

Un assemblage épitaxique... ... d'hématite sur rutile

Roger WARIN⁽¹⁾, Alain ROBERT⁽²⁾, Frédéric HATERT⁽¹⁾, Rudi CLOOTS⁽³⁾

⁽¹⁾ Laboratoire de Minéralogie, Université de Liège B18, B-4000 Liège, Belgique

⁽²⁾ Rue de la Fosse 45, B-5620 Morville, Belgique

⁽³⁾ Laboratoire de Chimie Inorganique Structurale (LCIS), Université de Liège B6, B-4000 Liège, Belgique

This paper reports a new epitactic intergrowth of hematite on rutile, which has been discovered in 1997 at Niveligsberg, Drees, Germany. The sample consists in two rutile prisms twinned along (031), showing hematite lamellae on their terminations. These lamellae are oriented in two directions at 90° from each other, in agreement with the tetragonal symmetry of the rutile crystals. This intergrowth is compared with the classical rutile-on-hematite epitaxy, illustrated by historical samples from the collections of the University of Liège, Belgium. The epitaxy phenomenon is described in its historical context, with a peculiar focus on the relationships between the crystal lattices of rutile and hematite.

Keywords : rutile hematite, epitaxy, Niveligsberg, Germany.

Une petite macle de rutile de l'ordre du millimètre, étrange par un détail inhabituel, a été découverte à Niveligsberg, Drees, Eifel, par l'un des auteurs (octobre 1997 – Alain Robert). Les deux individus de rutile de cet échantillon, maclés selon (031), portent dressés verticalement sur la pyramide {101}, c'est-à-dire parallèlement à leur axe quaternaire, des cristaux d'hématite parallèles entre eux, alors que d'autres lamelles d'hématite sont perpendiculaires aux premières. Une telle disposition géométrique laissait supposer la présence d'une épitaxie, c'est-à-dire d'un assemblage cristallin complexe faisant intervenir deux espèces minérales distinctes, dont les relations angulaires respectent des lois cristallographiques précises. A la connaissance des auteurs, personne n'avait observé une telle cristallisation orientée d'hématite sur rutile à l'époque. Il faut bien reconnaître que l'échantillon examiné est très petit et que pour voir suffisamment les hématites, il faut utiliser un fort grossissement. Par contre l'épitaxie de rutile sur hématite reste un grand classique, des Alpes en particulier.

L'ÉPITAXIE RUTILE SUR HÉMATITE

Le rutile en épitaxie sur hématite est un assemblage courant qui forme des groupements spectaculaires, avec de longues aiguilles de rutile jaune doré, disposées en étoiles à six branches. La localité la plus connue est celle de Novo Horizonte, Bahia, Brésil, qui fournit des assemblages typiques.

Les filons alpins montrent des assemblages plus discrets, où les cristaux de rutile et d'hématite présentent des morphologies mieux exprimées. Ces échantillons ont permis aux minéralogistes du début du XX^e siècle de mieux comprendre et définir le phénomène d'épitaxie.

Les collections du Laboratoire de Minéralogie de l'Université de Liège possèdent

plusieurs échantillons anciens, montrant de superbes assemblages épitaxiques alpins. Ces échantillons remarquables proviennent des Grisons (Pic Cavradi et Tavetsch) et du Binnenthal ; ils sont issus des collections des minéralogistes liégeois Giuseppe Cesàro (1849-1939) et Henri Buttgenbach (1874-1964), ainsi que de la collection du minéralogiste alsacien Henri Ungemach (1879-1936) et du Muséum de Genève.



Figure n°1 - Fines aiguilles dorées de rutile, en épitaxie sur hématite. Novo Horizonte, Bahia, Brésil.

Figure n°2
"Oligiste et rutile,
Les Grisons".
Ancienne collection
Cesàro, n° 25389.
Collection ULg
n° 1518.



Figure n°3
Giuseppe Cesàro (1849-1939)

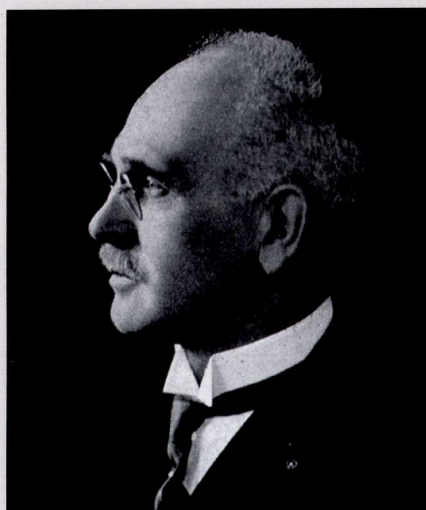


Figure n°5
Henri Buttgenbach (1874-1964).



Figure n°7
Henri Ungemach (1879-1936)

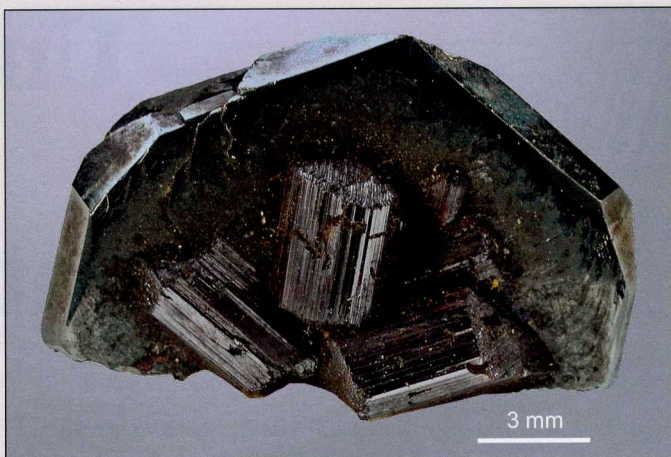


Figure n°4
"Rutile,
Binnenthal
(épitaxie sur
hématite)".
Ancienne
collection
Buttgenbach
n° 28567-431.
Collection
ULg n° 7423.

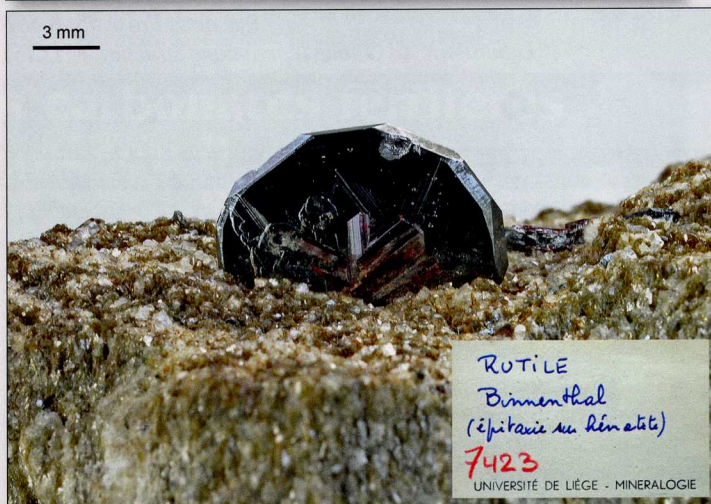


Figure n°6
"Hématite
 Fe_2O_3 ,
Piz Cavadri
(Grisons)".
Ancienne
collection
Ungemach
n° 3143.
Collection
ULg n° 6636

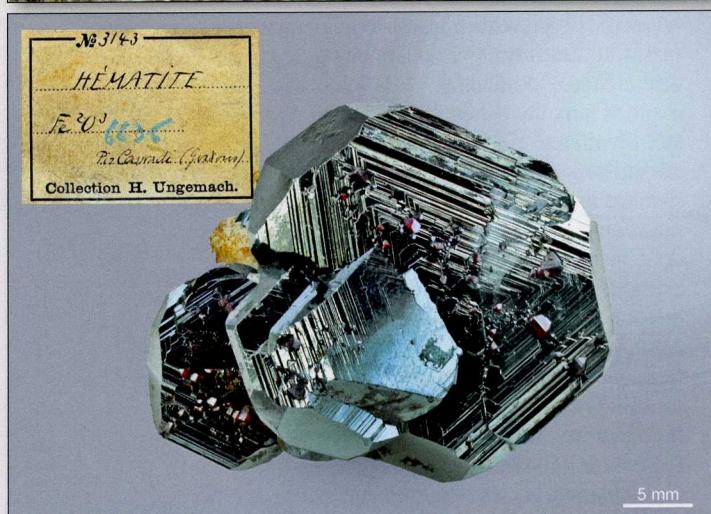


Figure n°8
"Rutile
sur oligiste,
Tavetsch,
Grisons".
Ancienne
collection
du Museum
de Genève
n° 52.
Ancienne
collection de
l'Université
de Liège
n° 29881.
Collection
ULg n° 7374.





Rutile en épitaxie sur hématite - 40 x 14 x 11,5 cm - Novo Horizonte, Bahia, Brésil - Coll. : Musée MIM Beyrouth, Liban - Photo : FMI/J. Elliott

*Rutile en épitaxie sur hématite - 33 x 16 x 10 cm
Novo Horizonte, Bahia, Brésil
Coll. : Musée MIM Beyrouth, Liban
Photo : FMI/J. Elliott*



*Rutile en épitaxie sur hématite - 26 x 17,5 x 13 cm
Novo Horizonte, Bahia, Brésil
Coll. : Musée MIM Beyrouth, Liban
Photo : AINU/A. de Valence*



Wallerant (1902) a étudié les groupements de cristaux d'espèces différentes. Il ne peut encore expliquer exactement les raisons de ces assemblages, mais signale que "...les molécules de l'un des corps agissent sur les molécules de l'autre comme elles agissent les unes sur les autres, que les particules complexes de l'un sont parallèles à celles de l'autre". La notion de molécule mentionnée par Wallerant (1902) rappelle ici la molécule intégrante de Haiüy (1784) : rappelons que si Auguste Bravais avait déjà établi théoriquement l'existence du réseau en 1850, la preuve expérimentale de cette notion n'a été fournie qu'en 1912 par Max von Laue.

L'orientation des cristaux de rutile, par rapport à l'hématite, est déjà précisée par Wallerant (1902), qui signale que "Les cristaux de rutile, présentant en particulier les faces (100) et celles de l'octaèdre (101), sont implantés sur des tables hexagonales de fer oligiste de façon qu'une de leurs faces (100) soit appliquée sur la face (0001) du second minéral..."

Friedel (1926) complète cette description : "De même, le rutile (TiO_2) quaternaire, s'accroît régulièrement sur l'oligiste (Fe_2O_3), ternaire, une des faces m (100) du rutile en coïncidence avec la base a' (111) de l'oligiste, et l'arête c [001] du rutile parallèle à l'un ou l'autre des trois plans de symétrie de l'oligiste".

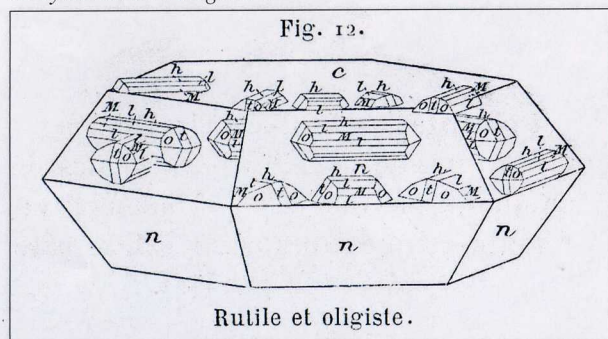


Figure n°9 - Dessin de rutile en épitaxie sur hématite, d'après Wallerant (1902)

L'épitaxie du rutile sur hématite est donc caractérisée par des cristaux prismatiques ou en aiguilles de rutile, dont les faces (100) sont accolées à la face (0001) d'une tablette d'hématite. Les axes d'ordre 4 des cristaux de rutile sont compris dans un plan parallèle à la direction (0001) de l'hématite ; ils sont orientés selon les 3 plans miroirs de ce minéral, produisant ainsi des assemblages dont certains forment des étoiles à 6 branches spectaculaires. Signalons que les plans miroirs de l'hématite ne sont pas parallèles aux axes cristallographiques du minéral, quand on l'oriente dans un repère hexagonal : ils les bissectent. Cette disposition est différente de celle erronément publiée par Rakovan (2006), qui oriente les aiguilles de rutile selon les axes cristallographiques de l'hématite.

Une première explication du phénomène d'épitaxie a été émise par Friedel (1926) qui, doit-on le rappeler, a fourni les fondements des théories modernes sur la disposition des cristaux dans les macles et assemblages épitaxiques. Selon cet auteur "Il n'est pas possible que deux réseaux, l'un quaternaire, l'autre ternaire ou sénaire, coïncident par tous leurs nœuds, ni exactement ni approximativement, lorsque l'axe quaternaire de l'un est normal à l'axe ternaire de l'autre. Il ne peut y avoir coïncidence que de deux mailles multiples, c'est-à-dire d'une partie des nœuds seulement. Et nous retrouvons précisément ici le même fait que dans le cas du disthène et de la staurotide, c'est-à-dire que c'est bien une maille multiple pseudo-sénaire du rutile qui s'oriente de manière à pouvoir coïncider à peu près avec une maille sénaire de l'oligiste..."

On peut conclure de cette description que dans un assemblage épitaxique, les réseaux des deux substances ne doivent pas nécessairement se prolonger d'un cristal à l'autre, mais il faut que les mailles planes des plans réticulaires constituant l'interface soient analogues en forme et en dimensions (Hatert, 2015).

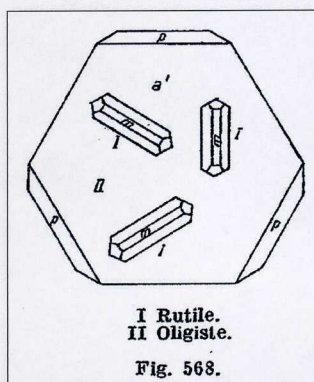


Figure n°10 - Orientation des cristaux de rutile sur une lamelle d'hématite selon Friedel (1926).

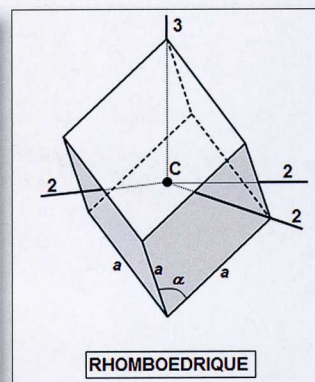


Figure n°11 - Illustration d'une maille rhomboédrique

Royer (1928) a décrit en détail des dizaines de phénomènes épitaxiques, aussi bien sur des minéraux que sur des composés synthétiques. On se rend compte qu'à cette époque, de nombreux chimistes avaient observé et étudié l'épitaxie. Royer (1928) n'apporte pas de nouvelles données sur l'orientation des cristaux de rutile sur

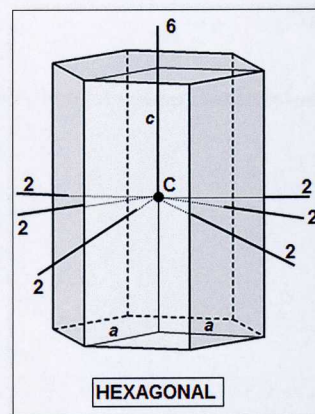
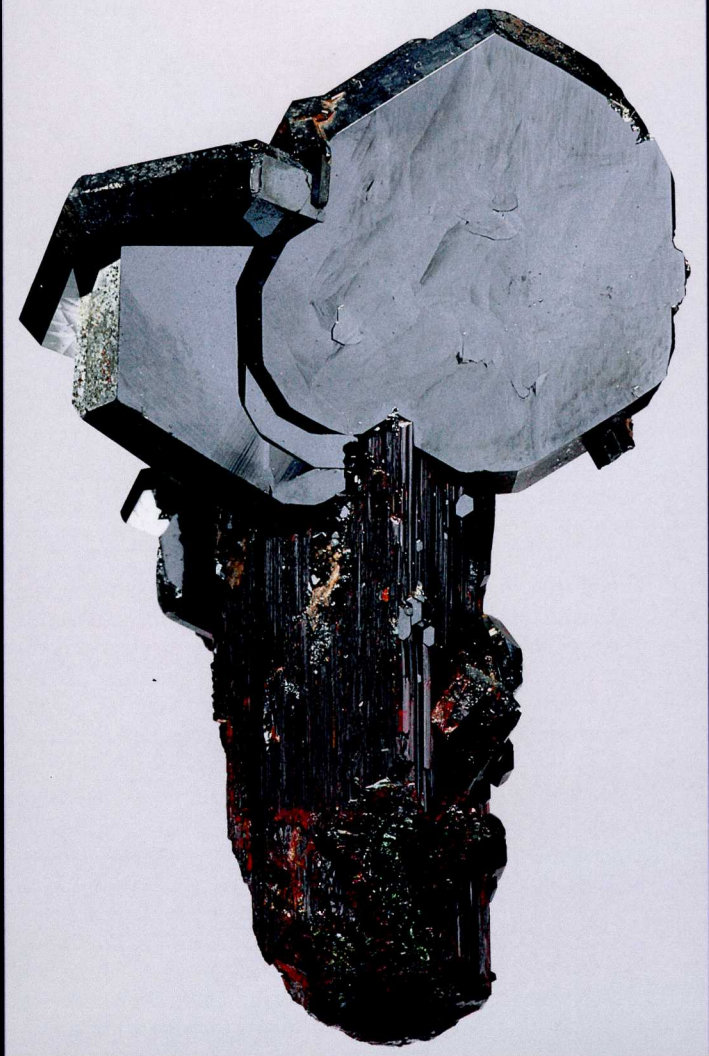
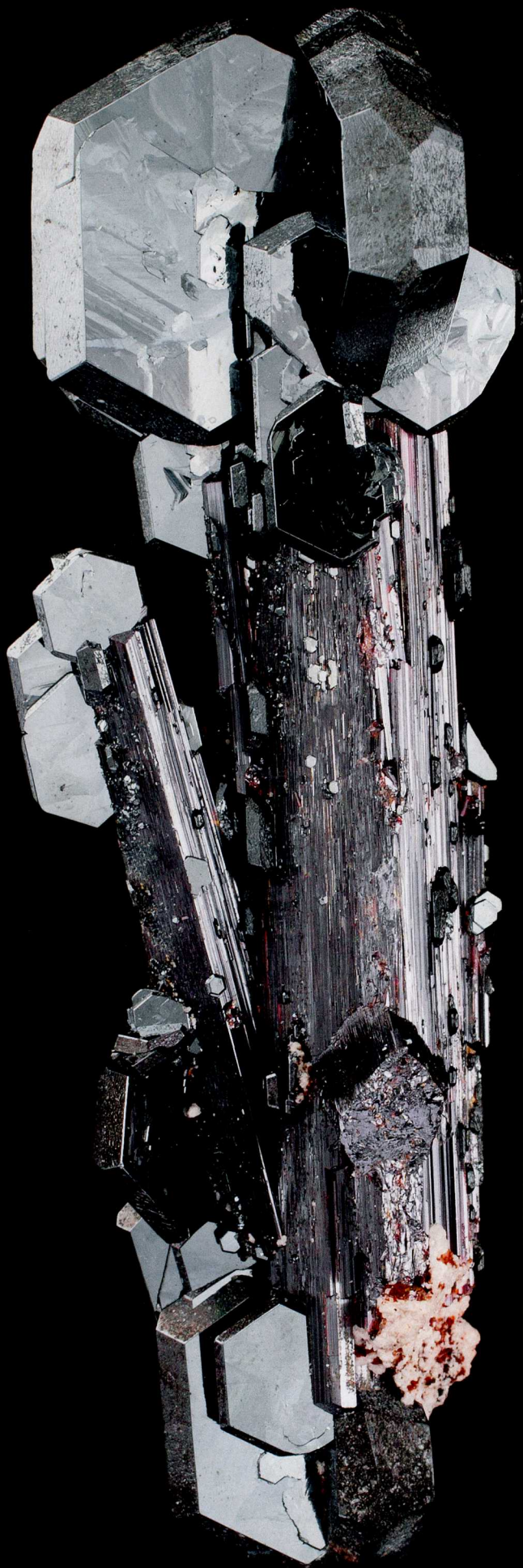


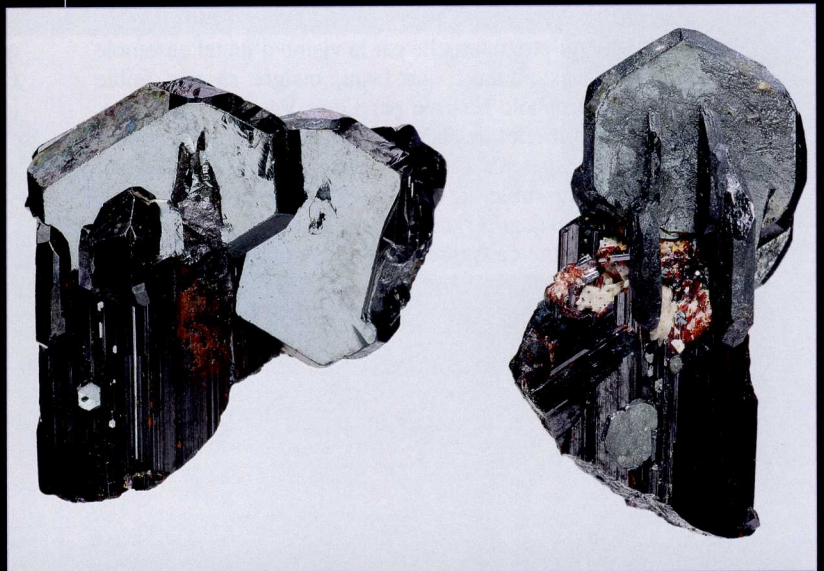
Figure n°12 - Illustration d'une maille hexagonale

L'orientation hexagonale pour les minéraux rhomboédriques

L'hématite est un minéral rhomboédrique ; cela signifie que sa maille cristalline est un rhomboèdre, caractérisé par 3 paramètres de maille a , b , et c égaux entre eux, et des angles α , β et γ égaux et différents de 90° . Toutefois, il est également possible de représenter cette maille dans le repère cristallographique hexagonal : une relation géométrique simple existe entre ces deux mailles. Ainsi, on utilise souvent l'orientation hexagonale pour caractériser les minéraux rhomboédriques ; dans cette orientation, la maille possède deux paramètres a et b égaux et formant entre eux un angle de 120° , ainsi qu'un paramètre c perpendiculaire à a et b et de grandeur différente. Friedel (1926) utilise plutôt l'orientation rhomboédrique pour l'hématite, avec la base annotée (111), alors que nous utilisons l'orientation hexagonale, où cette notation devient (0001). Signalons enfin que la notation moderne utilise 4 indices de Miller : le troisième indice correspond à celui d'un axe cristallographique supplémentaire, parallèle au troisième axe d'ordre 2 du minéral.



*Épitaxie d'hématite sur rutile - 4,5 x 3 x 2,7 cm
Tétikana, Ambatofinandrahana , province de Fianarantsoa, Madagascar
Spécimen : Polychrom France - Photo : L.-D. Bayle*



*Épitaxies d'hématite sur rutile
2,5 x 2,4 x 1,2 cm et 1,5 x 2,2 x 1,1 cm
Tétikana, Ambatofinandrahana ,
province de Fianarantsoa, Madagascar
Coll. et photo : L.-D. Bayle*

*Exceptionnelle épitaxie d'hématite sur rutile - 3 x 9,5 x 3,5 cm
Tétikana, Ambatofinandrahana , province de Fianarantsoa, Madagascar
Coll. : Musée MIM Beyrouth, Liban - Photo : AINU/A. de Valence*

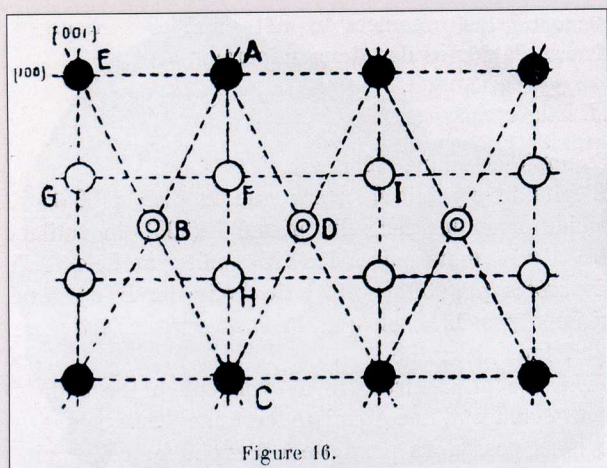


Figure n°13 - Correspondance des réseaux plans du rutile (nœuds blancs) et de l'hématite (nœuds noirs), selon Royer (1928)

hématite, mais il essaye d'expliquer la concordance des réseaux plans des deux espèces. En 1928, les paramètres de maille approximatifs des deux minéraux avaient déjà été déterminés, permettant ainsi de montrer que trois mailles du rutile forment une maille multiple, dont les nœuds correspondent approximativement avec ceux de l'hématite. La figure publiée par Royer (1928) est reproduite ci-dessus, et montre les nœuds noirs de l'hématite en concordance avec les nœuds blancs du rutile.

Nous reproduisons également trois dessins (figure n°14) des assemblages épitaxiaux rutile sur hématite, tirés du célèbre "Atlas der Krystallformen" de Goldschmidt (1918). Ces images détaillées montrent la similitude frappante avec les photos des échantillons alpins de l'Université de Liège. Les minéraux étudiés au début du XX^e siècle provenaient certainement des mêmes localités.

L'ÉPITAXIE INVERSE : HÉMATITE SUR RUTILE

En 1997, Alain Robert a découvert un nouvel assemblage épitaxial à Niveligsberg, Drees, Eifel. En fait, on ne peut qu'être interpellé par la vision d'un tel ensemble cristallin aussi étrange que beau, malgré sa très faible taille. Sur la photo réalisée par Eddy Van Der Meersche, on observe en effet des lamelles d'hématite en très minces feuillets transparents rouges à jaune – brun, dressées sur le prisme du rutile. L'orientation relative des lamelles, disposées à 90 degrés l'une de l'autre, ne laisse aucun doute quant à la nature épitaxiale de cet assemblage.

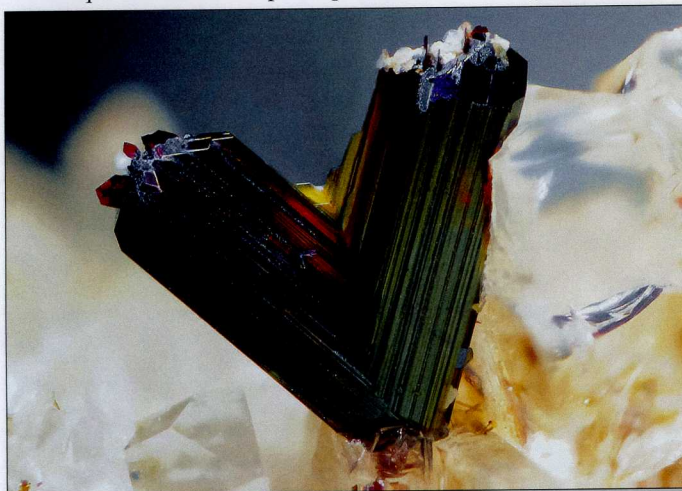


Figure n°15a - Épitaxie d'hématite sur rutile, Niveligsberg, Drees, Eifel. Base = 3 mm. © Eddy Van Der Meersche.

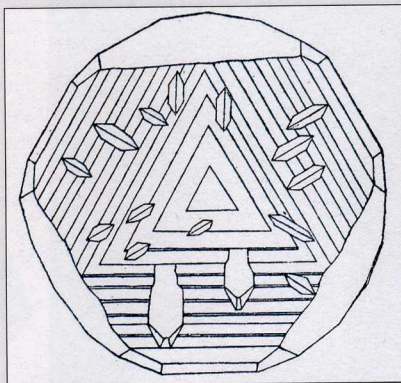


Figure n°14 - Figures illustrant l'assemblage épitaxial de rutile sur hématite, selon Goldschmidt (1918)

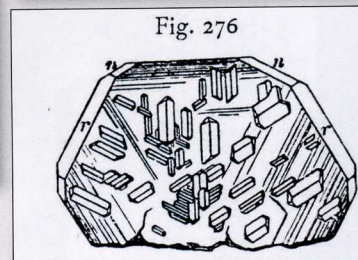
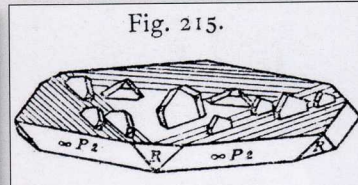


Figure n°15b - Épitaxie d'hématite sur rutile, Wannenköpfe, Ochtersendung, Eifel. Base = 3 mm. – © Eddy Van Der Meersche

L'échantillon comporte deux prismes rougeâtres de rutile, maclés selon (031). Les cristaux isolés montrent la combinaison du prisme {100} dominant, associé aux facettes latérales du prisme {110} moins développé, ainsi qu'au quadroctaèdre {101}. Signalons que la macle (031) est relativement fréquente pour le rutile, comme le montrent les illustrations de Goldschmidt (1918), en figure n°18.

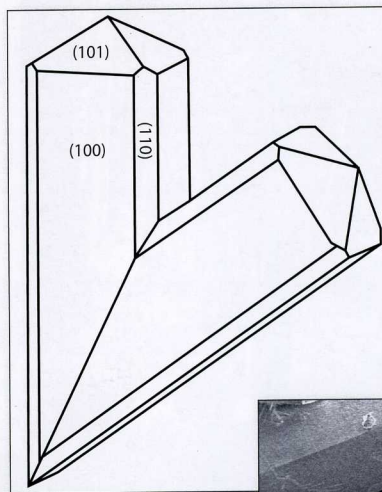
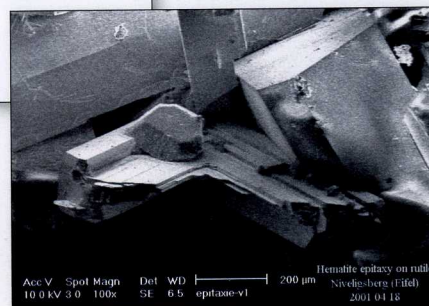
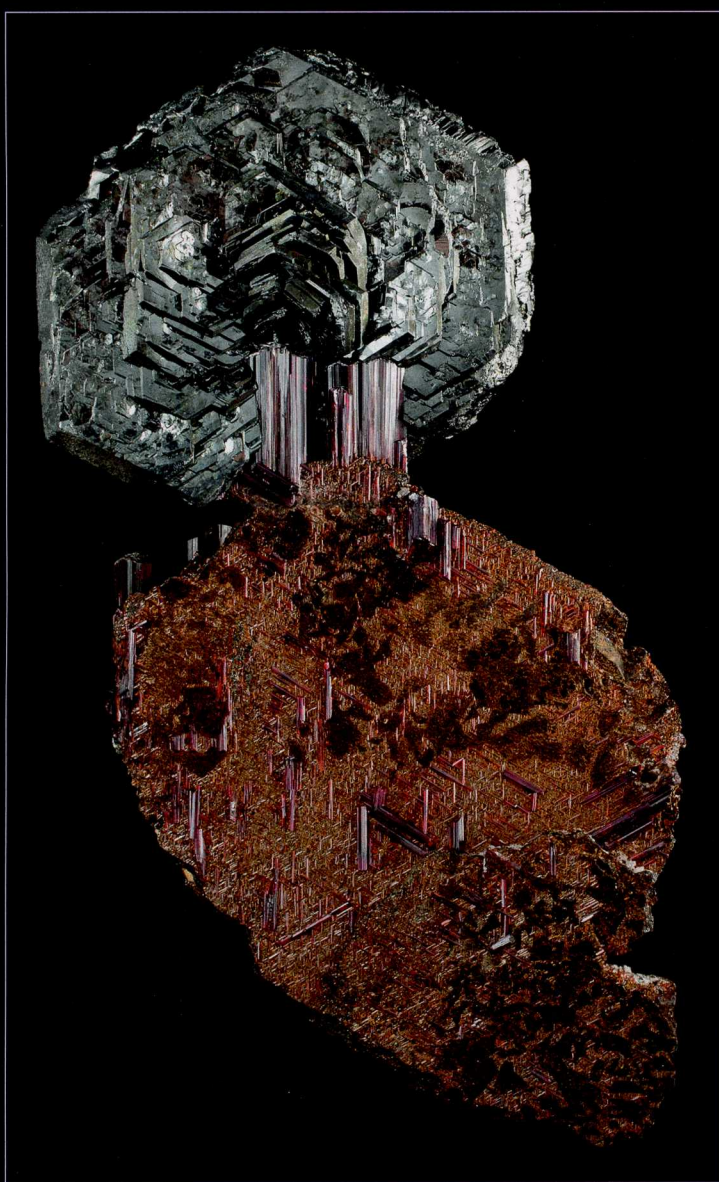


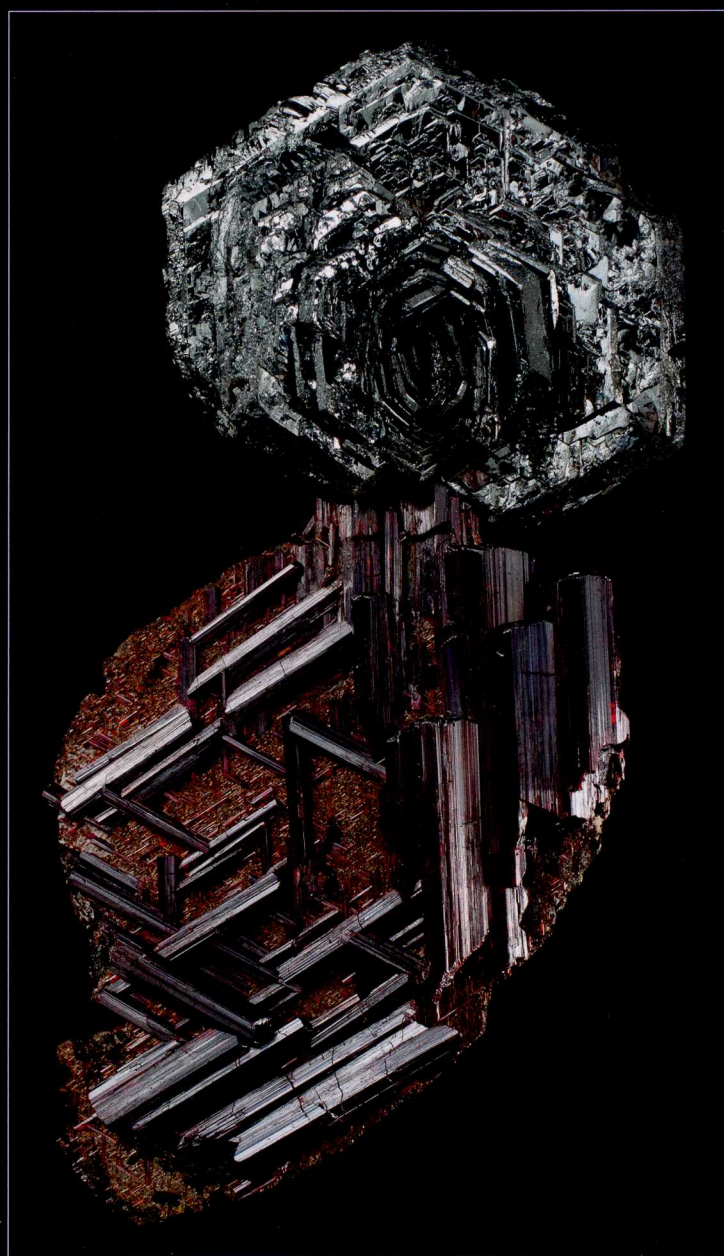
Figure n°16
Dessin
de la macle (031)
du rutile, illustrant
la morphologie
observée
à Niveligsberg,
Drees, Eifel.
Le dessin
a été réalisé à l'aide
du programme
SHAPE (Dowty, 1994)

Figure n°17
Macle (031) du rutile,
provenant de Niveligsberg,
Drees, Eifel.
Image au microscope
électronique à balayage, mode
électrons secondaires.
© Rudi Cloots.





*Epitaxie d'hématite sur rutile vue sous ses deux faces - 8 x 1,5 x 3,5 cm
Amoron'i Mania, Ambatofinandrahana, Fianarantsoa, Madagascar
Coll. : Musée MIM Beyrouth, Liban - Photo : AINU/A. de Valence*



*Epitaxie de rutile
sur hématite
sur calcite
3,6 x 2,4 cm
Val Cavradi,
Grisons, Suisse
Coll. : P. Bavuz
Photo : L.-D. Bayle*

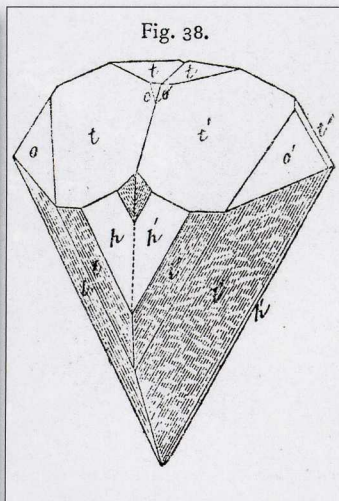
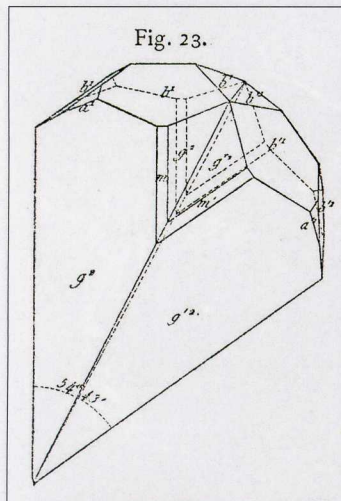


Figure n°18 - Macle (031) du rutile, d'après Goldschmidt (1918)

L'hématite forme des lamelles caractérisées par le pinacoïde {0001} dominant. Les faces latérales sont trop petites pour pouvoir être indexées au microscope optique ; toutefois, l'examen au microscope électronique à balayage nous autorise à proposer le rhomboèdre {101}. Signalons également que la composition chimique qualitative des deux minéraux a été vérifiée grâce à un spectromètre EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometry) : Ti et O dominant dans le rutile, et Fe et O dans l'hématite, ce qui confirme l'identification des espèces.

Dans l'échantillon que nous décrivons ici, les lamelles d'hématite sont dressées verticalement sur la pyramide terminant le prisme de rutile,

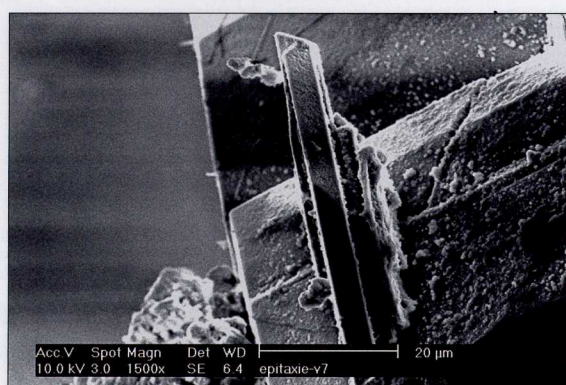


Figure n°19 - Lamelle d'hématite en épitaxie sur le sommet d'un prisme de rutile, Niveligsberg, Drees, Eifel. Les faces du rhomboèdre {101} sont clairement visibles sur cette photo. Image au microscope électronique à balayage, mode électrons secondaires. © Rudi Cloots.

formant ainsi un assemblage épitaxique inédit. Les plaquettes d'hématite sont parallèles aux faces dominantes des prismes de rutile, et deux groupes de plaquettes sont observés, forment entre eux un angle de 90°. Ces deux orientations sont contraintes par l'axe quaternaire du rutile, dont les rangées [100] sont parallèles aux axes ternaires des lamelles d'hématite. Dans l'épitaxie rutile sur hématite, décrite ci-dessus, trois orientations des aiguilles de rutile sont possibles, car c'est ici l'axe ternaire de l'hématite qui impose sa symétrie à l'assemblage.

Le phénomène d'épitaxie suppose l'existence de compatibilités à un certain degré entre les divers réseaux cristallins. Il est aussi indispensable que des liens de cohésion s'établissent entre les atomes de l'interphase. Puisque l'épitaxie du rutile sur hématite est fréquente et bien connue, pour quelle raison ne pourrait-il pas y avoir la situation inverse, à savoir une implantation régulière d'hématite sur rutile selon les lois de l'épitaxie ? Cette situation inverse est évidemment possible, mais peu probable car dans la plupart des gisements, le fer est dominant par rapport au titane. L'observation de cette épitaxie à Niveligsberg nous indique donc un contexte géochimique particulièrement enrichi en titane (Ti).

Les relations entre les réseaux du rutile et de l'hématite, dans l'assemblage épitaxique que nous décrivons ici, peuvent s'expliquer de la même manière que dans l'assemblage habituel. Comme le montre la figure ci-contre, lorsque les axes cristallographiques a du rutile et de l'hématite sont parallèles, il existe une maille triple du rutile pour laquelle les nœuds sont en concordance approximative avec des nœuds de l'hématite (hématite : $a = 5,30$ et $c = 13,75$ Å ; rutile : $a = 4,59$ et $c = 2,96$ Å).

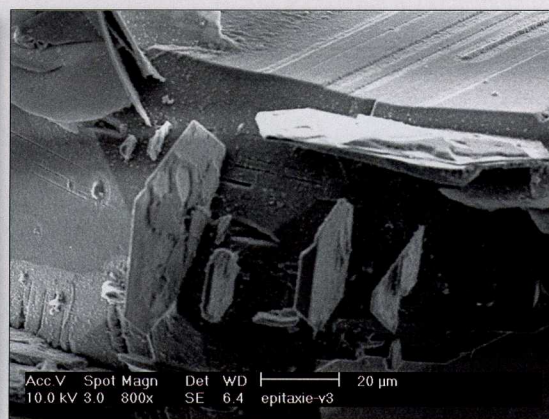
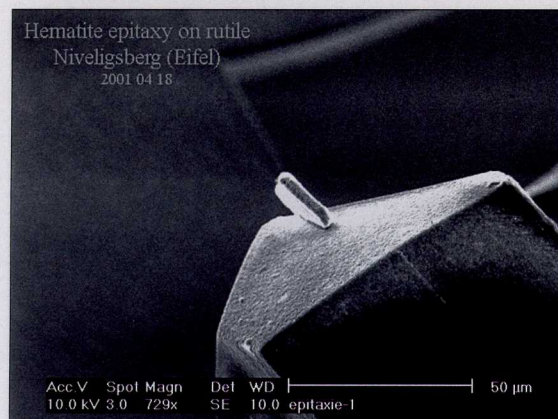


Figure n°20
Photographies illustrant les relations angulaires entre les lamelles d'hématite et les prismes de rutile, dans l'assemblage épitaxique de Niveligsberg, Drees, Eifel. On observe clairement l'angle de 90° entre les lamelles d'hématite, ainsi que le parallélisme entre les faces {0001} de l'hématite et les faces {100} du rutile. Image au microscope électronique à balayage, mode électrons secondaires. © Rudi Cloots.

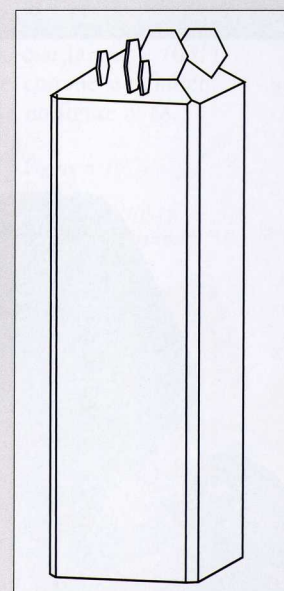
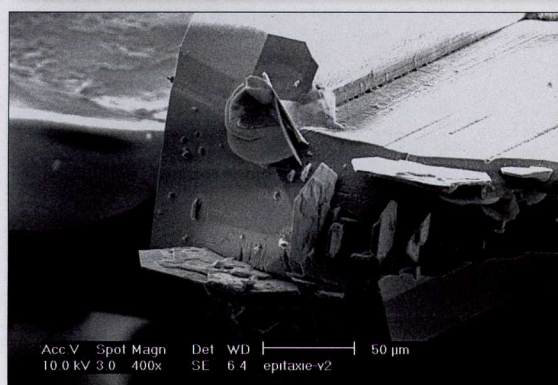


Figure n°21
Dessin de l'assemblage épitaxique d'hématite sur rutile, illustrant la morphologie observée à Niveligsberg, Drees, Eifel. Le dessin a été réalisé à l'aide du programme SHAPE (Dowty, 1994).

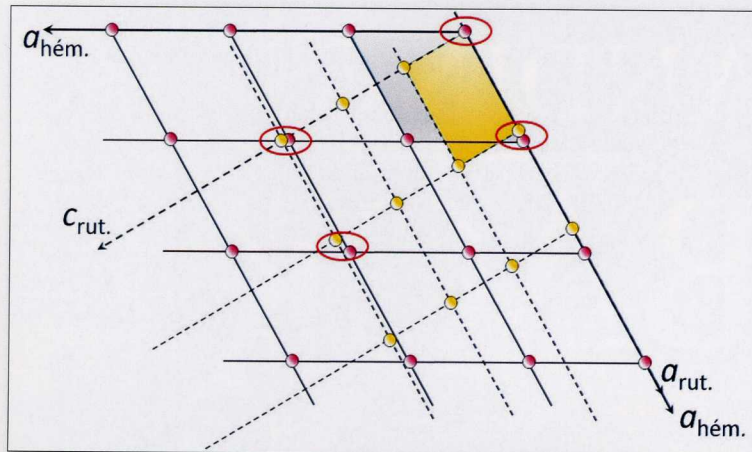


Figure n°22

Schéma montrant la relation entre les réseaux du rutile et de l'hématite, dans un assemblage épitaxial. Les nœuds du rutile sont en jaune, et ceux de l'hématite en rouge. Les ellipses rouges soulignent les coïncidences approximatives entre les nœuds des deux espèces.

Cette figure peut être comparée à celle publiée par Royer (1928), qui utilisait toutefois des valeurs de paramètres cristallographiques anciennes et imprécises.

Signalons enfin que des photos d'une épitaxie similaires ont été publiées voilà une dizaine d'années dans *Le Règne Minéral* (Thomas, 2008). Ces échantillons spectaculaires et très rares proviennent de la région centrale de la Grande Île de Madagascar ; ils montrent des prismes de rutile surmontés de grandes tablettes d'hématite.

REMERCIEMENTS

Que Monsieur Eddy Van Der Meersche soit remercié d'avoir pris en photos ces belles miniatures. Les mesures et observations au microscope électronique à balayage ont été effectuées à la Cellule d'Appui Technologique en Microscopie de l'Université de Liège sur un microscope FEI XL30.

BIBLIOGRAPHIE

BRAVAIS, A. (1850) - Mémoire sur les systèmes formés par des points distribués régulièrement sur un plan ou dans l'espace. Journal de l'école polytechnique, 19, 1-128.

DOWTY, E. (1994) - SHAPE for Windows, version 5.0. A computer program for displaying crystal morphology. Shape Software, Kingsport, TN.

FRIEDEL, G. (1926) - Leçons de Cristallographie. Berger-Levrault, Paris, France.

GOLDSCHMIDT, V. (1918) - Atlas der Krystallformen. Carl Winters Universitätsbuchhandlung, Heidelberg.

HATERT, F. (2015) - Minéralogie. Connaître et reconnaître les minéraux. Editions ellipses, Paris, 336 p.

HAÛY, R.-J. (1784) - Essai d'une théorie sur la structure des cristaux, appliquée à plusieurs genres de substances cristallisées. Gougué & Née de la Rochelle, Paris, 236 p.

RAKOVAN, J. (2006) - Epitaxy. Rocks and Minerals, 81, pp. 317-319.

ROYER, M. L. (1928) - Recherches expérimentales sur l'épitaxie ou orientation mutuelle de cristaux d'espèces différentes. Bulletin de la Société française de Minéralogie, 51, pp. 7-159.

THOMAS, L. (2008) - Les découvertes minéralogiques de Polychrom France. Le Règne Minéral n°80, pp. 53-55. Editions du Piat.

WALLERANT, M. F. (1902) - Sur les groupements de cristaux d'espèces différentes. Bulletin de la Société française de Minéralogie, 25, pp.180-222.

Information

Trois cristalliers français des Hautes-Alpes ont été condamnés le jeudi 2 juillet 2015 par le Tribunal correctionnel de Gap pour "vol de minéraux" (sic) dans le massif de La Meije en juin 2014 (Le Dauphiné Libéré).

Rappelons que, suite à une enquête, un moniteur de sport de 31 ans, un architecte de 35 ans et un guide de haute-montagne de 61 ans avaient été poursuivis par le maire de La Grave, Jean-Pierre Sevez, pour "vol et dégradation de site inscrit", ceux-ci ayant "prélevé sans autorisation et en grande quantité des minéraux estimés entre 500 et 1000 euros sur le site classé de la Meije".

Ils encouraient 5 ans de prison et 75 000 euros d'amende !

Le maire avait été informé par un garde du Parc national des Ecrins et des employés des remontées mécaniques (sic) qui voyaient régulièrement les cristalliers se rendre sur le glacier de La Meije. Le PGHM de Briançon avait alors localisé le site d'extraction et réalisé des photos, avant d'interpeller les cristalliers le 14 juin à la descente du téléphérique. On leur reproche aussi d'avoir abandonné des déchets et d'être allés sur le site sans autorisation écrite de la mairie, bien que la demande ait été faite au préalable. Selon Sandra Reymond (substitut du procureur de Gap, à l'AFP, source : France3 Télévision), "l'extraction des minéraux abîme considérablement l'environnement" : on ne peut que s'étonner d'un tel propos quand on voit toutes les infrastructures touristiques et les travaux nécessaires justement pour les implanter.

L'avocate, Emily Cardoso, avait demandé la nullité de l'intégralité de la procédure ainsi que leur relaxe. Au final, les trois cristalliers ont été condamnés chacun... à 400 euros d'amende avec sursis pour vol et 100 euros d'amende avec sursis pour abandon de déchets et de matériaux. Le "commerce illégal de cristaux" n'a pu être démontré.

Nous déplorons une fois de plus cet acharnement contre des cristalliers, après "l'affaire des cristalliers de l'Oisans" qui avait monopolisé les services de l'Etat et des médias en mal de sensationnel. Il faudrait peut-être enfin comprendre que depuis des siècles les minéraux ont leur place dans des collections, privées ou publiques, qu'on ne les vole pas, mais qu'on les soustrait à leur environnement où une destruction naturelle est inévitable et rapide, surtout en montagne.

Rappelons que le club de minéralogie de Chamonix et la mairie de Chamonix ont déjà réfléchi sur la façon d'éviter ce genre d'inconvénients : en demandant aux cristalliers de se déclarer en mairie et de respecter un code d'honneur élaboré en commun ; il s'agit d'arrêtés en vigueur dans le massif du Mont-Blanc et sur la commune de Bourg-d'Oisans. Puisse cet exemple sensibiliser d'autres maires des Alpes françaises, concernant les terrains communaux, la recherche en terrain privé requérant l'autorisation du propriétaire.

Il faudrait donc se poser les bonnes questions et légiférer afin que l'activité des cristalliers français soit reconnue juridiquement et encadrée partout.

RDAG

