



Article scientifique

Article

1977

Published version

Open Access

This is the published version of the publication, made available in accordance with the publisher's policy.

Sur la présence d'un carbonate particulier associé à la spurrite, à la rustumite et à la hillebrandite dans une zone de contact calcaire-granite proche de Ikizdere (Pontides orientales, Turquie): note préliminaire

Taner, Mehmet Fevzi; Bertrand, Jean; Sarp, Halil

How to cite

TANER, Mehmet Fevzi, BERTRAND, Jean, SARP, Halil. Sur la présence d'un carbonate particulier associé à la spurrite, à la rustumite et à la hillebrandite dans une zone de contact calcaire-granite proche de Ikizdere (Pontides orientales, Turquie): note préliminaire. In: Compte rendu des séances de la Société de physique et d'histoire naturelle de Genève, 1977, vol. N.s., vol. 12, n° 1, p. 30–37.

This publication URL: <https://archive-ouverte.unige.ch/unige:154096>

Séance du 28 avril 1977

**MEHMET FEVZI TANER¹, JEAN BERTRAND¹ ET HALIL SARP². —
Sur la présence d'un carbonate particulier associé à la spurrite, à la rustumite et
à la hillebrandite dans une zone de contact calcaire-granite proche de Ikizdere
(Pontides orientales, Turquie). — Note préliminaire.**

RÉSUMÉ

Un carbonate renfermant du chlore et du silicium a été observé dans une zone de contact calcaire-granite où il apparaît principalement en association avec la spurrite et la rustumite.

Les résultats de l'analyse chimique, réalisée à l'aide de la microsonde, ont conduit à envisager deux formules possibles: $\text{Ca}_{10} [(\text{CO}_3)_7/\text{SiO}_4] (\text{Cl}, \text{OH})_2$ et $\text{Ca}_{11} [(\text{CO}_3)_7/\text{SiO}_4] (\text{Cl}, \text{OH})_4$. Le diagramme de poudre et les propriétés optiques de ce minéral sont présentées et ses conditions de formation sont discutées.

ABSTRACT

A chlorine and silicon bearing carbonate was discovered in association with spurrite and rustumite in a thermally metamorphosed limestone at the contact with a granitic body. According to our microprobe analysis, the chemical composition of this carbonate appears to correspond to either one of the two following formulas: $\text{Ca}_{10} [(\text{CO}_3)_7/\text{SiO}_4] (\text{Cl}, \text{OH})_2$ and $\text{Ca}_{11} [(\text{CO}_3)_7/\text{SiO}_4] (\text{Cl}, \text{OH})_4$. The X-ray powder diffraction pattern and the optical properties of the carbonate are given and the conditions of its formation are discussed.

INTRODUCTION

Au cours d'une étude pétrographique entreprise par l'un de nous (Taner, 1976), nous avons rencontré, dans une zone de métamorphisme de contact granite-calcaire, une association de minéraux assez rares tels que spurrite, tilleyite, rustumite, hillebrandite. Cette association caractérise le faciès cornéenne à spurrite-merwinite dont les conditions de formation (température élevée et basse pression) ont été discutées récemment par Reverdatto (1973) et Joesten (1974).

MODE DE GISEMENT ET MINÉRAUX ASSOCIÉS

La zone concernée se situe dans la région de Güneyce-Ikizdere (Coordonnées sur la carte topographique au 1/25.000 de Trabzon G44 b₃-c₁: 22.200/11.800, altitude: 2 150 m) et nous permet d'observer, au contact d'un filon de tonalite

¹ Département de Minéralogie, Université de Genève, 13, rue des Maraîchers, 1211 Genève 4.

² Musée d'histoire naturelle, route de Malagnou, 1208 Genève.

porphyrique, des assises calcaires rattachées à une formation volcano-sédimentaire d'âge crétacé inférieur. Ces calcaires affectés par le métamorphisme de contact renferment les minéraux suivants: spurrite, wollastonite, rustumite, vésuvianite, grenat (andradite), magnétite, diopside, monticellite et calcite.

Le minéral particulier, qui fait l'objet de cette étude, s'ajoute localement aux espèces précitées définissant la paragenèse principale suivante: spurrite-rustumite-hillebrandite-vésuvianite-calcite-minéral particulier.

Les roches qui contiennent ce minéral sont toutefois constituées principalement de spurrite et de rustumite. Ces cornéennes, d'aspect saccharoïde, sont de couleur gris clair avec parfois une nuance violacée lorsque la roche est compacte. Une coloration jaunâtre de la roche traduit une abondance locale de rustumite. Sous le microscope, formant parfois des assemblages fibroradiés, le minéral étudié apparaît en cristaux souvent subidiomorphes, sous forme de baguettes ou de tablettes, de dimensions comprises entre 0,1-0,4 mm, disposées entre les cristaux de rustumite ou de spurrite (Fig. 1); de plus, l'association à la calcite et à la hillebrandite est fréquente.

COMPOSITION CHIMIQUE

La rareté et les difficultés de séparation du minéral considéré ont nécessité, pour la détermination de sa nature chimique, l'usage de la microsonde électronique (A.R.L., type EMX-SM).

L'analyse qualitative nous a permis de détecter les éléments suivants: Ca, Si, C, Cl et O (Fig. 1). Nous avons contrôlé le mode de distribution de ces éléments à l'aide de divers profils effectués à travers plusieurs cristaux. Des variations de concentration, parfois assez sensibles, ont été ainsi révélées pour le chlore et le carbone en particulier, ces deux éléments pouvant montrer des changements de concentration soit sympathiques (cas des variations les plus importantes montrant un accroissement de teneur en ces deux éléments), soit antipathiques (cas des variations de moindre importance, les plus fréquentes). Le calcium apparaît uniformément distribué, sauf aux points de plus forte concentration en chlore et carbone où il est moins abondant. Le silicium montre une distribution homogène.

De tels caractères posent évidemment quelques problèmes lors du choix des points de mesures quantitatives, problèmes qui s'ajoutent aux difficultés analytiques liées à la présence du chlore et du carbone.

Les conditions expérimentales pour les mesures quantitatives ont été les suivantes: tension accélératrice: 15 kV; courant d'échantillon (mesuré sur la bénitoïte): 100 nA; temps de comptage contrôlé par un courant de sonde digitalisé constant; température de la lentille objectif: -10°C afin de limiter à un minimum les effets de contamination par le carbone; vitesse de déplacement de l'échantillon

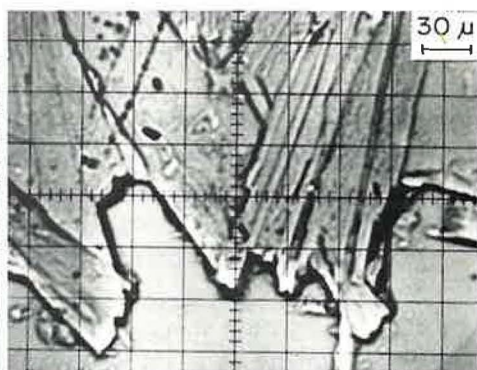
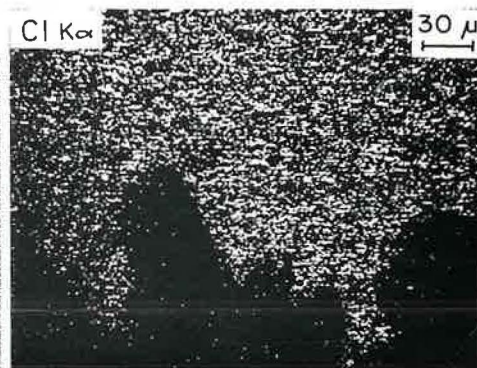
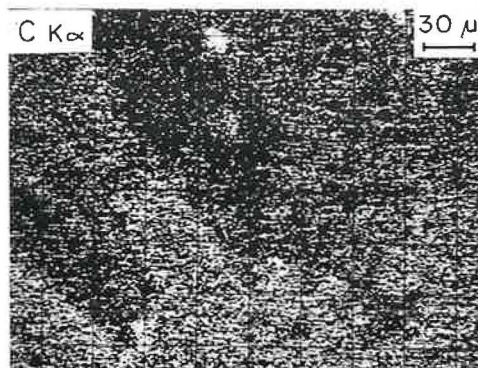
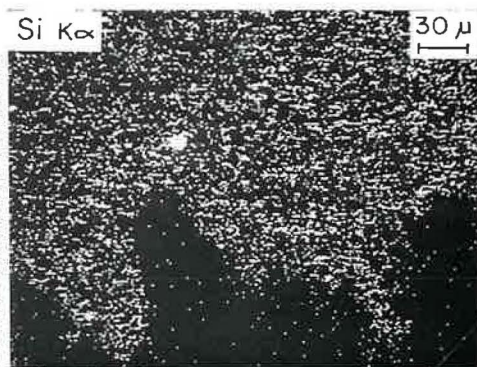
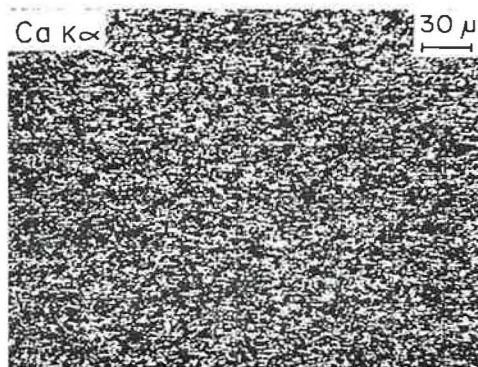
*Micrographie optique**Image « électrons absorbés »
(champ des images « X »)**Images « X »*

FIG. 1. — Images de ce carbonate particulier

pendant les mesures: 50 μ /min pour éviter l'instabilité due à la « mobilité » de quelques éléments sous l'impact du faisceau, soit dans certains standards utilisés (apatite, aragonite, par exemple), soit dans le minéral étudié; par ailleurs, ce déplacement contribue également à restreindre les effets de contamination par le carbone.

Les radiations caractéristiques et minéraux étalons suivants ont été utilisés: — $\text{Ca}_{K\alpha 1,2}$, wollastonite (CaSiO_3) et vuagnatite ($\text{CaAl}(\text{OH})\text{SiO}_4$); — $\text{Si}_{K\alpha 1,2}$, wollastonite et vuagnatite; — $\text{Cl}_{K\alpha 1,2}$, apatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl})$); — $\text{C}_{K\alpha}$, aragonite (CaCO_3).

Les corrections de matrice ont été effectuées à l'aide du programme MAGIC IV de J. W. Colby (Bell Telephone Laboratories, Inc., Allentown, Pennsylvania).

Les résultats obtenus (Tableau 1) correspondent à la moyenne des valeurs trouvées sur plus de 20 points de mesure choisis dans divers cristaux d'une lame mince polie et métallisée avec du nickel de même que les standards utilisés. Ces résultats appellent un certain nombre de remarques.

TABLEAU 1. — Résultats des analyses chimiques (microsonde)

	1.*	2.**	$\text{Ca}_{10} [(\text{CO}_3)_7/\text{SiO}_4] \text{Cl}(\text{OH})$ théorique	$\text{Ca}_{11} [(\text{CO}_3)_7/\text{SiO}_4] \text{Cl}_2(\text{OH})_2$ théorique
CaO	61,84	60,07	58,09	58,30
SiO ₂	5,17	5,02	6,23	5,67
Cl	3,63–6,72	3,63–6,72	3,36	6,70
CO ₂	25,61	25,52	31,91	29,13
H ₂ O	—	—	0,93	1,70
Cl = O	96,25–99,34 –0,82 –1,52	94,24–97,33 –0,82 –1,52	100,83 –0,83	101,50 –1,50
	95,43–97,82	93,42–95,81	100,00	100,00

* 1. Standard wollastonite pour le dosage de Ca et Si

** 2. Standard vuagnatite pour le dosage de Ca et Si.

Sur l'ensemble des points de mesure pris en considération, les pourcentages trouvés pour Ca et Si ont montré très peu de dispersion. Les valeurs données peuvent donc être considérées comme sûres. L'emploi de la wollastonite ou de la vuagnatite comme standard se traduit par une légère différence de pourcentage dans le cas du calcium uniquement.

Les résultats obtenus pour le chlore et le carbone surtout sont davantage sujets à caution; d'une part vu l'instabilité liée soit à une certaine « mobilité » sous l'impact du faisceau, soit aux effets de contamination par le carbone, et d'autre part, pour ce dernier élément, suite aux problèmes inhérents au dosage des éléments très légers. A ces divers facteurs s'ajoute encore le fait que ces éléments ne présentent pas une distribution parfaitement régulière.

Deux valeurs ont été données pour le chlore. En effet, les résultats de l'analyse de l'apatite utilisée comme standard révélant un déficit en valences anioniques, nous avons compensé ce dernier en introduisant, suivant les proportions initiales trouvées, des quantités complémentaires de fluor et de chlore. Le premier pourcentage donné correspond à celui obtenu en se référant à l'analyse non corrigée, le second en ayant considéré l'analyse corrigée.

Les totaux étant inférieurs à 100%, il est par ailleurs permis d'envisager, comme nous le suggère également la paragenèse observée, la présence de radicaux (OH) dans la formule chimique de ce minéral.

Sur la base de nos résultats actuels et des considérations ci-dessus, il est possible d'envisager que l'une des deux formules suivantes, $-\text{Ca}_{10} [(\text{CO}_3)_7/\text{SiO}_4] \text{Cl}(\text{OH})$ ou $-\text{Ca}_{11} [(\text{CO}_3)_7/\text{SiO}_4] \text{Cl}_2(\text{OH})_2$, puisse être attribuée à ce minéral particulier qui se définirait ainsi comme un hydroxy-chloro-silico-carbonate de calcium. Une meilleure expression de la composition chimique de ce minéral doit toutefois être $-\text{Ca}_{10} [(\text{CO}_3)_7/\text{SiO}_4] (\text{Cl}, \text{OH})_2$ ou $-\text{Ca}_{11} [(\text{CO}_3)_7/\text{SiO}_4] (\text{Cl}, \text{OH})_4$ étant donné les substitutions qui existent fort vraisemblablement entre Cl et (OH).

DONNÉES ROENTGENOGRAPHIQUES

Plusieurs films de diffraction réalisés avec une caméra Hägg-Guinier (radiation utilisée: $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) nous ont permis d'établir, avec une bonne précision, le diagramme de poudre correspondant à ce minéral. Les positions et intensités des réflexions observées sont données dans le tableau 2.

TABLEAU 2. — Données roentgenographiques

d_{obs} *	l_{obs} *	d_{obs}	l_{obs}
11,43	35	2,417	50
8,36	30	2,299	10
5,701	30	2,230	30
3,931	20	2,062	20
3,880	5	1,962	40
3,775	5	1,899	50
3,670	5	1,837	70
3,500	10	1,810	10
3,070		1,757	5
3,062	100	1,723	5
3,039		1,614	15
2,909	40	1,560	5
2,771	35	1,520	5
2,655	5		

* d_{obs} en $\text{\AA}$ et l_{obs} estimées visuellement.

PROPRIÉTÉS OPTIQUES ET PHYSIQUES

Ces propriétés, rassemblées dans le tableau 3, ont été déterminées à l'aide du microscope polarisant et des liquides d'indices. La densité donnée a été calculée à partir des valeurs des indices de réfraction selon la méthode décrite par Anderson (1975) ; les difficultés rencontrées jusqu'à présent pour isoler une fraction suffisante et pure du minéral considéré nous ont en effet empêché toute mesure directe de sa densité. La figure 2 montre l'habitus probable de ce minéral et les relations entre éléments cristallographiques et optiques.

TABLEAU 3. — *Données optiques et physiques*

Indices de réfraction	$\alpha = 1,554 \pm 0,001$ $\beta = 1,573 \pm 0,001$ $\gamma = 1,577 \pm 0,001$ $\gamma - \alpha = 0,023$
Angle des axes optiques	$2V\alpha = 48^\circ$
Dispersion	$v > r$, moyenne
Couleur	incolore
Pléochroïsme	aucun
Angles d'extinction	$\gamma \wedge a = 13-16^\circ$, $\beta \wedge b = 10-18^\circ$, $\alpha \wedge c \cong 0^\circ$
Allongement	négatif, sauf sur section $\perp$ à α
Clivage	{010} parfait, {001} douteux
Macles	{001}, multiples et simples
Système cristallin	monoclinique (?)
Densité *	2,65-2,70

* Calculée d'après les indices de réfraction (Anderson, 1975).

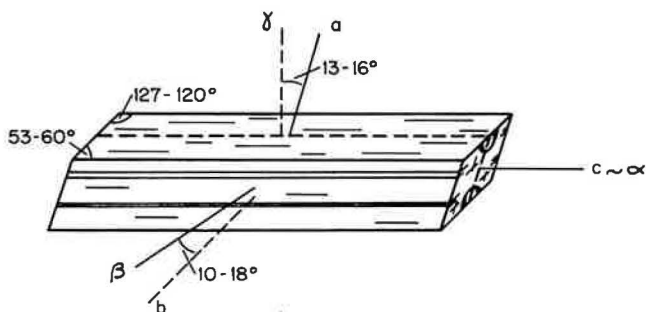


FIG. 2. — *Habitus de ce carbonate particulier et position des éléments optiques (les paramètres de la maille élémentaire n'ayant pas encore été déterminés, la position respective des axes cristallographiques est arbitraire).*

CONDITIONS DE FORMATION

Le faciès cornéenne à spurrite-merwinite est généralement associé à des corps intrusifs de composition basique. L'association à des roches granitiques est extrêmement rare. Le système $\text{CaO-SiO}_2\text{-CO}_2$, étudié expérimentalement par Zharikov *et al.* (1969), indique une température de 900°C et une pression de 150 atmosphères pour la stabilité du système spurrite-wollastonite. Toutefois, la spurrite peut se développer au contact de roches granitiques à plus basse température en l'absence de vapeur de CO_2 (Tuttle *et al.*, 1957). D'autre part, on sait que la vapeur d'eau peut abaisser la pression partielle de CO_2 . La présence de rustumite pourrait confirmer l'existence de telles vapeurs qui auraient alors permis la cristallisation de spurrite au contact de l'intrusion granitique. Les études de terrain (Taner, 1976) montrent que l'assemblage rencontré peut se former dans les conditions du faciès cornéenne à amphibole, sous une pression très faible de CO_2 et une température que l'on peut estimer à environ 700°C . Mentionnons encore que, pour Agrell (1965), une température de $600\text{-}700^\circ\text{C}$, avec un rapport $\text{H}_2\text{O/CO}_2$ élevé dans la phase vapeur, permet la formation de rustumite.

Le minéral particulier dont il est question ici se développe aux dépens de la spurrite et de la rustumite ou forme des veinules traversant la roche. Cette formation tardive par rapport aux deux minéraux précités suggère donc une température de formation inférieure à celles mentionnées ci-dessus.

CONCLUSIONS

Au vu des recherches entreprises jusqu'ici, tant les propriétés optiques, le diagramme de poudre que la composition chimique donnent à penser que l'on se trouve en présence d'une espèce minérale non encore décrite.

Une confirmation formelle devra cependant encore être apportée. Pour cela, la détermination des paramètres de la maille élémentaire ainsi que celle du groupe spatial sera nécessaire. Il faudra également s'efforcer de pouvoir effectuer une mesure directe de la densité, la méthode de calcul utilisant les indices de réfraction étant par trop sujette à caution. L'utilisation d'un standard de composition mieux définie pour le dosage du chlore serait aussi souhaitable tout comme d'ailleurs une mesure directe de la teneur en eau.

La possession de ces données complémentaires devrait nous permettre de préciser la formule chimique de ce minéral.

BIBLIOGRAPHIE

- AGRELL S. O. (1965). Polythermal metamorphism of limestones at Kilchoan Ardnamurchan. *Min. Mag.*, 34, 1-15.
- ANDERSON O. L. (1975). Optical properties of rock-forming minerals derived from atomic properties. *Fortschr. Miner.*, 52, 611-629.
- JOESTEN R. (1974). Local equilibrium and metasomatic growth of zoned calc-silicate nodules from a contact aureole, Christmas mountains, Big Bend region, Texas. *Amer. J. Sci.*, 274, 876-901.
- REVERDATTO V. V. (1973). The facies of contact metamorphism. Edited by V. S. Sobolev, translated by D. A. Brown: *Dept. Geol. Publ.*, Canberra (Australian National Univ.), 233.
- TANER M. F. (1976). Etude géologique et pétrographique de la région de Güneyce-Ikizdere, située au sud de Rize (Pontides orientales, Turquie). *Thèse n° 1788*, Université de Genève.
- TUTTLE O. F. and HARKER R. I. (1957). Synthesis of spurrite and reaction: wollastonite + calcite = spurrite + CO₂. *Amer. J. Sci.*, 255, 226-234.
- ZHARIKOV V. A. and SHMULOVICH K. I. (1969). High temperature mineral equilibria in the system CaO-SiO₂-CO₂. *Geochem. int.*, 6/5, 853-869.