

LE POINT SUR...

CONCISE REVIEW PAPER

# Impuretés et défauts dans les minéraux de basse température : des témoins de leur histoire

## *Impurities and defects in low temperature mineral components: tracers of their history*

Thierry ALLARD<sup>1\*</sup>, Georges CALAS<sup>1</sup>, Philippe ILDEFONSE<sup>1</sup>, Guillaume MORIN<sup>1</sup> et Jean-Pierre MULLER<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire de minéralogie-cristallographie, URA CNRS 09, Universités Paris 6 et 7 et IPGP, 4, place Jussieu, case 115, 75252 Paris cedex 05 ;

<sup>2</sup> UR 12 Géosciences de l'environnement tropical, Département TOA, ORSTOM, 32, av. Henri-Varagnat, 93143 Bondy cedex, France

### RÉSUMÉ

Les solides minéraux qui caractérisent les environnements de basse température à la surface de la Terre sont le plus généralement finement divisés et, du fait de leur surface spécifique élevée, constituent de bons traceurs des interactions solides/solution. La compréhension des modes de formation et d'évolution des matériaux minéraux de basse température peut être abordée grâce à l'étude des défauts et impuretés qui leur sont associés. L'utilisation de méthodes spectroscopiques chimiquement sélectives et sensibles à l'ordre local, ainsi que l'emploi d'outils quantitatifs de simulation des diffractogrammes de rayons X, permettent d'acquérir des informations originales sur la localisation et la concentration de ces impuretés et défauts. Ces signatures sont utilisées pour analyser les modes de formation et d'évolution des minéraux, pour différencier différentes générations de minéraux, ou pour tracer indirectement des migrations passées de radionucléides.

**Mots clés :** *Impuretés, Défauts, Minéraux, Spectroscopies, Cristalochimie, Surface de la Terre*

### ABSTRACT

*Mineral components, which are characteristic of low temperature environments at the Earth's surface, are mostly finely divided, and owing to their high surface area constitute good tracers of solid/solution interactions. In order to understand the formation and evolution conditions of low temperature mineral materials, defects and trace elements in these solids can be studied. Spectroscopic tools, which are element specific and are sensitive to local order, together with quantitative tools for simulating X-ray powder diffraction patterns allow us to derive original information on the localization and quantification of these defects and impurities. These fingerprints are used for analyzing formation and evolution conditions of minerals, for distinguishing different generations of minerals, or for an indirect tracing of passed migrations of nuclides.*

**Keywords:** Trace elements, Defects, Minerals, Crystal chemistry, Spectroscopies, Earth's surface

### Abridged version (see p. 8)

Note rédigée à l'invitation du comité de lecture

Note remise le 28 avril 1997, acceptée après révision le 23 juin 1997

\* E-mail : allard@lmcp.jussieu.fr

## I. Introduction

La localisation des éléments traces au sein des minéraux reste un problème important pour interpréter la géochimie de ces éléments dans le cas de minéraux multisites ou de phases finement divisées très répandues à la surface de la Terre. Pour relier les messages géochimiques à l'histoire des phases minérales, il est en effet indispensable de connaître les distributions intersites ou intracrystallines de ces impuretés ou bien leurs modes d'adsorption sur les surfaces des solides. D'autres informations, comme la présence de dégâts d'irradiation ou des phénomènes de non-stoechiométrie, complètent la description des minéraux de basse température. En resituant les phases analysées dans leur environnement géologique, en intégrant donc différentes échelles d'observation, il est ainsi possible de mieux comprendre les interactions multiples entre les fluides et les minéraux.

Les minéraux de la surface de la Terre, formés à basse température, sont généralement mal cristallisés et présentent des possibilités très variées de piégeage des éléments mineurs ou en traces : des impuretés et des phases mal organisées sont localisées aux interfaces ou en inclusion, traduisant en fait un mélange intime de phases à toutes les échelles d'observation. Il faut donc utiliser des méthodes comme les spectroscopies du solide qui sont présentées plus bas, pour détecter et localiser les impuretés et les défauts ponctuels présents dans les phases minérales naturelles, et préciser leur nature chimique et leur environnement local. Les exemples présentés dans cet article démontrent que l'utilisation de méthodes déterminant la nature des impuretés, leur état chimique (état d'oxydation, liaison chimique) et leur environnement structural, fournit des informations originales sur les conditions de formation et d'évolution des minéraux de basse température.

## II. La structure des gels alumino-siliceux naturels

Les premiers stades d'altération des minéraux des roches s'accompagnent de la formation de matériaux minéraux mal organisés. Ceux-ci sont généralement localisés à la surface des minéraux altérés, mais peuvent également former des précipités minéraux à l'émergence de nappes ou dans des systèmes hydrothermaux de basse température. Outre leur importance environnementale dans le piégeage de polluants minéraux ou organiques, ces produits de l'altération initiale sont souvent considérés comme des précurseurs de phases minérales mieux cristallisées. En raison de l'absence d'organisation de leur structure cristalline à grande distance ( $> 5 \text{ \AA}$ ), ces matériaux minéraux ne peuvent pas être analysés par les méthodes classiques de la Minéralogie comme la diffraction de rayons X.

Les méthodes spectroscopiques, complétées de données sur l'organisation mésoscopique telles que celles obtenues par la méthode de diffusion aux petits angles (Bottero et al., 1987 ; Denaix, 1993), ont permis d'obtenir des informations structurales permettant de mieux comprendre les modes de

formation et d'évolution de ces produits d'altération. La structure locale de gels alumino-siliceux (allophanes) peut, par exemple, être étudiée en combinant deux spectroscopies chimiquement sélectives du silicium et de l'aluminium : la spectroscopie d'absorption X et la résonance magnétique nucléaire. L'aluminium dans les allophanes des sols est partagé entre deux types de sites, octaédrique et tétraédrique (Ildefonse et al., 1994) (figure 1A, B). En outre, la quantité d'Al tétraédrique ( $^{IV}Al$ ) augmente lorsque le rapport Al/Si des allophanes diminue, les allophanes siliceuses (Al/Si  $\approx 1$ ) à composition de kaolinite-halloysite étant celles qui contiennent le plus d' $^{IV}Al$ . Ces observations, initialement faites sur des allophanes de sols, ont été ultérieurement confirmées pour des allophanes siliceuses précipitant dans les eaux de source, ces dernières étant cependant caractérisées par la présence d'une faible quantité d'aluminium en coordinence 5 (figure 1B). Par ailleurs, il a été montré que le degré de polymérisation des tétraèdres silicatés augmente significativement lorsque le rapport Al/Si décroît. Dans les allophanes siliceuses, il existe ainsi une large gamme de degrés de polymérisation des tétraèdres depuis des environnements  $Q_0$  ( $\delta = -78$  ppm, tétraèdre isolé) jusqu'à des environnements  $Q_4$  ( $\delta = -110$  ppm, tétraèdre entouré de 4 tétraèdres) (figure 1C). Cependant, du fait de la présence d' $^{IV}Al$ , l'interprétation des valeurs de déplacement chimique mesurées en RMN de  $^{29}Si$  ( $\delta$  entre -85 et -100 ppm) reste délicate. Ces résultats montrent que les gels alumino-silicatés sont ordonnés à l'échelle locale et à moyenne distance.

Il a été confirmé, par ailleurs, que les allophanes alumineuses ont une structure très semblable à celle de l'imo-golite, ce qui implique que ces deux composés se forment à partir des mêmes précurseurs, comme cela a été vérifié expérimentalement (Denaix, 1993). A l'inverse, les allophanes siliceuses ont une structure originale, très différente de celle des minéraux argileux de composition chimique proche, telles que les kaolinites ou les halloysites. Il semble donc que la « transformation » allophane-kaolinite s'effectue via un processus de dissolution-recristallisation. On notera que cette situation contraste avec celle observée pour les oxyhydroxydes de fer (Combes et al., 1989) ou les silicates ferriques (Manceau et al., 1995, Ildefonse et al., 1995) : la similarité des structures locales et à moyenne distance suggère, dans ce cas, une transformation en phase solide des « précurseurs » en phases cristallisées. Cette différence semble essentiellement due au fait que l'aluminium puisse se partager entre sites tétra- et octaédrique dans les allophanes, alors que le fer occupe uniquement des sites octaédriques dans les précurseurs des oxyhydroxydes de fer et des ferrisilicates.

## III. Le traçage des conditions de formation et d'évolution des kaolinites

La kaolinite est un minéral qui se rencontre dans des environnements géologiques variés : sols et saprolites, formations d'altération hydrothermale et sédiments. L'analyse des kaolinites à l'aide de la résonance paramagnétique électro-

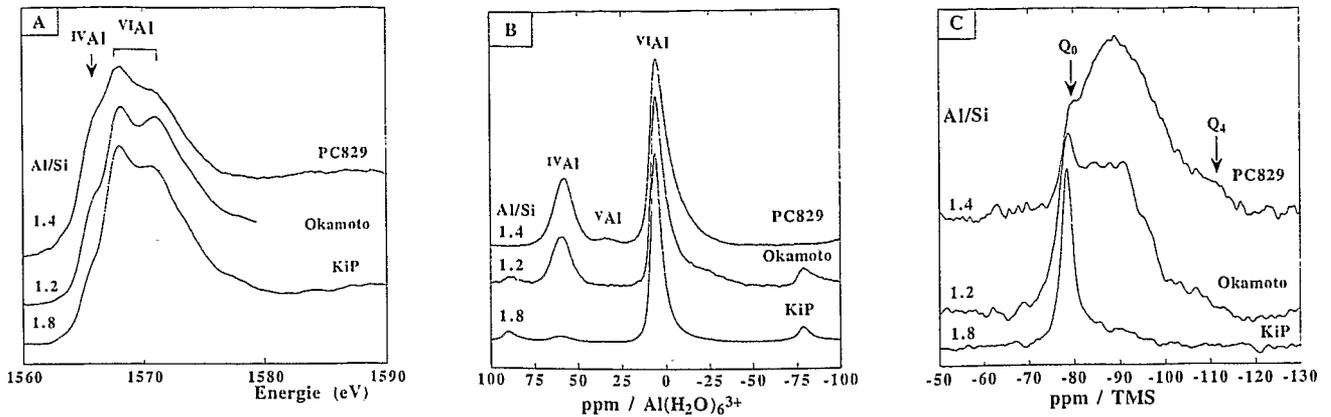


Figure 1. Spectres d'absorption de rayons X et de résonance magnétique nucléaire d'allophanes naturels. A. Spectres XANES au seuil K de Al. B. Spectres RMN (rotation à l'angle magique) de  $^{27}\text{Al}$ . C. Spectres RMN (rotation à l'angle magique) de  $^{29}\text{Si}$ .

KiP : allophane alumineuse de sol, Japon ; Okamoto : allophane siliceuse de sol, Japon ; PC829 : allophane siliceuse de rivière, Nouvelle-Zélande.

$^{\text{IV}}\text{Al}$  : Al tétraédrique,  $^{\text{VI}}\text{Al}$  : Al en coordinence 6,  $^{\text{VI}}\text{Al}$  : Al octaédrique (d'après Ildefonse et al., 1994).

X-ray absorption and MAS NMR spectra of natural allophanes. A. Al-K XANES spectra. B.  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spectra. C.  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectra. KiP: aluminous soil allophane, Japan; Okamoto: siliceous soil allophane, Japan; PC829: siliceous stream allophane, New Zealand.  $^{\text{IV}}\text{Al}$ : 4-fold Al,  $^{\text{V}}\text{Al}$ : 5-fold Al,  $^{\text{VI}}\text{Al}$ : 6-fold Al (in Ildefonse et al., 1994).

nique (RPE) a permis de mettre en évidence des signatures variées qui ont été considérées comme autant de « stigmates » des conditions physico-chimiques de formation et d'évolution de ce minéral (Muller et Calas, 1993a). En raison de sa grande sensibilité, la RPE a en effet révélé la présence de divers éléments mineurs et en traces (figure 2), substitués à l'Al dans le réseau de la kaolinite ( $\text{Fe}^{3+}$ ; Gaite et al., 1993;  $\text{VO}^{2+}$ , Gehring et al., 1993; Mosser et al., 1996), ou adsorbés sur les surfaces des feuillets sous la forme de complexes de sphère externe ( $\text{Mn}^{2+}$ ; Muller et Calas, 1993b) ou de sphère interne ( $\text{VO}^{2+}$ ; Muller et Calas, 1993a). Des défauts ponctuels sont également toujours visibles dans les kaolinites (figure 2). Il s'agit de dégâts d'irradiation, de type centre à trou positif (Clozel et al., 1994), qui peuvent être recréés expérimentalement (Allard et al., 1994). Trois types de défauts ont été identifiés, qui sont soit piégés sur des oxygènes pontant des Al octaédriques (centres B; Clozel et al., 1995), soit associés à des oxygènes apicaux liés à Si (centres A et A', d'orientation différente par rapport au feuillet; Muller et al., 1990) (figure 3).

L'analyse d'un grand nombre d'échantillons de kaolins provenant d'environnements variés a montré que les impuretés chimiques et les défauts ponctuels des kaolinites constituent d'excellents traceurs des conditions de formation de ces kaolins (Muller et Calas, 1993a). Ainsi, les kaolinites de sols sont caractérisées par les teneurs en  $\text{Fe}^{3+}$  les plus élevées, par la présence de  $\text{Mn}^{2+}$ , et par de faibles teneurs en dégâts d'irradiation. Les kaolinites hydrothermales sont les moins ferrifères et les plus riches en dégâts d'irradiation. Enfin, les kaolinites sédimentaires contiennent toujours des groupes vanadyles et sont plus riches en dégâts d'irradiation que les kaolinites de sols. Ces résultats impliquent que les kaolinites de sols, considérées comme les sources des kaolins des bassins sédimentaires (Murray, 1988), subissent des modifications au cours de la diagenèse après s'être déposées dans ces bassins.

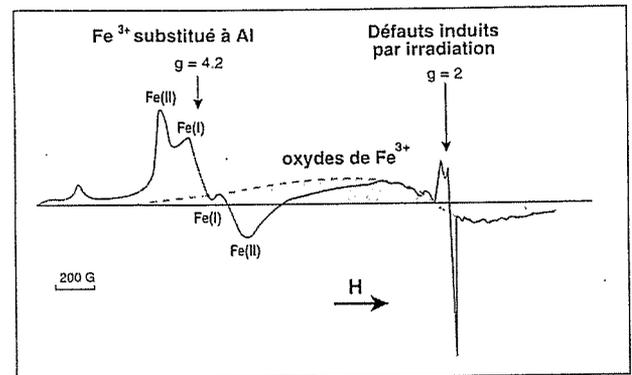


Figure 2. Spectre RPE (en bande X) typique d'une kaolinite de sol. Le large signal ombré est dû à la présence d'oxydes de fer étroitement associés à la kaolinite; les ions  $\text{Fe}^{3+}$  substitués à l'aluminium du réseau de la kaolinite donnent un signal complexe à champ magnétique faible (Fe(I) site à distorsion rhombique, Fe(II) site à distorsion axiale); les dégâts d'irradiation sont responsables du signal fin observé à champ magnétique élevé (d'après Muller et Calas, 1989).

EPR spectrum (X band) of a soil kaolinite. Dashed large signal is related to iron oxides intimately associated with kaolinite;  $\text{Fe}^{3+}$  ions substituted to Al in kaolinite structure yield a complex signal at low magnetic field (Fe(I) rhombically distorted site, Fe(II) axially distorted site); irradiation defects are characterized by the narrow signal at high magnetic field (in Muller and Calas, 1989).

#### IV. Les transferts de radionucléides dans les altérations hydrothermales de basse température

Différents matériaux argileux et roches sont considérés dans les sites de stockage de déchets nucléaires. Les interactions roche-fluides ne sont que partiellement comprises, que ce soit en champ proche ou en champ lointain, de fortes incertitudes demeurant sur les migrations de

radionucléides (Chapman et McKinley, 1987). La présence quasi constante des dégâts d'irradiation mentionnés plus haut dans les kaolinites naturelles a permis d'analyser indirectement les transits passés de radionucléides dans les environnements d'altération hydrothermale de basse température, analogues de sites de stockage de déchets nucléaires (Muller et al., 1990 ; Ildefonse et al., 1990). Ce traçage repose sur la stabilité différentielle des dégâts d'irradiation (Muller et al., 1992). Il a été démontré, en effet, que parmi les différents types de dégâts d'irradiation identifiés (cf. supra, figure 3), les centres A, qui ne sont recuits qu'à des températures excédant 400-450 °C, sont stables sur des durées géologiques ( $10^7$ - $10^9$  ans) dans les conditions de stabilité de la kaolinite. Les kaolinites les plus anciennes peuvent ainsi conserver les traces d'une irradiation contemporaine de leur formation. Au contraire, les centres B, qui sont instables au-delà de 100 °C, indiqueront une irradiation récente, les centres A' montrant une stabilité intermédiaire entre A et B. Par ailleurs, il a été montré que les centres A' étaient essentiellement créés par des noyaux de recul, alors que les deux autres centres sont créés par des irradiations  $\gamma$  ou  $\alpha$ .

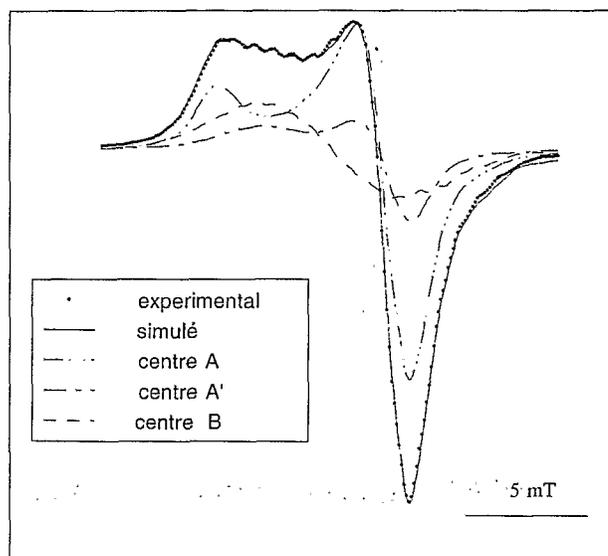


Figure 3. Spectre RPE (bande X) des dégâts d'irradiation dans une kaolinite naturelle. Les contributions et les concentrations des centres A, A' et B sont obtenues par décomposition linéaire du spectre total (d'après Clozel et al., 1994).

X-band EPR spectrum of radiation-induced defects in a natural kaolinite. Total spectrum may be simulated by a linear composition of A-, A'- and B-centers whose concentrations are assessed by integrating signal area (in Clozel et al., 1994).

L'analyse et la quantification des différents dégâts d'irradiation de kaolinites issues de l'altération hydrothermale de tufs ignimbritiques du Nord Mexique ont ainsi permis de mettre en évidence deux générations de dégâts d'irradiation, liées à deux épisodes successifs de transferts de radioéléments (Ildefonse et al., 1991) : une première période d'irradiation a eu lieu lors de la cristallisation des

kaolinites dans des fluides hydrothermaux radioactifs et les kaolinites ont conservé, sous la forme de centres A, la mémoire de cette irradiation passée ; la seconde n'a affecté que les kaolinites intimement associées aux cristallisations postérieures de silicates d'uranium, la présence de fortes concentrations, de centres A' témoignant d'une intime association des kaolinites et des phases uranifères. Cela montre tout l'intérêt de l'utilisation des dégâts d'irradiation dans les kaolinites pour détecter la migration de solutions contenant des radioéléments, par exemple au travers des enveloppes argileuses et dans les encaissants des zones de stockage de déchets radioactifs.

En complétant ces observations par des expériences d'irradiation (rayonnements alpha et gamma), il est possible d'établir une dosimétrie et d'utiliser la kaolinite comme « dosimètre naturel ». La dosimétrie expérimentale des kaolinites permet le calcul d'une paléodose accumulée (Allard, 1994). En comparant cette paléodose à la dose calculée à partir des concentrations en radioéléments actuellement présents dans un système géologique, on peut mettre en évidence et quantifier des migrations (lixiviation ou accumulation) postérieures à la cristallisation des kaolinites (Allard, 1994 ; Allard et Muller, 1997). Avec les codes de calcul actuellement développés pour modéliser le transfert des fluides en milieu poreux, il deviendra alors possible de quantifier les flux qui ont migré au travers des formations géologiques, grandeur indispensable pour contraindre la migration des radionucléides dans les analogues naturels de stockage de déchets radioactifs.

## V. La reconstitution de l'histoire d'un profil d'altération latéritique

Dans les régions intertropicales, la minéralogie des épais-couvertures de sols et d'altération est largement dominée par les oxyhydroxydes de fer et les kaolinites. Les profils analysés dans le Cameroun central montrent un développement vertical où trois grands ensembles sont superposés (figure 4a) : des saprolites basales riches en kaolinite, des ensembles ferrugineux nodulaires médians où la kaolinite est associée à l'hématite et enfin des ensembles meubles supérieurs à kaolinite et goéthite alumineuse (Muller et Bocquier 1986, 1987 ; Boudeulle et Muller, 1988). Une analyse cristallographique fine de séries d'échantillons resitués dans leur contexte pétrologique, associant des données RPE sur les kaolinites (Muller et Calas, 1989, 1993a, 1993b) (figure 4b-e) et complétée d'une analyse en spectroscopie optique en réflectance diffuse des oxydes de fer inclus dans ces kaolinites (Malengreau et al., 1994, 1996) a permis de distinguer différentes générations de kaolinite.

Dans les saprolites, les kaolinites contiennent du fer structural préférentiellement localisé dans un site à distorsion axiale (site II) (figure 4c), et de faibles teneurs en dégâts d'irradiation. Les oxydes de fer piégés au sein de ces kaolinites sont majoritairement des goéthites.

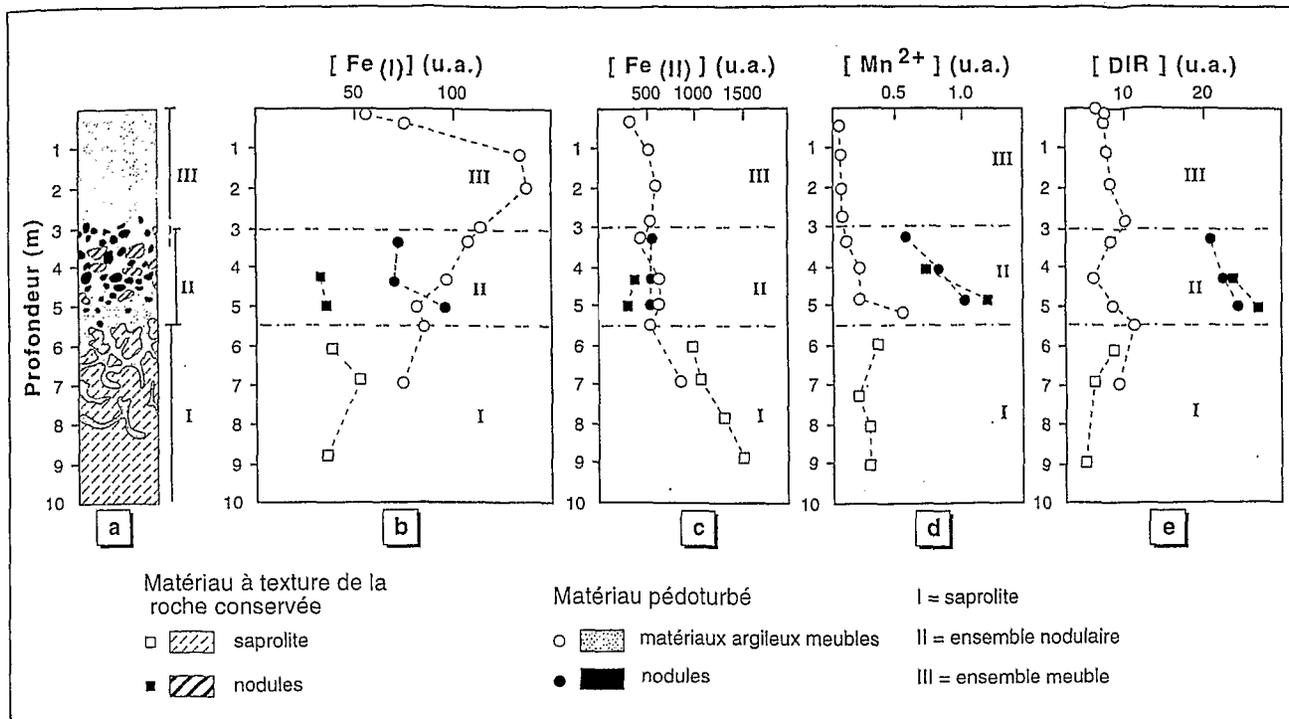


Figure 4. Profil latéritique de l'Est Cameroun. a. Profil type montrant l'existence de trois ensembles pétrologiquement différenciés. Corrélation avec différents paramètres RPE, exprimés en unités arbitraires (u.a.) : (b et c) teneurs en  $\text{Fe}^{3+}$  en sites I (rhombique) et II (axial) du réseau de la kaolinite, respectivement ; (d) teneurs en  $\text{Mn}^{2+}$  ; (e) teneurs en dégâts d'irradiation (d'après Muller et al., 1995).

Lateritic profile from East Cameroon. a. Typical profile with three main horizons distinguished according to petrographic data; correlation with EPR determined concentrations (in arbitrary units, u.a.). b. and c.  $\text{Fe}^{3+}$  concentrations at sites I (rhombic) and II (axial) respectively; d.  $\text{Mn}^{2+}$  concentrations; e. concentrations of radiation-induced defects (in Muller et al., 1995).

Dans les ensembles nodulaires médians, les kaolinites sont également ferrifères. Ce fer est, là encore, principalement localisé en site II (figure 4c), mais la concentration en fer structural est la plus faible des kaolinites du profil, bien que le matériau qui les emboîte soit particulièrement riche en fer. La présence de traces de  $\text{Mn}^{2+}$ , probablement présent sous forme de complexes de sphère externe, piégé dans des défauts d'empilement de ces kaolinites, est systématique dans ces kaolinites (figure 4d). Les concentrations en dégâts d'irradiation sont les plus élevées dans cette partie du profil (figure 4e). Les kaolinites contiennent des inclusions de goéthite, alors que l'hématite domine dans cet horizon.

Dans l'ensemble supérieur meuble, le fer structural des kaolinites occupe des sites de distorsion rhombique forte (site I) (figure 4b) et les teneurs en dégâts d'irradiation sont plus faibles que dans l'ensemble sous-jacent (figure 4e). Les oxydes occlus dans les kaolinites ont des caractéristiques spectrales de polymères ferriques.

Il a été montré que ces impuretés et défauts au sein des kaolinites et les oxydes de fer pouvaient être considérés comme autant de « stigmates » permettant de remonter aux conditions et milieux de formation et d'évolution des kaolinites. Par exemple, la présence de manganèse réduit dans les kaolinites de l'ensemble nodulaire a été interprétée comme la mémoire d'un changement passé de potentiel redox (front réducteur) (Muller et Calas, 1993b). Les fortes

concentrations en dégâts d'irradiation dans les mêmes kaolinites sont dues à des irradiations anciennes, associées à un stade d'altération où le fer, libéré massivement par l'altération des minéraux, a joué le rôle de piège pour les radionucléides. Lors de la cristallisation des phases ferriques, ces radionucléides ont été relâchés en solution, mais les kaolinites ont conservé la mémoire de ces irradiations anciennes (Muller et Calas, 1989 ; Muller et al., 1992). Les kaolinites des nodules ferrugineux de l'ensemble médian auraient ainsi conservé la mémoire de conditions de formation, différentes de celles qui ont prévalu lors de la mise en place et de l'évolution de l'ensemble meuble sus-jacent et de la saprolite sous-jacente.

## VI. Les conditions de croissance des dolomies sédimentaires

Les dolomites, comme d'autres carbonates, contiennent des impuretés chimiques dans leur réseau et notamment du  $\text{Mn}^{2+}$ . La distribution intersites de cet ion a été analysée par RPE (figure 5A) et par cathodoluminescence, la seconde méthode permettant des analyses à micro-échelle et donc l'étude fine d'échantillons zonés ou de petite taille (ciment intergranulaire). Alors que dans la calcite et la magnésite, les spectres de cathodoluminescence des ions  $\text{Mn}^{2+}$  sont constitués d'une bande d'émission unique, les

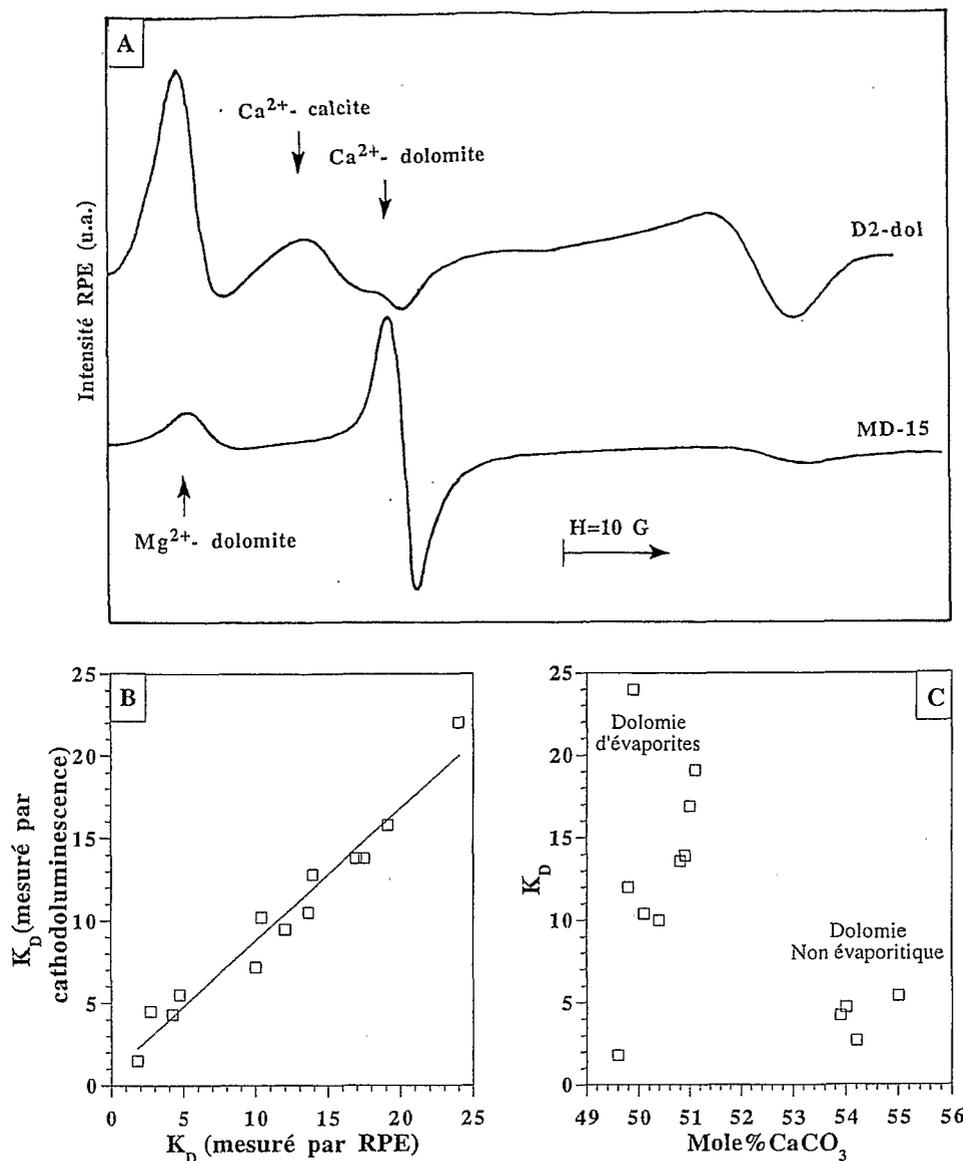


Figure 5. Cristallochimie de dolomites naturelles. A. Spectres RPE de deux dolomites. D2-dol contient du  $\text{Mn}^{2+}$  seulement dans le site Mg, tandis que MD-15 présente du  $\text{Mn}^{2+}$  à la fois dans les sites Ca et Mg. Le pic  $\text{Ca}^{2+}$  calcite dans l'échantillon D2-dol représente le signal RPE du  $\text{Mn}^{2+}$  dans une phase mineure de calcite. B. Variation de  $K_D$  mesurée par cathodoluminescence et RPE. C. Variation de  $K_D$  en fonction du pourcentage molaire de  $\text{CaCO}_3$  des dolomites (d'après El Ali et al., 1993).

Crystal chemistry of natural dolomites. A. EPR spectra of two dolomites samples. D2-dol has  $\text{Mn}^{2+}$  only in the Mg site, whereas MD-15 has  $\text{Mn}^{2+}$  in both the Ca and Mg sites. The  $\text{Ca}^{2+}$  calcite peak in sample D2-dol represents the EPR signal of a minor calcite phase. B. Variation of  $K_D$  measured by cathodoluminescence and EPR. C. Variation of  $K_D$  as a function of mole %  $\text{CaCO}_3$  in dolomites (in El Ali et al., 1993).

spectres de luminescence des dolomites montrent la présence de deux composantes. Le partage ( $K_D$ ) des ions  $\text{Mn}^{2+}$  entre les deux sites Ca et Mg peut être déterminé quantitativement par RPE, la somme des aires des deux signaux RPE du  $\text{Mn}^{2+}$  étant proportionnelle à la concentration de cet élément. La corrélation des données obtenues en cathodoluminescence et en RPE montre que les deux signaux de luminescence observés dans les dolomites sont liés à la présence d'ions  $\text{Mn}^{2+}$  dans les deux sites Ca et Mg (El Ali et al., 1993) (figure 5B). Ces données,

comparées à celles obtenues sur des échantillons d'origines diverses et sur des cristaux synthétiques (Lumsden et Lloyd, 1984), ont permis de distinguer les dolomies d'origine évaporitique des autres dolomies : les dolomies évaporitiques montrant des valeurs de  $K_D$  particulièrement élevées (1,8-24 contre 2,7-5,4) (figure 5C). La température et la salinité des solutions semblent conditionner ces différences, bien que des relations quantitatives avec ces paramètres physico-chimiques n'aient pas pu encore être obtenues.

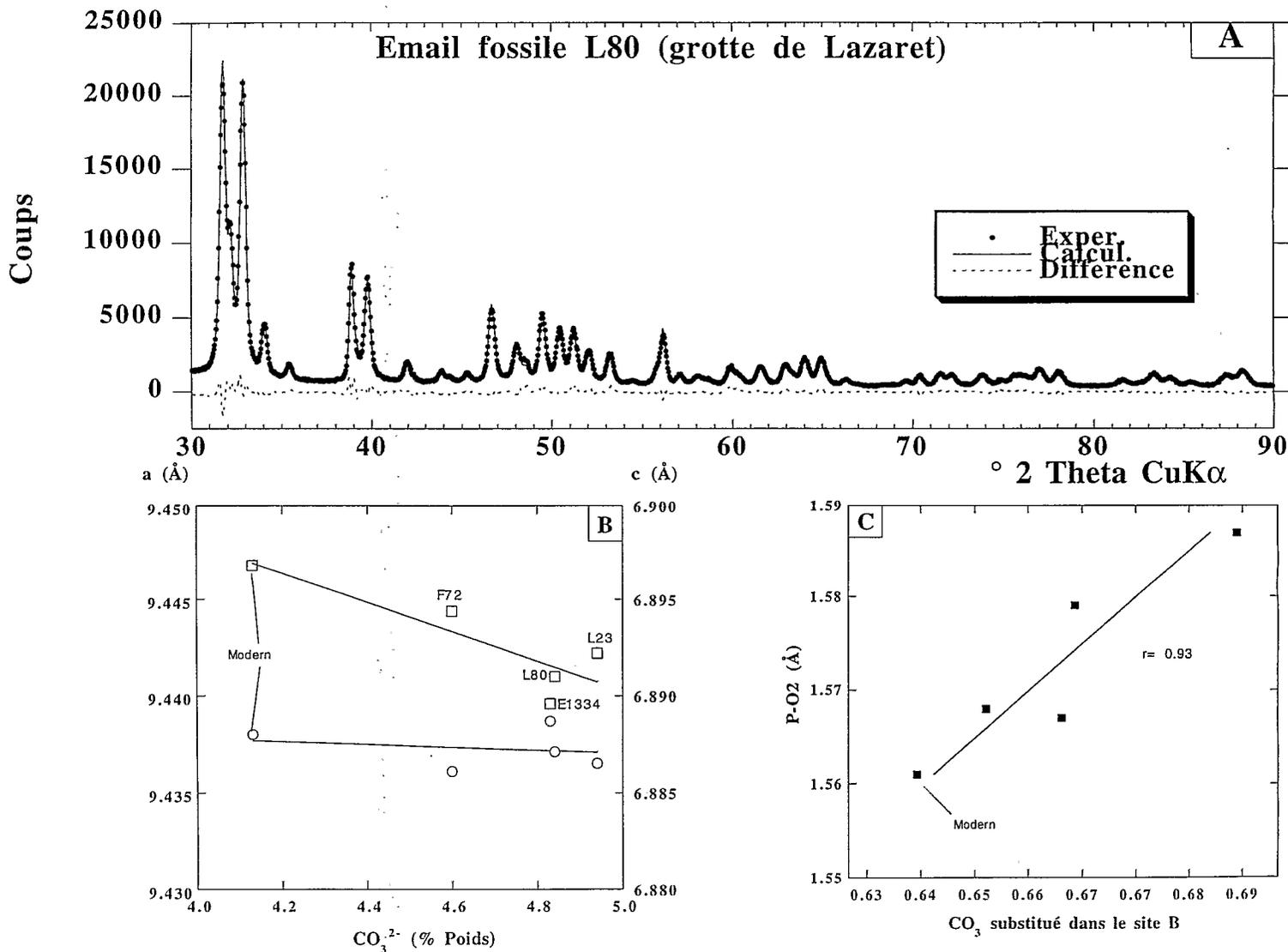


Figure 6. Cristallochimie des apatites d'émail de cervidés de la grotte de Lazaret. A. Exemple de spectre de diffraction de poudre simulé par affinement Rietveld. B. Variation des paramètres de maille a (carrés) et c (cercles) des hydroxyapatites en fonction de la teneur en carbonates de l'émail. C. Variation des distances P-O<sub>2</sub> des apatites en fonction des teneurs en CO<sub>3</sub> substitué dans le site B estimées par infrarouge (d'après Michel et al., 1995).

Crystal chemistry of enamel apatites (*Cervus elaphus*) from Lazaret cave. A. Example of refined XRD powder pattern. B. Variations of a (squares) and c (circles) cell parameters of hydroxyapatites as a function of CO<sub>3</sub> contents in enamels. C. Variations of P-O<sub>2</sub> distances in apatites as a function of substituted CO<sub>3</sub> contents at site B assessed from infrared data (in Michel et al., 1995).

## VII. L'évolution des apatites « fossiles »

La datation des os et dents fossiles par des méthodes géochimiques ou physiques supposent que les tissus qui constituent ces fossiles soient restés stables au cours de leur enfouissement. Une analyse fine des transformations cristallographiques subies par les constituants phosphatés de ces tissus est donc nécessaire pour valider toute datation de ces objets. L'analyse des diffractogrammes de poudre de rayons X a bénéficié récemment de la mise au point d'outils de simulation, tels que l'analyse Rietveld. La puissance de l'affinement Rietveld des diffractogrammes de rayons X, combinée à la spectrométrie infrarouge, a permis l'analyse des processus de fossilisation des os, dentine et émail de cervidés de la grotte de Lazaret (Michel et al., 1995, 1996). Les os, la dentine et l'émail de cervidés sont constitués de constituants minéraux proches de l'hydroxyapatite. Cette apatite présente toutefois des propriétés cristallographiques propres et notamment des teneurs en fluor, en eau et en carbonates qui peuvent changer au cours de la fossilisation.

Grâce à la simulation des diagrammes de diffraction X de ces émails (figure 6A), des variations des propriétés cristallographiques des apatites (paramètres de maille, positions atomiques, multiplicité de sites, analyse des profils de raie) ont pu être quantifiées. Dans le cas des os, seuls les paramètres de maille et les profils de raie ont été utilisés. Il a été également possible de corrélérer ces variations aux compositions chimiques des os et émails, et notamment à leurs teneurs en carbonates et phosphates dans les sites A et B, estimées par spectrométrie infrarouge. Cela a permis de démontrer que, lors de la fossilisation, la carbonatation des os (Michel et al., 1996) et de l'émail (Michel et al., 1995), prépondérante dans le site B, est corrélée aux variations du paramètre  $a$  (figure 6B). Dans le cas des apatites des émails, l'affinement des positions atomiques permet de décrire des distorsions du polyèdre  $\text{PO}_4^{3-}$  qui se révèlent être des marqueurs de la substitution de  $\text{PO}_4^{3-}$  par  $\text{CO}_3^{2-}$  dans le site B (figure 6C) (Young et Wiles, 1981 ; Michel et al., 1995). L'affinement des multiplicités du site OH en fonction de ses coordonnées selon la direction  $z$  traduit des modifications de la densité de diffusion le long de l'axe  $b_3$  en relation avec la présence de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ , et  $\text{F}^-$  substitués aux  $\text{OH}^-$  dans le site A (Young et Mackie, 1980). Enfin, l'analyse des profils de raie a montré que la cristallinité des os et dentine était

faible, du fait du caractère non stoechiométrique de l'hydroxyapatite, alors que les apatites des émails, les plus riches en fluor, étaient mieux cristallisées. Cet effet du fluor sur la cristallinité des apatites est bien connu. L'augmentation de la teneur en fluor des os et des émails a pu être corrélée à l'histoire hydrogéologique du site. Le fluor, amené par les solutions qui percolent les couches fossilifères, s'est préférentiellement accumulé dans les sédiments encaissants les plus perméables.

## VIII. Conclusion

Outils puissants pour identifier et localiser certaines impuretés et certains défauts en trace dans le réseau cristallin des minéraux de basse température, les méthodes spectroscopiques permettent de faire le lien entre la structure des minéraux et les données géochimiques. Cette connaissance des impuretés et défauts au sein des minéraux permet également de dépasser la simple notion d'espèce minérale en se rapprochant de l'individu minéral. Il est ainsi possible de mieux corrélérer les données minéralogiques sur la nature et l'évolution des solides minéraux précipités à basse température avec leurs propriétés géochimiques, comme par exemple leur forte réactivité de surface vis-à-vis des éléments en solution.

Les données ainsi acquises ne peuvent cependant être parfaitement valorisées que lorsque les échantillons analysés sont précisément situés dans leur contexte géologique et géochimique. C'est en opérant un changement d'échelle, de celle du terrain à celle des sites atomiques, que l'on peut mieux comprendre les mécanismes de transformation et d'évolution des matériaux minéraux à la surface de la Terre. Cette géochimie du solide nous donne une meilleure connaissance des fluides à l'origine des minéraux de divers environnements de la surface de la Terre (paléosols, altérations hydrothermales anciennes, processus de fossilisation, diagenèse superficielle ou profonde...). Elle est actuellement utilisée pour comprendre et tracer les processus d'érosion continentale, notamment grâce à la comparaison des signatures cristallographiques des particules transportées dans les eaux actuelles et de celles piégées au sein d'appareils détritiques actuels ou récents. Elle est enfin l'outil indispensable pour déterminer la spéciation des métaux dans les sols et les eaux de surface et est ainsi appelée à un grand avenir (Lauquet, 1996 ; Manceau et al., 1996).

### ABRIDGED VERSION

Mineral components that are characteristic of low temperature environments at the Earth's surface are mostly finely divided, and owing to their high surface area constitute good tracers of solid/solution interactions. The formation and evolution conditions of low temperature mineral components may be determined by studying defects and trace elements in these solids. Spectroscopic tools, which are element specific and are sensitive to local order, together with simulation tools for X-ray

powder diffraction patterns allow us to derive original information on the localization and quantification of these defects and impurities. These fingerprints are used for analyzing formation and evolution conditions of minerals, for distinguishing different generations of minerals, or for an indirect tracing of passed migrations of nuclides. Six examples are presented in this paper.

The first one concerns disordered aluminosilicates whose

structure can only be resolved by using methods sensitive to local order (X-ray absorption spectroscopy and nuclear magnetic resonance) (figure 1). It has been demonstrated that natural allophanes exhibit tetrahedral aluminum contents and polymerization rate of tetrahedral entities that increase as Al/Si ratios decrease. These results allow us to discuss transformation mechanisms of these mineral precursors to crystalline phases: Si-rich allophanes with highest 4-fold Al contents and highest polymerization rate of Si entities transform to halloysite by dissolution reprecipitation.

The three following examples are devoted to the analysis of paramagnetic impurities ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  and  $\text{VO}^{2+}$ ) and radiation-induced defects (hole centers) in kaolinites by using electronic paramagnetic resonance (figure 2). Thanks to spectral signatures, it has been possible to trace formation and evolution conditions of kaolinite deposits originating from different major environments (soils, hydrothermal alteration and sediments). It has been particularly evidenced that soil kaolinites, considered as source materials for sedimentary kaolinites, experienced significant geochemical transformations (increasing vanadyl and irradiation defect contents) during diagenesis. The systematic occurrence of defects in kaolinites, caused by natural irradiations, has been used for analyzing radionuclide transfers in low temperature hydrothermal alteration systems. Three kinds of irradiation defects have been distinguished according to their localization in the kaolinite structure and their thermal stability. The quantitative determination of each kind of defect (figure 3) brings into evidence different stages of natural irradiation, either contemporaneous of kaolinite crystallization, or related to more recent episodes. In addition, impurities ( $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$ ) and irradiation defects were studied in soil kaolinites along weathering profiles (figure 4). Kaolinites originating from the three main horizons yield specific signatures. Substituted  $\text{Fe}^{3+}$  to Al at site II in kaolinite decreases from the bottom to the top of the profiles,

and iron in site I prevails in kaolinites from the clayey topsoil studied. The highest contents in  $\text{Mn}^{2+}$  and irradiation defects were found in kaolinites from the nodular horizon. These impurities and defects can be considered as memories of past geochemical conditions (reducing environment, and high chloride contents in alteration fluids).

EPR in combination with cathodoluminescence were used for a better understanding of  $\text{Mn}^{2+}$  localization and for quantifying its partition ( $K_D$ ) between Ca and Mg sites in dolomites originating from various geological environments (figure 5). Dolomites from evaporites exhibit particularly high  $K_D$  values, and temperature together with solution salinity seem to control  $K_D$  values.

The last example presented here concerns the utilization of a quantitative mineralogical method for understanding variations of crystal chemistry in hydroxyapatites from bones and enamels in *Cervus elaphus* during diagenesis. For enamels, Rietveld refinement of XRD powder patterns, in combination with infrared data, evidenced a preferential carbonatation of apatite at site B, which can be traced both by a cell parameter values and distortions of  $\text{PO}_4$  polyhedra (figure 6). Water, fluor and carbonate incorporation at site A is also evidenced as an indirect way by measuring diffusion densities along  $\text{C}_3$  axis. Analysis of peak profiles also gives information on crystallinity variations that have been correlated to fluor contents in apatite, which were related to hydrological history of the site studied.

Powerful tools for identifying and localizing some impurities and defects at trace levels in crystalline lattice of low temperature minerals, spectroscopic methods and quantitative mineralogy may be used to unify mineralogy and geochemistry. This knowledge of impurities and defects in minerals also allows us to go beyond the concept of mineral species and to approach the actual mineral entity for a better understanding of the diversity of situations in which minerals form and evolve.

**Remerciements :** Ce travail a pu être réalisé grâce au soutien du CEA (DCC/DESD/SESD), du CNRS/INSU (contribution DBT/89), de l'ORSTOM (UR12, « Géosciences de l'Environnement tropical », département TOA) et de l'IPGP (contribution 1484).

## RÉFÉRENCES

- Allard T. 1994. La kaolinite : un dosimètre des rayonnements naturels. Application au traçage de migrations anciennes de radioéléments dans la géosphère. *Thèse*, Université Paris 7, Paris, 290 p.
- Allard T., Muller J-P., Dran J-C. et Menager M.T. 1994. Radiation induced defects in natural kaolinites : alpha dosimetry using  $\text{He}^+$  ion beam irradiation, *Phys. Chem. Miner.*, 21, 85-96
- Allard T. et Muller J-P. 1997. Kaolinite as *in situ* dosimeter for past radionuclide migration at the Earth surface, *Appl. Geochem.*, (soumis)
- Bottero J.Y., Axelos M., Tchoubar D., Cases J., Fripiat J.J. et Flessinger F. 1987. Mechanism of formation of aluminium trihydroxyde Kegglin  $\text{Al}_3$  polymers, *J. Colloid Interface Sci.*, 117, 47-57
- Boudelle M. et Muller J-P. 1988. Structural characteristics of hematite and goethite and their relationships with kaolinite in a laterite from Cameroon. A TEM study, *Bull. Minéral.*, 111, 149-166
- Chapman N.A. et McKinley I.G. 1987. *The geological disposal of nuclear waste*, John Wiley ed., 280 p.
- Clozel B., Allard T. et Muller J-P. 1994. Nature and stability of radiation-induced defects in natural kaolinites : new results and a reappraisal of published works, *Clays Clay Miner.*, 42, 657-666
- Clozel B., Gaité J-M. et Muller J-P. 1995. Al-O-Al paramagnetic defects in kaolinite, *Phys. Chem. Miner.*, 22, 351-356
- Combes J.M., Manceau A., Calas G. et Bottero J.Y. 1989. Formation of ferric oxides from aqueous solutions : a polyedral approach by X-ray absorption spectroscopy 1. hydrolysis and formation of ferric gels, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53, 583-594
- Denais L. 1993. Synthèse et propriétés d'aluminosilicates non lamellaires : l'imogolite et les allophanes. *Thèse*, Université Paris 6, Paris, 223 p.
- El Ali A., Barbin V., Calas G., Cervelle B., Ramseyer K. et Bouroulec J. 1993.  $\text{Mn}^{2+}$ -activated luminescence in dolomite, calcite and magnesite : quantitative determination of manganese and site distribution by EPR and CL spectroscopy, *Chem. Geol.*, 104, 189-202
- Gaité J.M., Ermakoff P. et Muller J-P. 1993. Characterization and origin of two  $\text{Fe}^{3+}$  EPR spectra in kaolinite, *Phys. Chem. Miner.*, 20, 242-247
- Gehring A.U., Fry I.V. et Sposito G. 1993. The chemical form of vanadium (IV) in kaolinite, *Clays Clay Miner.* 41, 662-667
- Ildefonse P., Calas G., Flank A.M. et Lagarde P. 1995. Low Z

- elements (Mg, Al, and Si) K-edge X-ray absorption spectroscopy in minerals and disordered systems, *Nuclear Instr. Methods Phys. Res.*, B97, 172-175
- Ildéfonse P., Kirkpatrick R.J., Montez B., Calas G., Flank A.M. et Lagarde P. 1994.  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR and aluminium X-ray absorption near edge structures study of natural imogolite and allophanes, *Clays Clay Miner.*, 42, 276-287
- Ildéfonse P., Muller J-P., Clozel B. et Calas G. 1990. Study of two alteration systems as natural analogues for radionuclide release and migration, *Engin. Geol.*, 29, 413-439
- Ildéfonse P., Muller J-P., Clozel B. et Calas G. 1991. Record of past contact between altered rocks and radioactive solutions through radiation-induced defects in kaolinite, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 212, Scientific Basis for Nuclear Waste management XIV, 749-756
- Lauquet G. 1996. Analyse des transferts solides dans la géosphère tropicale : exemple du bassin versant du Nyong (Cameroun), *Thèse*, Université Paris 7, 204 p.
- Lumsden D.N. et Lloyd R.V. 1984. Mn(II) partitioning between calcium and magnesium sites in studies of dolomite origin, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48, 1861-1865
- Malengreau N., Muller, J-P. et Calas G. 1994. Fe-speciation in kaolins : a diffuse reflectance study, *Clays Clay Miner.*, 42, 137-147
- Malengreau N., Bedidi A., Muller J-P. et Herbillon A.J. 1996. Spectroscopic control of iron oxides dissolution process in lateritic soils, *Eur. J. Soil Sci.*, 47, 13-20
- Manceau A., Ildéfonse P., Hazemann J.L., Flank A.M. et Gallup D.L. 1995a. Crystal chemistry of hydrous iron silicate scale deposits at the Salton Sea Geothermal Field, *Clays Clay Miner.*, 43, 304-317
- Manceau A., Boisset M-C., Sarret G., Hazemann J.L., Mench M., Cambier Ph. et Prost R., 1996. Direct determination of lead speciation in contaminated soils by EXAFS spectroscopy, *Environ. Sci. and Technol.*, 30, 1540-1552
- Michel V. Ildéfonse P. et Morin G. 1995. XRD Rietveld refinement and IR analysis of chemical and structural changes in *Cervus elaphus* tooth enamel during fossilization (Lazaret cave) : a combined IR and XRD Rietveld analysis, *Appl. Geochem.*, 10, 145-159
- Michel V., Ildéfonse P. et Morin G. 1996. Assessment of archeological bone and dentine preservation from Lazaret cave (Middle Pleistocene), *Paleogeogr. Paleoclim. Paleoecol.*, 126, 109-120
- Mosser C., Boudeulle M., Weber F. et Pacquet A. 1996. Ferriferous and vanadiferous kaolinites from the hydrothermal alteration halo of the Cigar Lake uranium deposit (Canada), *Clay Miner.*, 31, 291-299
- Muller J-P. et Bocquier G. 1986. Dissolution of kaolinites and accumulation of iron oxides in lateritic-ferruginous nodules. Mineralogical and microstructural transformations, *Geoderma*, 37, 113-136
- Muller J-P. et Bocquier G. 1987. Textural and mineralogical relationships between ferruginous nodules and surrounding clayey matrices in a laterite from Cameroon, In: Schultz L.G., van Olphen H. et Mumpton F.A. (eds), *Proceedings of the International Clay Conference*, Denver, 1985 : The Clay Minerals Society, Bloomington, Indiana, 186-196
- Muller J-P. et Calas G. 1989. Tracing kaolinites through their defect centers ; kaolinite paragenesis in a laterite (Cameroon), *Econ. Geol.*, 84, 694-707
- Muller J.P. et Calas G. 1993a. Genetic significance of paramagnetic centers in kaolinites, In : *Kaolin genesis and utilization*, Murray H.H., Bundy W.M. and Harvey C.C. (eds), The Clay Minerals society of America, Boulder, Colorado, 261-289
- Muller J-P. et Calas G. 1993b. Mn<sup>2+</sup>-bearing kaolinites from lateritic weathering profiles : geochemical significance, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57, 1029-1037
- Muller J-P., Calas G., Clozel B. et Ildéfonse P. 1992. Tracing of uranium migration in the geosphere through radiation-induced defects, *Appl. Geochem.*, Suppl. Issue N° 1, 205-216
- Muller J-P., Ildéfonse P. et Calas G. 1990. Paramagnetic defect centers in hydrothermal kaolinite from an altered tuff, (Nopal uranium deposit, Chihuahua, Mexico), *Clays Clay Miner.*, 38, 600-608
- Muller J-P., Manceau A., Calas G., Allard T., Ildéfonse P., et Hazemann J.L. 1995. Crystal chemistry of clays and associated oxides : Constraints for modelling element transfer at the Earth's surface, *Am. J. Sci.*, 295, 1115-1155
- Murray H.H. 1988. Kaolin minerals : their genesis and occurrences, In: *Hydrous phyllosilicates*, Rev. Mineral. 19, Bailey S.W. (ed), Washington D.C. : Mineralogical Society of America, 67-90
- Young R.A. et Mackie P.E. 1980. Crystallography of human tooth enamel : initial structure refinement, *Mat. Res. Bull.*, 15, 17-29
- Young R.A. et Wiles D.B. 1981. Application of the Rietveld method for structure refinement with powder diffraction data, *Adv. X-ray Anal.*, 24, 1-23