HAL
open science

Les sciences minéralogiques : aperçu de leur développement en France entre 1878 et 1978

Simonne Caillere

To cite this version:

Simonne Caillere. Les sciences minéralogiques : aperçu de leur développement en France entre 1878 et 1978. Travaux du Comité français d'Histoire de la Géologie, 1982, 1ère série, 12 p. hal-00951390

HAL Id: hal-00951390

https://hal.science/hal-00951390v1

Submitted on 24 Feb 2014

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.

TRAVAUX
DU
COMITÉ FRANÇAIS D'HISTOIRE DE LA GÉOLOGIE
- Première série -
(1982)

Simone CAILLÈRE

LES SCIENCES MINERALOGIQUES APERÇU DE LEUR DEVELOPPEMENT EN FRANCE ENTRE 1878 ET 1978.

COMITÉ FRANÇAIS D'HISTOIRE DE LA GÉOLOGIE (COFRHIGEO) (Séance du 15 décembre 1982)

La Minéralogie est essentiellement une science française, aussi est-ce à partir des publications parues en France que j'ai tenté de réaliser cet aperçu des principales étapes de son développement durant un siècle, de 1878 à 1978.

Etroitement liée à la recherche des matières premières utiles depuis la plus haute antiquité, elle était nécessaire pour la fabrication des outils, des armes, aussi bien que pour celle des objets de la vie quotidienne, ainsi que pour la confection de parures et de bijoux.

Au milieu du XVIIIème siècle, les savants ont cherché à classer les minéraux en espèces, genres et familles. C'est alors que leur apparut l'importance de l'état cristallin, beaucoup d'espèces se présentant sous des formes géométriques. Ces matériaux deviennent ainsi non seulement utiles, mais objets de curiosité et de recherche. C'est d'abord à leurs formes que les savants se sont intéressés. Nous étudierons le cristal, puis les associations de cristaux appartenant à différentes espèces (roches et minerais).

Pour l'étude du cristal, nous considérerons successivement les différentes propriétés que les chercheurs ont voulu préciser grâce aux techniques dont ils pouvaient disposer, c'est-à-dire que nous les décrirons approximativement en suivant un ordre chronologique.

1ère PARTIE : LE CRISTAL

I Propriétés géométriques - morphologie - structures atomiques grâce aux rayons X.

A la fin du XVIIIème siècle (1770) Romé de l'Isle, à l'aide de mesures effectuées sur les angles dièdres, avec le goniomètre d'application, énonça la loi de la constance des angles des cristaux.

Peu après, R.J. Haüy, en utilisant la propriété des plans de clivage, put obtenir, à partir d'un rhomboèdre de calcite, un cristal de même forme mais de dimensions beaucoup plus réduites. Il donna le nom de molécule intégrante au plus petit de ces cristaux. Il dégagea la loi de symétrie qui lui permit, à partir d'une forme simple, d'obtenir à l'aide de troncatures toutes les formes possibles d'un minéral donné. Par empilement de très petits cristaux rhomboèdriques, il put réaliser un scalénoèdre, ce qui le conduisit à émettre la loi des décroissements.

Un peu plus tard, G. Delafosse montra qu'il existe dans un cristal un réseau continu à mailles parallélépipédiques et il imagina que les molécules intégrantes sont placées aux noeuds de ce réseau ; il introduisit ainsi nettement la notion de discontinuité dans le cristal.

C'est alors que A. Bravais étudia, d'un point de vue purement géométrique, la structure et la symétrie des

cristaux, en réduisant, comme l'avait fait G. Delafosse, la molécule à un point placé aux noeuds du réseau. Ainsi il distingua 32 classes de symétrie réparties en 7 systèmes, comme l'avait déjà fait R.J. Haüy.

Puis des mathématiciens comme A.M. Schoenflies et E.V. Fedorov se proposèrent de rechercher toutes les combinaisons possibles d'objets régulièrement répartis dans les différentes mailles de 7 systèmes. Ils envisagèrent, non seulement comme l'avaient fait leurs prédécesseurs, des axes d'ordre 2,3,4 et 6, des centres et des plans de symétrie, mais aussi des axes hélicoïdaux et des plans de glissement. Ils établirent ainsi 230 groupes de symétrie, mettant en évidence le rôle essentiel de cette propriété, la symétrie, ouvrant la voie à l'étude du contenu de la maille.

En 1904, Georges Friedel fit remarquer qu'il était utile de considérer, à l'intérieur de la maille cristalline, un motif hétérogène, constitué de particules séparées, disposées symétriquement à des distances diverses. Ce concept du motif cristallin réduisait la molécule à un point et le cristal à un assemblage de points.

M. Von Laüe, en 1912, découvrit la diffraction des rayons X par les cristaux et l'année suivante, W. Bragg et son fils L. Bragg observèrent que cette réflexion est sélective et qu'elle révèle la structure des cristaux.

La radiocristallographie a effectivement permis de connaître les dimensions de la maille et la répartition des différents atomes dans cette maille (J. Wyart, 1953).

Déjà, en 1922, Ch. Mauguin publia la structure de cristaux de composition chimique simple (chlorures et sulfures...).

En ce qui concerne les silicates, il faut citer en tout premier lieu les structures atomiques des micas et des chlorites, ébauchées par Ch. Mauguin. Ce dernier remarqua que la charpente de ces silicates est formée par des atomes d'oxygène dont le nombre est fixe, 12 pour les micas, 18 pour les chlorites. Cette constance du nombre d'ions oxygène était d'autant plus remarquable qu'elle s'opposait à un nombre essentiellement variable des cations.

Ainsi esquissée par Ch. Mauguin, la structure complète des micas fut établie plus tard par L. Pauling. Ce dernier détermina les dimensions de la maille cristalline et l'épaisseur du feuillet ; celle-ci est de 10Â pour les micas, 14A pour les chlorites. Chaque feuillet résulte de la répétition d'un groupe d'atomes, le motif cristallin, par translations d'un réseau plan. A partir des dimensions de la maille il est facile de calculer la masse du motif cristallin ainsi que le nombre d'atomes de chaque espèce que ce motif renferme.

Au Laboratoire de Minéralogie de la Sorbonne, de nombreux chercheurs se sont attachés à déterminer la structure atomique des minéraux, parmi lesquels il faut citer : J. Wyart, S. Goldzstaub, A.J. Rose et A. Rimsky 1978, en utilisant la technique de radiocristallographie de A.Guirn (1960).

II Propriétés chimiques - analyses qualitatives et quantitatives.

Au début du XIXème siècle, Berzelius considérait que la Minéralogie ne constituait qu'une partie de la chimie. R.J. Haüy lui répondit que l'analyse chimique révèle la nature et même la quantité des constituants, mais qu'elle ne peut préciser leur mode d'assemblage, ce que veut faire le minéralogiste. Pour R.J. Haüy, la définition de l'espèce minérale doit résulter de la superposition de deux critères, cristallographique et chimique. Faisant allusion à cette polémique, Bragg dira "la chimie ne peut retrouver au fond de ses creusets qu'un mélange de matériaux élémentaires d'un édifice qu'elle a détruit".

En résumé, la chimie n'englobe pas la minéralogie, mais des critères chimiques sont indispensables au minéralogiste pour l'identification des espèces.

Méthodes permettant la caractérisation de certains éléments.

On peut citer la spectrographie optique en utilisant la méthode des raies ultimes de A. de Gramont (1923) ainsi que les essais microchimiques qui mettent en évidence un élément par la formation d'un cristal observable au microscope (Berhens et Boricky en 1877 et L. Bourgeois en 1893).

On peut aussi rappeler les essais pyrognostiques ou essais au chalumeau, méthode mise au point par A. Braly et qui a rendu de grands services aux prospecteurs qui pouvaient l'utiliser sur le terrain.

Certes, ces méthodes ont été précieuses mais il est apparu que pour faire un diagnostic sûr il était nécessaire,

non seulement de connaître quelques uns des éléments présents dans un échantillon, mais qu'il était indispensable de les connaître tous. Il a donc fallu faire appel à des méthodes d'analyse quantitative.

Méthodes permettant d'établir la composition chimique quantitative.

Pendant la première moitié du XXème siècle, on s'est surtout adressé aux méthodes gravimétriques qui d'ailleurs sont les plus sûres mais elles ont l'inconvénient de nécessiter beaucoup de temps. Un très bon chimiste avait besoin d'une semaine pour faire une analyse complète d'un silicate. C'est ainsi que travaillait Raoult, chimiste à la Monnaie, qui a réalisé l'essentiel des analyses publiées par A. Lacroix. Les méthodes gravimétriques ont aussi été utilisées par Jean Orcel pour établir dans sa thèse (1927) la composition d'un très grand nombre de chlorites.

Depuis une trentaine d'années, on a introduit des méthodes permettant d'obtenir des résultats un peu moins exacts, mais beaucoup plus rapides.

Pour mémoire, nous citerons la colorimétrie, la spectrocolorimétrie (dans ces méthodes on compare la coloration d'une liqueur contenant l'élément à doser à celle d'une liqueur étalon).

Enfin, plus récemment, on a fait appel à la fluorescence X et à la microsonde électronique. Mise en service vers 1950 elle est devenue d'un usage courant depuis une douzaine d'années. Cette méthode consiste à bombarder par un flux d'électrons, émis par un microscope électronique, une section polie de roche ou de minerai dont les différents éléments émettent un faisceau de rayons X secondaires qui permet de les identifier. Au point de vue quantitatif, il est nécessaire de comparer deux raies identiques émises dans les mêmes conditions par le minéral et par un étalon. La précision est de 1 % environ.

Si on utilise un microscope électronique à balayage, on peut obtenir une carte d'émission qui représente approximativement l'image des éléments analysés.

Une nouvelle série d'appareils est actuellement commercialisée, ce sont des microscopes électroniques à balayage équipés d'organes de spectrographie non dispersive permettant un haut rendement de collection des rayons X et la visualisation sur un écran de phases submicroscopiques.

Enfin, des microscopes à ions secondaires permettent de bombarder une large surface polie (1 mm2) par un faisceau d'ions [actuellement les appareils les plus perfectionnés peuvent travailler sur 100 A (nanoanalyse)]. Sous leur impact, la surface de l'échantillon est progressivement érodée et parmi les atomes ainsi arrachés certains constituent des ions secondaires caractéristiques du matériau bombardé. Ce dispositif donne des images supérieures, au point de vue de la qualité, à celles de la sonde.

Les résultats obtenus avec les sondes électroniques sont extrêmement intéressants, car, travaillant sur des inclusions presque submicroscopiques, il a été possible de déterminer un grand nombre de nouvelles espèces.

III Propriétés optiques - Utilisation du microscope polarisant.

La découverte de la double réfraction du spath d'Islande par E. Bartholomé en 1672 et par C. Huyghens en 1674 marqua le début de l'étude des propriétés optiques des cristaux.

En 1818, Malus découvrit la polarisation chromatique, donna la définition d'un rayon polarisé. Dix ans plus tard, Nicol perfectionna le système de prismes de Mallus et construisit le nicol. A partir de cette époque, à l'aide du microscope polarisant, il fut possible d'étudier les propriétés optiques des cristaux.

C'est ainsi que A. Descloizeaux étudia, avec des lames épaisses, les caractères optiques de 468 espèces minérales.

Son successeur, dans la Chaire de Minéralogie du Museum, A. Lacroix, continua cette oeuvre en étudiant les propriétés des minéraux en lame mince. L'essentiel des résultats obtenus ont été publiés dans la Minéralogie de la France et de ses Colonies et dans la Minéralogie de Madagascar. Pour chaque espèce, on trouve, en dehors du système cristallin, des données relatives aux clivages, signe optique, signe de l'allongement, directions et valeurs des indices de réfraction, position du plan des axes optiques, angles des axes, biréfringence, caractères des macles, ainsi que les conditions de gisement.

Plus tard, en 1927, Jean Orcel eut l'idée d'étudier les propriétés optiques des minéraux opaques. Il mit au point

un microscope polarisant par réflexion qui lui permit de faire de nombreuses observations qualitatives sur les constituants des minerais métalliques. Il ne s'est pas limité à l'examen de la couleur, de la dureté, des clivages et des teintes de polarisation ; il a mis au point une méthode de mesure des pouvoirs réflecteurs qui consiste à évaluer la quantité de lumière réfléchie par rapport au flux incident.

L'appareillage ainsi mis au point a été utilisé par M. Pinet, A. Perseil et complété par D.B. Cervelle, R. Caye, Cl. Lévy, J. Billard, P. Picot (1966 - 1970). Plus tard (1976) Cl. Lévy et M. Charlat ont pu étudier l'influence des principales substitutions sur les propriétés optiques dans la série : tennantite - tétraédrite.

Un perfectionnement du dispositif a permis d'étudier en lumière infrarouge (I.R.) transmise polarisée, des minéraux opaques dans le visible. Cette étude est possible en lame mince par l'utilisation d'un convertisseur d'images qui, monté sur l'oculaire d'un microscope, transforme en image visible l'image infrarouge.

Cristaux liquides.

La découverte en 1899 par Otto Lehmann du comportement au microscope polarisant du benzoate de cholestérine : maintenu entre 145 et 178°C il montre une anisotropie et une certaine fluidité. A cette phase nouvelle il a été donné le nom de cristal liquide.

François Grandjean a observé des gouttes en "gradins" constituées par des liquides très visqueux. Si on fond une de ces gouttes, la surface, au lieu d'être courbe, est formée par une série de plans parallèles au support (lame de calcite), se disposant en gradins étagés, structure qui révèle l'existence d'une anisotropie discontinue à rapprocher de celle des cristaux solides.

Frédéric Wallerant s'intéressa à ces substances et en perfectionna les méthodes d'étude.

Entre 1910 et 1912, Charles Mauguin apporta une contribution fondamentale à la connaissance des cristaux liquides. On pensait que le liquide trouble apparaissant par chauffage de la matière solide renfermait des impuretés. Ch. Mauguin montra que ce trouble disparaissait si on orientait convenablement les molécules. La phase liquide trouble, disposée dans une cuve placée dans l'entrefer d'un électroaimant, s'oriente et le liquide devient transparent et se comporte optiquement comme un cristal uniaxe dont l'axe optique est parallèle aux lignes de force du champ magnétique.

Georges Friedel (1922) a remplacé le nom de cristal liquide par celui de phase mésomorphe. Depuis lors, les chimistes ont fabriqué de très nombreux corps mésomorphes. On sait que l'état cristal-liquide n'apparaît que si la molécule est plane et très allongée (Ray, 1936 ; Weygand, 1948).

En général, on admet que, par élévation de température, on observe les transformations suivantes :

état solide -> état smectique + état nématique -> liquide isotrope.

L'état smectique étant proche du solide et l'état nématique proche du liquide. P. Chatelain, en 1937, mesure les indices n_p et n_g d'un certain nombre de ces substances. Puis, en 1950 avec O.Pellet, il a réalisé un prisme de cristal liquide ; l'axe optique étant parallèle à l'arête du prisme, les mesures ont été ainsi plus rapides et plus précises.

Pouvoir rotatoire.

En 1837, Gabriel Delafosse constata que le pouvoir rotatoire était lié à la dissymétrie du milieu, et son élève Louis Pasteur en 1860 distingua deux formes de mériédrie dont l'une seulement, la non superposable, est compatible avec cette propriété.

Alfred Descloizeaux découvrit le pouvoir rotatoire dans le cinabre. Plus tard, Frédéric Wallerant développa une théorie pour expliquer le pouvoir rotatoire du quartz et, en 1922, son élève Louis Longchambon mit au point une méthode pour mesurer le pouvoir rotatoire dans les cristaux à quelques degrés près ; il établit une relation entre pouvoir rotatoire et symétrie cristalline dans les biaxes.

Signalons aussi que P. Gaubert mit en évidence le pouvoir rotatoire dans les cristaux liquides.

Pyroélectricité et piézoélectricité.

On sait qu'à la dissymétrie du cristal correspond une propriété spéciale, la pyroélectricité, développement d'électricité polaire suivant un axe d'hémiédrie sous l'action d'un changement de température.

Charles Friedel étudia la pyroélectricité dans les cristaux conducteurs de l'électricité et c'est ce travail qui est à l'origine des recherches sur la piezoélectricité par les frères J. et P. Curie ; l'électricité ne se développe que durant la variation de pression.

IV Propriétés thermiques.

L'emploi des méthodes thermiques s'est généralisé à partir de 1930. Quand on chauffe un minéral hydraté, celui-ci subit un certain nombre de transformations : déshydratation, désorganisation, puis recristallisation. On peut distinguer trois méthodes :

- l'analyse thermique différentielle, qui enregistre les absorptions ou les dégagements de chaleur consécutifs aux transformations subies par le minéral.
- l'étude thermopondérale, qui met en évidence les pertes de poids.
- l'étude dilatométrique, basée sur la mesure des variations d'une des dimensions de l'échantillon.

Analyse thermique différentielle.

Elle permet d'enregistrer une courbe mettant en évidence des crochets endo- ou exothermiques en fonction de la température. Elle peut être utilisée pour caractériser un minéral et même un mélange.

Certains auteurs comme G. Sabatier ont rendu la méthode quantitative, après étalonnage de l'appareil, en comparant le dégagement de chaleur d'une substance donnée à celui d'un corps de référence.

Signalons aussi qu'à l'appareil thermique peut être adjoint un dispositif permettant de déterminer la nature des corps dégagés au cours du chauffage (L. Capdecomme et R. Pulou, 1954).

Analyse thermopondérale.

Les diagrammes thermopondéraux enregistrent quantitativement les pertes de poids subies en fonction de la température. Il est donc possible de savoir l'importance de la perte de poids totale subie par l'échantillon, ainsi que celles des pertes partielles.

L'analyse thermopondérale est la méthode thermique quantitative par excellence.

Analyse dilatométrique.

L'analyse dilatométrique, mise au point par Pierre Chevenard (1917), a pour but d'étudier les variations de dimensions d'un échantillon au cours du chauffage. On obtient ainsi des indications qui complètent les conclusions tirées des autres méthodes. Elle a nettement mis en évidence l'importance des dimensions des particules dans les études minéralogiques.

V Utilisation de la diffraction des électrons - Microscope électronique.

L'application de la théorie de L. de Broglie aux électrons en mouvement suppose qu'on leur associe une onde électromagnétique dont la longueur d'onde est environ 10 fois plus petite que celle de la lumière violette. On peut donc espérer que le pouvoir de résolution du microscope électronique soit grandement amélioré par rapport à celui du microscope optique. La matière diffuse les électrons, mais leur pouvoir de pénétration est faible.

La microscopie électronique peut être réalisée à l'aide de différents dispositifs :

- microscope à transmission, qui donne la forme et le faciès des cristaux ; il peut être utilisé aussi en microdiffraction qui permet de déterminer les paramètres de la maille d'un très petit monocristal, et en haute résolution pour la visualisation approchée de la structure.

- microscope en réflexion avec lequel on étudie les surfaces des particules.
- microscope à balayage, qui donne une image du minéral observé dans son environnement naturel.
- enfin, le microscope électronique peut permettre l'analyse des particules et rayons X secondaires, aboutissant à des analyses chimiques et à la localisation des substitutions (sonde de Castaing).

VI Utilisation des Rayons I.R. - Spectrographie I.R.

La première note relative à l'étude des spectres d'absorption I.R. obtenus avec des minéraux, et signée J. Lecomte et Cl. Duval (1943), concerne une série d'hydroxydes : goethite, manganite, brucite, diaspore et hydrargillite.

"Rappelons tout d'abord qu'il ne peut apparaître de bande d'absorption au passage d'une onde infrarouge que si le moment électrique de la molécule se trouve modifié en grandeur ou direction". C'est J. Lecomte qui est à l'origine de l'école française en ce qui concerne les recherches à l'aide des Rayons I.R. Il construisit le premier spectrographe (Lambert et Lecomte) à enregistrement photographique.

Cette méthode est très intéressante, car elle est applicable à des corps cristallins ou non, transparents ou opaques, colorés ou incolores, car, comme nous l'avons rappelé plus haut, ce sont des spectres moléculaires.

L'onde électromagnétique I.R., en traversant l'échantillon étudié, provoque l'excitation de vibrateurs. Le spectre peut montrer si les vibrations sont internes ou externes, s'il s'agit d'oscillations de translation (avec mouvement des centres de gravité des ions) ou de rotation. Ces indications permettent d'étudier avec précision la structure intime de la molécule ou du cristal.

En particulier, dans l'I.R. moyen, entre 2000 et 4000 cm^{-1} (ou entre 2,5 et 5 µ), on peut étudier les bandes de l'eau et des OH et préciser si l'eau est de cristallisation, d'absorption, d'interposition ou de constitution (J. Lecomte, Th. Pobeguin, J. Wyart, mars 1949).

Au-delà de 2000 cm^{-1}, ce sont les groupements CO_3, SO_4, SiO_4 , PO_4 qui sont responsables des bandes d'absorption, ce qui permet l'identification de la substance examinée.

Nous avons (S. Caillère et Th. Pobeguin) fait largement appel à cette méthode pour identifier les constituants des bauxites, souvent présents dans les pisolites en très petites quantités, et aussi à l'état de mélanges : dans ce dernier cas, l'intensité relative des bandes dépend du pourcentage des constituants.

Signalons aussi toute une série de travaux sur les minéraux des argiles, en particulier ceux de J.J. Fripiat en 1945, J. Chaussidon et R. Prost en 1967 et de J. Mamy en 1968.

VII Utilisation des spectres Raman (Diffusion des ondes lumineuses visibles).

La diffusion des ondes lumineuses visibles par un cristal est essentiellement liée à l'agitation thermique des atomes. Celle-ci peut se décomposer en ondes thermoélastiques. Si le nombre d'atomes du cristal est N, on observe 3N ondes élastiques de longueurs d'ondes généralement différentes.

L'étude des spectres de diffusion Raman de monocristaux convenablement orientés, faite en polarisant le rayonnement incident et en analysant le rayonnement émis, peut apporter une contribution à l'étude des structures cristallines.

Cette méthode complète les données des spectres I.R.

VIII Utilisation de l'effet Compton (diffusion des Rayons X).

J. Laval a entrepris en 1929 une recherche sur la diffusion cristalline des rayons X en dehors des réflexions de Bragg en utilisant un rayonnement monochromatique. Il montra que le phénomène résulte de la diffusion des rayons X sur les ondes d'agitation thermique.

Philippe Olmer, Hubert Curien (1967) et plus tard André Authier, ont continué dans la voie ouverte par J. Laval.

L'étude de la diffusion des rayons X par les cristaux a été utilisée pour déceler leurs défauts et préciser l'effet Compton.

Un faisceau de rayons X monochromatique tombant sur un cristal est diffusé dans toutes les directions :

- une partie du rayonnement diffusé est cohérente, de longueur d'onde égale à la longueur d'onde incidente ,- elle donne lieu à des interférences dans les directions de Bragg.
- une autre partie échange de l'énergie avec les ondes d'agitation thermique qui se propagent spontanément dans le diffuseur. Le rayonnement ainsi diffusé a une longueur d'onde légèrement inférieure à celle du rayonnement incident ; c'est la diffusion par agitation thermique.
- enfin, une dernière partie échange de l'énergie avec les électrons des atomes du diffuseur et possède une longueur d'onde accrue : c'est la diffusion par effet Compton (1956, H. Curien et C. Deroche).

IX Synthèses.

Synthèses de minéraux à haute température

P. Hautefeuille a réalisé de nombreuses synthèses en utilisant des agents minéralisateurs (gaz ou vapeurs) agissant à la manière de catalyseurs. Il a reproduit le rutile, le corindon et, en présence de vapeur d'eau à des températures différentes, les trois formes polymorphiques de titane ainsi que le sphène. Par voie sèche, il a obtenu deux formes de silice : la tridymite et le quartz ainsi que la néphéline, la leucite, la phénacite, le zircon et le béryl (émeraude).

C'est sensiblement à la même époque (1871-1892) que Ed. Frémy, Feil et Verneuil ont préparé le rubis de synthèse [Ces minéraux de synthèse ne doivent pas nous faire oublier les pierres précieuses naturelles mises en valeur et étudiées avec tant de soin par H.J. Schubnel (*Les pierres précieuses dans le monde, 1972*).]

J.T. Iiyama (1965-1966) a étudié l'influence des anions sur les équilibres d'échange d'ions Na-K dans les feldspaths alcalins, à 600°C et une pression de 1000 bars. Il a montré qu'un même minéral est en équilibre avec des solutions pour lesquelles les rapports des concentrations Na/K varient considérablement avec la nature de l'anion présent dans la solution.

R. Weil, R. Hocart, J-C. Monier (1954), en utilisant comme milieu le glycerol, ont preparé des minéraux opaques : arséniures de cuivre, proustite et stibine ; la présence de glycerol à la place de l'eau permet d'opérer jusqu'à 250°C sans faire intervenir de pression.

Rappelons les travaux de J. Prouvost (1960-1962) qui, par chauffage ou electrolyse, a obtenu la transformation de sulfures métalliques susceptibles de reproduire des phénomènes de remplacement hydrothermaux.

Dans le même ordre d'idées C. Maurel (1967), a étudié des transformations hydrothermales à 100 ou 200°C entre minéraux métalliques sulfurés et solutions aqueuses de sels métalliques.

Synthèses de minéraux à basse température et sans pression : minéraux des roches sédimentaires et des formations superficielles.

Il a été réalisé dans des ballons de verre de nombreuses synthèses de minéraux argileux entre 80 et 100°C sous la pression ordinaire à partir des solutions très diluées des constituants.

Dans ces conditions, il est possible de faire varier le pH dans le milieu de synthèse ainsi que la proportion des éléments devant entrer en combinaison.

En général, à pH élevé > 8, il se forme des silicates à deux couches tétraédriques; entre 6 et 8 on prépare des phyllites à une couche tétraédrique.

De telles synthèses ont été réalisées avec une série de cations divalents : Mg, Fe^{2+}, Ni, Co et Zn, introduits le plus souvent sous forme d'acétates. Il faut remarquer qu'il est également possible d'ajouter de l'aluminium dans le milieu de synthèse. Cet élément intervient dans la structure du produit formé, mais il s'agit toujours d'un silicate trioctaédrique. Il n'a jamais été possible d'obtenir de cette manière un silicate purement alumineux : kaolinite ou montmorillonite.

Par contre, la silice peut intervenir, non seulement à l'état de silicate alcalin soluble, mais encore à l'état de verre (parois des récipients) .

En travaillant dans du matériel en plastique (gaflon) la silice a été introduite sous forme de gels ou de cristaux de quartz finement pulvérisés. Dans ce dernier cas on a obtenu une antigorite.

Ces travaux ont été réalisés par l'équipe du laboratoire de Minéralogie du Museum d'Histoire Naturelle (S. Caillère, S. Hénin, J. Esquevin, J. Estéoule, H. Besson) entre 1953 et 1963.

En 1965, M. Lagache, en partant de feldspaths traités par l'eau entre 100 et 200°C, sous diverses pressions de $C0_2$, a obtenu la synthèse d'argiles alumineuses : kaolinite et muscovite.

Signalons aussi les préparations de zeolites par R. Wey et son équipe (1970). [Rappelons ici qu'un précis de minéralogie de P. Lapadu-Hargues est paru en 1954 et plus récemment en 1978 un ouvrage de Claude Guillemin, Roland Pierrot et G. Aubert englobant l'ensemble des données nouvelles relatives aux espèces minérales.]

X Edifices cristallins complexes.

Macles

Les macles sont des édifices cristallins complexes composés de plusieurs parties homogènes juxtaposées et orientées suivant des lois déterminées.

Elles peuvent se former par actions mécaniques : tel est le cas de la célèbre expérience de R.J. Haüy réalisée avec un cristal de calcite.

Dans la plupart des cas, les macles ne sont pas obtenues par des actions mécaniques : elles se produisent spontanément au cours de la croissance cristalline.

C'est seulement en 1904 que Georges Friedel, à partir d'une observation incomplète de Haüy, a énoncé la loi générale sur le prolongement du réseau périodique à travers les différents éléments d'un édifice maclé : il s'agit de macles tripériodiques qui sont, de beaucoup, les plus nombreuses.

Les macles obtenues par action mécanique et par glissement relèvent de la même loi générale.

Parmi les travaux plus récents, citons ceux de J. Drugman (1928) concernant les macles par juxtaposition dans les feldspaths et dans les quartz bipyramidés ainsi que les associations cumulatives de macles dans l'orthose (1943).

Rappelons également les études en 1943 de H. Ungemach sur les macles du réalgar de Matra (Corse), de R. Candel-Vila sur celles de la blende et de la panabase de Saint-Etienne-de-Baîgorry (B.P.).

Enfin, en 1970, la description de la macle du disiliciure de fer a été faite par Y. Dussausoy et R. V7andji.

En 1933, G. Friedel constate que les macles décrites par J. Drugman dans les quartz bipyramidés (macles de Zinnwald) ne rentrent pas dans le cas le plus fréquent des macles tripériodiques et qu'il faut admettre l'existence de macles monopériodiques.

P. Bondot et H. Curien (1965) ont étudié les macles du chromate de potassium préparé par synthèse. Ce minéral pseudohexagonal présente différents types de macles : en genou, en rose, en étoile à trois branches et constitue un exemple d'application des principes d'interprétation causale de faciès (H. Curien 1960 ; H. Curien, R. Ruaux et A. Rimsky, 1960).

Enfin, H. Curien et Y. Le Corre, H. Curien et J.H. Donnay ont montré comment décrire une macle parfaite par mériédrie ou mériédrie réticulaire, ce qui a permis à A. Waintal et J. Sivardière (1970) de réaliser la notation des macles à l'aide des représentations réelles de dimensions des groupes ponctuels. Notation qui permet d'envisager simultanément toutes les macles possibles dans une holoédrie donnée.

L'épitaxie - Orientation mutuelle de cristaux d'espèces différentes.

Faisant suite à son mémoire de 1928, L. Royer, en 1953, indique que le terme d'épitaxie désigne l'orientation d'un cristal qui se dépose sur un autre, d'espèce minéralogique différente. Cette orientation apparaît comme une conséquence de certaines particularités communes aux deux cristaux. Pour qu'il y ait épitaxie, deux conditions sont nécessaires :

- qu'il existe une maille plane simple ou multiple quasi identique en forme et en dimensions dans les deux réseaux.
- que les ions du cristal orienté, qui remplacent des ions du cristal support dans la croissance, soient tous de mêmes polarités.

De très nombreux groupements épitaxiques ont été réalisés ; ils sont plus faciles à obtenir sur des cristaux dont la dureté est inférieure à 4. On a pu constater, dans le cas de l'épitaxie de l'aluminium déposé sur du platine, qu'il se produisait, au voisinage immédiat du plan de contact, une sorte d'adaptation du réseau du cristal porté au réseau du cristal support. Constatation identique pour un dépôt de Co ou Ni sur du cuivre. La même observation peut être faite sur les oxydes et les sulfures qui se déposent à la surface de cristaux métalliques.

Un article de R. Kern (1978), extrêmement important, résume les travaux des vingt dernières années et comporte une bibliographie très vaste. L'auteur fait appel à la thermodynamique afin de faire un certain nombre de prévisions sur le mode de croissance épitaxique. Des études expérimentales ont permis de vérifier les prévisions dans les tout premiers stades de l'épitaxie.

Les méthodes classiques utilisées sont l'examen au microscope polarisant et l'étude aux rayons X. Ensuite s'ajoute l'étude au microscope électronique : topographie des substrats et des dépôts à différents stades en utilisant des répliques. Lorsque le substrat est mince s'ajoute la possibilité d'étudier par diffraction des électrons l'orientation mutuelle du dépôt et du support. Le microscope électronique se prête aussi à l'étude *in situ de l'épitaxie*, les dépôts étant réalisés durant l'observation.

D'autres moyens d'étude *in situ* ont été mis au point en dehors du microscope électronique : il s'agit de méthodes d'étude des surfaces sur les premiers stades de l'épitaxie par spectroscopie Auger.

2ème PARTIE : ASSOCIATIONS DE CRISTAUX DE NATURES DIFFERENTES : PETROGRAPHIE

Application des méthodes minéralogiques à l'étude des roches.

La transition entre la cristallographie et l'étude des roches a été réalisée par les travaux de F. Fouqué sur les feldspaths des roches volcaniques. Il relie composition chimique et propriétés optiques ; il mesure l'angle d'extinction par rapport aux traces des plans de clivages p et g_1 sur des roches de Santorin et du Massif Central.

Alfred Lacroix a étudié en lames minces un très grand nombre de roches : gneiss à pyroxenes et wernérite de Bretagne ; en 1902, matériaux de la Montagne Pelée ; en 1906, fumerolles du Vésuve ; puis les syénites néphéliniques des îles de Los. Il ne faudrait pas oublier l'étude pétrographique de la Grande Ile qui constitue l'un des volumes de la Minéralogie de Madagascar.

Un autre important travail de Alfred Lacroix a été consacré à la classification des roches à partir des matériaux de l'Indochine ; cette classification fait intervenir les données mineralogiques, chimiques et les conditions de genèse.

Citons aussi les travaux de quelques uns de ses élèves : les roches filoniennes des Pyrénées par de Romeu ; les éclogites françaises par Y. Brière, et, par E. Jérémine les roches de la région de Dielette, des environs de Rostronem (Côtes du Nord) et des Canaries.

Rappelons aussi le traité de pétrographie de J. de Lapparent, la géologie du granite de R. Raguin (1946) et le précis de pétrographie de J. Jung (1958).

Parmi les études régionales, signalons le travail de Louis Barrabé (1943) sur la pétrographie du Cap Saint-André à Madagascar.

Une école plus récente, avec J. Jung et M. Roques a précisé la nature et la classification des roches métamorphiques.

Puis, René Perrin et Marcel Roubault ont attiré l'attention sur le rôle de la diffusion en phase solide en pétrographie. En 1957, Pierre Laffitte a étudié les relations de la physique et de la thermodynamique avec les problèmes pétrographiques.

Depuis 1965, Jacques Fabriès et ses élèves font une étude minéralogique très poussée des constituants des roches éruptives. L'examen au microscope polarisant et l'étude chimique sont complétés par l'observation *in situ* des minéraux présents en faibles quantités grâce à la microsonde électronique. Les différents minéraux étant identifiés, l'auteur se propose de reconstituer la genèse de la roche en s'appuyant sur des données physicochimiques, pression et température, ainsi que sur la fugacité des éléments volatils.

On ne saurait passer sous silence les travaux considérables de Lucien Cayeux sur les différents types de roches sédimentaires. C'est dans ce même domaine de la pétrographie que, plus récemment, André Cailleux a effectué une grande partie de ses recherches, dont l'essentiel est résumé dans le volume intitulé "Les roches" (9ème édition, 1980) paru aux Presses Universitaires de France.

Un chapitre qu'il ne faut pas négliger est celui des inclusions. Ces dernières avaient déjà été remarquées dans les minéraux par R.J. Haüy, mais la première note en France sur ce sujet date de 1912 ; il s'agit d'un travail de R. Tronquoy qui pose le problème de la présence des composés organiques dans les minéraux.

L'apparition des techniques nouvelles, en particulier les rayons X, a eu comme conséquence le développement des études sur les corps cristallisés ; les phases vitreuses, liquides et gazeuses ont été, par contre, assez délaissées.

C'est l'ouvrage de G. Deicha paru en 1955 sur les lacunes dans les cristaux et leurs inclusions fluides qui, le premier, attira l'attention sur le sujet : celui-ci connaît depuis une douzaine d'années un grand développement. Le champ des recherches sur les inclusions s'étend maintenant aux domaines extrêmes de la cristallogenèse en pétrographie magmatique ainsi que dans les dépôts résultant de la sédimentation évaporitique. [Je tiens à remercier ici M. G. Deicha qui m'a fourni la documentation sur ce sujet.]

Synthèse des minéraux des roches.

L'importance de l'eau dans la genèse des roches a été démontrée par les expériences de synthèses de Auguste Daubrée, Ferdinand Fouqué et Auguste Michel-Lévy, Charles Friedel et Sarrazin, et de Ch. et G. Friedel.

F. Fouqué et Aug. Michel-Lévy ont reproduit les minéraux des roches volcaniques par voie sèche, mais ces synthèses sont surtout importantes pour la pétrographie. Ces auteurs, en 1878-1881, ont également pu montrer expérimentalement qu'un même magma pouvait donner naissance à des roches différentes suivant les conditions dans lesquelles s'opère le refroidissement. Ils ont montré aussi, ce qui est très important, qu'il est impossible par fusion purement ignée de reproduire des roches quartziques comme le granite.

J. Wyart et Alb. Michel-Lévy, en utilisant de très fortes pressions, ont prouvé que des recuits de plusieurs jours à des températures de l'ordre de 500°C ne permettaient pas de faire cristalliser la silice à l'état de quartz mais qu'il suffisait d'introduire une petite quantité d'eau pour faire apparaître ce minéral.

H. Saucier (1940-1945) a étudié expérimentalement le difficile problème de la viscosité d'un verre ayant la composition chimique d'un granite, à des températures élevées, en présence de vapeur d'eau sous des pressions variables.

Après la dernière guerre mondiale, J. Wyart a repris des essais de synthèse avec Mireille Christophe-Michel-Lévy, et, en 1956 avec G. Sabatier, il précisa le rôle de l'eau dans la reproduction des minéraux.

Grâce à la présence de l'eau, les réactions sont plus rapides et les échanges de cations plus faciles, ce qui permet à deux silicates alcalins (en particulier des feldspaths) de coexister.

3ème PARTIE : ETUDE DES MINERAIS METALLIQUES - METALLOGENIE

La métallogénie est la science des gisements métallifères. On distingue les gîtes liés à des processus de caractères endogènes, c'est-à-dire ceux qui se sont produits à l'intérieur de 1'écorce terrestre, et les gîtes en rapport avec des processus de caractères exogènes produits en surface ou près de celle-ci. L'ensemble des gîtes métallifères a déjà été décrit en 1913 par A. de Launay.

Minerais endogènes.

Le microscope optique en lumière polarisée réfléchie, apporte aux métallogénistes des données indispensables sur la nature des constituants et sur l'ordre de cristallisation, ceci grâce à l'étude des relations marginales et de certains types de structures (réticulées, tachetées, concrétionnées...). Les plus significatives sont celles qui traduisent un phénomène de remplacement : associations sélectives, pseudomorphose, remplacement automorphe. On décèle à l'aide de ces critères un ordre de mise en place des différents constituants du minerai dit succession normale.

L'étude microscopique permet aussi de révéler la répartition zonaire des gisements à distances croissantes du magma éruptif responsable de la minéralisation ; on observe un ordre semblable à celui de la succession normale dans un minerai.

Les oxydes se déposent d'abord, ensuite les sulfures, pour s'achever par les métaux natifs.

Ces méthodes ont été mises en application par J. Orcel en 1927, ensuite par ses élèves et, actuellement encore par un groupe de chercheurs parmi lesquels citons : B.D. Cervelle, R. Caye, J. Billard, Cl. Lévy, P. Picot dont on a évoqué l'activité ; ainsi que par F. Permingeat et J. Geffroy.

Rappelons aussi la reproduction par voie de synthèse des phénomènes de remplacement dans les minerais par J. Prouvost et C. Maurel.

Enfin, on ne saurait oublier les travaux de prospection et les études de minerais métalliques effectués par Claude Guillemin et les équipes du B.R.G.M.

Minerais exogènes.

Ces minerais, qui résultent de phénomènes superficiels sont liés aux mécanismes d'altération. Contrairement aux minerais endogènes, ils sont constitués essentiellement de minéraux transparents et hydratés ; ils ont été étudiés d'abord à l'aide du microscope optique polarisant par transmission (Lucien Cayeux et Jacques de Lapparent). Plus tard, par les méthodes utilisées pour définir les minéraux argileux : essais thermiques, chimiques, rayons X, rayons IR et microscope électronique. Tel est le cas des minerais de fer sédimentaires de Lorraine (S. Caillère, F. Kraut), des minerais de nickel de la Nouvelle Calédonie (S. Caillère) et des bauxites de France, minerais d'aluminium (S. Caillère, Th. Pobeguin).

Les études de ces minerais se sont développées en même temps que celles des constituants des argiles à partir de 1930, en particulier au Laboratoire de Minéralogie du Museum National d'Histoire Naturelle, ainsi qu'au Laboratoire de Géologie appliquée de l'Université de Paris VI (J. Nicolas et son équipe) et au Laboratoire de Géologie de Montpellier (J. Combes).

4ème PARTIE : COSMOMINERALOGIE

Les météorites "dons du ciel à la Terre sont de véritables messagères du Cosmos".

Ce sont les seuls objets célestes dont l'étude est pratiquement à notre portée.

L'examen systématique de ces matériaux ne s'est vraiement développé qu'à partir du début du XIXème siècle, quand J.B. Biot fut chargé par l'Académie des Science d'étudier la chute de Laigle dans l'Orne (1803).

Plus de 1700 chutes sont connues, chiffre bien inférieur au chiffre réel, car il ne tient compte que des impacts sur les continents.

Depuis le lancement du premier satellite en octobre 1957, on assiste à un extraordinaire développement des recherches spatiales ; il en résulte un accroissement considérable des travaux concernant les météorites.

Celles-ci se présentent sous des formes diverses : leurs masses sont aussi très variables, de quelques dizaines de grammes à plusieurs tonnes.

A. Daubrée proposa une classification des météorites basée sur les proportions relatives de ferronickel et de silicates. Cette classification, qui comporte trois familles : les fers, les sidérolites et les aérolites, a été conservée par Alfred Lacroix puis par J. Orcel. Il faut signaler un groupe particulièrement intéressant et qui ne figure pas dans cette classification, celui des météorites carbonées, qui donne lieu à des recherches pour y trouver des traces d'une forme de vie dans le Cosmos, ce qui n'a pas pu jusqu'ici être prouvé.

Tous les aérolites ou pierres se reconnaissent à une croûte noire brillante très caractéristique correspondant à la fusion de la partie superficielle silicatée lors de l'arrivée du bolide dans l'atmosphère terrestre.

Les premiers travaux, surtout ceux de Alfred Lacroix, ont été réalisés à l'aide du microscope polarisant sur des plaques minces, ainsi qu'à l'aide d'analyses chimiques.

Il faut aussi rappeler ici les travaux de l'équipe de P. Pellas, qui s'intéresse à l'étude des traces provoquées par les rayons cosmiques dans les minéraux des météorites, ainsi qu'à la description de différentes chutes récentes, en particulier celle de Sainte Marguerite (Dordogne)

Rappelons aussi dans ce domaine, les recherches de M. Christophe-Michel-Lévy consacrées à diverses météorites récemment recueillies et ses très intéressantes études sur les matériaux lunaires.

CONCLUSION

Ce survol rapide du développement des sciences minéralogiques depuis 1878 montre à l'évidence l'augmentation considérable du nombre des techniques utilisées. Rappelons en effet qu'au début du siècle dernier, R.J. Haüy ne disposait que d'un chalumeau, d'une loupe et d'un goniomètre d'application. Depuis, l'évolution des sciences physiques et chimiques a mis à la disposition des minéralogistes un véritable arsenal d'appareils, de plus en plus nombreux et de plus en plus perfectionnés, et dans des domaines très variés. Grâce à l'emploi de ces appareils, les connaissances se sont considérablement approfondies.

C'est uniquement par l'emploi de techniques dont les résultats se complètent et se recoupent que l'on peut effectuer d'une façon valable l'identification d'un minéral ou d'une roche. De plus, ceci permet de saisir, dans un ensemble complexe, non seulement les constituants principaux, mais les minéraux tout à fait accessoires, présents en quantités extrêmement faibles ou même à l'état de traces.

Appliquées au cristal, ces recherches peuvent aboutir à la connaissance, non seulement de sa structure atomique, mais encore à celle des forces interatomiques.

En résumé, les méthodes et techniques minéralogiques actuelles sont nombreuses, précises et doivent fournir des résultats très rapides au moment où le champ ouvert à la prospection s'étend de la Terre au Cosmos.