Si

Les silicates

Eric LECOIX, Oct 2013

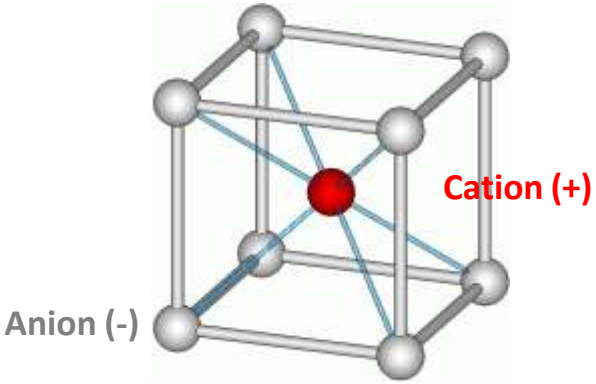
Rappels sur les minéraux

Minéraux = Assemblages d'atomes ou d'ions agencés pour la plupart en édifices géométriques.

Dans les minéraux, les **cations** et les **anions** s'organisent en **polyèdres**. Autour de chaque cation sont disposés des anions qui occupent les sommets du polyèdre.

La forme d'un polyèdre (dit **polyèdre de coordination**) dépend du rapport entre le rayon ionique du cation et le rayon ionique de l'anion (Rc/Ra).
Les formes sont telles que l'empilement qui en résulte ait la **compacité maximale** (règle de Pauling).

Exemple de polyèdre :
Cube



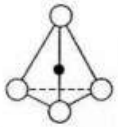
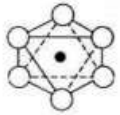
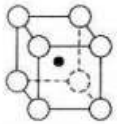
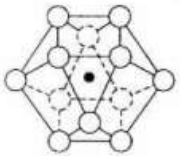
Rappels sur les minéraux

Le nombre d'anions pouvant entourer un cation central définit la **coordination** ou **coordinance** de ce cation. Elle dépend aussi du rapport Ra/Rc (un gros cation central est généralement entouré de plusieurs petits anions, un petit cation s'associe généralement avec un petit nombre de gros anions

Rayon ionique et coordinance des cations les plus fréquents

Cations	Rayon ionique (en Å)	Coordinance	Anions	Rayon ionique (en Å)
Si^{4+}	0,40	IV	O^{2-}	1,40
Al^{3+}	0,49	IV	OH^{-}	1,40
	0,51	VI	F^{-}	1,36
Fe^{3+}	0,64	VI	Cl^{-}	1,81
Mg^{2+}	0,66	VI		
Fe^{2+}	0,74	VI		
Na^{+}	0,97	VI		
Ca^{2+}	0,99	VI		
	1,03	VIII		
K^{+}	1,33	VI		
	1,42	X		
	1,45	XII		

Polyèdres de coordination les plus fréquents:

Polyèdre		Coordination du cation	Rapport optimal des rayons
Tétraèdre		IV	0,225
Octaèdre		VI	0,414
Cube		VIII	0,732
Cubooctaèdre		XII	1,0

Comprendre et enseigner la planète Terre, Caron et Al, 1995

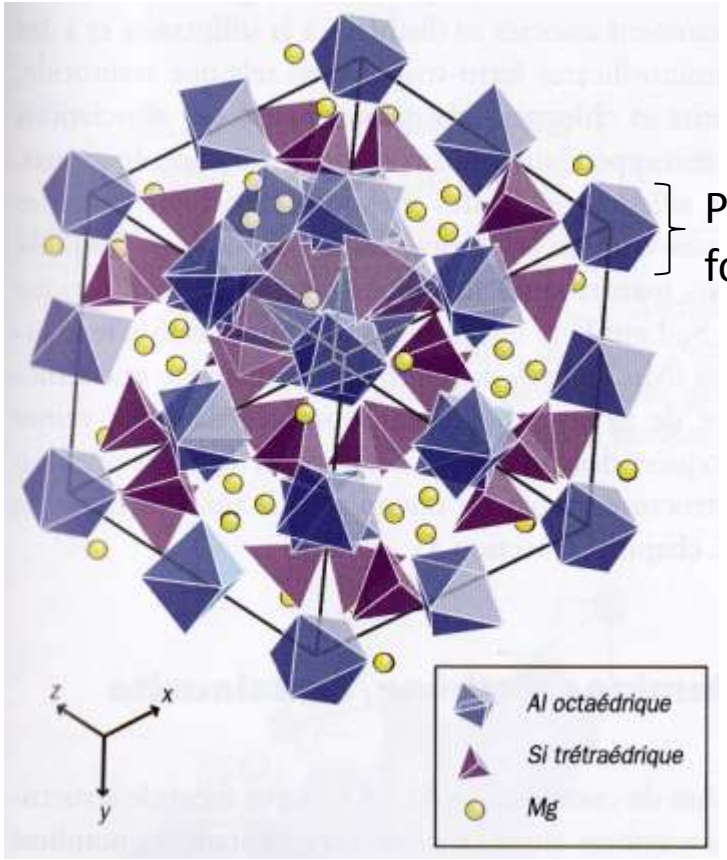
<u>Attention:</u> Ne pas confondre **polyèdre de coordination** et **maille élémentaire** (=système cristallin) !

La **maille élémentaire** définit le **plus petit volume** de matière cristallisée conservant toutes ses propriétés géochimiques et physiques du cristal, et respectant sa composition chimique.
Sur la plan géométrique → 7 systèmes cristallins définis par des éléments de symétrie (centre, plans et axes)

<u>Exemple du grenat</u>

Polyèdre de coordination formé par Al et O

Maille cubique



Géosciences, C Robert, R Bousquet, BELIN 2013

Rappels sur les minéraux

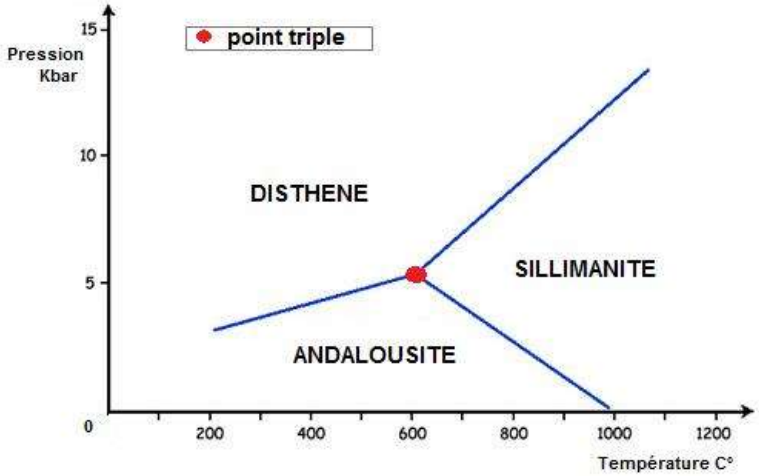
Une même composition chimique globale peut donner lieu à des polyèdres différents, donc des mailles différentes en fonction des conditions de **température** et de **pression**.

<u>Exemple:</u>

Chez les silicates d'alumine Al_2 Si O_5, Al peut avoir la coordinance IV et se trouver au centre de tétraèdres

… ou bien posséder la coordinance VI et occuper le centre d'octaèdres

Les propriétés de ces **polymorphes** seront alors différentes



	Formule structurale	Système cristallin	Densité
Andalousite	$Al^{V}Al^{VI}O(SiO_4)$	Orthorhombique	3,1
Sillimanite	$Al^{IV}Al^{VI}O(SiO_4)$	Orthorhombique	3,25
Disthène	$Al^{VI}Al^{VI}O(SiO_4)$	Triclinique	3,6

Comprendre et enseigner la planète Terre, Caron et Al, 1995

Rappels sur les minéraux

Une même composition chimique globale peut donner lieu à des polyèdres différents, donc des mailles différentes en fonction des conditions de **température** et de **pression**.

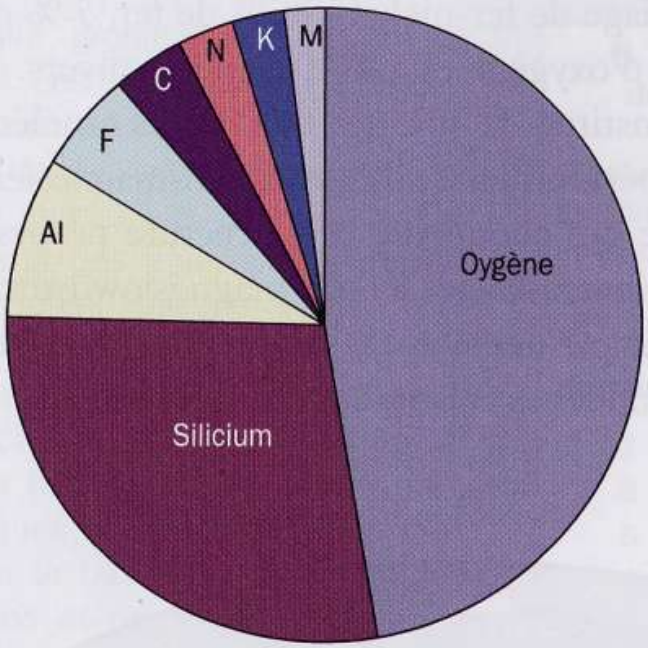
Disthène, Le Lavandou, 83

Andalousite, USA

Sillimanite,
Haute Vienne, Limousin

Les silicates

Répartition des 8 éléments principaux de la croûte terrestre



Élément	% poids	% atomes	Rayon ionique (Å)
O	46,60	62,55	1,36
Si	27,72	21,22	0,26 (4)
Al	8,13	6,47	0,39 (4)
Fe	5,00	1,92	0,78 (6)
Ca	3,63	1,94	1,00 (6)
Na	2,83	2,64	1,02(6)
K	2,59	1,42	1,51 (8)
Mg	2,09	1,84	0,72 (6)
Total	**98,59**	**100,00**	

Les nombres en parenthèses sont les nombres de coordination.

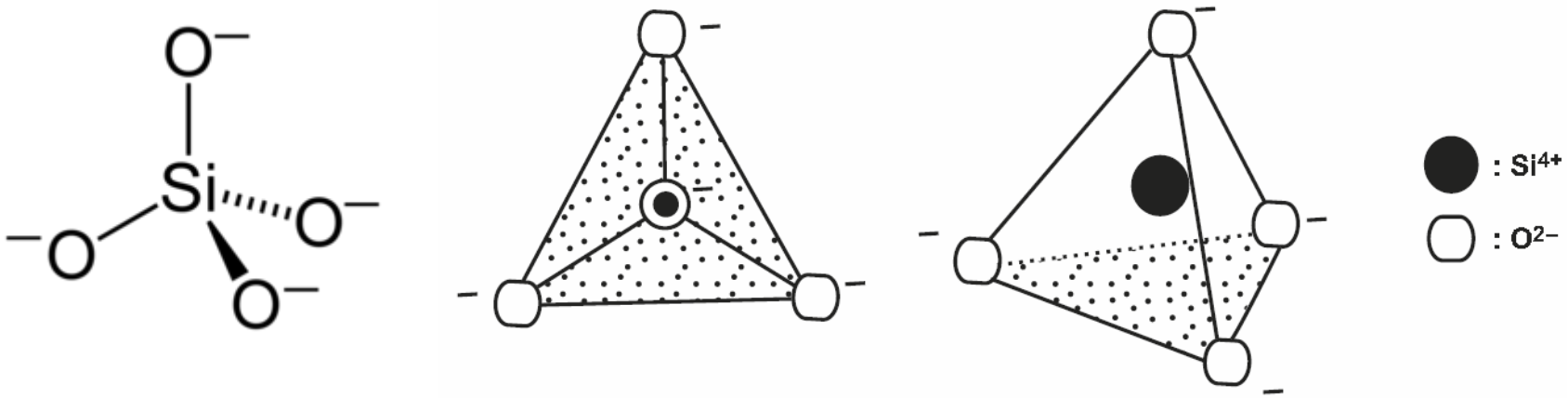
Les éléments Si et O sont les plus abondants

Géosciences, C Robert, R Bousquet, BELIN 2013

Les silicates

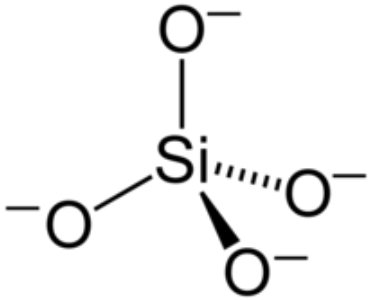
Dans les silicates, l'oxygène (O^{2-}) et le silicium (Si^{4+}) sont les éléments les plus abondants.

Ils s'associent pour former des édifices dans lesquels un Si^{4+} est entouré de quatre O^{2-} : c'est le **tétraèdre de coordination** le plus classique des silicates.



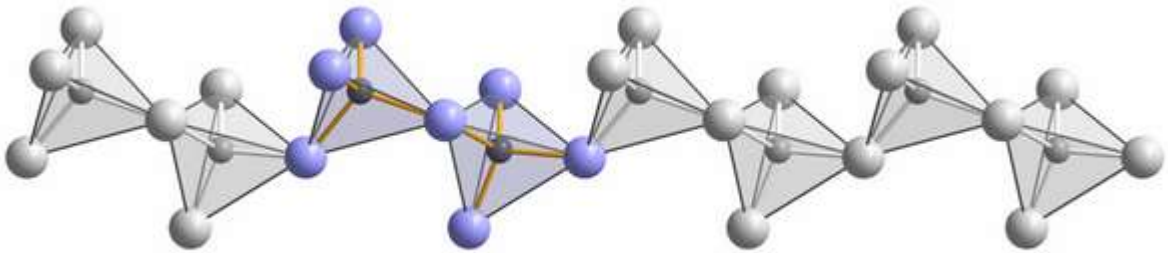
Les silicates

Dans un tétraèdres $[SiO4]^{4-}$, Si^{4+} étant entouré de 4 O^{2-} , il y a quatre charges négatives à compenser
→ ils sont neutralisés soit par **polymérisation, soit par combinaison avec un cation.**

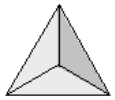
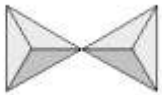
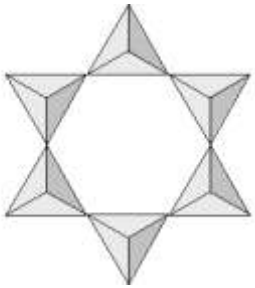
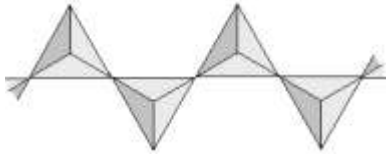
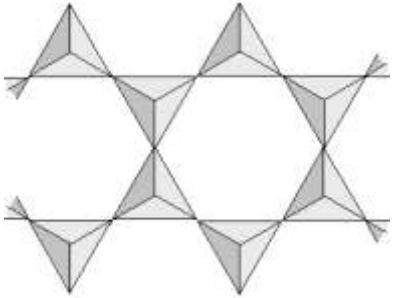
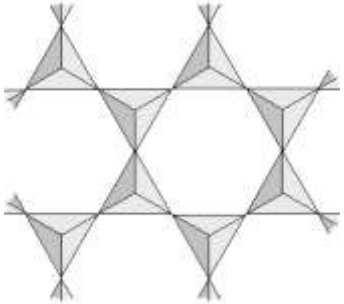
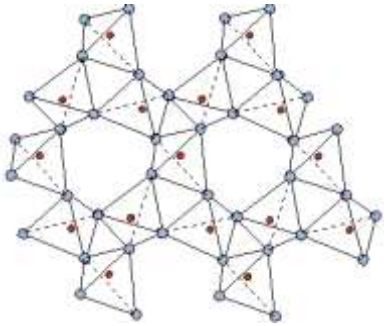


Les liaisons entre les polyèdres sont moins stables lorsqu'elles se font par les arêtes ou les côtés; les polyèdres sont donc généralement associés par les sommets.

<u>Exemple des pyroxènes (inosilicates en chaînes simples):</u>



On peut **classer** les silicates en fonction du type d'association entre les tétraèdres.

NESOSILICATES *Exemple : famille des péridots (olivine), grenats, zircon*	**SOROSILICATES** *Exemple : mélilite, lawsonite*	**CYCLOSILICATES** *Exemple : tourmaline, béryl*	
$[SiO_4]^{4-}$	$[Si_2O_7]^{6-}$	$[Si_6O_{18}]^{6-}$	
			
INOSILICATES EN CHAINE SIMPLE *Exemple : famille des pyroxènes*	**INOSILICATES** EN CHAINE DOUBLE ou RUBANS *Exemple : famille des amphiboles*	**PHYLLOSILICATES** EN FEUILLETS *Exemple : famille des micas, famille des argiles, chlorite, serpentine*	**TECTOSILICATES** *Exemple : quartz, feldspaths, feldspathoïdes*
$[Si_2O_6]^{4-}$	$[Si_4O_{11}]^{6-}$	$[Si_4O_{10}]^{4-}$	$[SiO_2]$
			

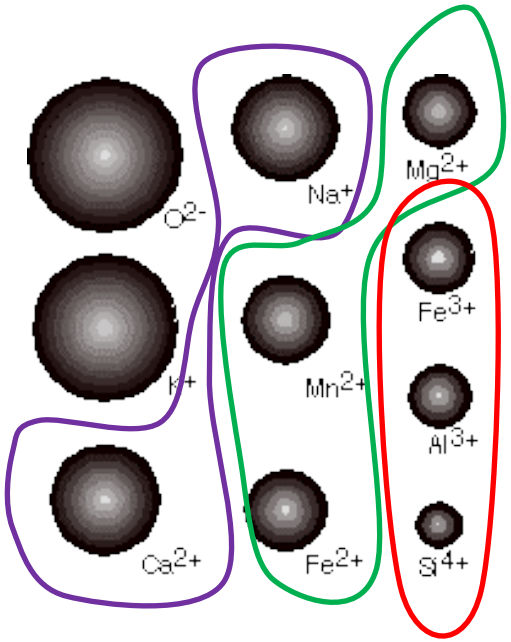
Phénomène de substitution:

Il se peut fréquemment que **l'aluminium** Al^{3+} se substitue au **silicium** au centre d'un tétraèdre selon le taux de 1 ou 2 Si sur 4.
Dans ce cas on passe de $(SiO_4)^{4-}$ à $(AlO_4)^{5-}$ → déficit de charge + qui doit être compensé par l'introduction de cations supplémentaires pour assurer la neutralité électrique de l'ensemble.

Cas général: Deux ions peuvent se substituer s'ils ont des rayons relativement voisins.

Les substitutions les plus fréquentes sont :

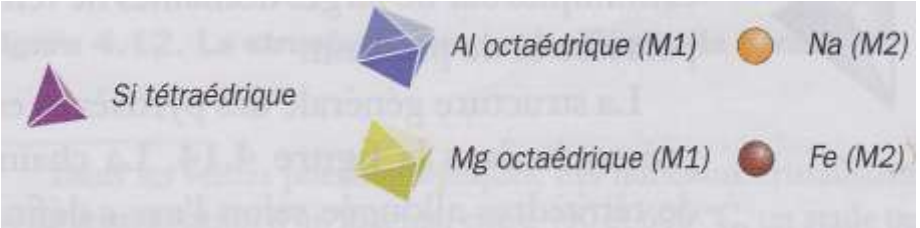
- Si^{4+} par Al^{3+} en position tétraédrique ou octaédrique.
Si^{4+} peut être remplacé aussi par Fe^{3+}, Ti^{4+}
- Mg^{2+}, Fe^{2+} et Mn^{2+} peuvent se substituer
- Ca^{2+} et Na^{+} peuvent se substituer

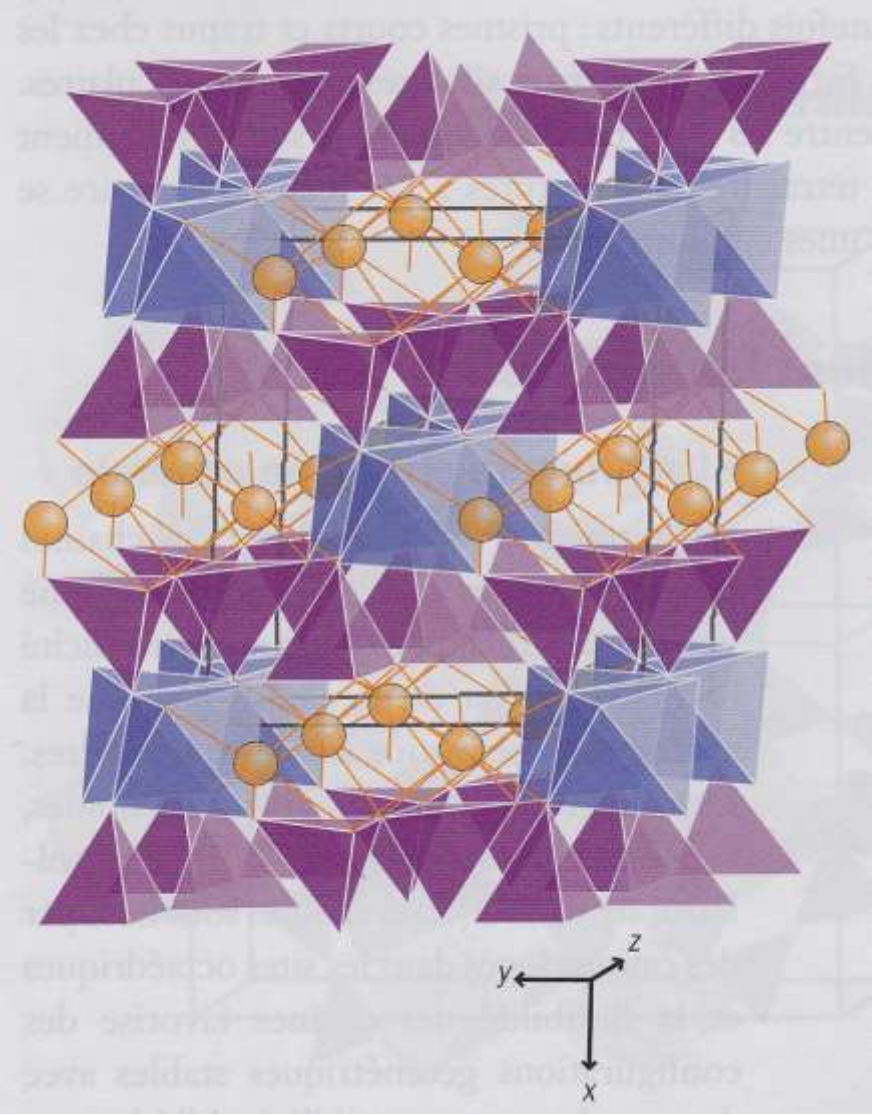


Les silicates

Des octaèdres centrés sur de l'**aluminium** et dont les sommets sont constitués d'oxygène peuvent très bien s'associer aux **tétraèdres** de Si dans l'élaboration de motifs plus complexes.

Ex: Jadéite (pyroxène)



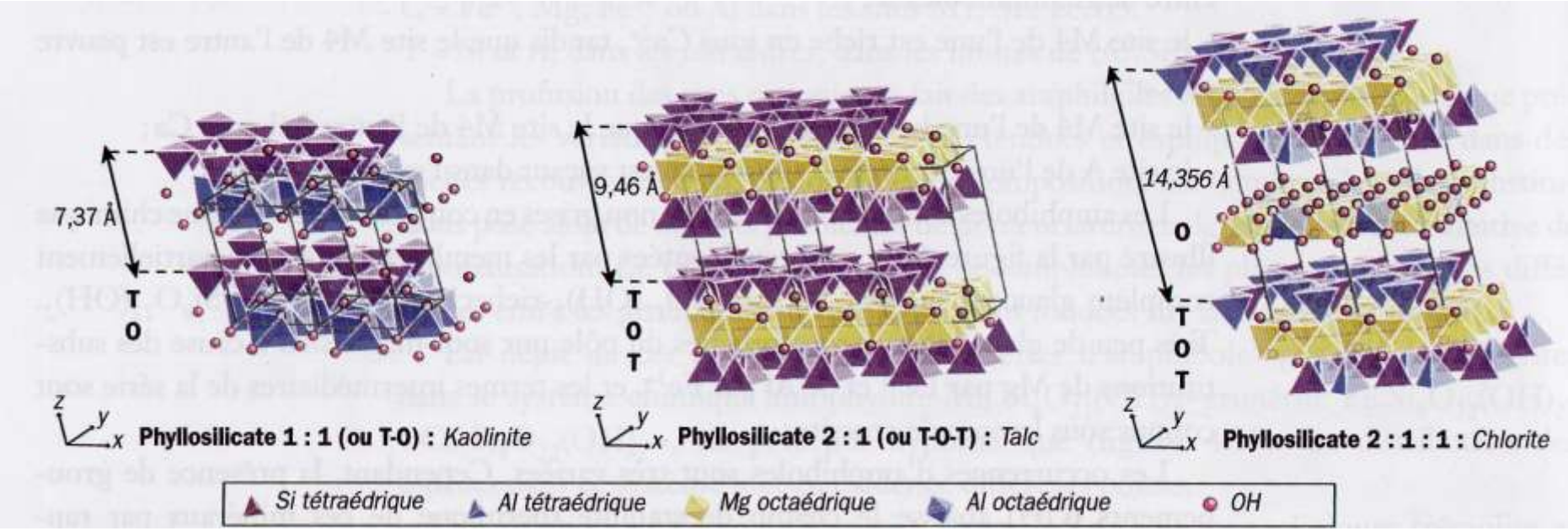


Géosciences, C Robert, R Bousquet, BELIN 2013

Les polymérisations peuvent également conduire à la formation de « cavités » au sein de la structure cristalline ; celles-ci accueillent préférentiellement des hydroxyles [OH–] d'où un nouvel excès de charge, lui aussi compensé par l'adjonction de cations supplémentaires.

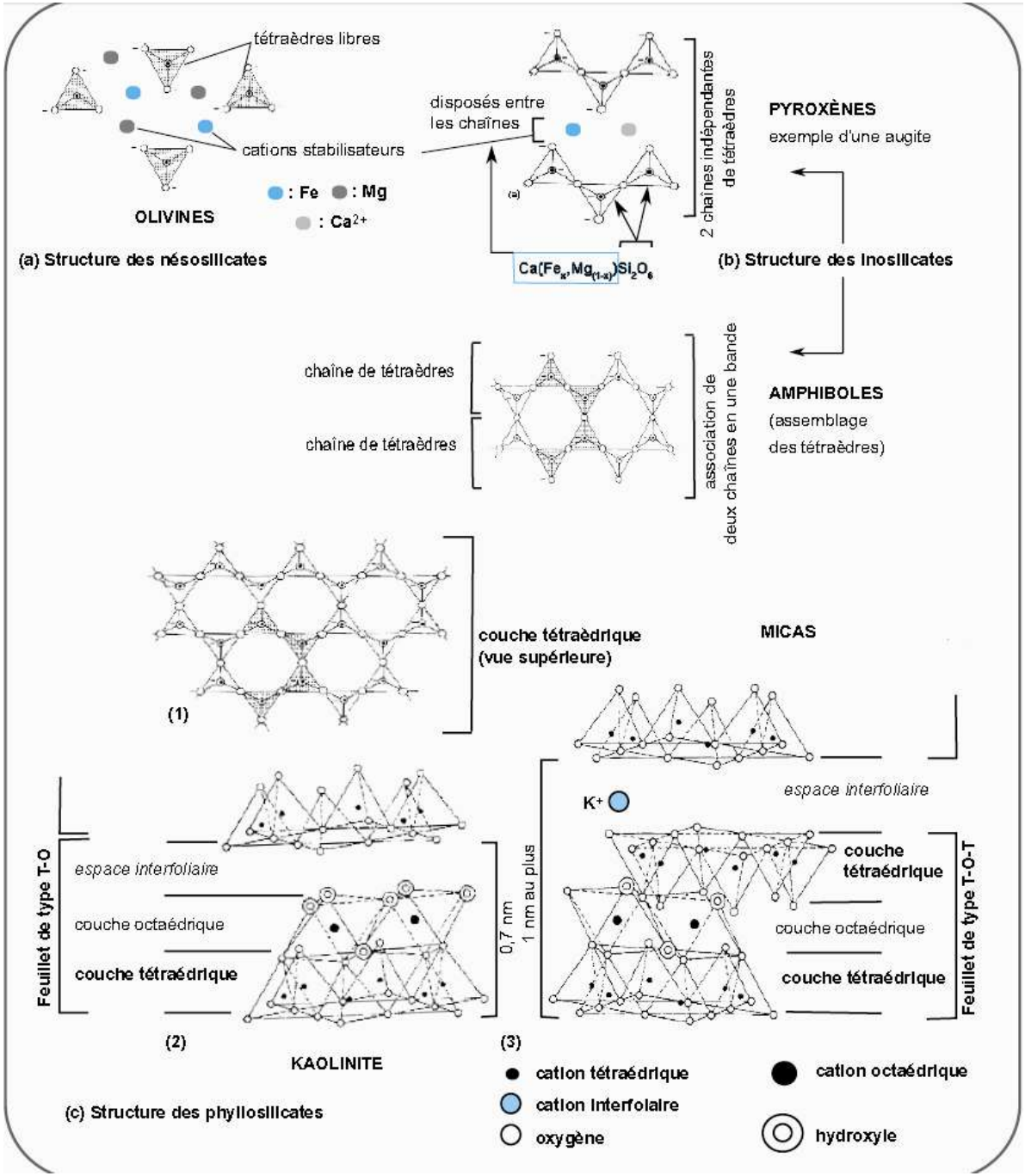
<u>Remarque:</u> Les minéraux à groupement OH ne sont généralement pas stables à haute température.

Ex: Quelques phyllosilicates



Géosciences, C Robert, R Bousquet, BELIN 2013

Type de silicates	Structure			Formule générale	Caractères chimiques essentiels
NESO-SILICATES	**Tétraèdres tétra-anioniques isolés**	Zircon : tétraèdres associés à Zr^{4+}		$[ZrSiO_4]$	
		Grenats : tétraèdres neutralisés par des cations bivalents (Fe,Mg,Mn,Ca) et/ou trivalents (Fe, Al,Cr)			
		Péridots : tétraèdres neutralisés par l'association de cations bivalents (Fe,Mg)		Seul représentant important : l'**olivine** de formule générale $[SiO_4](Fe_x, Mg_{(1-x)})_2$	Minéraux ferromagnésiens pauvres en silice, anhydres et ne contenant pas d'éléments alcalins
INOSILICATES	**Tétraèdres associés en chaînes simples ou doubles**	Chaînes simples : tétraèdres associés à deux voisins par deux oxygènes de coordination **PYROXENES (PX)**	Stabilisation par (Fe, Mg) seulement : **orthopyroxènes (OPX)**	$[SiO_3](Fe_x, Mg_{(1-x)})$ Exemples : $[SiO_3]Mg$: enstatite $[SiO_3]Fe$: ferrosilite	
			Possibilité de substitution de Si par Al dans certains tétraèdres devenus alors penta-anioniques, et stabilisation possible par Na, Ca, Fe, Mg, Al : **clinopyroxènes (CPX)**	Exemples : $CaFe[SiO_3]_2$: Augite $NaAl[SiO_3]_2$: Jadéite	Minéraux ferromagnésiens pauvres en silice, anhydres
		Chaînes doubles : association de deux chaînes simples de type **AMPHIBOLES (PX)**	formation de cavités occupées par le radical (OH^-) Stabilisation par divers cations (Na, Ca, Fe, Mg, Al) organisés en deux groupes : - l'un compensant le déficit de l'association des polyèdres, - l'autre compensant le déficit supplémentaire causé par d'éventuelles substitutions de Si par Al au sein des tétraèdres.	Exemples : $NaCa_2(Fe_x^{2+}, Mg_{1-x})_4(Al_y, Fe^{3+}_{1-y})_1[Al_{Si_3}O_{11}]_2(OH)_2$: Hornblende $Na_2Mg_3Al_2[Si_4O_{11}]_2(OH)_2$: Glaucophane	
PHYLLOSILICATES	**Tétraèdres associés par 3 de leurs 4 sommets à des voisins et dont le 4e est engagé dans la constitution de loges octaèdriques**	Substitutions possibles de Si par Al dans les tétraèdres	Feuillets constitués d'une couche tétraédrique associée à une couche octaédrique, séparés les uns des autres par un espace interfoliaire : **Phyllosilisates T-O**	Exemple : Kaolinite (argile) : $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$	Minéraux alumino-silicatés fortement hydroxylés
			Feuillets constitués de deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique, séparés les uns des autres par un espace interfoliaire contenant K^+ ou Na^+ : **Phyllosilisates T-O-T**	Espace interfoliaire avec K^+ seulement ; exemples : Argile de type illite : $K_xAl_2[Al_xSi_{(4-x)}O_{10}](OH)_2$ Muscovite (micas blanc) : $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$ Biotite (micas noir) : $K(Fe,Mg)_3[AlSi_3O_{10}](OH)_2$.	Minéraux alumino-silicatés hydroxylés avec un léger caractère alcalin ***Remarque*** : Chez les micas, la muscovite est hyper-alumineuse tandis que la biotite est ferromagnésienne.
			Remarque : il existe des cas où l'espace interfoliaire est plus ou moins large suivant la charge en eau (argiles gonflantes de type smectites et vermiculites) ou occupé par des associations magnésiennes (argiles magnésiennes de type chlorite).		
TECTOSILICATES	**Tétraèdres associés à des voisins par leurs 4 sommets**	Sans substitution de Si par Al		SiO_2 : **Quartz**, Cristobalite, Coésite suivant les conditions de pression et de température	Minéraux exclusivement siliceux
		Avec substitution de Si par Al comprise entre 1/4 et 1/2 : **FELDSPATHS**	Stabilisation par des éléments alcalins seulement (Na, K) : Feldspaths alcalins	Exemples : $K[AlSi_3O_8]$: orthose, $Na[AlSi_3O_8]$: albite	Minéraux riches en silice et en calco-alcalins traduisant également une teneur importante en alumine
			Stabilisation par (Na, Ca) seulement : Feldspaths plagioclases	Série présentant toutes les formes chimiques intermédiaires entre un pôle purement calcique $Ca[Al_2Si_2O_8]$ -anorthite - et un pôle purement sodique $Na[AlSi_3O_8]$ -albite	


tétraèdres libres
cations stabilisateurs
: Fe
: Mg
: Ca2+
OLIVINES
(a) Structure des nésosilicates
disposés entre les chaînes
2 chaînes indépendantes de tétraèdres
Ca(Fe$_x$,Mg$_{(1-x)}$)Si$_2$O$_6$
PYROXÈNES
exemple d'une augite
(b) Structure des inosilicates
chaîne de tétraèdres
chaîne de tétraèdres
association de deux chaînes en une bande
AMPHIBOLES
(assemblage des tétraèdres)
couche tétraèdrique (vue supérieure)
(1)
MICAS
espace interfoliaire
K+
couche tétraédrique
couche octaédrique
couche tétraédrique
Feuillet de type T-O-T
0,7 nm
1 nm au plus
espace interfoliaire
couche octaédrique
couche tétraédrique
Feuillet de type T-O
(2)
KAOLINITE
(3)
cation tétraédrique
cation interfolaire
oxygène
cation octaédrique
hydroxyle
(c) Structure des phyllosilicates