

Bulletin
de
l'A.M.I.S.

Numéro 20

4 ème trimestre 1996

CLASSIFICATION DES SILICATES

Conférence de Fabien Cesbron

Introduction

La famille des silicates et, par extension, celle des aluminosilicates, est la plus importante dans le domaine de la minéralogie : en effet, les trois éléments les plus abondants dans la croûte terrestre sont d'abord l'oxygène avec 46,4 % en poids, puis le silicium avec 27,6 % et enfin l'aluminium avec 8 %. Si l'on considère maintenant les volumes occupés par les différents atomes, la différence est encore plus frappante, l'oxygène occupant près de 92 % de la croûte contre moins de 1 % pour le silicium et l'aluminium respectivement. Un silicate sera donc un minéral constitué par un assemblage plus ou moins compact d'atomes d'oxygène dans les interstices duquel se logeront les atomes métalliques, beaucoup plus petits.

Les silicates ne se contentent pas de former la majeure partie des roches sur lesquelles nous vivons, ils entrent également dans notre vie courante sous de nombreuses formes, depuis certaines pierres à bâtir (granites, grès, schistes, etc.), et les ciments, briques et vitrages de nos habitations, jusqu'aux faïences, porcelaines, verres et céramiques sanitaires que nous utilisons tous les jours. Même le papier de ce bulletin est "chargé" avec des silicates, talc ou kaolinite, tandis que l'huile et le vinaigre de notre salade ont été débarrassés de certaines impuretés grâce à des argiles.

En première approximation dans un silicate, les atomes sont présents sous forme d'ions chargés électriquement : certains comme l'oxygène ont gagné des électrons et sont chargés négativement tandis que d'autres en ont perdu et sont chargés positivement : c'est le cas du silicium, de l'aluminium et des autres métaux. Si l'on assimile ces ions à des sphères, l'ion O^{2-} a un rayon d'environ 1,4 Å, soit 0,00000014 mm! L'ion Si^{4+} étant environ trois fois et demi plus petit, il loge donc à l'aise au centre d'un tétraèdre dont les quatre sommets sont occupés par des ions oxygène en

contact les uns avec les autres (fig. 1). Ce tétraèdre est très stable car les liaisons chimiques entre le silicium et les oxygènes qui l'entourent sont très fortes : il va donc former l'élément constitutif de base de tous les silicates.

Considérons un moment ces liaisons. Schématiquement, le silicium central possède quatre valences (charges) positives; il peut donc neutraliser une des deux valences

négatives de chacun des quatre ions oxygène qui l'entourent. Il reste ainsi à chaque oxygène une valence négative disponible (fig. 2) qui peut lui permettre éventuellement de s'associer à un autre ion silicium : il constitue ainsi une espèce de pont (on l'appelle d'ailleurs un oxygène "pontant") entre deux tétraèdres et ainsi de suite. Les tétraèdres $[\text{SiO}_4]$ vont donc s'unir entre eux pour former le squelette des minéraux silicatés : on dit qu'ils se "polymérisent". Parmi les autres familles du monde minéral, seul les borates partagent cette propriété.

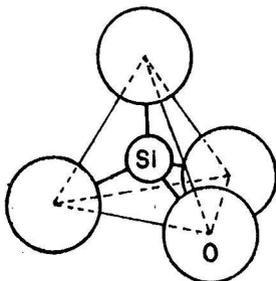


fig. 1

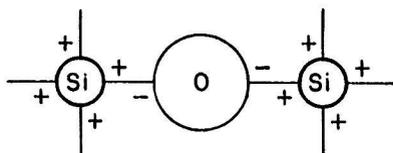


fig. 2

Classification des silicates

Cette classification est établie d'après la façon dont les tétraèdres $[\text{SiO}_4]$ vont s'associer entre eux pour former des édifices de plus en plus

complexes; cependant, comme l'aluminium Al^{3+} est susceptible lui aussi d'occuper le centre d'un tétraèdre, on prendra également en compte la présence de tétraèdres $[AlO_4]$. Tous les oxygènes ne sont cependant pas liés à deux ions silicium (oxygènes pontants); certains peuvent s'associer un ion silicium d'une part et à un ion métallique d'autre part.

Par ailleurs, si deux ions ont la même charge, des dimensions voisines et des propriétés chimiques similaires, ils peuvent se remplacer mutuellement dans la structure : c'est le phénomène de substitution qui complique parfois beaucoup la formule chimique. Ainsi dans l'olivine $(Mg,Fe)_2SiO_4$, le fer peut remplacer le magnésium en partie, voire même totalement. Si les charges sont différentes, une deuxième substitution devra se faire en même temps afin de rétablir la neutralité électrique du système : dans les plagioclases $(Na,Ca) Si_2(Si,Al)AlO_8$, on a le double remplacement suivant : $Na^{+} + Si^{4+} \leftrightarrow Ca^{2+} + Al^{3+}$.

1 - Néosilicates

"Nésos" en grec signifiant "île", les tétraèdres sont isolés les uns des autres dans la structure du minéral; celle-ci devant présenter une certaine rigidité, ils sont donc liés les uns aux autres par l'intermédiaire d'autres ions tels que Al^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Zr^{4+} , Ti^{4+} , etc.. La structure du minéral dépendra donc de la taille et de la charge de ces ions. Ainsi, dans forstérite Mg_2SiO_4 , il y a des ions Mg^{2+} entourés chacun par six oxygènes appartenant à trois tétraèdres différents, tandis que dans le zircon $ZrSiO_4$, Zr^{4+} qui est plus volumineux est entouré par huit oxygènes appartenant à six tétraèdres différents. Les grenats, la titanite, l'andalousite, la topaze, la phénacite, la staurodite, etc., appartiennent tous à cette famille. Les atomes d'oxygène formant des empilements le plus souvent très compacts, la dureté et la densité de ces minéraux seront en général relativement élevées.

2 - Sorosilicates

Ils sont caractérisés par des groupements ("soros" = groupe) de deux tétraèdres mettant un sommet en commun (fig. 3); la formule d'un tel groupe est donc $[Si_2O_7]$. Le plus classique est l'hémimorphite mais il existe également des sorosilicates contenant à la fois des tétraèdres $[SiO_4]$ et des groupements $[Si_2O_7]$ tous isolés les uns des autres, comme dans les minéraux de la famille de l'épidote, la vésuvianite, etc..

On peut enfin concevoir des groupes plus complexes : dans l'aminoffite, silicate rare de calcium et de beryllium, existent des groupements $[Si_3O_{10}]$

formés par trois tétraèdres en ligne.

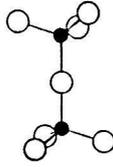


fig. 3

3 - Cyclosilicates

Dans cette famille les tétraèdres s'associent pour former des anneaux ou "cycles" de 3, 4, 6, 8, 9 et même 12 tétraèdres. Chacun d'entre-eux possède donc deux oxygènes mis en commun. L'anneau $[\text{Si}_3\text{O}_9]$, le plus simple de tous (fig. 4a), se rencontre dans la bénomite, minéral "officiel" de l'Etat de Californie, tandis que l'anneau $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$ est caractéristique de l'axinite dont de magnifiques échantillons ont été trouvés autrefois à Bourg-d'Oisans (fig.4b). L'anneau le plus courant, $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$, contient 6 tétraèdres et est plus ou moins régulier (fig.4c) : on le trouve dans la tourmaline, la diopase et le béryl (émeraude, aigue-marine, etc.). Dans ce dernier minéral les anneaux sont placés les uns au-dessus des autres et il se forme ainsi des sortes de canaux parallèles à l'allongement du cristal où pourront se loger des éléments chimiques étrangers à la formule classique et constituant autant d'impuretés.

Dans quelques anneaux rares, deux cycles de quatre ou six tétraèdres se superposent en mettant en commun le troisième oxygène de chaque tétraèdre, l'ensemble formant ainsi une cage.

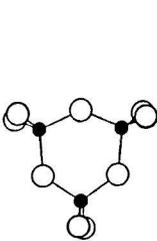


fig. 4a

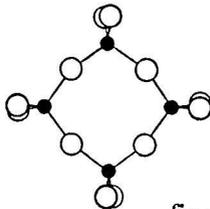


fig.4b

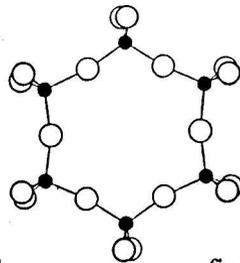


fig.4c

4 - Inosilicates

Les tétraèdres forment des chaînes ("inos" = fibre) allongées selon une direction du cristal d'où l'aspect parfois fibreux de ce dernier : elles peuvent être simples (fig. 5) comme dans les pyroxènes (diopside, augite, etc.), ou doubles et en forme de ruban (fig. 6) dans les amphiboles (actinolite, hornblende, etc.). D'autres éléments comme le fer, le magnésium, le calcium, etc., se logent entre les chaînes et les maintiennent les unes par rapport aux autres. Des plans de séparation facile ou clivages passent entre ces chaînes et dans certaines espèces comme la trémolite ou l'arfvedsonite on peut obtenir ainsi des fibres flexibles extrêmement fines, résistantes à la chaleur et aux acides, qui peuvent être employées comme amiante.

Il existe bien sûr des chaînes d'allure plus complexe, certaines comportant même des sortes de ramifications s'étendant latéralement. Par ailleurs, c'est surtout à partir de la famille des inosilicates que l'on commence à observer des atomes d'aluminium se substituant partiellement au silicium dans les tétraèdres.

5 - Phyllosilicates

Ces silicates ont en général une structure lamellaire ("phylon" = feuille) car constitués en couches de tétraèdres unis entre eux par les trois sommets d'une base; de plus, le remplacement partiel de Si par Al devient fréquent.

Dans la couche la plus classique et de formule $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$, les sommets libres pointent tous dans la même direction (fig. 7). Dans beaucoup de minéraux

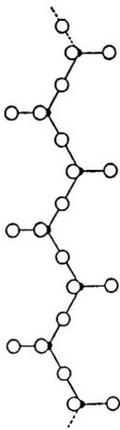


fig. 5

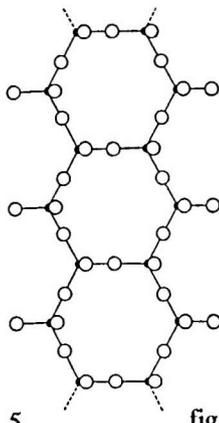


fig. 6

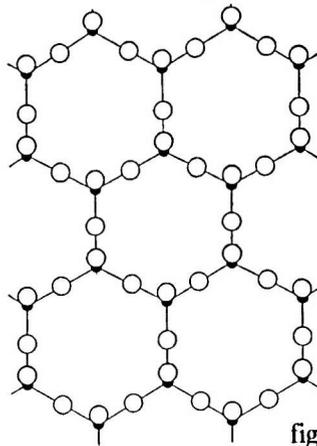


fig. 7

courants (talc, micas, chlorites), deux telles couches s'associent en mettant leurs sommets libres en regard et en enserrant des ions $(OH)^-$ et des ions métalliques comme Mg^{2+} ; Fe^{2+} ; Al^{3+} ; etc.. Les "sandwiches" ainsi constitués, ou feuillets, s'empilent alors les uns au dessus des autres de façon plus ou moins complexe.

Dans le talc, il n'y a rien entre les feuillets qui glissent facilement les uns par rapport aux autres d'où l'onctuosité bien connue de ce minéral. Dans les micas au contraire on y trouve le plus souvent des atomes de potassium : les feuillets ne glissent plus mais on peut les séparer facilement par clivage et l'on obtient des lames flexibles et élastiques qui sont parfois utilisées dans l'industrie (condensateurs). Enfin, dans certaines argiles comme la montmorillonite, on y trouve quelques atomes de sodium mais surtout de nombreuses molécules d'eau; ces minéraux ont la propriété non seulement de se gonfler quand on les place dans l'eau, mais aussi d'absorber les graisses : ce sont les "terres à foulon" employées dans certains détachants.

Il existe aussi d'autres types de couches comme dans l'apophyllite où elles sont formées par la juxtaposition d'anneaux de 4 et de 8 tétraèdres : dans un anneau de 4, tous les sommets pointent vers le haut tandis qu'ils pointent vers le bas dans le suivant.

6 - Tectosilicates

Ils sont constitués par un squelette ou charpente tridimensionnelle ("tekto" = trame) de tétraèdres liés entre eux par tous leurs sommets; aucun ne reste libre. Si les tétraèdres ont tous un ion silicium en leur centre, il n'y a pas de charge négative disponible et comme chaque oxygène appartient à deux tétraèdres, la formule est SiO_2 : c'est le cas de tous les minéraux de la famille de la silice : quartz, tridymite, cristobalite, etc., chacun étant cependant caractérisé par un arrangement différent des tétraèdres dans l'espace.

Si l'on remplace maintenant un ion silicium Si^{4+} par un ion Al^{3+} , la neutralité des charges n'est plus respectée et l'on peut alors, pour compenser la charge négative, introduire des ions Na^+ ou K^+ à condition que la charpente soit organisée de façon à leur laisser de la place. Ainsi, dans l'orthose $KAlSi_3O_8$, on a bien 16 charges négatives ($8 O^{2-}$) et 16 charges positives ($K^+ + Al^{3+} + 3 Si^{4+}$). Les tectosilicates ont donc des structures avec des cavités plus ou moins ouvertes et plus ou moins volumineuses : elles sont donc moins compactes et la densité est en général plus faible que celle des néosilicates, sorosilicates, etc..

Un cas particulier très intéressant est celui de la famille des zéolites qui sont utilisées abondamment dans l'industrie; certaines sont même

uniquement artificielles. Ces minéraux ont une charpente très ouverte contenant des canaux, reliant souvent des cavités, remplis de molécules d'eau et d'ions tels que Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ; etc.. L'eau peut sortir librement de ces canaux et cavités par chauffage ou dessiccation sans que la charpente en soit modifiée; elle peut y rentrer à nouveau si les conditions initiales sont restaurées : une zéolite préalablement desséchée pourra donc absorber l'eau du milieu dans lequel elle sera placée : gaz et liquides divers. On peut aussi remplacer les ions présents dans les canaux par d'autres présents dans une solution aqueuse ou non; une zéolite échangeuse d'ions ou permutite piège ainsi les ions Ca^{2+} des eaux calcaires dites dures à la place des ions Na^+ présents dans ses canaux; de même les ions césium radioactifs de certains effluents peuvent être fixés et remplacés dans la solution par des ions sodium inoffensifs. Enfin, la taille des canaux est également mise à profit, dans l'industrie du pétrole en particulier : les molécules d'hydrocarbures peu volumineuses pourront passer à travers ces canaux tandis que les molécules les plus grosses seront bloquées à l'entrée. On a ainsi un "tamis moléculaire" dont la taille des trous ne fait que quelques angströms et varie en fonction de la zéolite choisie et de la température d'utilisation.

VIE DE LA COLLECTION

Comme l'on pouvait s'y attendre, la décadence des bourses et la rareté des échantillons intéressants, jouent sur le développement de la Collection. Cependant, une visite à la bourse de Munich, a permis l'acquisition de quelques beaux spécimens:

- Une opale arlequine du Queensland, Australie, qui vient enrichir agréablement la vitrine sur la silice.

- Un superbe cristal de tanzanite de 7 centimètres de longueur, d'un très beau bleu, en provenance d'Arusha, Tanzanie.

- Un groupe de corindons rouges étoilés, de l'Oural. - Un cristal de diopside gemme du Pakistan.

- A la bourse de Paris début décembre:

- Un groupe de mica muscovite du Brésil.

- Un cristal d'axinite de l'Oural.

Un cristal de chrysoberyl sur gangue en provenance de Madagascar, nous a été présenté à la Collection, ce type d'échantillon rare, permettra de mieux illustrer cette espèce.

La collection de notre regretté ami, Jacques Geffroy, offerte avec beaucoup de gentillesse par Madame Geffroy, est en cours d'inventaire. Les localités françaises de nombreux gîtes métallifères sont représentées par des échantillons parfaitement répertoriés, récoltés par "Geff" sur le terrain. Ses livres et d'innombrables documents, d'une grande richesse feront l'objet d'un classement, et seront accessibles à tous ceux qui aiment la minéralogie de terrain.

Merci à Madame Geffroy, qui par ce don perpétue la mémoire de notre Ami.

P. BARIAND

MEILLEURS VOEUX

POUR

L'ANNEE 1997

A.M.I.S

**Association des Amis
de la Collection de Minéraux de la Sorbonne**

Tour 25 - Rez-de-Chaussée
4, place Jussieu
75252 PARIS Cedex 05