OH})_4$, avec $y < 0,1$ et $0 \leq x < 0,90$; cette famille de

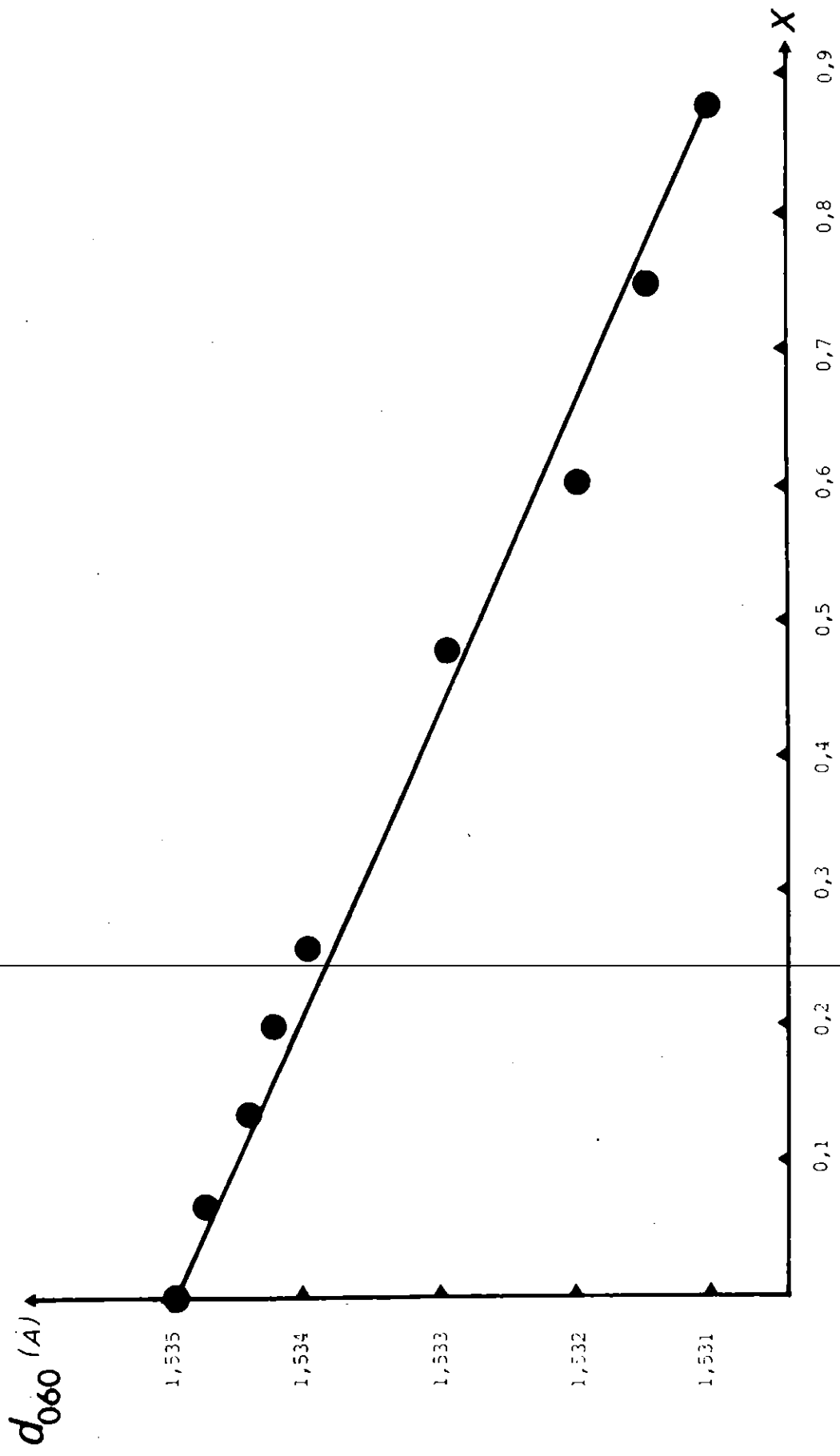


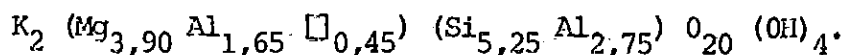
FIGURE 15 : VARIATION DE d_{060} , EN FONCTION DE x , DANS LES PHLOGOPITES DE FORMULE GENERALE $K_2 (Mg_{6-x-y} Al_x \square_y) (Si_{6-x+2y} Al_{2+x-2y}) O_{20} (OH)_4$, avec $y < 0,1$.

micas est proche de la série phlogopite - eastonite (figure 2).

Comme le montre la figure 15, d_{060} décroît linéairement quand x augmente. Lorsque $x = 0$ et $y = 0$ (phlogopite théorique) d_{060} mesure $1,5349 \pm 0,0003$ Å. Le mica ayant une composition ($x = 0,38$ $y = 0,09$) proche de l'eastonite, a une distance réticulaire d_{060} égale à $1,5309 \pm 0,0007$ Å.

b) Allure générale de la variation de d_{060} avec la composition de la phlogopite, dans le système $K_2O - MgO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$.

La figure 16 présente la variation de d_{060} suivant une ligne (a-g) joignant les valeurs extrêmes mesurées de d_{060} . Les compositions des micas sur la droite a-g sont reliées par la relation $y = 0,273 x$. Suivant cette droite a-g, la décroissance de d_{060} est linéaire, depuis la valeur $1,5349 \pm 0,0003$ Å dans la phlogopite théorique (a), jusqu'à la valeur $1,5250 \pm 0,0009$ Å dans le mica g, de formule



Le report de quelques valeurs extrêmes, sur la figure 16, montre que l'augmentation du nombre de sites supposés vacants, fait croître en général la distance d_{060} (séries c' - c'' , d' - d'' , e' - e'' , f' - f''). Il existe une exception, la série b' - b'' , où d_{060} décroît quand le nombre de sites vacants augmente.

La figure 17 indique l'allure générale de la variation de d_{060} avec la composition des phlogopites sans titane obtenues à 600°C et 1 kbar. Le tracé des lignes iso- d_{060} a été réalisé à partir de la relation (page suivante).

Le mica lacunaire sans aluminium (L) a une distance réticulaire $d_{060} = 1,513 \pm 0,003$ Å. La mauvaise précision de cette mesure provient d'un élargissement important des pics de diffraction de ce mica. Remarquons toutefois que cette valeur de d_{060} est très inférieure à toutes celles que nous avons mesurées dans les phlogopites alumineuses. Cette valeur est comprise entre 1,50 Å, caractéristique des micas dioctaédriques tels que la muscovite, et la valeur 1,53 - 1,55 Å que l'on rencontre dans les micas trioctaédriques, comme par exemple les biotites.

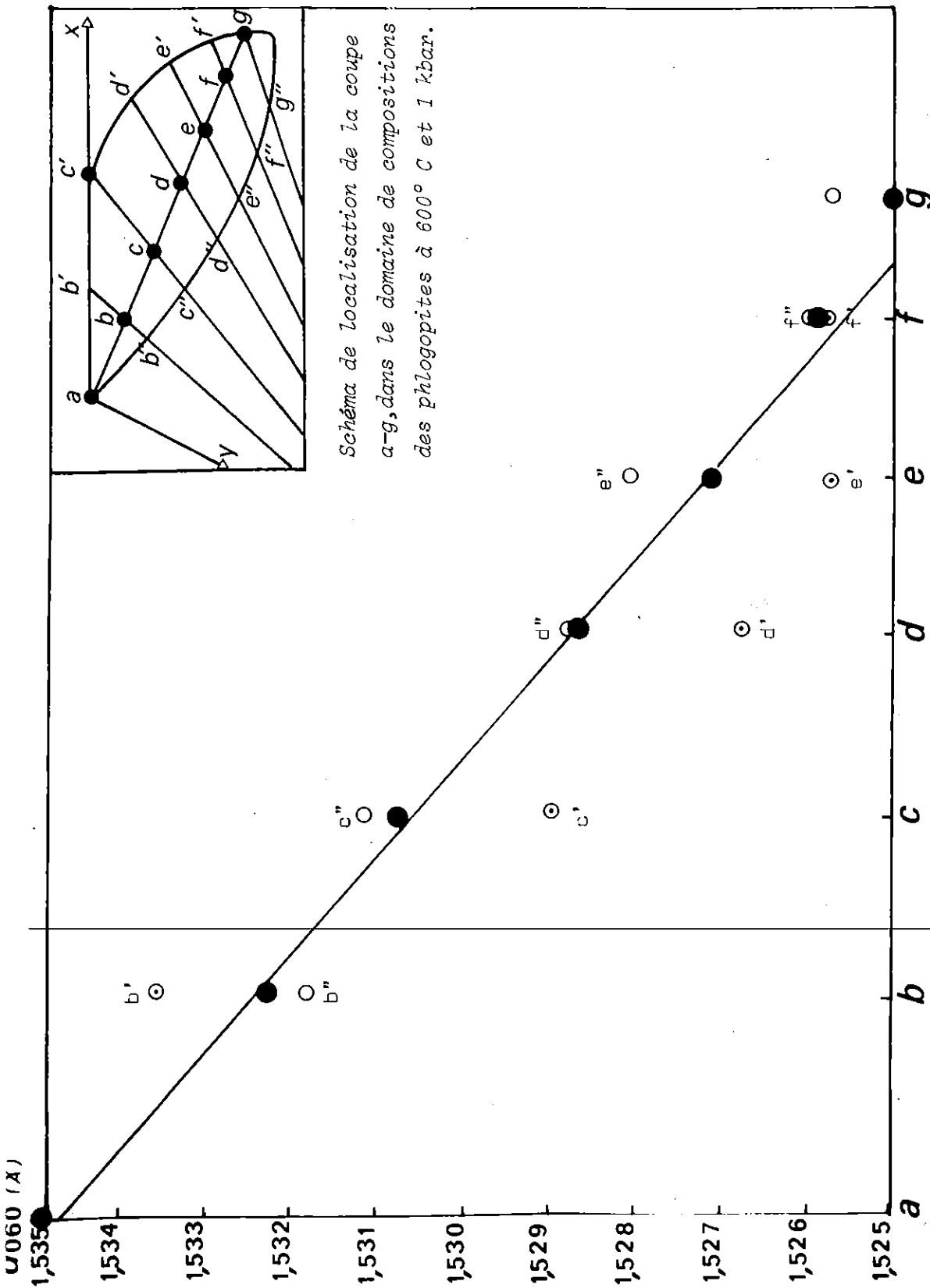


FIG. 16 : VARIATION DE d_{060} DES PHLOGOPITES AVEC LEUR COMPOSITION (600°C, 1 KBAR)

(a) $\text{K}_2 \text{Mg}_6 (\text{Si}_6 \text{Al}_2)_{20} (\text{OH})_4$

(g) $\text{K}_2 \text{Mg}_3,90 \text{Al}_{1,65} (\text{Si}_{5,25} \text{Al}_{2,75})_{20} (\text{OH})_4$

Schéma de localisation de la coupe a-g, dans le domaine de compositions des phlogopites à 600°C et 1 kbar.

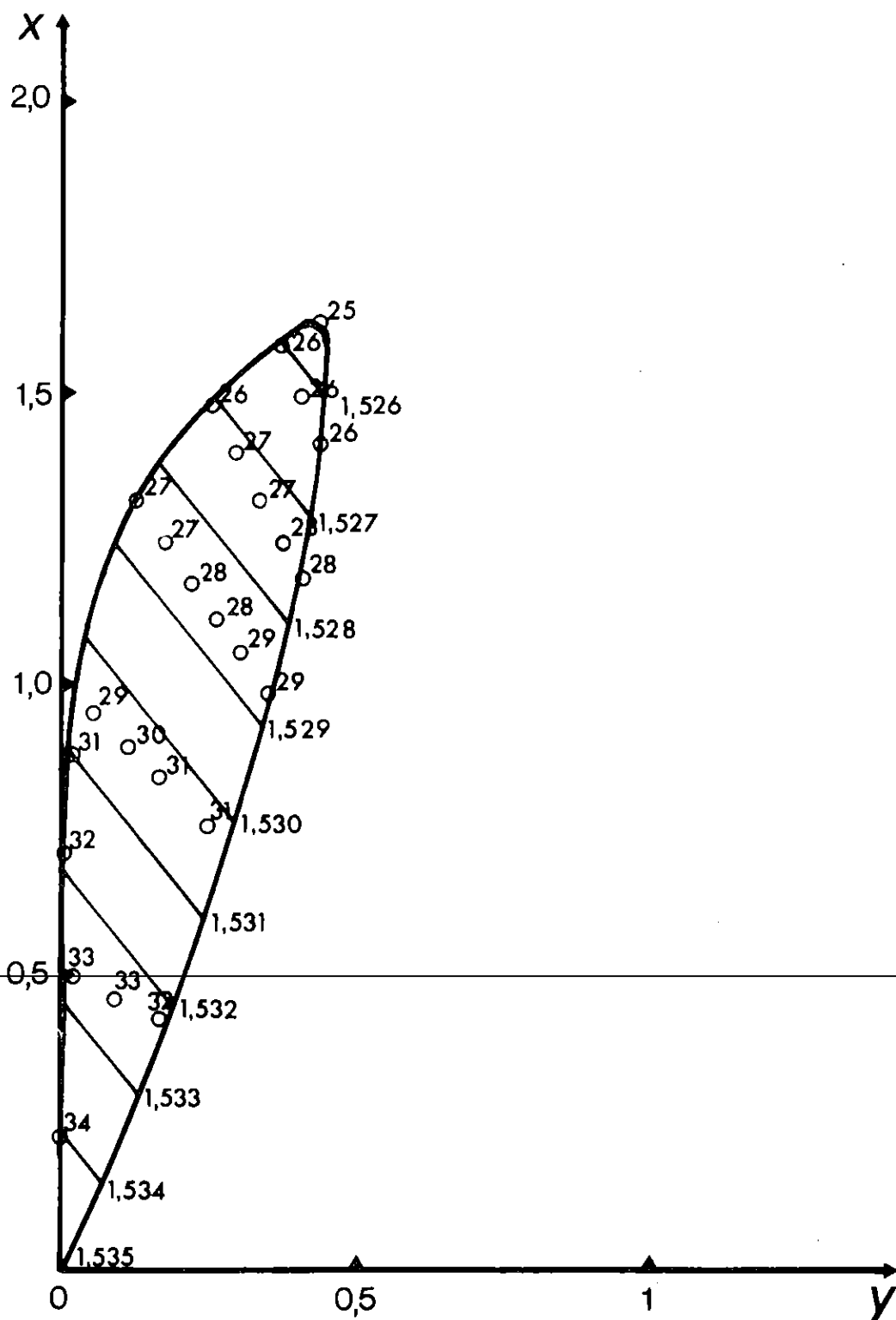


FIG. 17 : TRACE DES LIGNES ISO- d_{060} , D'APRES LA RELATION δ DU CHAPITRE IV.
 DANS CETTE FIGURE, LE DOMAINE DE COMPOSITION DE PHLOGOPITES DE FORMULE
 GENERALE $K_2 (Mg_{6-x-y} Al_x \square_y) (Si_{6-x+2y} Al_{2+x-2y}) O_{20} (OH)_4$, EST RAPPORTE
 AUX AXES x ET y , ORTHONORMES.

c) Influence de la substitution $2\text{Si}^{\text{IV}}, \text{Mg}^{\text{VI}} \rightleftharpoons 2\text{Al}^{\text{IV}}, \text{Ti}^{\text{VI}}$ sur la distance d_{060}

Cette influence a pu être précisée en mesurant la distance réticulaire d_{060} des phlogopites titanifères cristallisées à 1000°C et 1 kbar, car dans ces conditions la substitution $2\text{Si}^{\text{IV}}, \text{Mg}^{\text{VI}} \rightleftharpoons 2\text{Al}^{\text{IV}}, \text{Ti}^{\text{VI}}$ a l'étendue maximale.

Comme l'indiquent les valeurs mesurées sur les échantillons 26 à 33 du tableau A, la fixation du titane dans la phlogopite ne modifie pas la distance réticulaire d_{060} , dans les limites de précision des mesures.

On remarque donc une très nette différence entre les influences de l'ion Al^{3+} et de l'ion Ti^{4+} , sur la distance réticulaire d_{060} , lorsque ces ions se substituent à Mg^{2+} en site octaédrique. Il est vraisemblable qu'une corrélation existe entre ces influences et les rayons ioniques des ions concernés. Al^{3+} ($r = 0,51 \text{ \AA}$) se substituant à Mg^{2+} ($r = 0,66 \text{ \AA}$) diminue fortement d_{060} , alors que Ti^{4+} ($r = 0,68 \text{ \AA}$) ne modifie pas cette distance.

De nombreuses formules empiriques, basées sur l'analyse d'échantillons de micas naturels, ont été proposées, reliant le paramètre b des micas trioc-taédriques à leur composition chimique. Citons en particulier la formule de BRINDLEY G.W. (1951) :

$$b = (3,90 + 0,12 \text{ Al}^{\text{IV}} + 0,66 \text{ Mg}^{\text{VI}} + 0,083 \text{ Fe}^{\text{VI}} + 0,022 \text{ Ti}^{\text{VI}}) \text{ kX},$$

ou celle plus récente de DRITS V.A. (1968) :

$$b = 3,845 + 0,099 \text{ K} + 0,062 \text{ Mg} + 0,107 \text{ Fe}^{2+} + 0,077 \text{ Fe}^{3+} + 1,66 \text{ Ti} \\ + 0,080 \text{ Al}^{\text{IV}} + 0,036 \text{ Li} \text{ \AA}$$

où K, Mg, Fe, Al, Ti, ... sont les nombres de cations dans une demi-maille.

Il était intéressant d'essayer d'établir une formule similaire, avec les données de la présente étude sur les phlogopites sans fer.

Cette relation a été obtenue par une méthode de moindres carrés :

$$d_{060} = 1,5350 - 4,56 \cdot 10^{-4} (6-\text{Si}) - 3,02 \cdot 10^{-9} (2-\text{Al}^{\text{IV}}) + 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ Al}^{\text{VI}} \\ - 6,45 \cdot 10^{-3} (6-\text{Mg}) + 7,18 \cdot 10^{-3} \text{ Ti} + 1,1 \cdot 10^{-8} \square \text{ \AA} \quad (\text{relation } \S)$$

où Si, Al^{IV} , Al^{VI} , Mg, Ti, \square , sont les nombres de cations de chaque espèce ou de lacunes, par maille.

TABLEAU A

Liste des valeurs mesurées et recalculées, de d_{060} , des phlogopites et titanophlogopites de synthèse.

	Si	Al IV	Al VI	Mg	Ti	\square	d mesuré **	d calculé	$\Delta = d_{mes.} - d_{cal.}$
1	6,000	2,000	0,000	6,000	0,000	0,000	1,5349/3	1,5348	0,0001
2	5,750	2,250	0,250	5,750	"	"	1,5343/6	1,5337	0,0006
3	5,650	2,350	0,350	5,650	"	"	1,5335/7	1,5332	- 0,0003
4	5,550	2,450	0,450	5,550	"	"	1,5332/5	1,5328	0,0004
5	5,500	2,500	0,500	5,500	"	"	1,5330/7	1,5326	0,0004
6	5,250	2,750	0,750	5,250	"	"	1,5319/5	1,5315	0,0004
7	5,000	3,000	1,000	5,000	"	"	1,5309/7	1,5304	0,0005
8	5,625	2,375	0,475	5,475	"	0,050	1,5325/4	1,5324	0,0001
9	5,650	2,150	0,430	5,430	"	0,140	1,5318/4	1,5321	- 0,0003
10	5,150	2,850	0,950	5,000	"	0,050	1,5288/7	1,5303	- 0,0015
11	5,300	2,700	0,900	5,000	"	0,100	1,5303/4	1,5303	0,0000
12	5,450	2,550	0,850	5,000	"	0,150	1,5310/6	1,5302	0,0008
13	5,600	2,400	0,800	5,000	"	0,200	1,5311/7	1,5302	0,0009
14	5,550	2,450	1,050	4,650	"	0,300	1,5285/5	1,5288	- 0,0003
15	5,725	2,275	0,975	4,675	"	0,350	1,5287/5	1,5288	- 0,0001
16	5,375	2,625	1,125	6,625	"	0,250	1,5280/5	1,5265	- 0,0005
17	4,800	3,200	1,600	4,200	"	0,200	1,5257/5	1,5866	- 0,0009
18	5,000	3,000	1,500	4,250	"	0,250	1,5270/5	1,5268	0,0002
19	5,200	2,800	1,400	4,300	"	0,300	1,5271/5	1,5270	0,0001
20	5,400	2,600	1,300	4,350	"	0,350	1,5260/8	1,5271	0,0009
21	5,075	2,925	1,625	4,025	"	0,350	1,5258/7	1,5257	0,0001
22	5,300	2,700	1,500	4,100	"	0,400	1,5250/9	1,5250	0,0010
23	5,525	2,475	1,375	4,175	"	0,450	1,5259/6	1,5262	0,0003
24	5,250	2,750	1,650	3,900	"	0,450	1,5250/9	1,5250	0,0000
25	5,500	2,500	1,500	4,000	"	0,500	1,5258/8	1,5254	0,0004
26	5,900	2,100	"	5,950	0,050	0,000	1,5345/6	1,5348	- 0,0002
27	5,700	2,300	"	5,850	0,150	"	1,5341/5	1,5348	- 0,0007
28	5,600	2,400	"	5,800	0,200	"	1,5345/5	1,5347	- 0,0002
29	5,250	2,750	"	5,625	0,375	"	1,5344/6	1,5347	- 0,0003
30	5,000	3,000	"	5,500	0,500	"	1,5347/4	1,5347	0,0000
31	5,500	2,500	"	5,750	0,250	"	1,5340/6	1,5347	0,0007
32	5,750	2,250	"	5,875	0,125	"	1,5341/6	1,5348	- 0,0007
33	4,700	3,300	"	5,350	0,650	"	1,5350/6	1,5347	0,0003

** Nous avons utilisé l'écriture 1,5349/3 pour indiquer la précision des mesures, ce symbole / 3 signifie $\cdot 0,0003$.

On remarque d'après cette formule, que les cations hexacoordinés ont l'influence la plus importante sur d_{060} . Cependant, le rôle des cations tétra-coordinés n'est pas négligeable, puisque le coefficient affectant la variation du nombre de Si n'est inférieur à ceux relatifs à Mg^{VI} , Al^{VI} et Ti^{VI} , que d'un ordre de grandeur.

Nous présentons dans le tableau A, les valeurs de d_{060} , recalculées à partir de la formule précédente et de la composition de chaque mica. Les écarts Δ , entre valeurs mesurée et calculée, nous ont paru acceptables ($|\Delta| = 4,3 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$).

II.- ETUDE DE QUELQUES ECHANTILLONS DE PHLOGOPITE PAR SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION DANS L'INFRAROUGE.

Nous avons décrit certaines phlogopites comme étant lacunaires, dans les précédents chapitres. C'est la composition globale de ces micas, ainsi que le calcul de leur formule structurale, qui nous a suggéré la présence de lacunes, mais celles-ci n'ont pas été mises en évidence d'une manière directe. Seules certaines propriétés physiques des phlogopites peuvent permettre de conclure de façon formelle à la présence de sites vacants dans la structure.

Comme l'a montré MAUGUIN C. (1913), la mesure précise de la densité des micas permet d'établir leur formule structurale sans introduire aucune hypothèse. La petite taille des cristaux de phlogopites de synthèse (0,5 à 5 μ en moyenne) rend impossible cette mesure avec la précision nécessaire. Pour la même raison, un affinement de la structure cristalline de ces micas est impossible. Par contre la finesse des paillettes micacées se prête bien à une étude par spectrophotométrie d'absorption dans l'infrarouge.

Dans l'espoir d'obtenir des informations supplémentaires sur ces micas, nous avons confié l'étude des 7 échantillons suivants à Dr. H. KODAMA, du "Soil Research Institute of Canadian Department of Agriculture (OTTAWA)".

Les échantillons ont été pastillés sous vide avec du K Br, ou mêlés à du Nujol. Dans quelques cas, un dépôt partiellement orienté de ces micas, sur une face d'un disque de K Br, a été préparé. Cette orientation permet de connaître l'influence sur le spectre, de l'angle d'incidence du faisceau infrarouge, par rapport au plan de clivage (001) des micas.

Dans la description des spectres, nous avons utilisé le cm^{-1} , comme unité de nombre d'ondes ν du rayonnement infrarouge. ν (en cm^{-1}) est relié à la longueur d'onde λ (en microns), par la relation $\nu = 10000/\lambda$.

1	K_2	Mg_6		$(Si_6 \quad Al_2)$	O_{20}	$(OH)_4$
2	K_2	$(Mg_{5,45} \quad Al_{0,45} \quad \square_{0,1})$		$(Si_{5,75} \quad Al_{2,25})$	O_{20}	$(OH)_4$
3	K_2	$(Mg_5 \quad Al_{0,75} \quad \square_{0,25})$		$(Si_{5,75} \quad Al_{2,25})$	O_{20}	$(OH)_4$
4	K_2	$(Mg_{4,3} \quad Al_{1,4} \quad \square_{0,3})$		$(Si_{5,2} \quad Al_{2,8})$	O_{20}	$(OH)_4$
5	K_2	$(Mg_{3,9} \quad Al_{1,65} \quad \square_{0,45})$		$(Si_{5,25} \quad Al_{2,75})$	O_{20}	$(OH)_4$
6	K_2	$(Mg_4 \quad Al_{1,5} \quad \square_{0,5})$		$(Si_{5,5} \quad Al_{2,5})$	O_{20}	$(OH)_4$
7	K_2	$(Mg_5 \quad \square_1)$	Si_8		O_{20}	$(OH)_4$

Les figures 13 et 20 montrent les deux régions caractéristiques des spectres de micas obtenus sur quelques-uns de nos échantillons. La première région se situe dans le proche infrarouge, elle s'étend de 4000 à 3500 cm^{-1} . Dans ce domaine de fréquences, les pics qui apparaissent sont attribués aux vibrations de la liaison O-H. La seconde région se trouve entre 1800 et 300 cm^{-1} , elle est due aux vibrations du réseau silicaté du mica. Entre ces deux groupes de pics, on distingue trois bandes d'absorption, vers 1630, 3175 et 3420 cm^{-1} , dues aux molécules d'eau adsorbées.

a) Bandes d'absorption entre 4000 et 3500 cm^{-1} (liaison O-H).

La figure 13 montre les spectres de divers échantillons, dans cette région.

On remarque une nette variabilité des spectres, selon la composition de l'échantillon. Dans le cas de la phlogopite ayant la composition théorique, un seul pic, d'intensité assez faible, est observé, à 3724 cm^{-1} . Lorsque la quantité d'aluminium dans le mica augmente (ainsi que la quantité supposée de lacunes), ce pic se déplace vers les fréquences plus basses, tandis qu'un autre pic apparaît, vers 3635 cm^{-1} , dans les spectres des micas très alumineux et très lacunaires (échantillons 4 et 6).

Le spectre du mica sans aluminium est totalement différent des spectres des phlogopites alumineuses. Trois pics de faible intensité, mais très nets, apparaissent à 3735, 3695 et 3625 cm^{-1} avec un pic très intense à 3592 cm^{-1} .

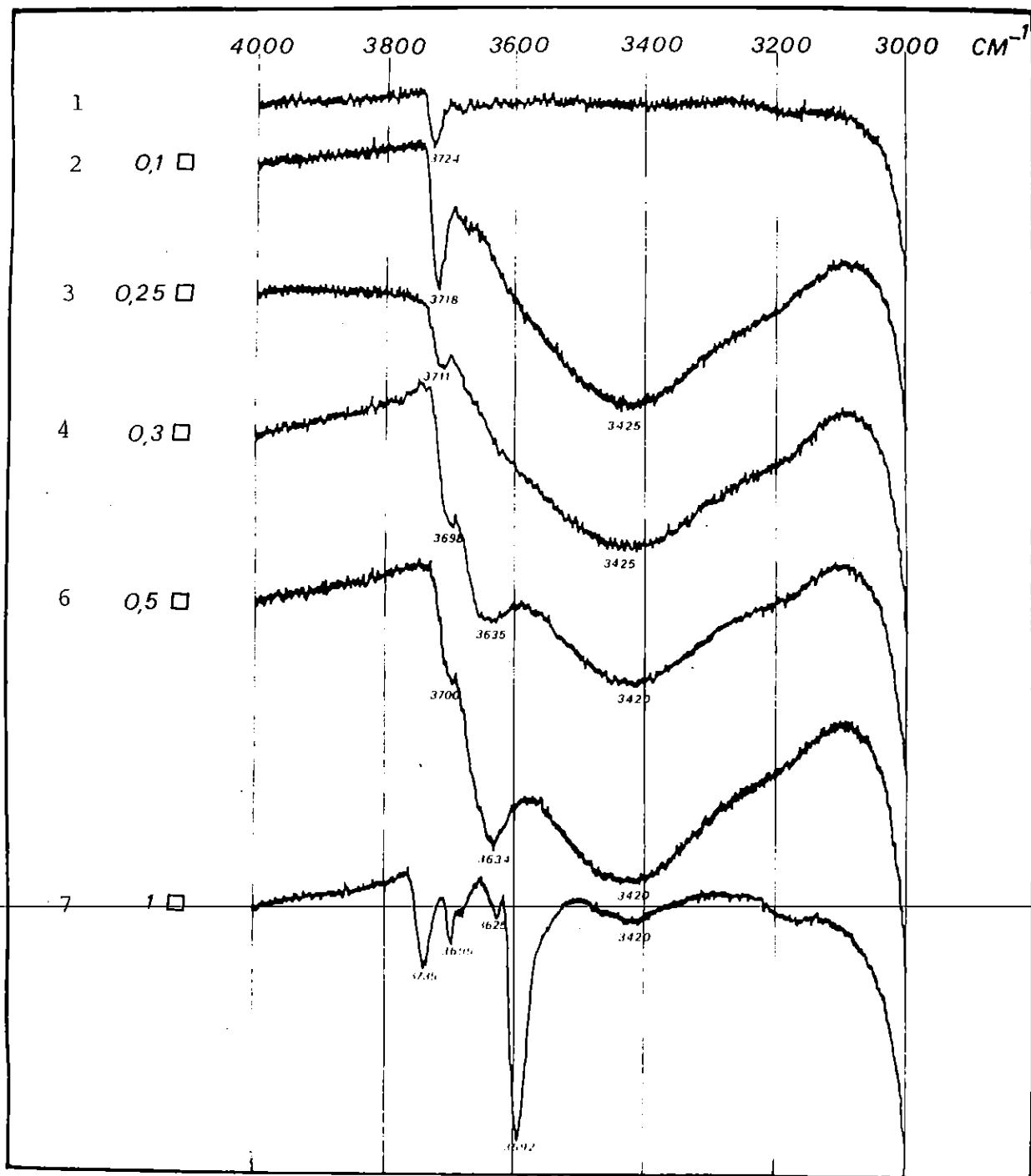


FIGURE 18 DOMAINE 3000 A 4000 CM^{-1} DU SPECTRE D'ABSORPTION INFRAROUGE DE QUELQUES PHLOGOPITES DE SYNTHÈSE

b) Essai d'interprétation de la partie des spectres, attribués aux ions OH^- .

Le phénomène d'absorption infrarouge par un corps cristallin, se produit lorsque la fréquence du rayonnement incident coïncide avec la fréquence de vibration de certaines liaisons interatomiques. Dans le cas très simple, d'un couple d'atomes A-B, de masses M_A et M_B , le nombre d'ondes du rayonnement absorbé par la liaison A-B, s'exprime par la relation $\nu = \frac{1}{2\pi c} \left(\frac{k}{\mu}\right)^{1/2}$

μ est la masse réduite des atomes A et B et vaut $(M_A \cdot M_B / M_A + M_B)$,

k est la constante de rappel de la force de liaison A-B, qui dépend non seulement des atomes A et B, mais également de l'environnement atomique de ces atomes dans le réseau cristallin, et c, la vitesse de la lumière.

Lorsqu'un atome A est entouré de plusieurs atomes B, C, D, etc... de nature différente, la fréquence de vibration de chaque liaison A-B, A-C, A-D, etc... peut être différente. Le spectre d'absorption infrarouge devient complexe et se caractérise le plus souvent par l'apparition de plusieurs pics. L'interprétation des spectres infrarouges des silicates a été réalisée jusqu'à présent d'une façon empirique en comparant différents échantillons, de composition chimique et de structure cristalline connues.

Grâce aux travaux de TSUBOI M. (1950), STUBICAN V. et ROY R. (1961), VEDDER W. et McDONALD R.S. (1963), VEDDER W. (1964), JØRGENSEN P. (1966), le spectre des micas, semble être l'un des mieux interprétés parmi les silicates.

Comme nous l'avons vu au paragraphe I du chapitre I, les ions Mg^{2+} des sites octaédriques de la phlogopite théorique, sont rangés sur un plan parallèle à la face (001) du mica. Chaque ion OH^- se trouve au sommet d'un tétraèdre pratiquement régulier, constitué par cet ion et trois ions Mg^{2+} . L'ion OH^- subit très fortement l'influence des ions des sites octaédriques, et très peu celle des ions tétracoordonnés, beaucoup plus éloignés. D'après les travaux de VEDDER W. et McDONALD R.S. (1963), sur un monocristal de phlogopite, la direction de la liaison O-H, est perpendiculaire au clivage (001). Le fait qu'on observe qu'un seul pic, dû à la vibration de cette liaison O-H, a été interprété par JØRGENSEN P. (1966). Cet auteur a montré que la résultante des forces attractives et répulsives exercées par les ions environnants sur le proton H^+ de l'ion hydroxyle est telle qu'une seule direction de vibration de la liaison O-H est possible. Cette vibration de la liaison O-H, perpendiculaire au plan (001) du mica, correspond à un pic de faible intensité vers 3700 cm^{-1} .

VEDDER W. et al. ont nommé ce pic, bande N.

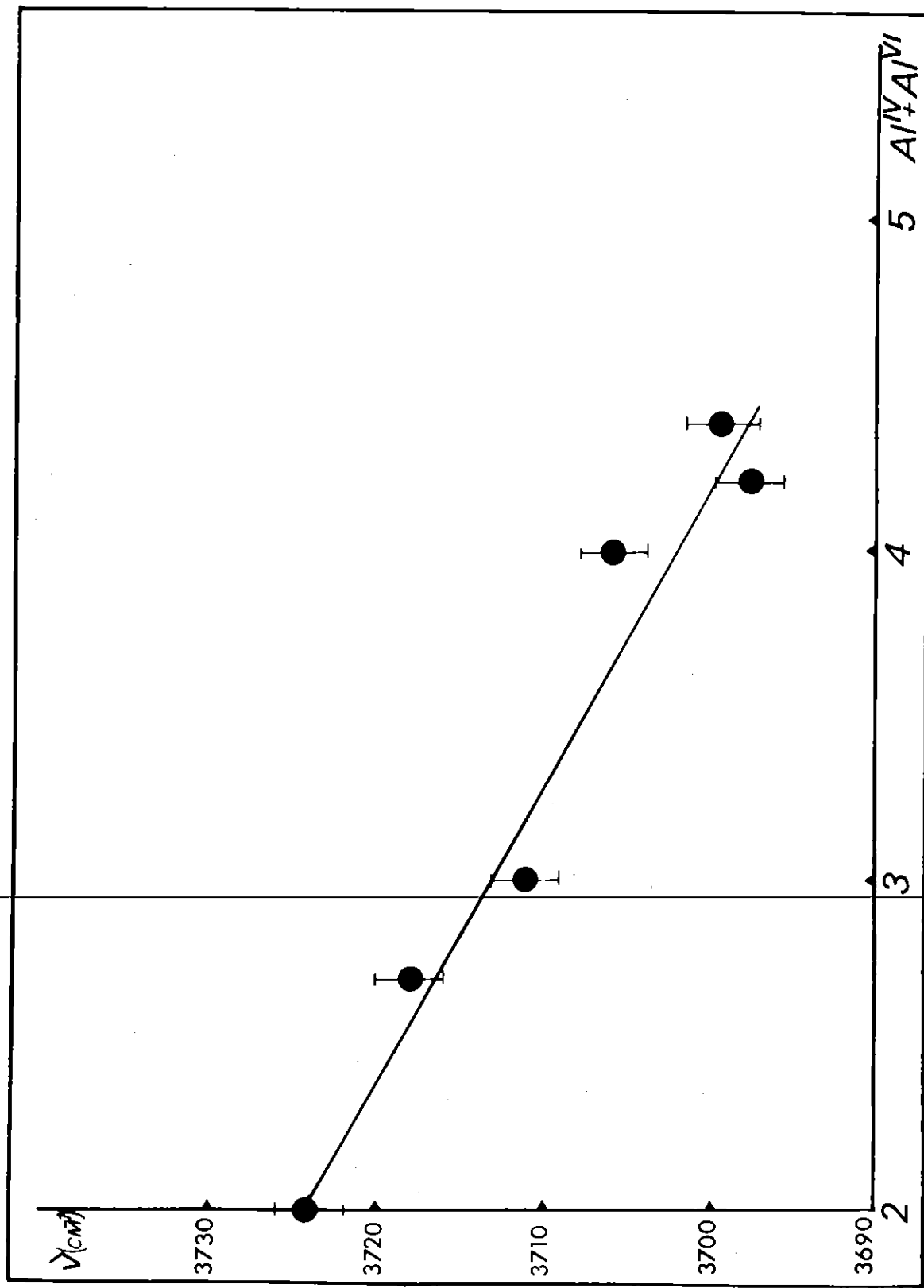


FIGURE 19 VARIATION DE LA FREQUENCE DE LA BANDE "N" DES PHLOGOPITES, EN FONCTION DE LEUR TENEUR EN ALUMINIUM

La fixation d'aluminium en site octaédrique et en site tétraédrique, produit une modification dans la répartition des charges positives autour de l'ion OH^- . La couche octaédrique devient plus chargée que dans la phlogopite théorique, tandis que la couche tétraédrique l'est moins.

Ceci entraîne dans nos échantillons, un déplacement de la bande N, vers les plus basses valeurs de ν (figure 19). Cette diminution de nombre d'ondes indique que l'énergie de la liaison O-H diminue, lorsque la teneur en aluminium augmente dans la phlogopite.

Par contre, pour le mica sans aluminium (L), le phénomène inverse se produit (échantillon n° 7). La couche octaédrique est beaucoup moins chargée du fait des lacunes supposées, que dans la phlogopite théorique, alors que la couche tétraédrique l'est plus. Il y a augmentation du nombre d'ondes de la bande N qui devient 3735 cm^{-1} .

D'autre part, lorsqu'une certaine quantité d'aluminium ou de lacunes, est présente dans les sites octaédriques, tous les ions OH^- n'ont plus les mêmes premiers voisins. Lorsque cet ion est adjacent à des ions de charge différente ou à une lacune, la résultante des forces exercées sur le proton, par les ions octaédriques proches voisins, n'est plus dirigée suivant la normale au clivage (001) du mica, et son intensité varie.

Plusieurs directions de vibration de la liaison O-H peuvent alors exister, ce qui peut entraîner l'apparition de pics supplémentaires dans le spectre d'absorption.

~~L'attribution des pics, autres que la bande N, apparaissant dans le spectre des échantillons 4, 6 et 7, de la figure 20, ne peut être réalisée que par analogie avec des échantillons de compositions et de structure connues, étudiés par les auteurs précédents.~~

D'après Dr. H. KODAMA, l'intensité du pic à 3592 cm^{-1} est insensible à l'inclinaison des paillettes de micas par rapport au faisceau infrarouge incident. Ceci permet de conclure que les ions OH^- dont la vibration de la liaison engendre ce pic, sont très inclinés par rapport au clivage (001). Cette situation a été observée dans le cas de la muscovite, qui possède des sites octaédriques vacants.

Après analyse des phyllosilicates naturels, JØRGENSEN P. (1966), attribue la bande à 3620 cm^{-1} observée dans la muscovite, à des ions OH^- adjacents à deux ions Al^{3+} et à un site vacant.

De même, les montmorillonites et les illites dioctaédriques présentent une bande d'absorption à $3620 - 3630 \text{ cm}^{-1}$ [GRIM R.E. et KULBICKI G. (1961), KODAMA H. et OINUMA K. (1962), HAYASHI H. et OINUMA K. (1963)]. Tous ces phyllosilicates possèdent de l'aluminium en sites octaédriques et certains sites octaédriques vacants. VEDDER W. et McDONALD R.S., attribuent à l'association $R^{2+} - R^{2+} - \square$ ($R^{2+} = \text{Fe}^{2+}$ ou Mg^{2+}), le pic observé vers 3625 cm^{-1} dans le spectre de certaines biotites.

Par analogie avec ces diverses observations, il semble que le pic observé vers 3635 cm^{-1} , dans les échantillons 4 et 6 (figure 13), corresponde à des ions OH^- adjacents à une lacune octaédrique et à deux cations.

En comparant nos observations avec celles de VEDDER W. et al., il semble que les pics qui apparaissent à 3625 et 3592 cm^{-1} dans le spectre du mica sans aluminium (L), puissent être attribués à des ions OH^- adjacents à une lacune octaédrique.

L'existence de sites vacants est donc vraisemblable, particulièrement dans le mica sans aluminium (L). Cependant, l'interprétation donnée pour les différents pics observés n'est qu'empirique. Une étude plus complète doit être entreprise sur des échantillons de compositions variées, bien orientés par rapport au faisceau infrarouge. L'étude de phlogopites contenant des ions tels que Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Ga^{3+} , Ge^{4+} , Ti^{4+} , OD^- , doit être également la source de nombreuses informations.

c) Spectres d'absorption dans le domaine $1800 - 300 \text{ cm}^{-1}$.

La figure 20 reproduit cette région du spectre pour chaque échantillon.

Tous les enregistrements présentent deux pics très intenses, entre 460 et 490 cm^{-1} , et entre 970 et 1010 cm^{-1} . Dans le mica sans aluminium (L), un autre pic apparaît à 1123 cm^{-1} , en plus du pic à 968 cm^{-1} (échantillon 7). Le pic à 1000 cm^{-1} , dans la phlogopite (Phl.), possède un épaulement à 1046 cm^{-1} (échantillon 1).

Entre ces deux pics principaux, de nombreux pics apparaissent, d'intensité plus faible, vers 550 , 630 , 700 , 770 et 820 cm^{-1} .

Les pics de cette région $1800 - 300 \text{ cm}^{-1}$ ont été attribués au réseau silicaté du mica, par comparaison entre les spectres de différents phyllosilicates. Le pic d'absorption situé vers 1000 cm^{-1} , est dû à la vibration longitudinale de la liaison Si-O. L'épaulement à 1046 cm^{-1} , apparaissant dans le spectre de la phlogopite théorique, est attribué à la vibration transversale de la liaison Si-O ; il en est de même du pic à 1123 cm^{-1} , de l'échantillon 7 (mica sans aluminium).

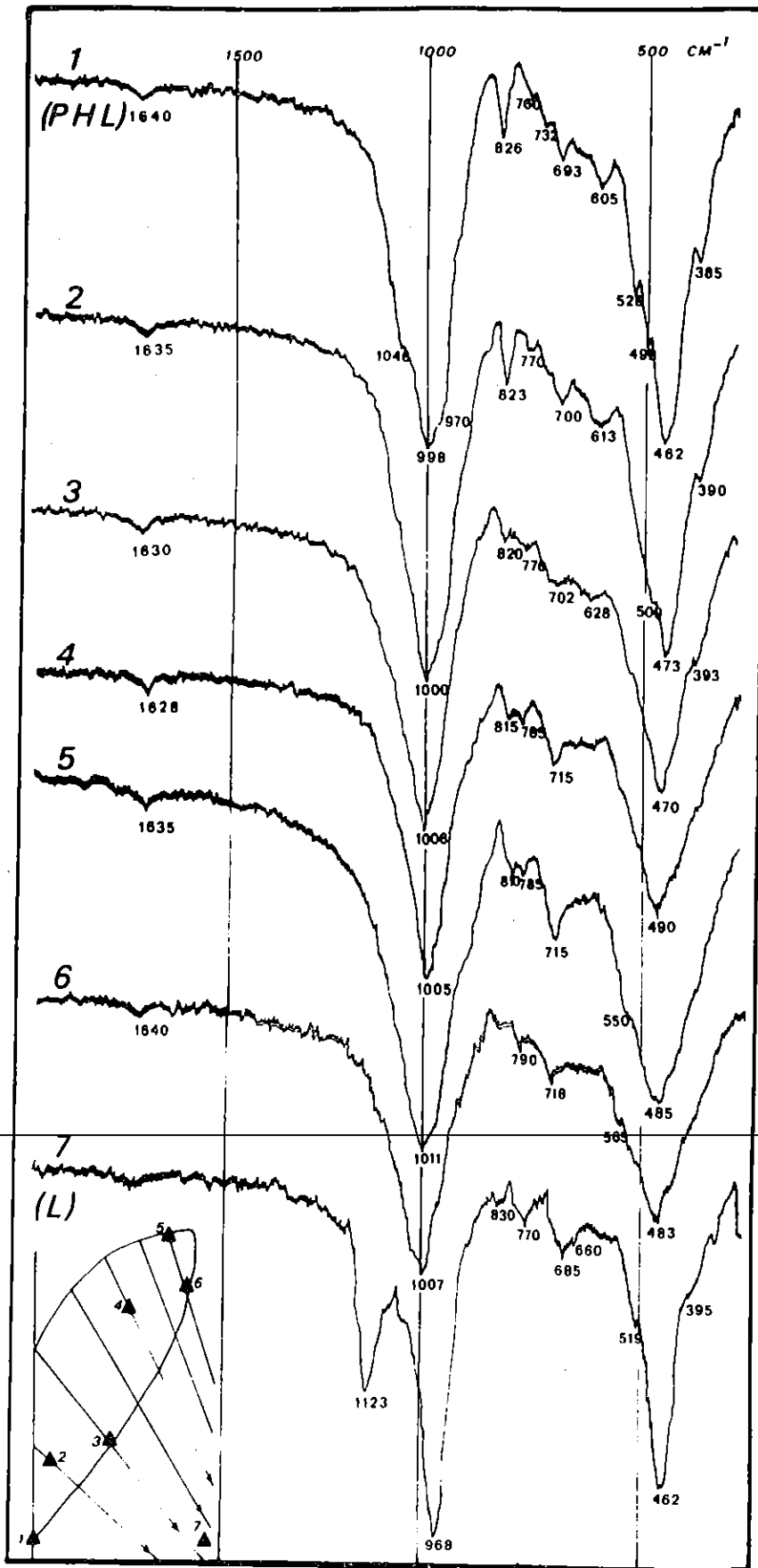


FIGURE 20

SPECTRES D'ABSORPTION INFRA-ROUGE DANS LE DOMAINE $300-1800 \text{ cm}^{-1}$

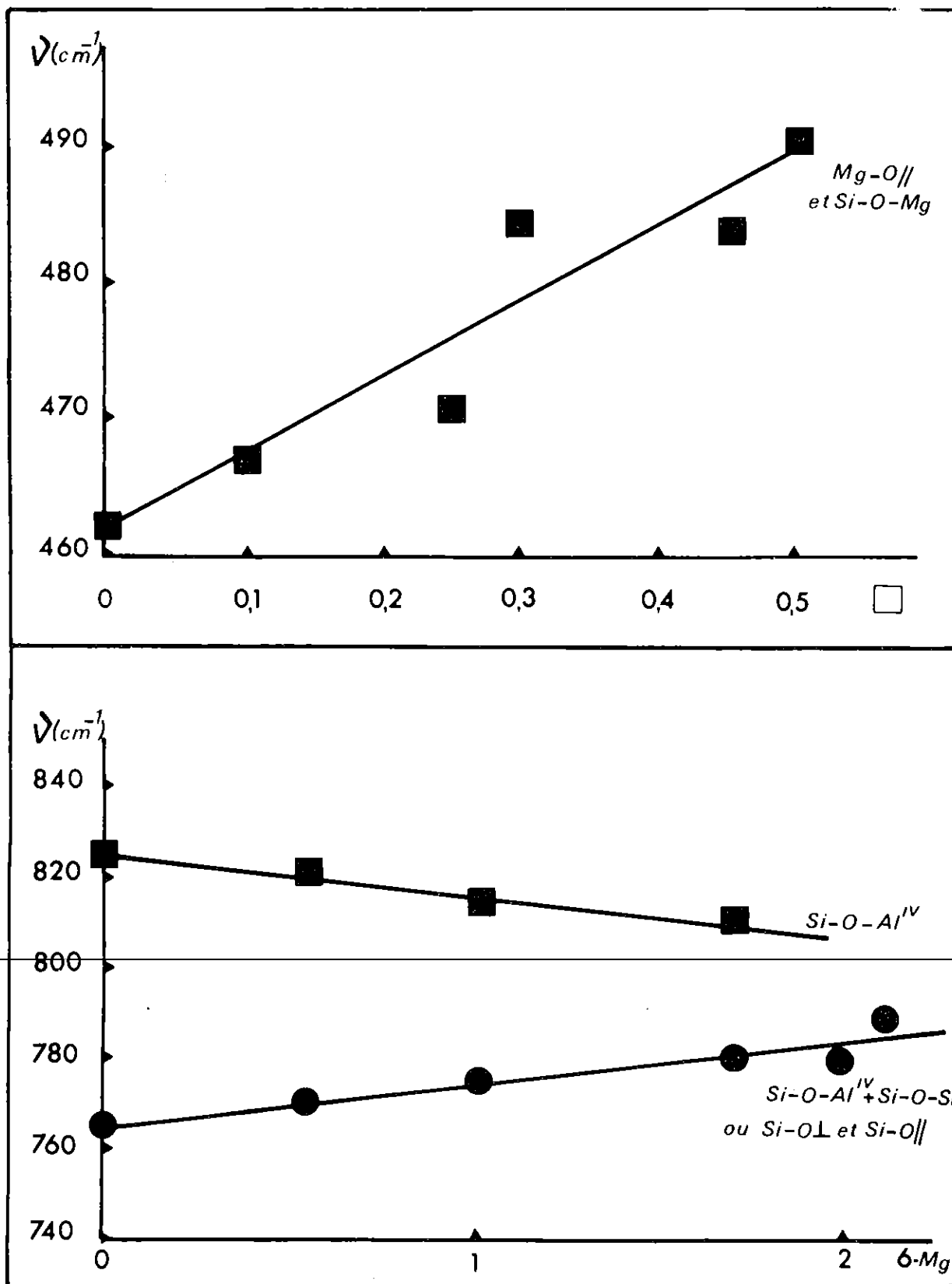


FIGURE 21 VARIATION DE LA FREQUENCE DE QUELQUES PICS D'ABSORPTION INFRAROUGE EN FONCTION DE LA COMPOSITION DU MICA.

LYONS R.J.P. et TUDDENHAM W.M. (1960) ont remarqué, en étudiant les spectres de divers échantillons de lépidolites, de compositions variables, que la fréquence et l'intensité du pic attribué à la vibration transversale Si-0 croissait, lorsque la quantité d'aluminium tétraédrique diminuait. Lorsque le nombre d'aluminium tétracoordonnés devient très faible ($Al^{IV} / Si^{IV} \approx 0,05$), la fréquence de ce pic est d'environ 1130 cm^{-1} . Cette fréquence est très semblable à celle que nous pouvons observer dans l'échantillon 7 (1123 cm^{-1}), qui ne contient pas d'aluminium tétraédrique.

Le rapport Al^{IV} / Si^{IV} égale 0,33 dans la phlogopite (Phl.), le pic Si-0 transversal apparaît à 1046 cm^{-1} . Dans les échantillons 2 à 6, le rapport Al^{IV} / Si^{IV} est très supérieur à cette valeur 0,33 aucun pic, autre que celui à 1000 cm^{-1} , n'apparaît plus dans cette région du spectre d'absorption.

Les autres pics du spectre, ne subissent que quelques variations de fréquence lorsque varie la composition de l'échantillon ; les principales variations sont représentées sur la figure 21. Une tentative d'attribution des pics concernés, est indiquée sur la figure. (Dr. H. KODAMA).

III.- ANALYSES THERMIQUES DE QUELQUES ÉCHANTILLONS DE PHLOGOPITES DE SYNTHÈSE.

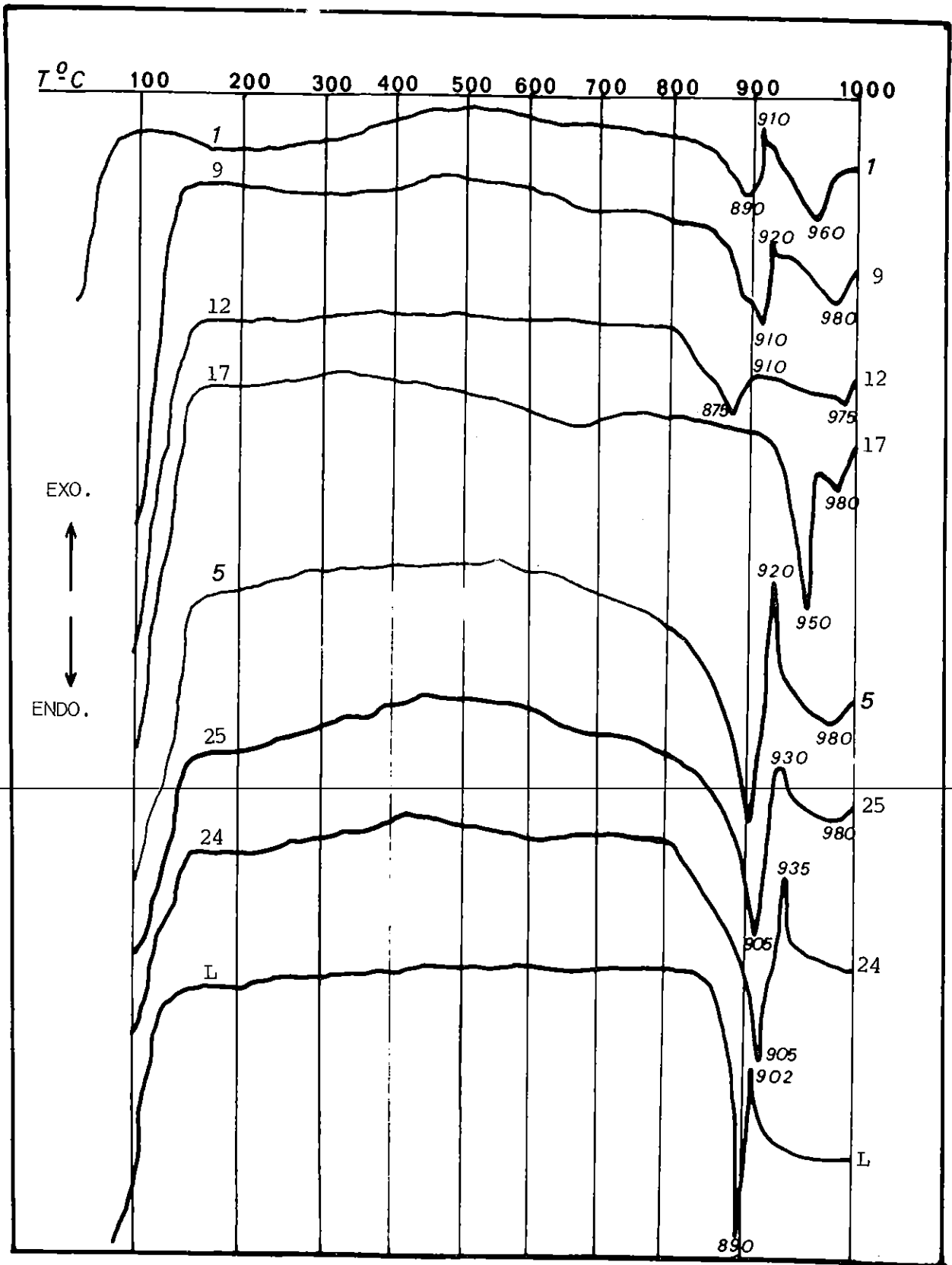
Nous avons effectué l'analyse thermique pondérale de quelques phlogopites en calcinant à poids constant, de 50° en 50°C jusqu'à 1000°C , une centaine de milligrammes d'échantillon, dans un creuset de platine. Une thermobalance n'a pu être utilisée en raison de la faible quantité d'échantillon disponible. La précision des mesures est de l'ordre de $\pm 10\%$.

Toutes les pertes au feu mesurées, correspondant à l'eau de constitution du mica (H_2O^+), sont comprises entre 4,3 et 4,8% en poids. Ces chiffres sont en accord avec la présence de 2 molécules d'eau dans la maille. La température de départ de l'eau se situe entre 850° et 950° .

Les courbes d'analyses thermiques différentielles de certains échantillons sont reproduites sur la figure 22, elles ont été enregistrées pour une vitesse de chauffage de $400^\circ\text{C}/\text{h}$. La numérotation des échantillons est la même que dans le tableau A, du paragraphe I, de ce chapitre.

Nous pouvons faire les constatations suivantes :

- toutes les courbes présentent un premier pic endothermique, à une température comprise entre 875 et 910° , excepté l'échantillon 17, pour lequel ce pic apparaît à 950°C ,



COURBES D'A.T.D. DES PHLOGOPITES DE 600°C, 1 KBAR

FIGURE 22

- les courbes possèdent un pic exothermique plus ou moins accentué vers 910° - 930° ,
- la plupart possèdent un second pic endothermique, vers 960° - 980°C , d'intensité variable selon les échantillons.

Le premier pic endothermique peut être attribué au départ des ions OH^{\ominus} (eau de constitution du mica). Il semble que le pic exothermique puisse être attribué au développement de phases telles que la forstérite. L'origine du second pic endothermique n'est pas encore élucidée.

Ces analyses montrent que les diverses phlogopites obtenues sont de même nature minéralogique et qu'aucun échantillon analysé n'était du type illite, puisque nous n'avons observé aucun pic aux environs de 600° à 700°C .

C H A P I T R E V

CONSIDERATIONS SUR LES PHLOGOPITES ET BIOTITES NATURELLES.

Les expériences décrivent le domaine de solution solide des phlogopites dans le système $K_2O - MgO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$, à 600°C, 800°C, 1000°C et 1 kbar. Les compositions ($MgO : Al_2O_3 : SiO_2$), des phlogopites qui coexistent avec 3 autres phases solides ont été évaluées.

Nous allons comparer les résultats obtenus dans ce système simple, aux données concernant les micas trioctaédriques des roches naturelles. Pour permettre cette comparaison, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ti^{4+} et Mg^{2+} ont été considérés comme éléments isomorphes. Les compositions étant rapportées à ($MgO + FeO + Fe_2O_3 + TiO_2 + MnO : Al_2O_3 : SiO_2$). Une deuxième partie est consacrée à la solubilité de TiO_2 dans les biotites.

I.- COMPOSITIONS DES MICAS NATURELS RAPPORTEES A ($MgO + FeO + Fe_2O_3 + TiO_2 + MnO : Al_2O_3 : SiO_2$).

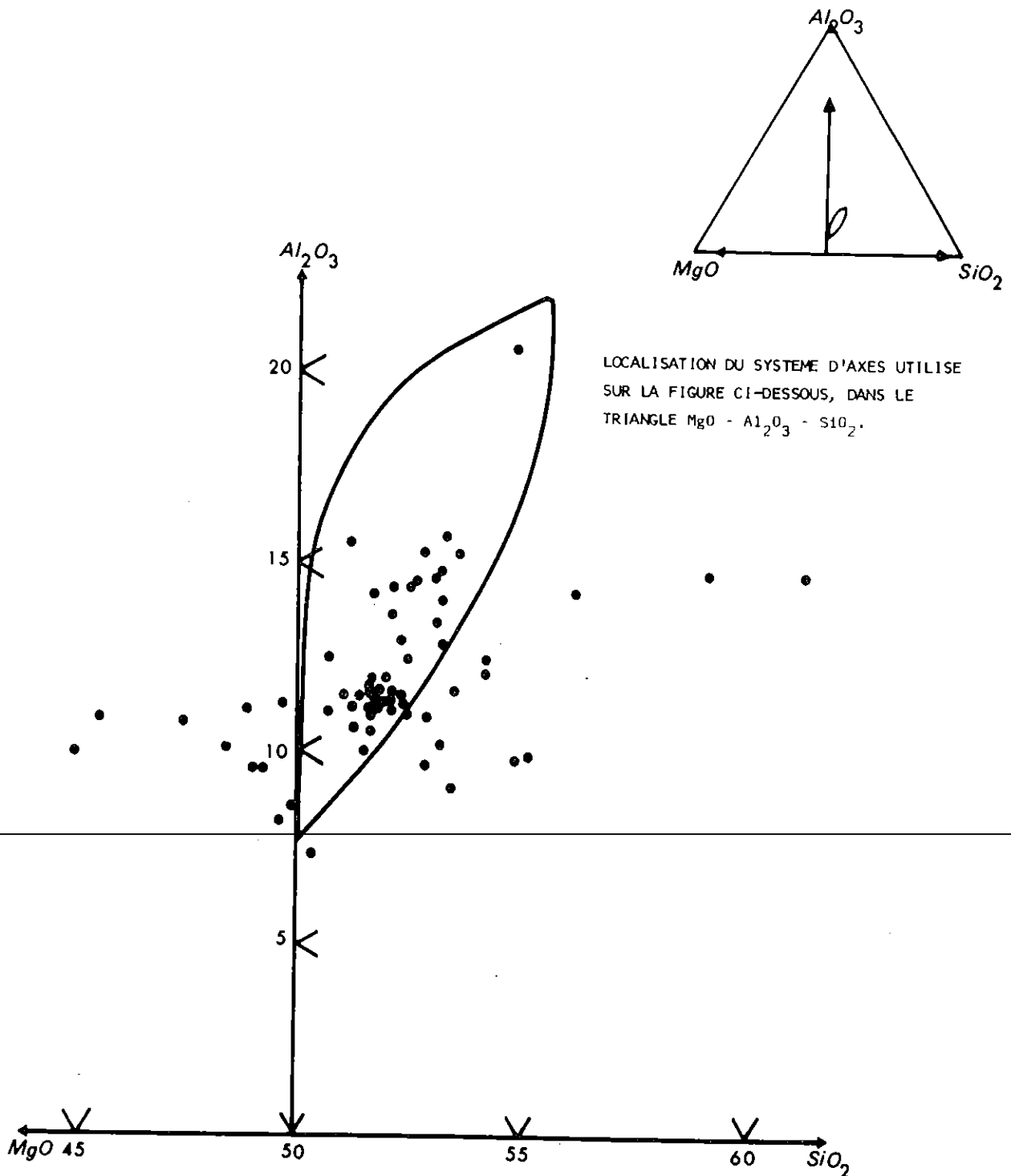
Nous avons reporté les compositions de différentes biotites et phlogopites naturelles [Rock Forming Minerals, DEER W.A., HOWIE R.A., ZUSSMAN J., vol. 3 et DODGE F.O.W., SMITH V.C., MAYS R.E. (1969)], dans un diagramme représentant le domaine de composition de la phlogopite, que nous avons déterminé expérimentalement à 600°C et 1 kbar (figure 23). La plupart des compositions de biotites naturelles se trouvent à l'intérieur de ce domaine.

Les compositions de phlogopites coexistant avec trois autres phases solides, ne dépendent que de la pression et de la température, dans notre système.

Par exemple, la phlogopite de l'assemblage :

quartz + feldspath potassique + phlogopite + muscovite,

qui représente approximativement la composition d'un granite à deux micas,



LOCALISATION DU SYSTEME D'AXES UTILISE
 SUR LA FIGURE CI-DESSOUS, DANS LE
 TRIANGLE $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$.

FIGURE 23 : COMPARAISON DES COMPOSITIONS DE BIOTITES ET PHLOGOPITES NATURELLES, RAPPORTEES A $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$, AVEC LE DOMAINE DE COMPOSITION DES PHLOGOPITES DE SYNTHÈSE, MIS EN EVIDENCE A 600°C ET 1 KBAR.

est voisine de $K_2 (Mg_{4,675} Al_{0,975} \square_{0,35}) (Si_{5,725} Al_{2,275}) O_{20} (OH)_4$ à 600°C et 1 kbar.

Des assemblages tels que :

- phlogopite + kalsilite + muscovite + corindon
- phlogopite + feldspath potassique + leucite + muscovite,

sont à rechercher dans les syénites néphéliniques. Dans ce type de roche, on peut prévoir une composition de la phlogopite voisine de :

$K_2 (Mg_4 Al_{1,5} \square_{0,5}) (Si_{5,5} Al_{2,5}) O_{20} (OH)_4$ à 600°C et 1 kbar.

Par ailleurs, il a été montré que le domaine de solutions solides des phlogopites est fortement dépendant de la température. Pour cette raison, il serait intéressant d'étudier systématiquement la composition des biotites dans les roches caractérisées par des assemblages tels que :

- feldspath potassique + muscovite + quartz
- kalsilite + muscovite + corindon

II.- SOLUBILITE DE TiO_2 DANS LES BIOTTITES NATURELLES.

L'étude d'un très grand nombre de biotites, par OKI Y. (1961), a montré une corrélation entre la teneur en titane de ces micas et le taux de substitution Si-Al en sites tétraédriques. Ceci est conforme au modèle de substitution proposé (chapitre III).

Dans les biotites de roches de type granitique, DODGE F.C.W., SMITH V.C., et MAYS R.E. (1969), on montré une teneur en TiO_2 comprise entre 0,2 et 0,4% en poids de TiO_2 (moyenne 0,31). Cette solubilité est atteinte expérimentalement à 1 kbar pour une température légèrement supérieure à 800°C.

Nous avons montré un accroissement de la solubilité de TiO_2 avec la température, ce qui est à rapprocher des observations de KWAK T.A.P. (1968), puis ZAKRUTIN V.V. et GRIGORENKO M.V. (1969). Ces auteurs ont observé une augmentation de la teneur moyenne en TiO_2 des biotites de roches métamorphiques, lorsque le degré de métamorphisme augmente. Une teneur de 0,2 atome de titane par maille est indiquée pour les roches du faciès amphibolite. Cette teneur est d'en moyenne 0,4 à 0,5 atome par maille, dans les biotites du faciès granulite. La valeur la plus élevée, rapportée, est de 0,7 atome de titane par maille.

L'augmentation de la teneur en titane avec le degré de métamorphisme, est qualitativement en bon accord avec l'accroissement important de la solubilité avec la température.

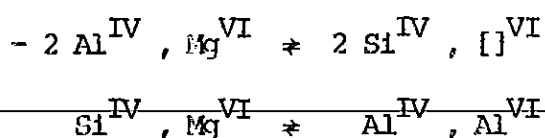
Toutefois, les valeurs absolues de ces solubilités sont supérieures à celles que l'on peut obtenir pour les phlogopites purement magnésiennes qui ont fait l'objet de notre étude.

D'autre part, des phlogopites extrêmement riches en titane sont fréquemment signalées dans des enclaves dans des roches basaltiques [FLOWER M.F.J. (1971)]. Elles sont souvent considérées comme étant d'origine profonde, voire même représentatives du manteau supérieur. Dans ce contexte, l'observation qui a été faite, de la diminution très importante de la solubilité de TiO_2 lorsqu'on augmente la pression, doit être soulignée. Le problème de l'origine et de la nature de ces enclaves est donc reposé. Il faut encore rappeler ici que l'influence d'autres constituants tels que le fer, ou de pressions très supérieures à 7 kbars, ne peut être négligée à priori, avant d'appliquer nos résultats à la pétrologie.

C O N C L U S I O N

L'étude expérimentale visant à la détermination de l'étendue des domaines de composition des phlogopites dans le système $K_2O - MgO - TiO_2 - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$, et de ses variations en fonction des conditions de pression et surtout de température, nous a permis de mettre en évidence les faits suivants :

- un vaste domaine de composition des phlogopites non titanifères a été observé à 600°C et 1 kbar. Le rapport SiO_2/MgO dans ces micas, est supérieur ou égal à 1. On peut décrire le domaine de solution solide observé comme le résultat de deux principaux types de substitutions :



- l'étendue du domaine de composition se réduit très fortement lorsque la température augmente, jusqu'à 1000°C où seule la phlogopite ayant la composition théorique est stable.
- dans le système $K_2O - MgO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$, la composition des phlogopites en équilibre avec trois autres phases solides et une phase vapeur, est fixée à pression et température données. La composition des phlogopites de certains assemblages de ce type a été estimée.
- la solubilité du titane, très faible à 600°C et 1 kbar (0,07 atome de titane par maille), croît fortement lorsque la température s'élève, elle est maximale vers 1000°C et 1 kbar (0,7 Ti^{4+} par maille de mica).

- l'augmentation de la pression diminue nettement la solubilité du titane dans la phlogopite.

Nous avons comparé ces résultats avec les données d'analyses chimiques des biotites naturelles ; l'accord entre ces données et le domaine de solutions solides mis en évidence à 600°C et 1 kbar est qualitativement satisfaisant. Les données d'assemblages de phases des roches contenant ces micas analysés manquent pour pouvoir comparer nos résultats avec les compositions des biotites dans chaque type de roches.

Notons toutefois que l'influence du fer dans la biotite, sur la teneur en titane, n'est pas encore étudiée et que ces observations ne sont valables que pour des phlogopites pauvres en fer. Il serait intéressant d'étudier expérimentalement cette influence.

B I B L I O G R A P H I E

-
- AHRENS L.H. (1952) - The use of ionization potentials.
I. Ionic radii of the elements.
Geochim. Cosmochim. Acta, n^o 2, p. 155-169.
- BRAGG L., CLARINGBULL G.C. (1965) - Crystal structures of minerals.
The Crystalline State, vol. 4.
- BROWN Z.G. (1961) - The X-ray identification and crystal structures of clay minerals.
Mineralogical Society Clay Minerals.
- BUSHILYAKOV I.N. (1969) - Titanium content of amphibole and biotite from granitoids as an indicator of the conditions under which they formed.
(*Dokl. Acad. Sci. U.S.S.R. Earth Sci. Sect. t. 186*, p. 171-174.
Transl. from Dokl. Akad. Nauk. S.S.R. t. 186, p. 924-927).
- CROWLEY M.S., ROY R. (1964) - Crystalline solubility in the muscovite and phlogopite groups.
Amer. Min. vol. 49, p. 348-361.
-
- DAHL O. (1970) - Octahedral titanium and aluminium in biotite.
Lithos, t. 3, p. 161-166.
- DEER W.A., HOWIE R.A., ZUSSEMAN J. (1962) - *Rock Forming Minerals*, vol. 3, *Sheet Silicates*.
Ed. Longmans LONDON.
- DODGE F.C.W., SMITH V.S., MAYS R.E. (1969) - Biotites from granitic rocks of the Central Sierra Nevada Batholith California.
Jour. of Petr., vol. 10, Part 2, p. 250-271.
- DRITS V.A. (1969) - Some general remarks on the structure of trioctahedral micas.
International Clay Conference.
- FLOWER M.F.J. (1971) - Evidence for the role of phlogopite in the genesis of alkali basalts.
Contr. Mineral and Petrol., 32, p. 126-137.

- HARIMAN P. (1969) - Can Ti^{4+} replace Si^{4+} in silicates?
Mineral. Mag., vol. 37, n° 287, p. 366-369.
- JØRGENSEN P. (1966) - Infrared absorption of O-H bonds in some micas and other phyllosilicates.
Clays and Clay Minerals, n° 25, p. 263-273.
- KWAK T.A.P. (1968) - Ti in biotite and muscovite as an indication of metamorphic grade in almandine amphibolite facies rocks from Sudbury Ontario.
Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 34, n° 2, p. 1222-1229.
- OKI Y. (1961) - Metamorphism in the northern Kiso Range, Naganano Prefecture, Japan.
Jap. Jour. Geol. Geographie vol. 32, p. 479-496.
- Biotites in metamorphic rocks.
Jap. Jour. Geol. Geographie vol. 32, p. 497-506.
- RAMBERG H. (1952) - The origin of metamorphic and metasomatic rocks.
The University of Chicago Press.
- RUTHERFORD M.J. (1973) - The phase relations of aluminous iron biotites in the system $K Al Si_3 O_9$ - $K Al SiO_4$ - $Al_2 O_3$ - Fe - O - H.
Jour. of Petr., vol. 14, n° 1, p. 159-180.
- SAKSENA B.D. (1964) - Infrared hydroxyl frequencies of muscovite, phlogopite and biotite micas in relation to their structures.
Trans. Faraday Soc., vol. 60, p. 1715.
-
- SEIFERT F., SCHREYER W. (1965) - Synthesis of a new mica, $K Mg_{2,5} Si_4 O_{10} (OH)_2$.
Am. Miner. vol. 50, p. 1114-1118.
- SEIFERT F., SCHREYER W. (1969) - Stability relation of $K_2 Mg_5 Si_{12} O_{30}$ and end member of the roedderite merrihueite group of meteoritic minerals.
Contr. Mineral. and Petrol., n° 22, p. 190-207.
- SEIFERT F., SCHREYER W. (1971) - Synthesis and stability of micas in the system $K_2 O$ - MgO - SiO_2 - H_2O and their relations to phlogopite.
Contr. Mineral. and Petrol., n° 30, p. 196-215.
- VEDDER W. (1964) - Correlations between infrared spectrum and chemical composition of mica.
Amer. Min., vol. 49, p. 736-768.

Jr. YODER H.S.,
EUGSTER H.P. (1954)

- Phlogopite synthesis and stability range.
Geochim. Cosmochim. Acta, n° 6,
p. 157-185.

WINKLER H.G.F. (1965)

- Petrogenesis of metamorphic rocks.
*Springer-Verlag. Berlin, Heidelberg,
New York.*

ZAKRUTIN V.V.,
GRIGORENKO M.V. (1968)

- Titanium and alkalis in biotite in meta-
morphic facies.
(*Dokl. Acad. Sci. U.S.S.R.*, t. 178,
p. 124-127.
Transt. from Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.,
t. 178, p. 683-686).

A N N E X E



T A B L E A U 1

PRINCIPALES COMPOSITIONS ESSAYEES (EXPRIMEES EN POURCENTAGES MOLAIRES),
A 600°C ET 1 KBAR, ET ASSEMBLAGES DE PHASES OBSERVES.

K ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	ASSEMBLAGES DE PHASES OBSERVES
7,14	42,86	7,14	42,86	Phl.
7,22	42,20	8,38	42,20	Phl.
7,28	41,76	9,20	41,76	Phl.
7,33	41,32	10,02	41,32	Phl. + Sp.**
7,42	40,66	11,26	40,66	Phl. + Sp.
7,50	40,00	12,50	40,00	Phl. + Sp.
7,55	39,56	13,32	39,56	Phl. + Sp.
7,69	38,46	15,38	38,46	Phl. + Sp.
7,85	37,18	17,79	37,18	Phl. + Sp.
8,02	35,90	20,19	35,90	Phl. + Sp.
8,18	34,61	22,60	34,61	Phl. + Sp.
8,33	33,33	25,00	33,33	Phl. + Sp. + α-Cor.
8,70	30,43	30,43	30,43	Phl. + Sp. + α-Cor.
9,09	27,27	36,36	27,27	Phl. + Sp. + α-Cor.
10,70	7,95	43,30	38,05	Phl. + α-Cor. + Kals. + Mus.
7,41	40,41	10,70	41,48	Phl.
7,39	40,17	10,13	42,31	Phl.
7,38	39,92	9,57	43,13	Phl.
7,36	39,67	9,01	43,96	Phl. + F. - K. + Qz
7,66	38,32	14,61	39,39	Phl.

** ce signe indique une phase très peu abondante.

TABLEAU 1 (suite)

7,64	38,19	13,84	40,33	Ph1.
7,61	38,55	13,07	41,26	Ph1.
7,58	37,92	12,30	42,20	Ph1.
7,55	37,77	11,54	43,13	Ph1.
7,53	37,64	10,77	44,06	Ph1. + F. K. + Qz
7,42	37,09	7,69	47,80	Ph1. + F. K. + Qz
7,98	35,89	19,18	36,96	Ph1. + Sp.
7,93	35,88	18,17	38,02	Ph1. + Sp.**
7,89	35,87	17,16	39,09	Ph1.
7,84	35,86	16,15	40,15	Ph1.
7,76	35,84	14,13	42,27	Ph1.
7,71	35,83	13,12	43,33	Ph1. + F. - K.**
7,55	8,96	13,91	69,58	Ph1. + F.-K. + Qz + Mus.
8,22	33,57	22,50	35,71	Ph1. + Sp.
8,10	33,81	20,00	38,09	Ph1. + Sp.
8,04	33,93	18,75	39,28	Ph1.
7,98	34,04	17,50	40,47	Ph1.
7,92	34,16	16,25	41,66	Ph1.
7,86	34,28	15,00	42,85	Ph1. + F. - K.** + Mus.
7,74	34,52	12,50	45,24	Ph1. + F. - K. + Mus.
8,23	32,01	21,30	38,44	Ph1. + Sp.
8,15	32,28	19,78	39,78	Ph1.
8,08	32,54	18,26	41,11	Ph1.
8,00	32,81	16,74	42,45	Ph1.
8,31	28,53	21,82	39,22	Ph1. + Sp. + α -Cor.
8,21	31,32	20,00	40,46	Ph1.
8,12	31,49	18,18	42,21	Ph1.
11,82	7,87	19,34	60,97	Ph1. + Mus. + F. - K. + Lc.
14,95	7,87	22,46	54,72	Ph1. + Mus. + F. - K. + Kals.

TABLEAU 1 (suite)

SOLUTIONS SOLIDES DE LA PHLOGOPITE AVEC LES MICAS SANS ALUMINIUM

K_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	ASSEMBLAGES DE PHASES OBSERVES
6,67	46,67	-	46,67	mica + Fo
6,76	44,48	-	48,90	mica + Fo
6,91	41,19	-	51,91	mica
7,02	38,45	-	54,52	mica
7,14	35,71	-	57,14	mica
6,96	43,40	3,57	46,07	mica (1 ou 2)
7,02	42,03	3,57	47,38	mica (1 ou 2)
7,08	40,66	3,57	48,70	mica (1 ou 2)
7,14	42,15	6,43	44,29	mica + F.-K. + Qz** (1 ou 2)
7,14	41,43	5,71	45,72	mica + F.-K. + Qz (1 ou 2)
7,14	41,07	5,36	46,43	mica + F.-K. + Qz (1 ou 2)
7,14	39,29	3,57	50,00	mica + F.-K. + Qz (1 ou 2)
7,14	37,50	1,79	53,57	mica + F.-K. + Qz (1 ou 2)

** ce signe indique une phase très peu abondante.

T A B L E A U 2

PRINCIPALES COMPOSITIONS ESSAYEES (EXPRIMEES EN POURCENTAGES MOLAIRES),
A 800°C ET 1 KBAR, ET ASSEMBLAGES DE PHASES OBSERVES.

K_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	ASSEMBLAGES DE PHASES OBSERVES
7,14	42,86	7,14	42,86	Phl.
7,17	42,64	7,55	42,64	Phl. + Sp.**
7,28	41,76	9,20	41,76	Phl. + Sp.
7,42	40,66	11,26	40,66	Phl. + Sp.
7,55	39,56	13,32	39,56	Phl. + Sp.
7,69	48,46	15,38	38,46	Phl. + Sp.
8,02	35,90	20,19	35,90	Phl. + Sp. + α -Cor.
8,18	34,61	22,60	34,61	Phl. + Sp. + α -Cor.
8,34	33,33	25,00	33,33	Phl. + Sp. + α -Cor.
9,46	12,58	27,38	50,58	Phl. + Lc. + α -Cor. + F.-K.
7,92	34,16	16,25	41,66	Phl. + Lc.** + α -Cor. + F.-K.
7,86	34,28	15,00	42,85	Phl. + Lc.** + α -Cor. + Fo-K.
7,74	34,52	12,50	45,24	Phl. + Lc.** + α -Cor. + F.-K.
8,08	32,54	18,26	41,11	Phl. + Lc.** + α -Cor. + F.-K.
8,21	31,07	20,00	40,71	Phl. + Lc.** + α -Cor. + F.-K.
8,12	31,49	18,18	42,21	Phl. + Lc.** + α -Cor. + F.-K.
12,31	9,43	38,25	40,02	Phl. + Kals. + α -Cor. + Lc
7,50	37,50	10,00	45,00	Phl. + F.-K. + Qz**
7,42	37,09	7,69	47,80	Phl. + F.-K. + Qz**
7,39	40,17	10,13	42,31	Phl.

** ce signe indique une phase très peu abondante.

TABLEAU 2 (suite)

7,38	39,92	9,57	43,13	Phl.
7,55	37,77	11,54	43,13	Phl.
7,58	37,92	12,30	42,20	Phl.
12,24	12,59	13,57	61,60	Phl. + Lc. + F.-K.
12,18	13,31	12,91	61,60	Phl. + Lc. + F.-K.
7,14	37,50	1,79	53,57	Phl. + F.-K + Rd. + Qz ^{**}
7,14	35,71	-	57,14	Mica sans Al + Rd. + verre
6,67	46,67	-	46,67	Mica sans Al + Fo. + verre

T A B L E A U 3

PRINCIPALES COMPOSITIONS ESSAYEES (EXPRIMEES EN POURCENTAGES MOLAIRES),
A 1000°C ET 1 KBAR, ET ASSEMBLAGES DE PHASES OBSERVEES.

K ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	ASSEMBLAGES DE PHASES OBSERVEES
7,14	42,86	7,14	42,86	Phl.
7,14	37,50	1,79	53,57	Phl. + Fo. + Lc + Verre*
7,14	39,29	3,57	50,00	Phl.* + Fo. + Lc + Verre
7,14	37,50	1,79	53,57	Fo. + Verre
7,28	36,40	3,85	52,47	Fo. + Verre
7,14	35,71	-	57,14	Fo. + verre
6,67	46,67		46,67	Fo. + verre
7,28	41,76	9,20	41,76	Phl. + Fo. + Sp. + Lc.
7,42	40,66	11,26	40,66	Phl. + Fo. + Sp. + Lc.
7,55	39,56	13,32	39,56	Phl. + Fo. + Sp. + Lc.
7,39	40,17	10,13	42,31	Phl. + Fo. + Lc. + Sp.
7,38	39,92	9,57	43,13	Phl. + Fo. + Lc. + Sp.
7,64	38,19	13,84	40,33	Phl. + Fo. + Sp. + Lc.
7,55	37,77	11,54	43,13	Phl. + Fo. + Sp. + Lc.
7,98	34,04	17,50	40,47	Phl. + Fo. + Sp. + Lc.

* ce signe indique une phase très peu abondante.

T A B L E A U 4

PRINCIPALES COMPOSITIONS ESSAYEES (EXPRIMEES EN POURCENTAGES MOLAIRES)

DANS LE SYSTEME $K_2O - TiO_2 - Al_2O_3 - SiO_2$, ET ASSEMBLAGES DE PHASES OBSERVES.

1ère PARTIE : 600° ET 1 KBAR.

K_2O	MgO	TiO_2	Al_2O_3	SiO_2	ASSEMBLAGES DE PHASES OBSERVES
7,18	42,55	0,54	7,72	42,01	Ph1.
7,69	38,46	0,54	15,38	37,92	Ph1.
7,65	38,21	0,54	13,95	39,66	Ph1.
7,62	38,50	0,54	13,24	40,52	Ph1.
7,59	37,95	0,54	12,52	41,40	Ph1.
7,56	37,82	0,54	11,81	42,26	Ph1.
7,56	39,48	0,54	13,47	38,94	Ph1.
7,44	40,50	0,54	11,55	39,96	Ph1.
7,31	41,53	0,54	9,64	40,89	Ph1.
7,25	41,94	0,54	8,87	41,40	Ph1.
8,19	32,46	0,54	20,89	37,90	Ph1.
8,12	32,71	0,54	19,48	39,15	Ph1.
8,05	32,95	0,54	18,06	40,38	Ph1.
8,18	31,59	0,54	19,68	40,01	Ph1.
8,09	31,98	0,54	17,99	41,41	Ph1.
7,21	42,35	0,54	8,10	41,81	Ph1.
7,41	40,05	0,54	10,50	41,50	Ph1.
7,40	39,82	0,54	9,98	42,26	Ph1.
7,38	39,58	0,54	9,46	43,03	Ph1.
7,91	36,06	0,54	17,98	37,51	Ph1.
7,88	36,05	0,54	17,04	38,50	Ph1.

TABLEAU 4 (suite)

7,83	36,04	0,54	16,10	39,49	Ph1.
7,76	36,02	0,54	14,22	41,46	Ph1.
7,71	36,01	0,54	13,28	42,45	Ph1.
8,02	34,24	0,54	18,52	38,68	Ph1.
7,56	37,84	0,77	11,92	41,89	Anat. + Ph1.
7,57	37,87	1,15	12,12	41,28	Anat. + Ph1.
7,59	37,94	1,92	12,50	40,04	Anat. + Ph1.
7,59	37,98	2,31	12,69	39,42	Anat. + Ph1. + Gk.*
7,62	38,12	3,85	13,46	36,95	Anat. + Ph1. + Gk.*
7,53	38,18	4,61	13,84	35,71	Anat. + Ph1.+Gk.
7,66	38,29	5,77	14,42	33,86	Ph1. + Gk.
7,67	38,36	6,54	14,60	32,62	Ph1. + Sp. + Gk.
8,08	32,19	0,77	17,90	41,07	Ph1. + Anat.
8,03	32,88	1,54	17,62	39,92	Ph1. + Gk. + Sp.
7,99	38,58	2,31	17,34	38,78	Ph1. + Gk. + Sp.
7,91	34,98	3,85	16,78	36,49	Ph1. + Gk. + Sp.
7,86	35,67	4,61	16,50	35,35	Ph1. + Gk. + Sp.
7,80	36,72	5,77	16,08	33,63	Ph1. + Gk. + Sp.
7,755	37,41	6,54	15,80	32,49	Ph1. + Gk. + Sp.
8,39	32,87	3,85	25,87	29,02	Ph1. + Sp. + Anat.
8,74	30,07	1,92	31,12	28,15	Ph1. + Sp. + α -Cor. + Anat.
8,04	35,66	5,77	20,63	29,90	Ph1. + Sp. + Gk. + Anat.*
7,69	38,46	7,69	15,38	30,77	Ph1. + Sp. + Gk.
7,20	42,42	0,77	7,96	41,65	Ph1. + Gk. + Sp.
7,25	41,98	1,54	8,79	40,44	Ph1. + Gk. + Sp.
7,91	41,54	2,31	9,61	39,23	Ph1.+ Gk. + Sp.
7,42	40,66	3,65	11,26	36,82	Ph1. + Gk. + Sp.
7,47	40,22	4,61	12,08	35,61	Ph1. + Gk. + Sp.

* ce signe indique une phase très peu abondante.

TABLEAU 4 (suite)

7,55	39,56	5,77	13,32	33,79	Ph1. + Gk. + Sp.
7,61	39,12	6,54	14,14	32,58	Ph1. + Gk. + Sp.
7,69	38,46	9,77	15,38	37,69	Ph1. + Gk. + Sp.
7,69	38,46	1,54	15,38	36,92	Ph1. + Gk. + Sp.
7,69	38,46	2,31	15,38	36,15	Ph1. + Gk. + Sp.
7,69	38,46	3,85	15,38	34,62	Ph1. + Gk. + Sp.
7,69	38,46	4,61	15,38	33,85	Ph1. + Gk. + Sp.
7,69	38,46	5,77	15,38	32,69	Ph1. + Gk. + Sp.
7,69	38,46	6,54	15,38	31,92	Ph1. + Gk. + Sp.

T A B L E A U 4

PRINCIPALES COMPOSITIONS ESSAYEES (EXPRIMEES EN POURCENTAGES MOLAIRES),
DANS LE SYSTEME $K_2O - MgO - TiO_2 - Al_2O_3 - SiO_2$, ET ASSEMBLAGES DE PHASES OBSERVES.

2ème PARTIE : 800° ET 1 KBAR

K_2O	MgO	TiO_2	Al_2O_3	SiO_2	ASSEMBLAGES DE PHASES OBSERVES
7,17	42,64	0,39	7,55	42,26	Phl.
7,20	42,72	0,77	7,96	41,65	Phl.
7,22	42,20	1,16	8,37	41,05	Phl.
7,25	41,98	1,54	8,89	40,44	Phl.
7,56	37,84	0,77	11,92	41,89	Phl.
7,57	37,87	1,15	12,12	41,28	Phl.
7,58	37,91	1,54	12,31	40,66	Phl.
7,59	37,94	1,92	12,50	40,04	Phl.
7,31	41,56	2,31	9,61	39,23	Phl. + Gk. + Sp.
7,42	40,66	3,85	11,26	86,82	Phl. + Gk + Sp.
7,69	38,46	3,85	15,38	34,62	Phl. + Gk. + Sp.
7,69	38,46	5,77	15,38	32,69	Phl. + Gk. + Sp.
7,28	41,76	1,93	9,20	39,83	Phl. + Sp.* + Gk.*
7,60	38,05	3,08	13,07	38,18	Phl. + Sp.* + Gk. Rut.
7,69	38,46	7,69	15,38	30,77	Phl. + Sp. + Gk.
8,15	34,87	2,31	22,11	32,56	Phl. + Sp. + Rut. + α -Cor.

* ce signe indique une phase très peu abondante.

T A B L E A U 4

PRINCIPALES COMPOSITIONS ESSAYEES (EXPRIMEES EN POURCENTAGES MOLAIRES),
DANS LE SYSTEME $K_2O - MgO - TiO_2 - Al_2O_3 - SiO_2$, ET ASSEMBLAGES DE PHASES OBSERVES.

3ème PARTIE : 1000° ET 1 KBAR

K_2O	MgO	TiO_2	Al_2O_3	SiO_2	ASSEMBLAGES DE PHASES OBSERVES
7,20	42,42	0,77	7,96	41,65	Phl.
7,25	41,98	1,54	8,79	40,44	Phl.
7,31	41,54	2,31	9,61	39,23	Phl.
7,42	40,66	3,85	11,26	36,82	Phl.
7,55	39,56	5,77	13,32	33,79	Phl. + Sp. + Rut.
7,69	38,46	7,69	15,38	30,77	Phl. + Sp. + Rut.

DISTANCES RETICULAIRES DE QUELQUES MINERAUX OBTENUS AU COURS DES
SYNTHESES.

1. Phlogopite théorique : $K_2 Mg_6 Si_6 Al_2 O_{20} (OH)_4$

d_{hkl} (Å)	I/I ₁	hkl
10,23	100	001
5,08	15	002
4,60	23	020
3,88	11	111
3,669	13	11 $\bar{2}$
3,338	77	003
3,163	30	112
2,929	13	11 $\bar{3}$
2,727	6	023
2,623	10	200-13 $\bar{1}$
2,540	11	004-113
2,511	14	131-20 $\bar{2}$
2,459	20	
2,437	26	13 $\bar{2}$ -201
2,298	8	22 $\bar{1}$
2,270	8	220-132-20 $\bar{3}$
2,249	3	041
2,180	22	13 $\bar{3}$ -202

Phlogopite théorique (suite).

$d_{hkl} \text{ (Å)}$	I/I_1	hkl
2,094	5	221
2,032	22	005
2,004	9	$20\bar{4}$ -133
1,749	3	$20\bar{5}$ -134
1,740	16	150- $24\bar{1}$
1,685	16	$13\bar{5}$ -204
1,617	4	$24\bar{3}$ -152
1,548	6	$20\bar{6}$ - $31\bar{4}$
1,535	32	060
1,519	10	061-330

Les indexations des raies de diffraction sont celles proposées par

YODER H.S. et EUGSTER H.P. (1954).

2. Phlogopite de composition : $K_2(Mg_{4,92}Al_{0,98})(Si_{5,2}Al_{2,8})O_{20}(OH)_4$:

d_{hkl} (Å)	I/I ₁	hkl
10,16	>100	001
5,09	23	002
4,60	28	020
3,94	11	111
3,672	17	11 $\bar{2}$
3,388	100	003
3,047	10	112
2,935	15	11 $\bar{3}$
2,765	13	
2,727	12	023
2,619	90	200-13 $\bar{1}$
2,538	16	004-113
2,511	21	131-20 $\bar{2}$
2,459	17	
2,437	30	13 $\bar{2}$ -201
2,299	16	22 $\bar{1}$
2,267	14	220-132-20 $\bar{3}$
2,180	30	13 $\bar{3}$ -202
2,032	33	005
2,003	16	20 $\bar{4}$ -133

Phlogopite : $K_2(Mg_{4,92}Al_{0,98})(Si_{5,2}Al_{2,8})O_{20}(OH)_4$ (suite).

d_{hkl} (Å)	I/I ₁	hkl
1,683	21	13 $\bar{5}$ -204
1,5469	10	20 $\bar{6}$ -31 $\bar{4}$
1,5310	50	060
1,5190	13	061-330

3. Phlogopite de composition : $K_2(Mg_{1,5}Al_{0,5})(Si_{5,5}Al_{2,5})_{20}(OH)_4$

d_{hkl}	I/I ₁
10,13	50
4,58	37
3,66	35
3,467	31
3,378	81
2,927	19
2,605	100
2,488	13
2,421	31
2,164	19
2,027	9
1,675	13
1,525	38
1,359	44

4. Phases oxydes titanifères: geikielite ($MgTiO_3$), anatase (TiO_2) et rutile (TiO_2).

GEIKIELITE		ANATASE		RUTILE	
d_{hkl} (Å)	I/I ₁	d_{hkl} (Å)	I/I ₁	d_{hkl} (Å)	I/I ₁
4,66	29	3,52	100	3,26	100
4,186	23	2,429	10	2,488	45
3,711	37	2,378	31	2,297	10
2,724	100	2,332	11	2,187	25
2,528	57	1,892	44	2,054	10
2,221	63	1,701	28	1,638	45
1,853	48	1,667	28	1,625	10
1,708	71			1,480	10
1,688	9			1,454	8
1,615	14				
1,495	37				
1,460	37				

RESULTATS DES ANALYSES CHIMIQUES DE QUELQUES GELS UTILISES

Méthodes analytiques employées.

SiO_2 : colorimétrie (réactif : molybdate d'ammonium).

Al_2O_3 : colorimétrie (réactif : eriochrome cyanine)

MgO : spectroscopie d'absorption atomique

K_2O : spectroscopie d'absorption atomique

TiO_2 : colorimétrie (réactif : eau oxygénée).

Résultats. (exprimés sous forme de pourcentages pondéraux).

Gel de phlogopite titanifère T.

SiO_2 : $29,0 \pm 0,4$ %; Al_2O_3 : $25,3 \pm 0,9$ %; MgO : $24,4 \pm 0,7$ %; K_2O : $11,5 \pm 0,5$ %

TiO_2 : $9,7 \pm 0,3$ %

Gel de phlogopite théorique.

SiO_2 : $44,8 \pm 0,7$ %; Al_2O_3 : $12,5 \pm 0,4$ %; MgO : $29,7 \pm 0,8$ %; K_2O : $11,4 \pm 0,4$ %

Gel d'eastonite théorique.

SiO_2 : $37,3 \pm 0,6$ %; Al_2O_3 : $24,6 \pm 0,8$ %; MgO : $25,2 \pm 0,6$ %; K_2O : $12,2 \pm 0,7$ %
