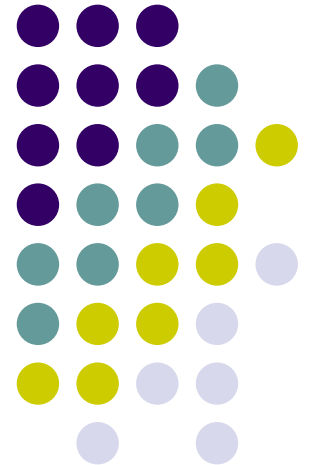


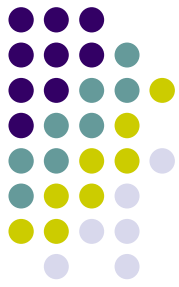
GEO 2563: Présentation #6

Chimie des cristaux II - substitutions,
solutions solides

*Lectures requises : Chapitre 4, pages 69-73.
Chapitre 5, pages 84 et 91-92.*



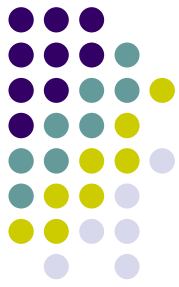
Rappel : Polymérisation et règles de Pauling - Règle #5



5^{ième} règle de Pauling : Le **principe de parsimonie**

- *“Le nombre de types essentiellement distincts de composantes dans un minéral a tendance à être petit parce que le nombre de polyèdres différents a tendance à être petit.”*
- Donc même si la chimie d’un minéral semble compliquée, sa formule chimique est simple.

Rappel : Polymérisation et règles de Pauling - Règle #5



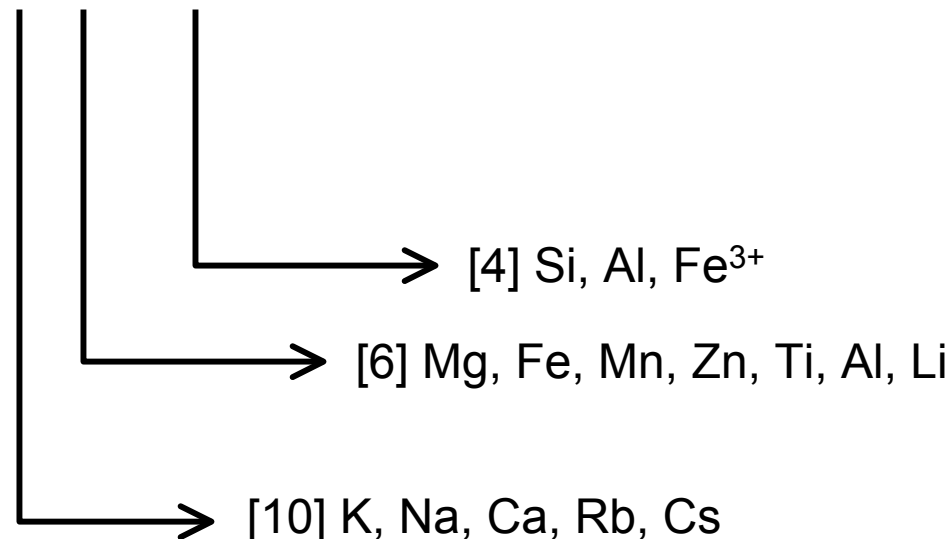
Dans un minéral, il y a relativement peu de sites pour les cations et les anions.

ex. : Micas – formule générale



Avec une formule générale aussi simple, pourquoi retrouve-t-on autant d'espèces différentes ?

À cause des nombreuses substitutions !!



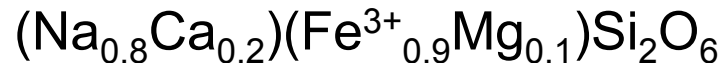
Variations chimiques dans les minéraux



- Les minéraux ne sont pas des substances pures – ils montrent une grande variabilité de compositions chimiques.

ex. : $\text{NaFe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$ - aegirine (un clinopyroxène)

En réalité, la formule de l'aegirine ressemble plutôt à :



Où $\text{Na}:\text{Ca} = 4:1$, $\text{Na} > \text{Ca}$

Ce qui est une moyenne sur plusieurs cellules unitaires.

Le Ca se *SUBSTITUT* au Na dans la structure cristalline.

Substitutions

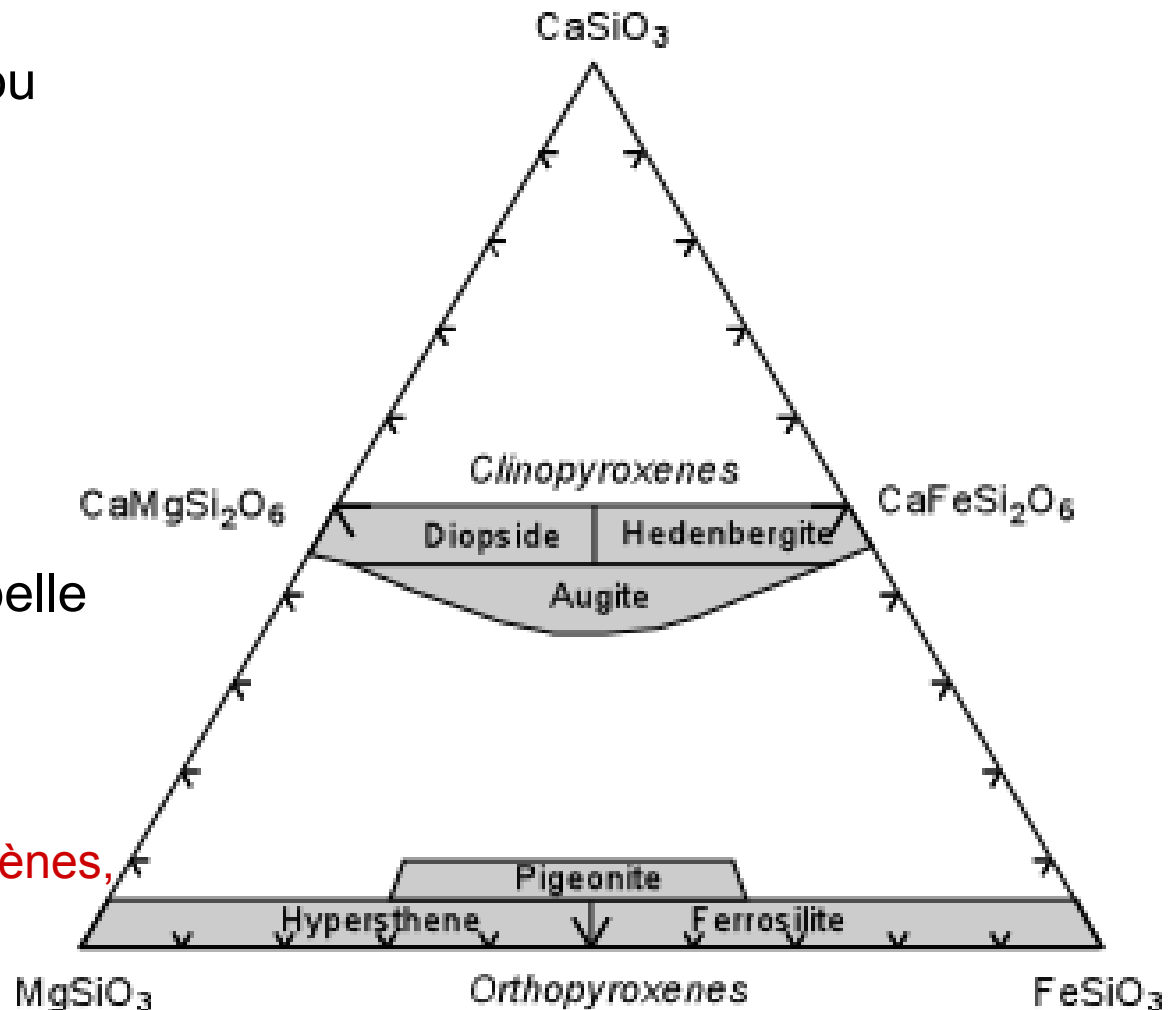


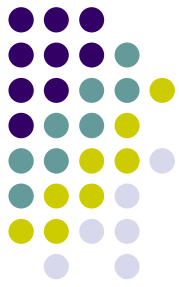
Une substitution peut se produire avec un cation ou un anion.

Elle se produit parmi les minéraux qui sont *ISOSTRUCTURAUX*

Si cette substitution est assez fréquente, on l'appelle une *SOLUTION SOLIDE*

Ex. : Variabilité des pyroxènes,
Clinopyroxènes (cpx) et
orthopyroxènes (opx)





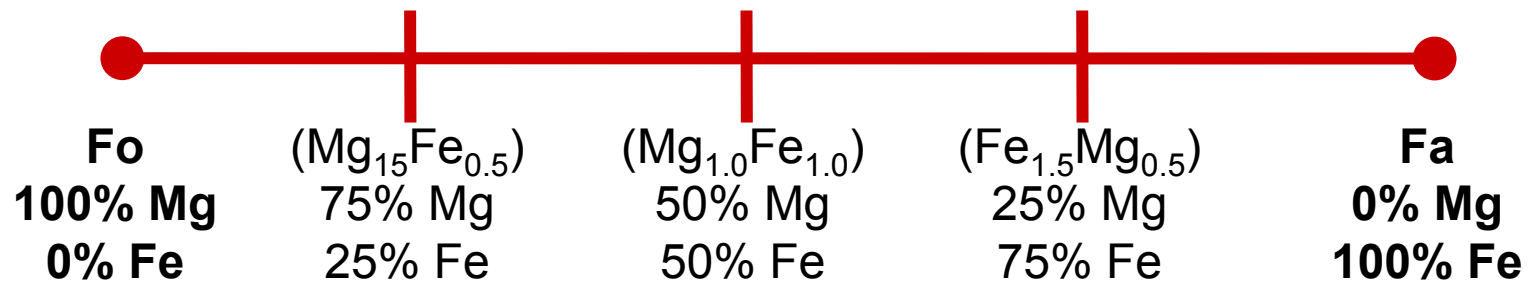
Solutions solides

- Une structure minérale dans laquelle un ou des sites atomiques spécifiques sont occupés dans des proportions variables par 2 ou plusieurs éléments chimiques différents (ou groupes d'éléments).

ex. : Groupe de l'olivine :

Forstérite (Fo), $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 = 100\% \text{ Mg}$

Fayalite (Fa), $\text{Fe}_2\text{SiO}_4 = 100\% \text{ Fe}$



- On appelle ces différents solides une *SÉRIE DE SOLUTION SOLIDE*, et Fo et Fa sont les *CORPS PURS* (ou constituants purs).

Solutions solides



- Les compositions intermédiaires peuvent être exprimées de la façon suivante :
- 1. Une analyse chimique est effectuée (en % de masse d'oxydes)

SiO ₂	38.5 %
FeO	22.9 %
MgO	38.6 %
Total	<u>100.0 %</u>

Note : Une telle analyse est souvent difficile à interpréter pour déterminer quels minéraux sont présents.

Solutions solides



- Les compositions intermédiaires peuvent être exprimées de la façon suivante :

- 1. Une analyse chimique est effectuée (en % de masse d'oxydes)

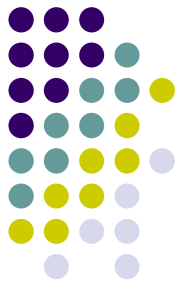
SiO ₂	38.5 %
FeO	22.9 %
MgO	38.6 %
Total	100.0 %

Note : Une telle analyse est souvent difficile à interpréter pour déterminer quels minéraux sont présents.

- 2. Ces chiffres peuvent être convertis en une formule minérale :



Solutions solides



- Les compositions intermédiaires peuvent être exprimées de la façon suivante :

- 1. Une analyse chimique est effectuée (en % de masse d'oxydes)

SiO ₂	38.5 %
FeO	22.9 %
MgO	38.6 %
Total	100.0 %

Note : Une telle analyse est souvent difficile à interpréter pour déterminer quels minéraux sont présents.

- 2. Ces chiffres peuvent être convertis en une formule minérale :



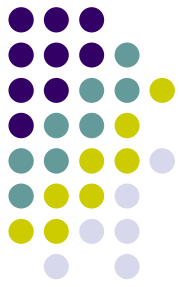
- 3. Qui peut être exprimée en terme de **corps purs** :

$$X_{\text{Mg}} = 0.75, \text{ où } X_{\text{Mg}} = \text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Fe}) = 1.5 / 2.$$

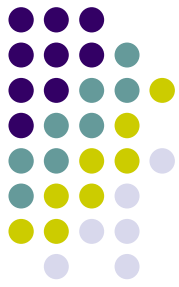
ou encore simplement : **Fo₇₅** où la somme des corps purs = 100

- (donc Fo₇₅ implique Fa₂₅)

Solutions solides et substitutions

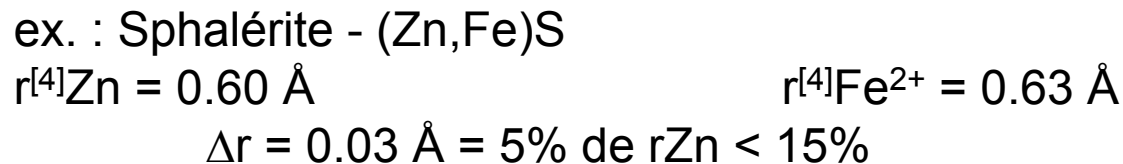
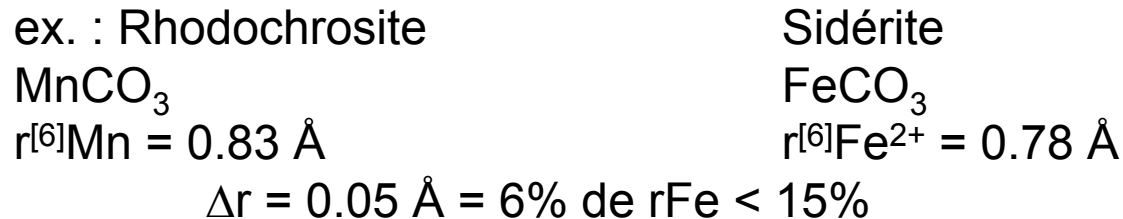
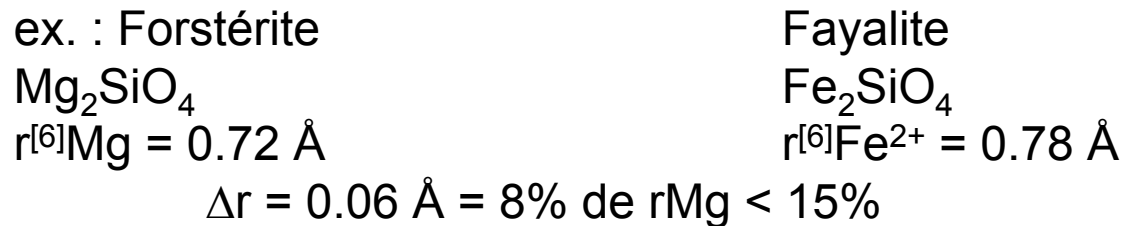


- La substitution d'un élément par un autre dépend de 4 facteurs :
 1. Grosseur de l'ion (rayon ionique)
 2. Les charges des ions impliqués
 3. Le potentiel d'ionisation
 4. La température



1. Grosseur de l'ion

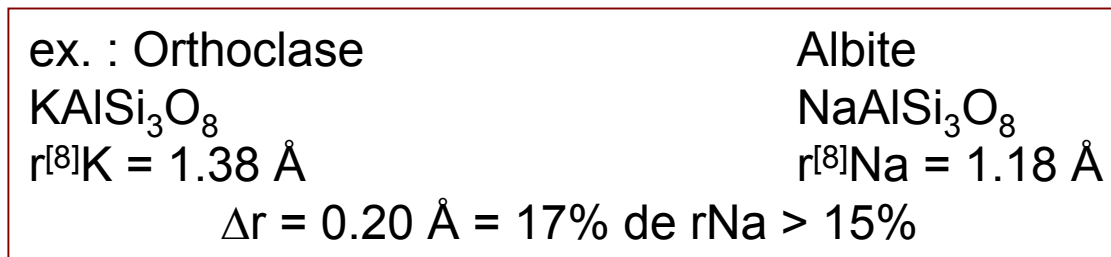
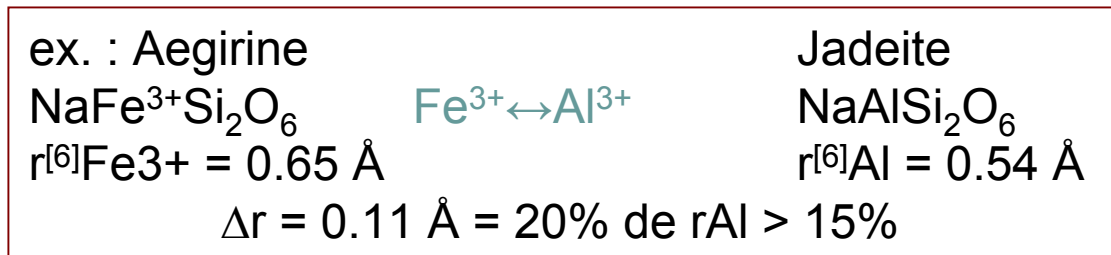
1. Si la différence de rayon entre deux ions (Δr) est MOINS que 15% (par rapport à l'ion le plus petit), plusieurs substitutions sont possibles :



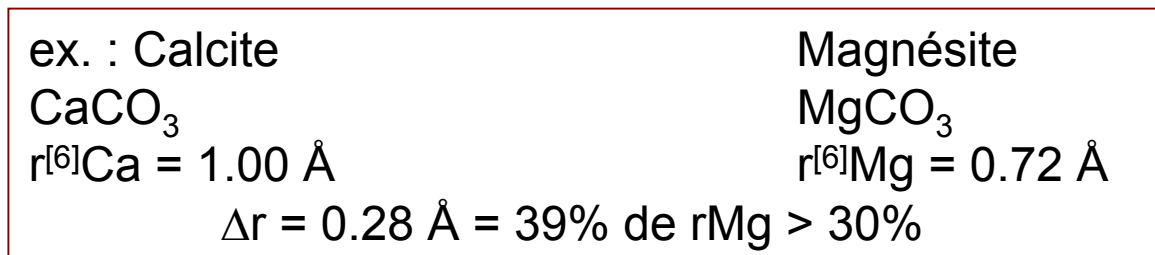


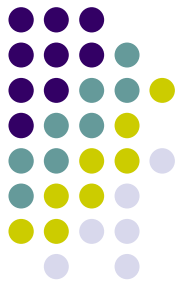
1. Grosseur de l'ion

2. Si Δr est entre 15% et 30%, les substitutions sont rares et n'ont tendance à se produire qu'à de hautes températures.



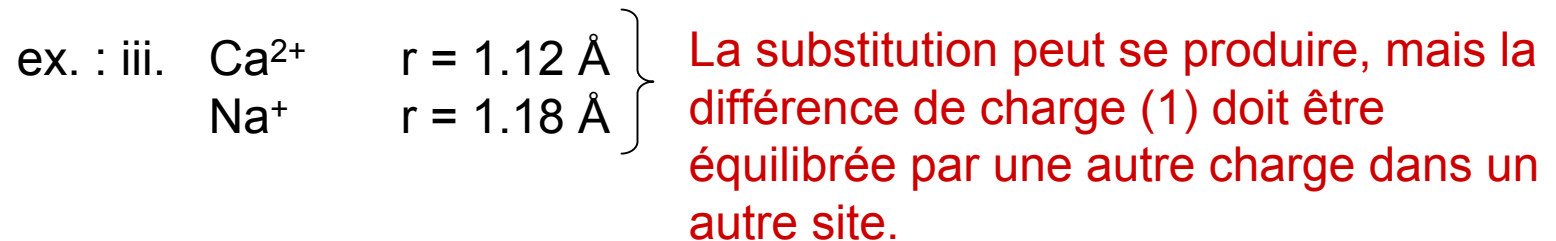
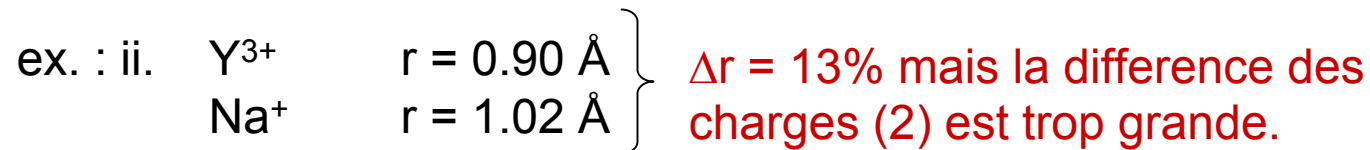
3. Si $\Delta r > 30\%$, les substitutions sont TRÈS limitées et probablement impossibles.

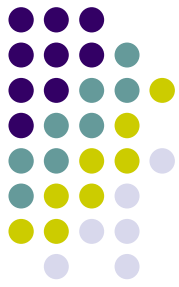




2. Charges des ions (valence)

- Si les charges des ions impliqués diffèrent de plus de un, la substitution est improbable.



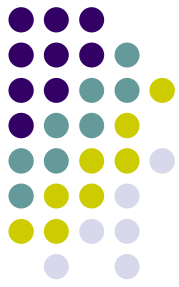


3. Potentiel d'ionisation

- Si le potentiel d'ionisation diffère de plus de 25%, la substitution ne se produira pas (arbitraire - dépend des liaisons)

ex. : Halides (Sels haloïdes) – max. 40%
Silicates – max. 20%
Sulfures – max. 10%

4. Température



- À plus hautes températures, les ions ont plus d'énergie.
- Tous les atomes dans un minéral vibrent, et ils vibrent davantage à haute température.
- On peut mesurer cette vibration – appelée le facteur de température de Debye-Waller (B)
- Quand les atomes vibrent plus fort, la cellule unitaire devient plus grosse et elle peut accomoder des ions qui seraient normalement trop gros.



4. Température

- Les températures élevées favorisent les substitutions.

ex. : Orthoclase



$$r^{[8]}\text{K} = 1.38 \text{ \AA}$$

Albite

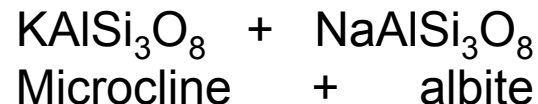


$$r^{[8]}\text{Na} = 1.18 \text{ \AA}$$

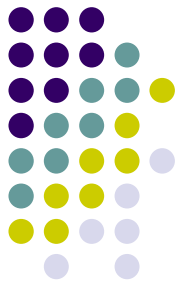
$$\Delta r = 0.20 \text{ \AA} = 17\% \text{ de } r_{\text{Na}} > 15\%$$

Ex. : À de très hautes températures, il y a UN feldspath = $(\text{K},\text{Na})\text{AlSi}_3\text{O}_8$ -
Na+K sont répartis ensemble dans la même structure.

Diminution
de T

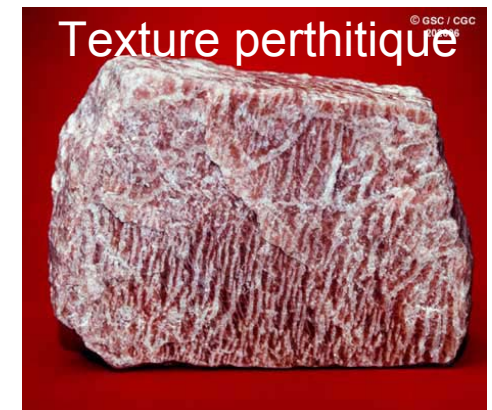
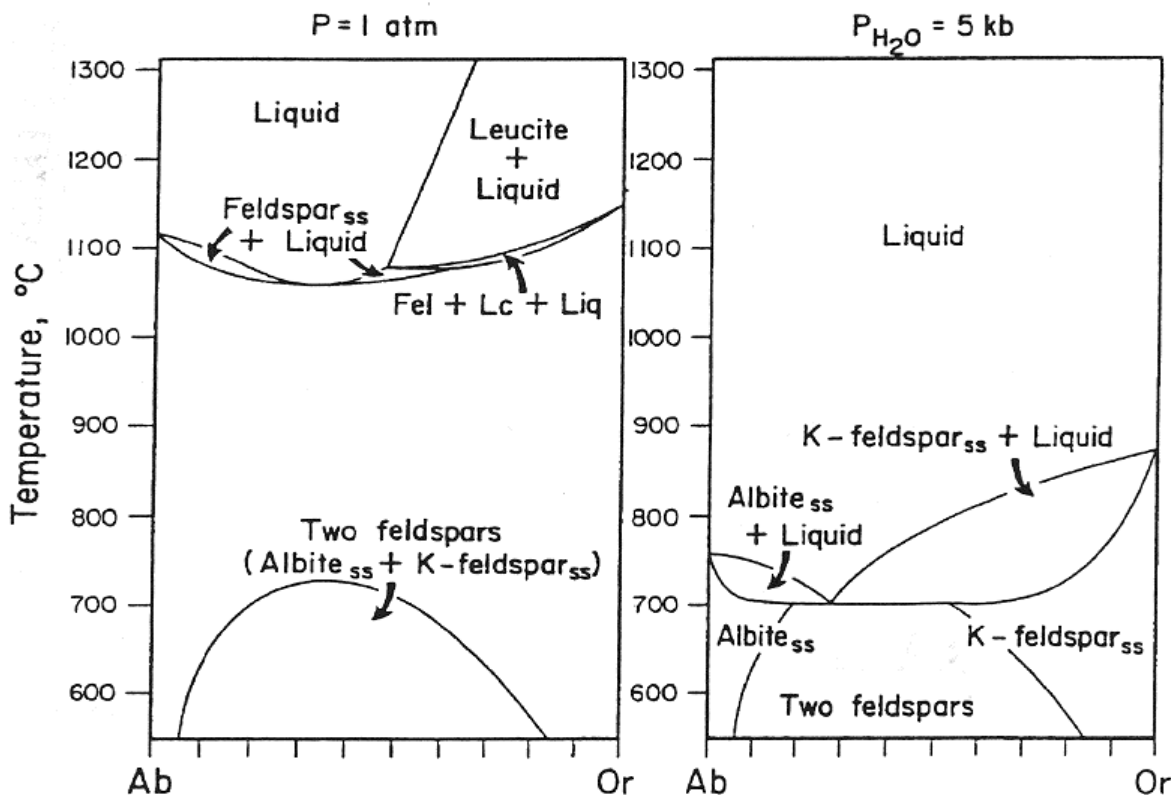


À basse température, donne 2 minéraux séparés et une texture PERTHITIQUE à cause de l'exsolution des phases de Na et de K.



4. Température - feldspaths

Exsolution : processus par lequel une solution solide homogène se sépare en 2 ou plusieurs phases cristallines distinctes sans addition ou soustraction des matériaux initiaux.

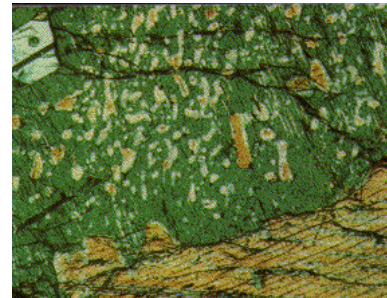


Exsolution

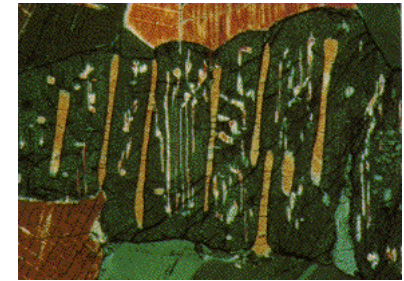
Le processus d'exsolution peut produire des lamelles orientées de la phase minoritaire dans la phase hôte (majoritaire).



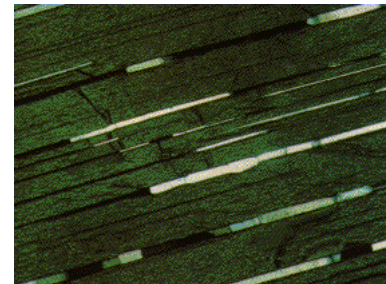
Lamelles perthitiques sinueuses d'albite dans de l'orthoclase.



Texture d'exsolution dans un cpx issu d'un hôte de opx, Intrusion de Skaergaard



Opx avec lamelles de cpx en exsolution, Intrusion de Bushveld



Opx avec lamelles d'exsolution de plagioclase, anorthosite Nain

De Deer et al Rock-Forming Minerals, vol 1A. Wiley

Également, le matériel d'exsolution peut parfois être entièrement rejeté d'un cristal ou former des masses non-cohérentes.

Type de solutions solides



Il y a 3 types principaux de solutions solides :

1. Solutions solides de substitution
2. Solutions solides interstitielles
3. Solutions solides d'omission

1. Solutions solides de substitution



- Substitution directe d'un ion ou groupe par un autre.
- Deux types principaux :
 1. **Substitution ionique simple** : un ion est substitué à un autre sans affecter la neutralité des charges.
ex. : $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Mg}^{2+}$, $\text{Nb}^{5+} \leftrightarrow \text{Ta}^{5+}$, $\text{Mn}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$
 2. **Substitution ionique couplée** : implique la substitution de deux ou plusieurs ions de valence différentes.

ex. : Série des *plagioclases*

$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (albite)

$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (anorthite)

Na^+ et $\text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+}$ et Al^{3+}

la neutralité est maintenue (+5)

ex. : Groupe des *spinelles*

MgAl_2O_4 (spinnelle)

Fe_2TiO_4 (ulvöspinnelle)

Mg^{2+} et $2\text{Al}^{3+} \leftrightarrow 2\text{Fe}^{2+}$ et Ti^{4+}

la neutralité est maintenue (+5)

1. Solution solide de substitution



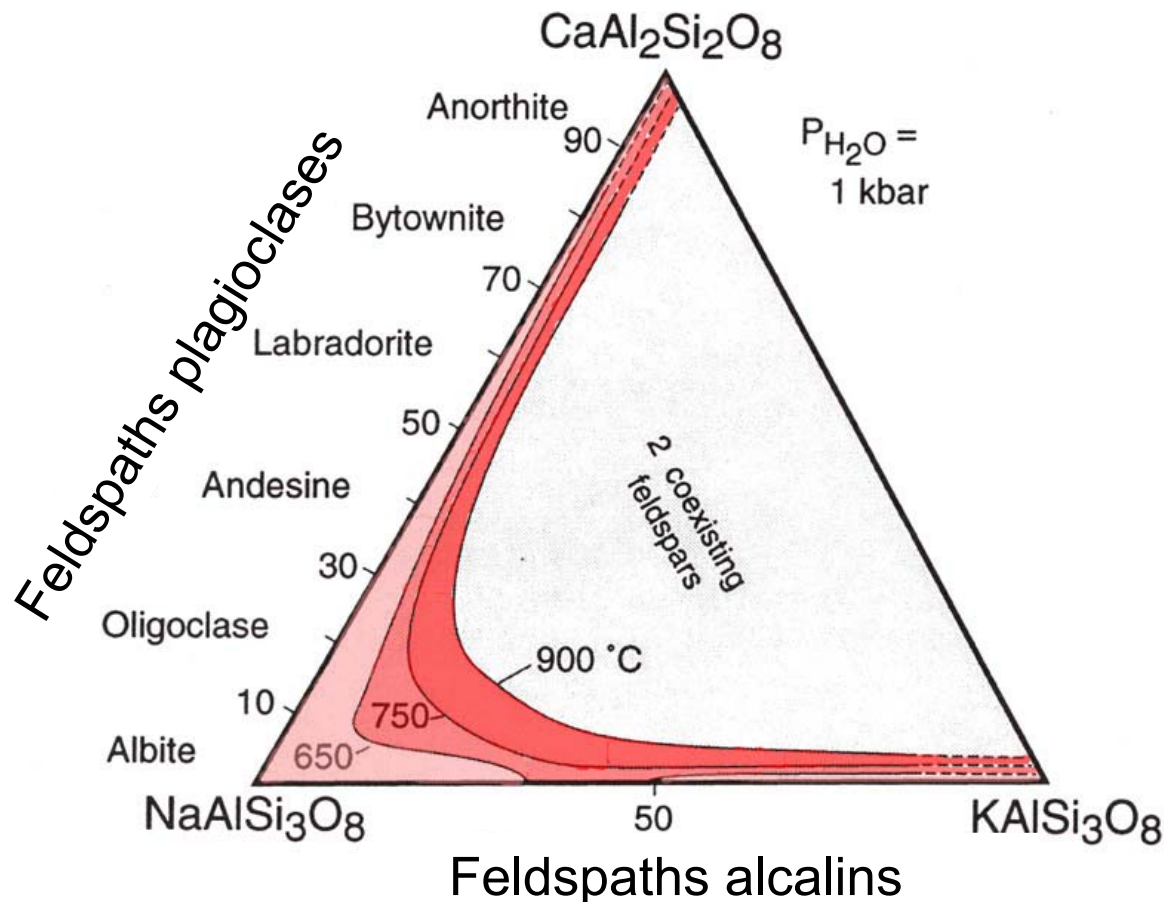
ex. : *Série des plagioclases*

$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (albite)

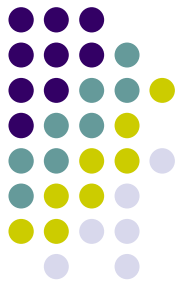
$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (anorthite)

Na^+ et $\text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+}$ et Al^{3+}

la neutralité est maintenue (+5)



1. Solution solide de substitution



- Les solutions solides de substitution peuvent être soit partielles ou complètes.
 1. Substitution complète : substitution de 100% des ions.
 2. Substitution partielle : il y a une limite au degré de substitution qui peut se produire.

Ex. : Calcite (CaCO_3) et smithsonite (ZnCO_3)



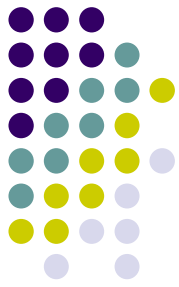
ex. : *Corindon* - Al_2O_3

Fe^{2+} et $\text{Ti}^{4+} \leftrightarrow 2\text{Al}^{3+}$ = saphir

Même des substitution en partie par million (ppm) peuvent produire des changements drastiques de couleur.



2. Solution solide interstitielle

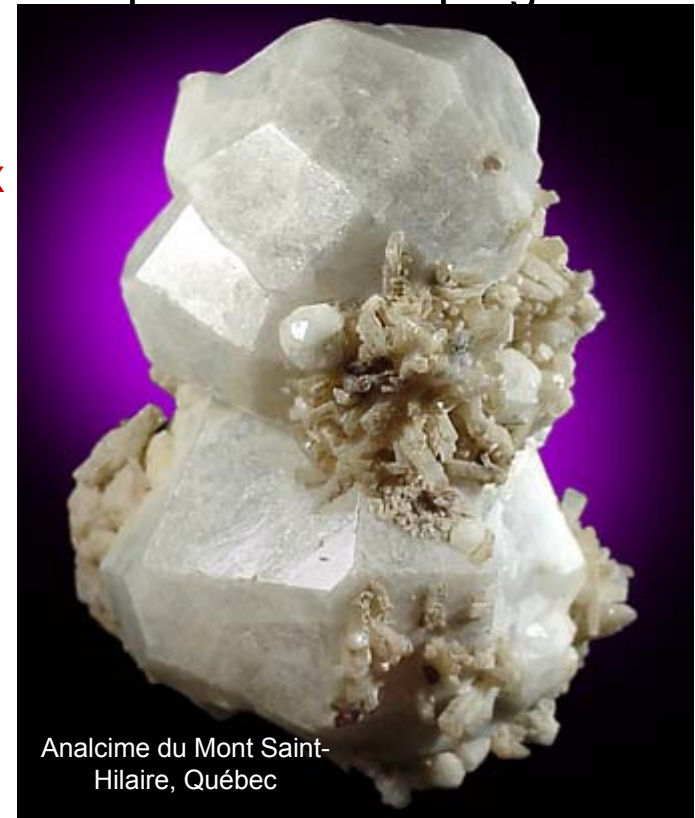


- Des atomes ou des ions entrent dans des lacunes (des trous) dans une structure cristalline.
- Certains minéraux contiennent des canaux ou des cavités dans leur structure (ex. : les zéolites, le béryl) où les ions peuvent être piégés.

Les zéolites sont des minéraux souvent formés dans des cavités basaltiques, des pegmatites alcalines ou autres environnements hydrothermaux à basse température.

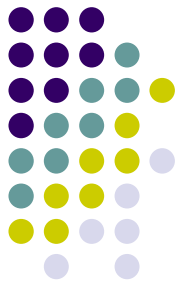
Ces aluminosilicates sont souvent appelés des tamis moléculaires car ils sont très poreux. Ils sont formés d'un réseau 3D de tétraèdres de AlO_4 et de SiO_4 .

Dans l'environnement, ils agissent comme filtres et catalyseurs pour des processus d'échange ioniques ou de séparation/adsorption.

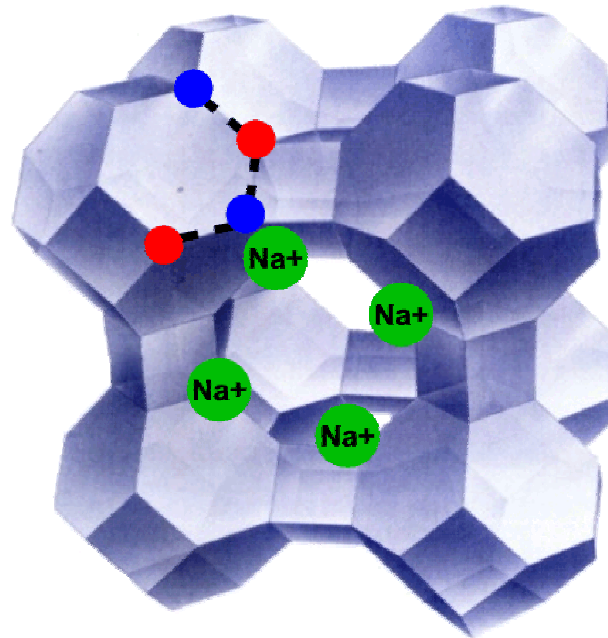


Analcime du Mont Saint-Hilaire, Québec

2. Solution solide interstitielle



- À cause de la présence d'ions Al^{3+} qui remplacent certains des ions Si^{4+} , les zéolites montrent une charge nette négative dans leur réseau. Celle-ci est contrebalancée par des cations le long des surfaces internes. Ces cations peuvent être artificiellement échangés pour ajuster avec précision la grosseur des pores et les caractéristiques. On peut produire des zéolites synthétiques avec des grosseurs de pores spécifiques.

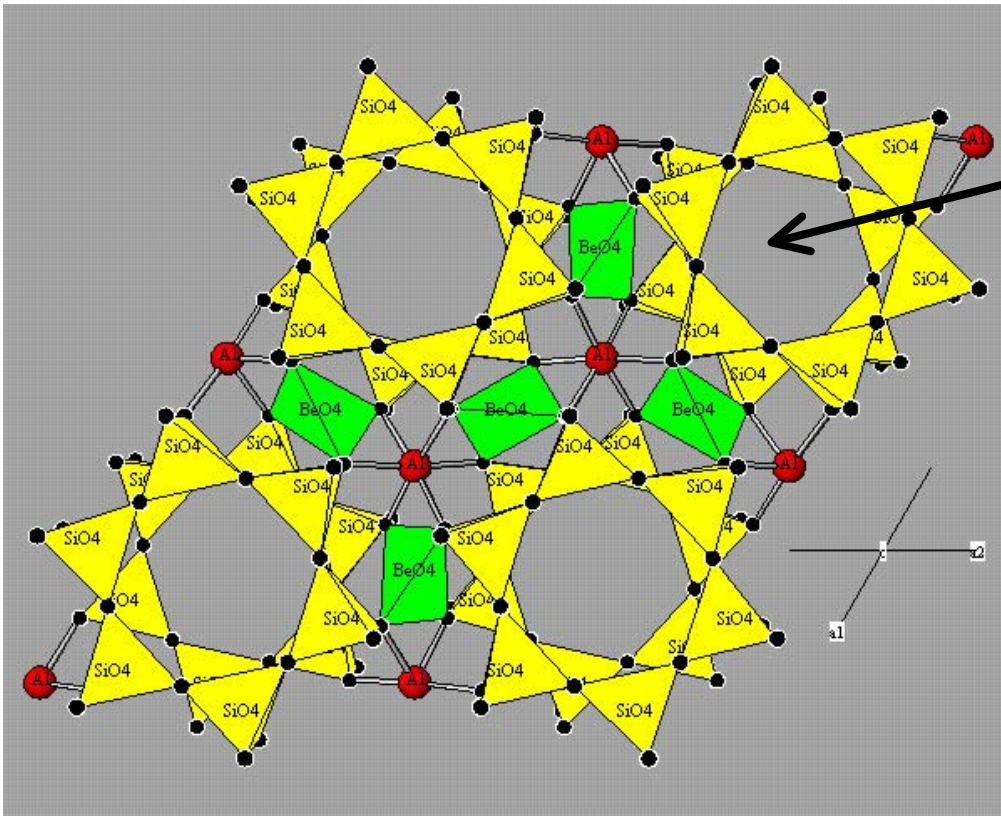


Il y a plus de 80 espèces de zéolites connues et acceptées par l'A.M.I.

2. Solution solide interstitielle

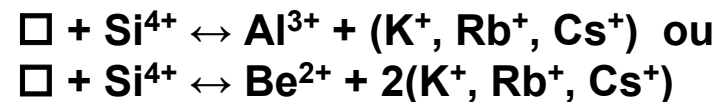


- Le béryl, idéalement $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$, est un cyclosilicate hexagonal composé d'anneaux hexagonaux de tétraèdres de SiO_4 .



Les canaux contiennent souvent H_2O , CO_2 , Cs, Rb, K, etc.

Ces composantes interstitielles ne font **pas** partie de la formule du minéral. – elles peuvent être enlevée par divers processus sans affecter le minéral. – elles sont très faiblement retenues.

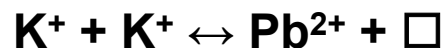




3. Solution solide d'omission

- Se produit quand un ion très chargé remplace deux ou plusieurs ions pour balancer les charges.
- Cette substitution se produit dans un site et laisse le deuxième vacant.
- Produit des structures avec des lacunes, mais la charge est quand même balancée.

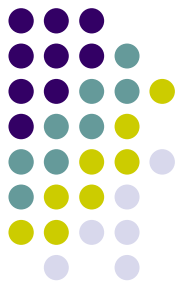
ex. : Microcline, var. amazonite - KAlSi_3O_8
 - variété bleu-verte de microcline



\square = symbole pour une lacune, ou "trou" dans la cellule unitaire

Pb^{2+} cause la couleur bleu-vert dans le minéral

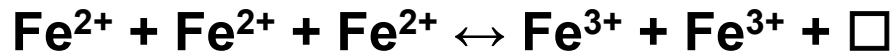




3. Solution solide d'omission

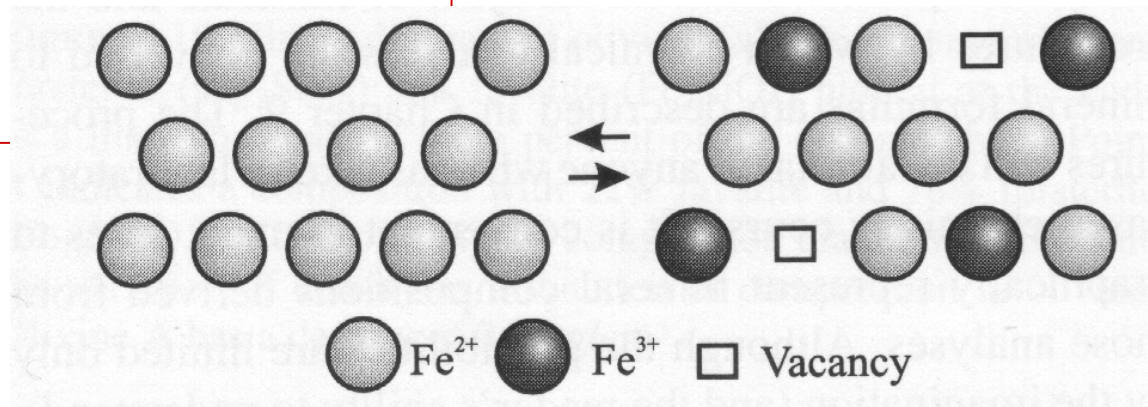
ex. : Pyrrhotite - $\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$ où $X = 0 - 0.2$

- Les compositions varient de Fe_6S_7 à $\text{Fe}_{11}\text{S}_{12}$, le plus souvent écrites Fe_7S_8 .



Les deux états de valence possibles du Fe dans la pyrrhotite la rendent ferrimagnétique (plus X est élevé, plus elle est magnétique). La pyrrhotite a 2 polymorphes distincts :

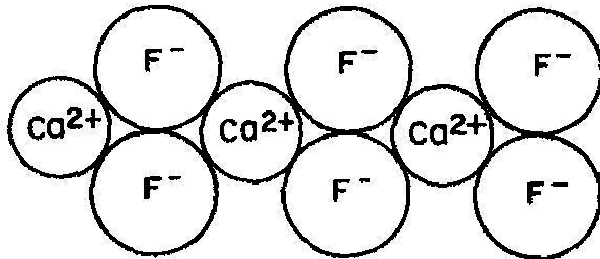
Monoclinique (faible en Fe)
et hexagonal (riche en Fe)



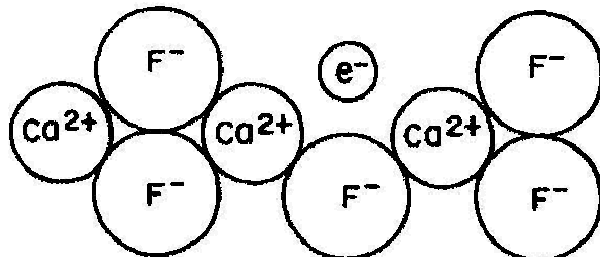


3. Solution solide d'omission

- Souvent dans des composés ioniques.
- Il y en a deux types, qu'on appelle des "défauts" :
- 1. Défaut de Frenkel : l'absence d'un cation ou d'un anion de son site atomique particulier et sa relocalisation dans un site interstitiel (cavité ou trou).



A

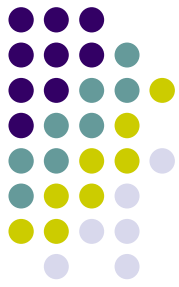


B

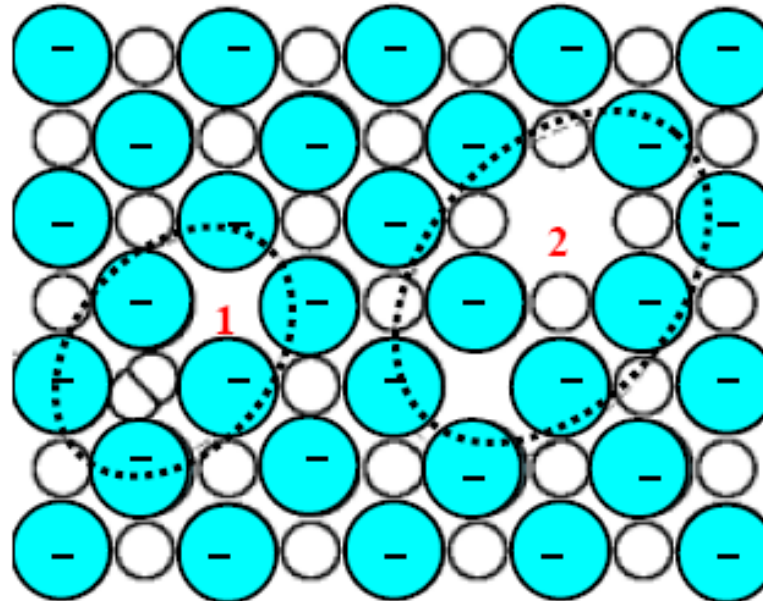
Structure de la fluorine : (A) normale, (B) contenant un "centre-F" où un ion de fluor est remplacé par un électron.

Donne la couleur violette à la fluorine.

3. Solution solide d'omission



2. Défaut de Shottky : l'absence complète d'un ion, non seulement de son site, mais de tout le minéral. Généralement, un ion de signe opposé sera aussi absent pour éviter de débalancer les charges.



Schematic representation of (1) Frenkel defect (vacancy-interstitial pair) and (2) Schottky defect (a pair of cation and anion vacancies) in an ionic crystal.