

LA SYMÉTRIE DES MINÉRAUX

Communication présentée au colloque « Les symétries » - 28 novembre 2014

Frédéric HATERT

Laboratoire de Minéralogie B18, Université de Liège, B-4000 Liège, Belgique

Résumé

Cet exposé présente la symétrie des minéraux à l'échelle macroscopique, où ils peuvent être classés en 7 systèmes cristallins, divisés eux-mêmes en 32 classes cristallines. À l'échelle atomique, la translation est possible, ce qui induit la présence de plans de glissements et d'axes hélicoïdaux, aboutissant finalement aux 230 groupes spatiaux. La symétrie du cristal se répercute au niveau de ses propriétés physiques ; les propriétés optiques et électriques sont envisagées dans le cadre de cet exposé. Optiquement, la symétrie est supérieure à la symétrie géométrique : les minéraux cubiques présentent une isotropie optique parfaite. Les propriétés de piézoélectricité et de pyroélectricité sont rendues possibles par l'absence de centre de symétrie dans les minéraux considérés.

Abstract

This paper describes the symmetry of minerals at a macroscopic scale, where they can be classified in 7 crystal systems and 32 crystal classes. At the atomic scale, translation becomes possible, leading to the existence of glide planes and screw axes. The symmetry of crystal structures can be classified in 230 space groups. Symmetry also governs physical properties of minerals, as for example optical and electrical properties. The optical symmetry is higher than geometrical symmetry, thus explaining why cubic minerals show a perfect optical isotropy. Piezoelectricity and pyroelectricity properties are incompatible with the presence of a symmetry centre in minerals.

Introduction

La minéralogie et la cristallographie sont deux sciences étroitement liées. Historiquement, la cristallographie a pris naissance dans le creuset de la Minéralogie et de la Chimie inorganique : à l'époque où Antoine Lavoisier établissait les lois qui régissent les réactions chimiques, René-Just Haüy jetait les bases de la cristallographie, en élaborant une théorie capable d'expliquer la forme externe des minéraux. Les notions établies par Haüy ont été améliorées par Auguste Bravais, qui inventa le réseau cristallin. L'existence du réseau fut démontrée expérimentalement, et de manière magistrale, par les premiers clichés de diffraction de rayons X, obtenus sur un cristal de sphalérite par Max von Laue en 1912.

L'année 2014 est une année particulière, car nous célébrons le centenaire du prix Nobel de physique obtenu par William et Lawrence Bragg, père et fils, à qui l'on doit la première résolution de structure cristalline d'un minéral. A partir d'un cliché de diffraction de rayons X, obtenu sur un cristal de halite [NaCl], ils réussirent ainsi à déterminer précisément l'arrangement des atomes qui définit l'architecture interne de ce minéral. Cette découverte fondamentale a donné naissance à une nouvelle discipline scientifique : la cristallographie structurale, formidable outil utilisé aussi bien par les minéralogistes que par les chimistes et les biochimistes. Sans la diffraction des rayons X, les structures atomiques des protéines et de l'ADN n'auraient jamais pu être établies.

Dans cet exposé, nous nous focaliserons sur la symétrie des minéraux. Cette symétrie s'exprime tout d'abord par la forme externe des minéraux, que la cristallographie géométrique nous permet de caractériser précisément. La morphologie des minéraux constituait d'ailleurs le seul critère observable par les premiers cristallographes. Dans un second temps, nous illustrerons comment la symétrie gouverne l'arrangement des atomes au sein des minéraux, et nous décrirons les techniques de diffraction des rayons X qui permettent d'aboutir à ces résultats. La troisième partie de l'exposé sera consacrée aux effets de la symétrie sur les propriétés physiques des minéraux, notamment leurs caractéristiques optiques et électriques.

La symétrie externe des minéraux

Éléments de symétrie et opérations de symétrie

Afin de caractériser la symétrie externe des minéraux, il est nécessaire d'identifier les différents éléments de symétrie qui les parcourent. Ces éléments de symétrie sont des entités géométriques : plan, droite, point. Leur identification s'effectue grâce à une opération de symétrie, qui est un mouvement appliqué au cristal de manière le positionner dans une configuration équivalente à sa position de départ. L'opération de symétrie qui correspond au plan de symétrie est la réflexion ; celle qui correspond au centre de symétrie est l'inversion (Fig. 1). Les axes de symétrie sont caractérisés par leur ordre, qui indique l'angle de la rotation qu'il faut appliquer pour restituer une configuration équivalente. Ainsi, les axes de symétrie d'ordre 2, 3, 4 et 6 restituent une configuration équivalente après une rotation de 180, 120, 90 et 60°, respectivement (Fig. 2). Les axes de symétrie d'ordre 5 sont absents dans les minéraux, sauf dans l'icosahédrite, quasi-cristal naturel décrit récemment.

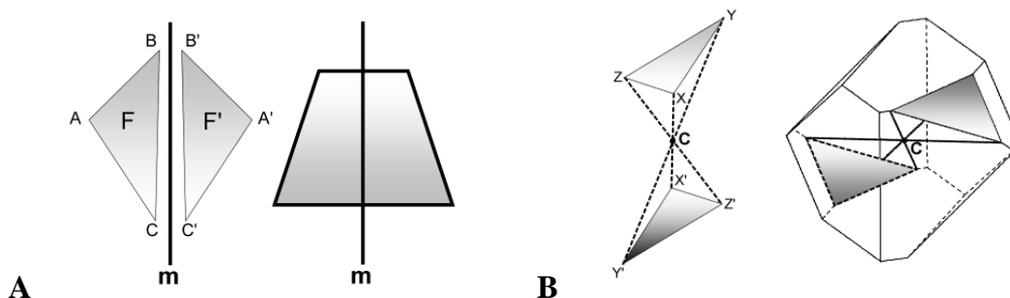


Figure 1. Le plan de symétrie (A) et le centre de symétrie (B).

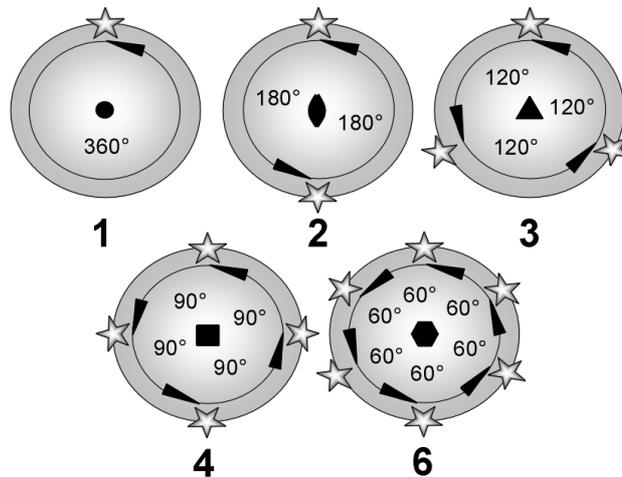


Figure 2. Les axes de symétrie.

D'autres éléments de symétrie plus complexes sont également présents dans les minéraux ; il s'agit des axes d'inversion. Ces axes restituent une position équivalente après une rotation suivie d'une inversion. Toutefois, seul l'axe $\bar{4}$ est un élément de symétrie réellement nouveau : l'axe $\bar{1}$ équivaut à un centre de symétrie, $\bar{2}$ à un plan miroir, $\bar{3}$ à un axe d'ordre 3 plus un centre de symétrie, et $\bar{6}$ à un axe d'ordre 3 plus un plan miroir perpendiculaire (Fig. 3).

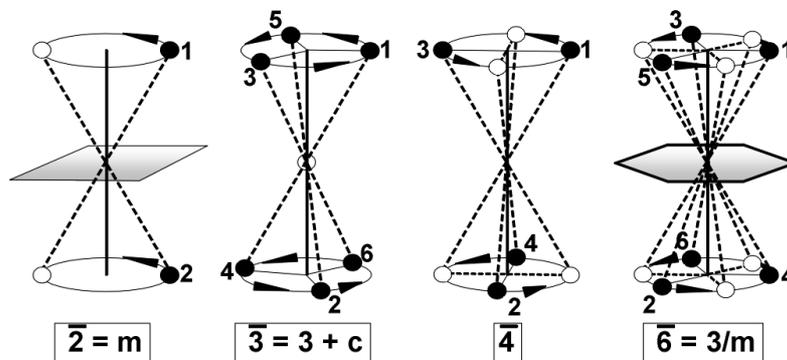


Figure 3. Les axes d'inversion.

Les 7 systèmes cristallins et les 32 classes cristallines

Les combinaisons d'éléments de symétrie dans les minéraux ne sont pas quelconques. La dualité géométrique/chimique, qui définit les cristaux, se reflète également dans leur symétrie. Ainsi, le réseau cristallin comporte 7 types de mailles cristallines, de caractéristiques géométriques distinctes (Fig. 4). On définit ainsi 7 systèmes cristallins : triclinique (un centre de symétrie), monoclinique (un axe d'ordre 2), orthorhombique (trois axes d'ordre 2 perpendiculaires), rhomboédrique (un axe d'ordre 3),

tétragonal (un axe d'ordre 4), hexagonal (un axe d'ordre 6), et cubique (trois axes d'ordre 4 et quatre axes d'ordre 3).

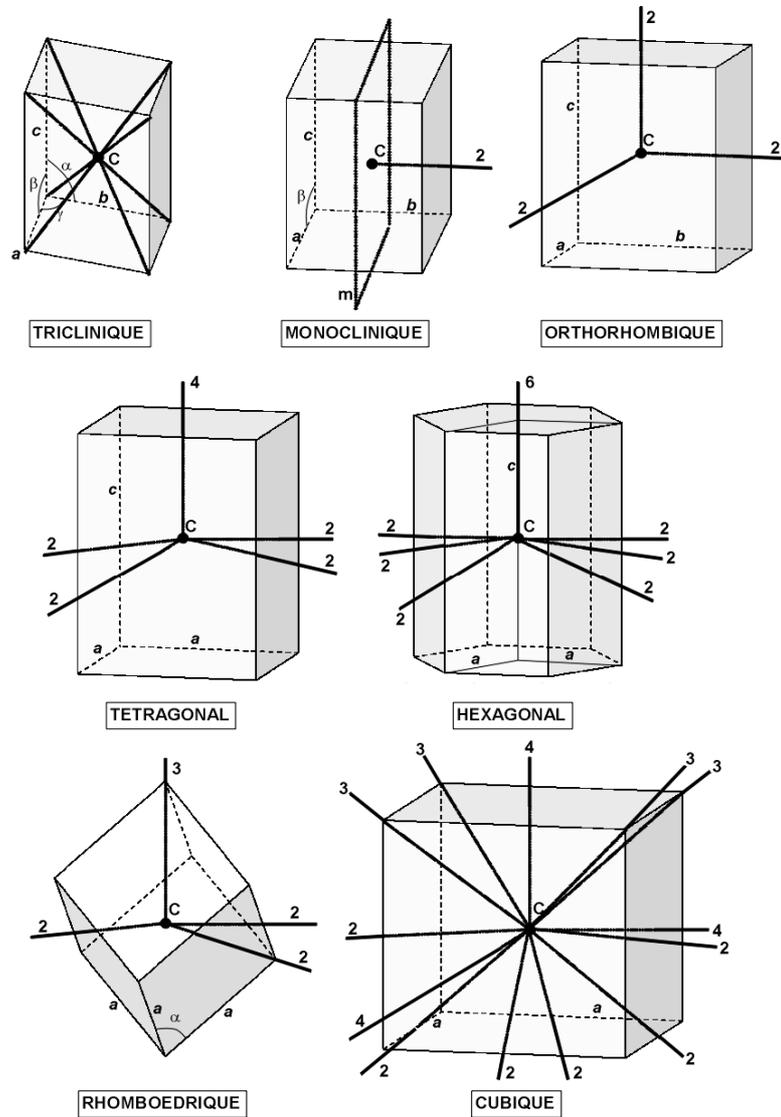


Figure 4. Les 7 systèmes cristallins.

La plupart des minéraux présentent des combinaisons d'éléments de symétrie identiques à celles de leurs mailles cristallines : ces minéraux sont dits holoèdres. Toutefois, il existe des cristaux méridres, dont la symétrie est inférieure à celle de leurs mailles. Cette diminution de symétrie est liée à la présence du motif atomique contenu dans la maille : ce motif est susceptible d'abaisser la symétrie de l'édifice cristallin.

Les cristaux peuvent ainsi se ranger en 32 catégories, sur base de leur symétrie : il s'agit des 32 classes cristallines. Parmi ces classes, les cristaux holoaxes ne présentent que des axes de symétrie, les cristaux antihémiédriques n'ont pas de centre de symétrie, et les cristaux parahémiédriques présentent un centre de symétrie. Dans certaines classes des

systèmes tétragonal, hexagonal ou cubique, les axes d'ordre 4 peuvent être dégénérés en axes $\bar{4}$ ou 2, alors que les axes d'ordre 6 peuvent être dégénérés en $\bar{6}$.

La morphologie des minéraux

La forme externe des minéraux constitue la première caractéristique directement observable, qui permet de déterminer la nature des éléments de symétrie qui caractérisent ces espèces. En effet, la Loi de symétrie impose que toute face cristalline se répète par rapport aux éléments de symétrie du cristal. Cette Loi peut s'illustrer facilement dans la classe cristalline cubique holoèdre, en appliquant au cube diverses troncatures produisant des morphologies caractéristiques.

Le cube est une forme caractéristique de nombreux minéraux fréquents, comme par exemple la fluorite [CaF_2], la halite [NaCl] et la galène [PbS] (Fig. 5a). Une troncature des sommets, perpendiculaire aux axes d'ordre 3, produit un polyèdre dont les 8 faces sont des triangles équilatéraux : il s'agit de l'octaèdre, fréquent chez la magnétite [Fe_3O_4], le spinelle [MgAl_2O_4] et le diamant [C] (Fig. 5b). Les troncatures des arêtes du cube produisent un polyèdre à 12 faces losangiques, appelé rhombododécaèdre (Fig. 5c) ; cette forme est caractéristique des grenats [$(\text{Fe},\text{Mn},\text{Mg})_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$], mais se rencontre également chez la magnétite. Finalement, la troncature oblique des sommets du cube produit un polyèdre à 24 faces dont la forme rappelle celle du trapèze irrégulier. Ce polyèdre est le trapézoèdre (Fig. 5d), typique des grenats et de la leucite [KAlSi_2O_6].

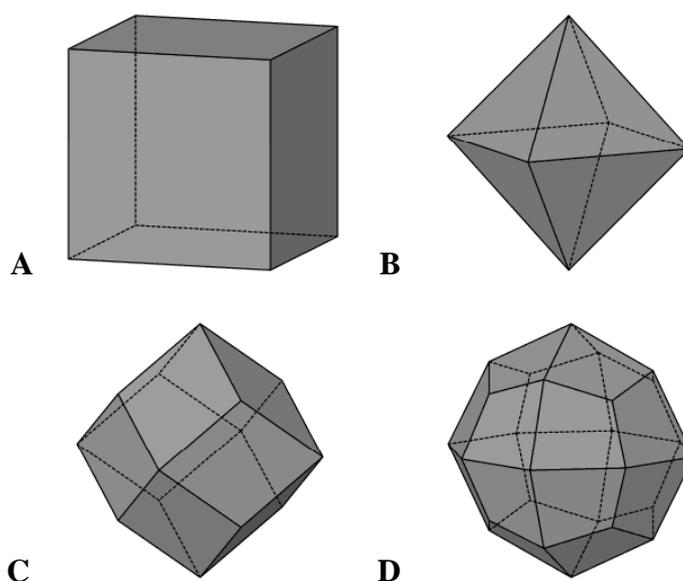


Figure 5. Morphologies caractéristiques de la classe cubique holoèdre. A : Le cube (6 faces carrées). B : L'octaèdre (8 faces triangulaires équilatérales). C : Le rhombododécaèdre (12 faces losangiques). D : Le trapézoèdre (24 faces qui rappellent la forme du trapèze).

La classe cubique antihémiédrique est caractérisée par l'absence de centre de symétrie, et par la dégénérescence des axes d'ordre 4 en axes d'inversion $\bar{4}$. Cette

diminution de symétrie a pour conséquence que la troncature des sommets du cube ne se répète que 4 fois, engendrant un polyèdre dont les 4 faces sont des triangles équilatéraux : il s'agit du tétraèdre (Fig. 6a), caractéristique de la sphalérite [(Zn,Fe)S] et de la tétraédrite [Cu₁₂Sb₄S₁₃]. Dans la classe cubique parahémiédrique, le centre de symétrie est présent mais les axes d'ordre 4 sont dégénérés en axes d'ordre 2. La troncature oblique des arêtes du cube produit un polyèdre dont les 12 faces sont des pentagones irréguliers : il s'agit du pyritoèdre (Fig. 6b), qui s'observe fréquemment chez la pyrite [FeS₂] et la cobaltite [CoAsS].

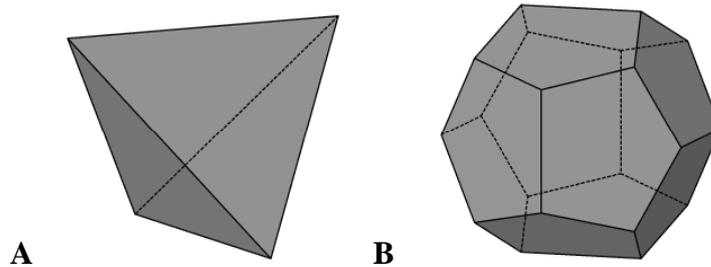


Figure 6. Morphologies caractéristiques des classes cubique antihémiédrique (A) et cubique parahémiédrique (B). A : Le tétraèdre (4 faces triangulaires équilatérales). B : Le pyritoèdre (12 faces pentagonales irrégulières).

Dans la classe tétragonale holoèdre, le polyèdre de départ est le prisme droit à base carrée. Les troncatures des sommets, ainsi que celles des arêtes sommitales, produisent un polyèdre dont les 8 faces sont des triangles isocèles : il s'agit du quadroctaèdre (Fig. 7a), observé notamment chez l'anatase [TiO₂], le rutile [TiO₂] et le zircon [ZrSiO₄]. La classe tétragonale antihémiédrique ne possède pas de centre, et l'axe d'ordre 4 est dégénéré en $\bar{4}$. La troncature des sommets ne se répète que 4 fois, produisant le sphénoèdre caractéristique de la chalcopryrite [CuFeS₂].

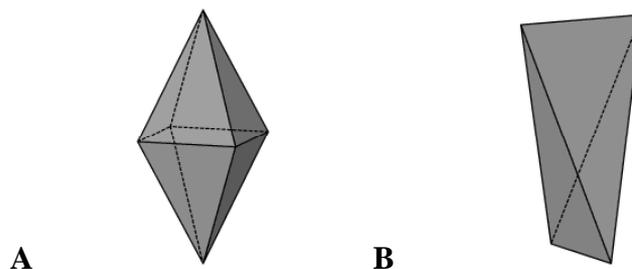


Figure 7. Morphologies caractéristiques des classes tétragonal holoèdre (A) et tétragonal antihémiédrique (B). A : Le quadroctaèdre (8 faces triangulaires isocèles). B : Le sphénoèdre (4 faces triangulaires isocèles).

La classe rhomboédrique holoèdre présente deux formes fréquentes : le rhomboèdre qui montre 6 faces losangiques (Fig. 8a), et le scalénoèdre dont les 12 faces sont des triangles irréguliers (Fig. 8b). Ces polyèdres sont caractéristiques de la plupart des minéraux rhomboédriques, notamment la calcite [CaCO₃], la sidérite [FeCO₃], la magnésite [MgCO₃] et la rhodochrosite [MnCO₃].

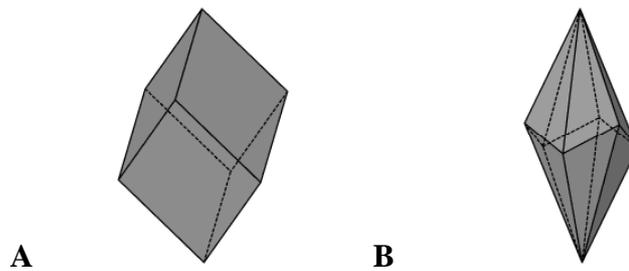


Figure 8. Morphologies caractéristiques de la classe rhomboédrique holoèdre. A : Le rhomboèdre (6 faces losangiques). B : Le scalénoèdre (12 faces triangulaires irrégulières).

La symétrie des minéraux à l'échelle atomique

Effets de la translation sur la symétrie : les 230 groupes spatiaux

La découverte de la diffraction des rayons X par les cristaux a démontré que ces objets formaient un réseau tridimensionnel infini, dont l'unité de base est la maille cristalline. Les distances entre les plans du réseau cristallin sont du même ordre de grandeur que la longueur d'onde de la radiation X ; elles avoisinent l'Ångström ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$). Si l'on observe les cristaux à cette échelle, ils apparaissent comme des édifices infinis, car le nombre de mailles qu'ils contiennent est considérable. Prenons l'exemple de la galène [PbS], dont le paramètre de maille a est égal à $5,936 \text{ \AA}$. Sur une longueur de $1 \mu\text{m}$, il est donc possible d'aligner 1.685 mailles de galène. Dans un cube de $1 \mu\text{m}$ de côté, on trouve ainsi presque 5 milliards de mailles cristallines.

Le caractère infini du réseau cristallin va avoir des répercussions sur la symétrie des minéraux à l'échelle atomique. Ainsi, chaque maille cristalline est normalement délimitée par huit nœuds, localisés à ses sommets. Toutefois, les translations sont rendues possibles dans un réseau infini, ce qui a pour conséquence de permettre à certains nœuds supplémentaires d'occuper des positions particulières au centre de la maille cristalline, ou au milieu de ses faces. On aboutit ainsi à des mailles cristallines multiples qui constituent, avec les mailles simples (ou primitives), les 14 modes de réseau de Bravais (Fig. 9).

La translation a également un effet sur les éléments de symétrie qui caractérisent les structures cristallines des minéraux. On observe ainsi l'apparition d'axes hélicoïdaux et de plans de glissement, qui produisent respectivement une rotation suivie d'une translation (axes hélicoïdaux), ou une réflexion suivie d'une translation (plans de glissement). En considérant les 32 classes cristallines, et en y ajoutant les mailles multiples, les axes hélicoïdaux et les plans de glissement, on aboutit finalement aux 230 groupes spatiaux, qui représentent les différentes combinaisons d'éléments de symétrie qui peuvent exister au sein des structures cristallines.

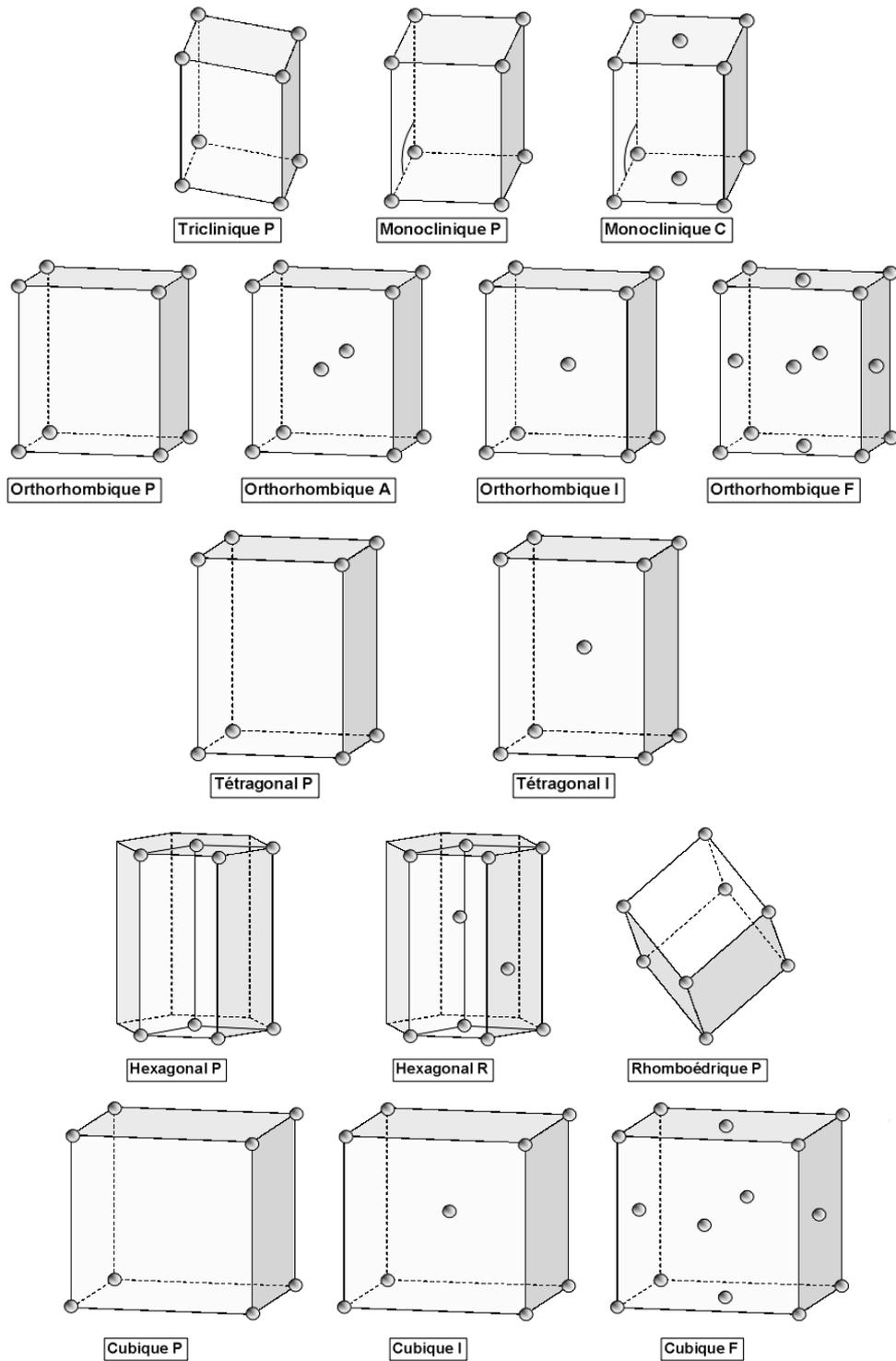


Figure 9. Les 14 modes de réseau de Bravais. (P = primitif ; A, B, C = 1 paire de faces centrées ; I = maille centrée ; F = toutes faces centrées ; R = rhomboédrique). Les modes de réseau hexagonal R et rhomboédrique P sont équivalents.

Eléments de symétrie et structures cristallines

Si l'on examine les structures cristallines des minéraux, on se rend vite compte que leur symétrie est différente de la symétrie externe des cristaux. Toutefois, certains éléments de symétrie se retrouvent au niveau atomique. Ainsi, dans la structure halite [NaCl], l'axe d'ordre 4 de la classe cubique holoèdre est clairement observable (Fig. 10), alors que dans la structure pyrite [FeS₂], la présence d'un contenu atomique moins symétrique impose une diminution de la symétrie vers la classe cubique parahémiédrique, dans laquelle les axes d'ordre 4 sont dégénérés en axes d'ordre 2 (Fig. 11).

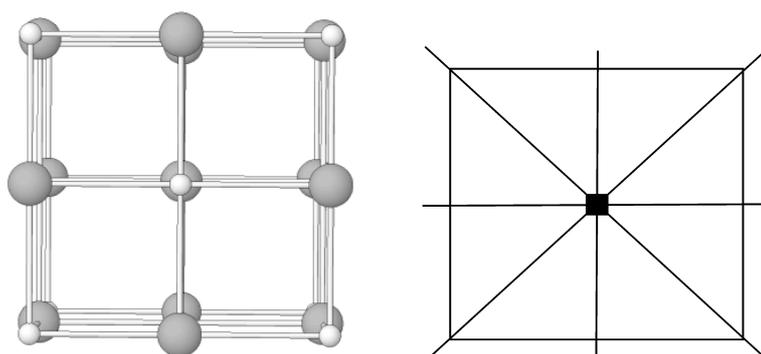


Figure 10. Structure cristalline de la halite, montrant la présence d'un axe d'ordre 4 caractéristique de la classe cubique holoèdre.

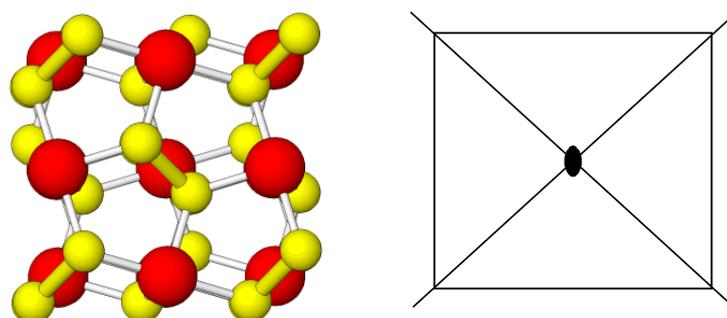


Figure 11. Structure de la pyrite, montrant la dégénérescence des axes d'ordre 4 en axes d'ordre 2.

La présence de la translation au niveau atomique, implique l'apparition de plans de glissement dans certaines structures cristallines. Ces plans sont clairement observables dans les structures du diopside [CaMgSi₂O₆] (Fig. 12), du rutile [TiO₂] (Fig. 13), et du béryl [Be₃Al₂Si₆O₁₈] (Fig. 14), notamment.

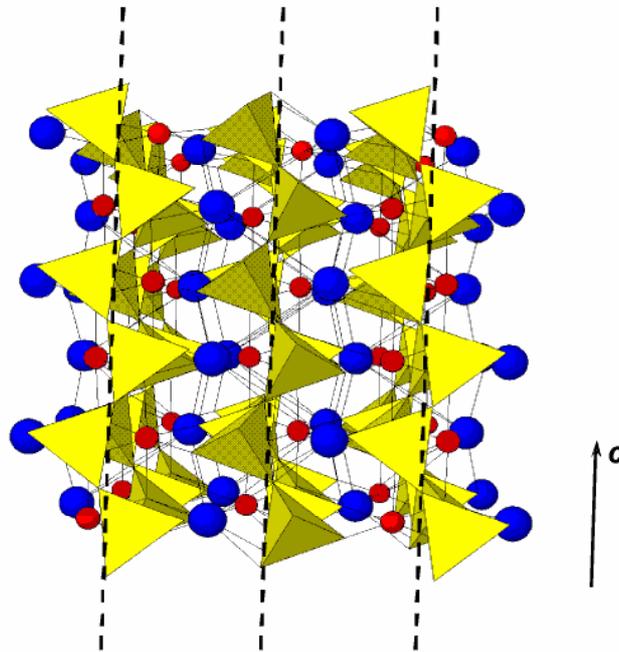


Figure 12. Structure cristalline du diopside sur laquelle les plans de glissement ont été mis en évidence (tiretés).

Dans la structure du rutile, on observe aussi les axes d'ordre 4 caractéristiques du système cristallin tétragonal de ce minéral, ainsi que plusieurs axes d'ordre 2 (Fig. 13). Dans la structure du béryl, hexagonal, on reconnaît aisément les axes d'ordre 6 et des axes d'ordre 3 (Fig. 14).

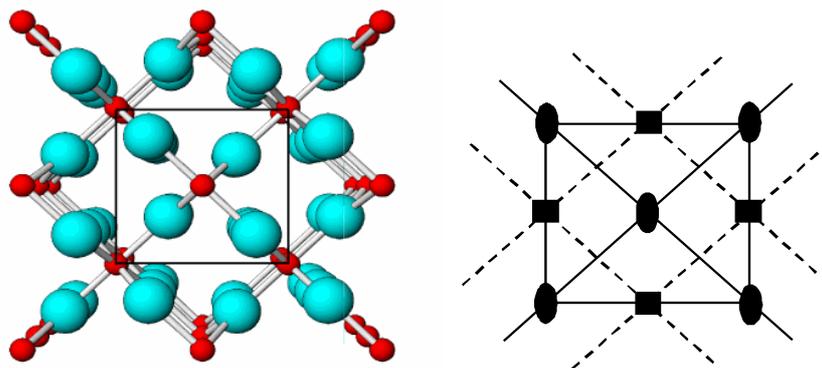


Figure 13. Structure cristalline du rutile. Les plans de glissement sont en tiretés, les plans miroirs en traits continus ; les axes d'ordre 4 sont représentés par des carrés, et les axes d'ordre 2 par des lentilles.

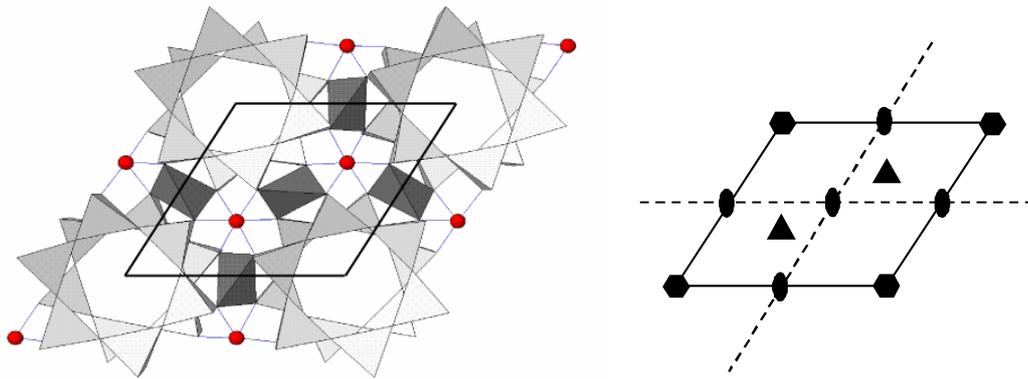


Figure 14. Structure cristalline du béryl. Les plans de glissement sont en tiretés, les plans miroirs en traits continus ; les axes d'ordre 6 sont représentés par des hexagones, et les axes d'ordre 3 par des triangles.

Symétrie et diffraction des rayons X

Les techniques de diffraction des rayons X nous fournissent de nombreuses informations sur les minéraux. Ainsi, la position des taches de diffraction dans l'espace nous renseigne sur la géométrie du réseau, et permet de calculer les dimensions (= paramètres) de la maille cristalline. D'autre part, la mesure précise de l'intensité de ces taches conduit, grâce à des calculs complexes, à la détermination de la nature et de la position des atomes dans la maille.

Lorsqu'on examine un cliché de diffraction des rayons X, c'est-à-dire une image montrant la position des taches de diffraction dans un plan donné, on remarque que ces taches se distribuent de manière symétrique. En fait, la symétrie des taches de diffraction permet de classer les cristaux en 11 groupes, appelés groupes de Laue. Il est impossible de déterminer la classe cristalline à partir d'un cliché de diffraction, car le réseau cristallin apparaît comme un édifice toujours centré : chaque nœud constitue un centre de symétrie du réseau. Les 11 groupes de Laue correspondent par conséquent aux classes cristallines possédant un centre de symétrie, c'est-à-dire les 7 classes holoèdres et les 4 classes parahémiédriques.

La Figure 15 illustre le cliché de diffraction des rayons X de la torbernite $[\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$, observée perpendiculairement à l'axe cristallographique c . On reconnaît clairement l'axe d'ordre 4 de ce minéral tétragonal, ainsi que les 4 plans de symétrie qui se coupent selon cet axe. De la même manière, le cliché de diffraction de la minjiangite $[\text{BaBe}_2(\text{PO}_4)_2]$ met clairement en évidence l'axe de symétrie d'ordre 6 de ce minéral hexagonal (Fig. 16).

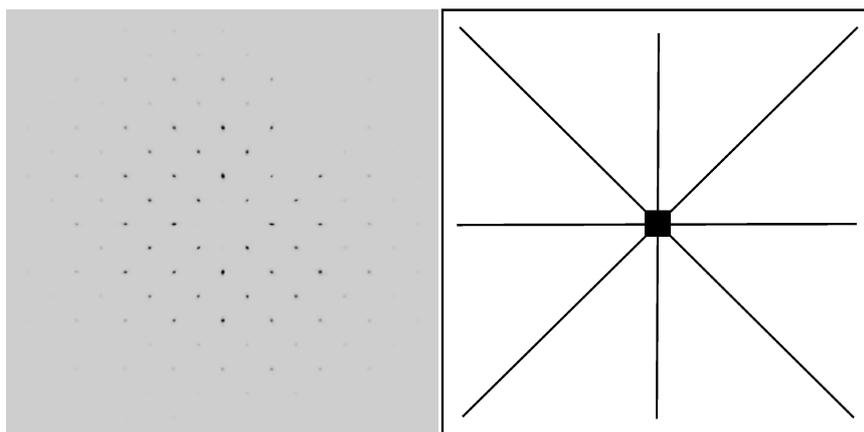


Figure 15. Cliché de diffraction des rayons X de la torbernite, mesuré perpendiculairement à l'axe cristallographique c .

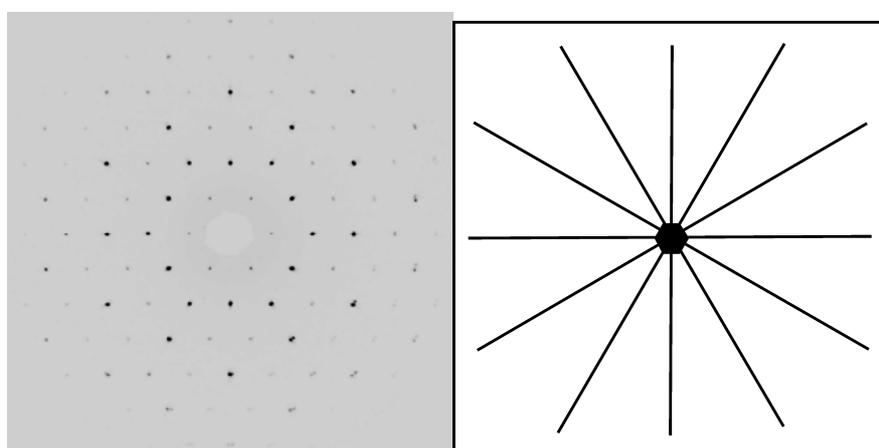


Figure 16. Cliché de diffraction des rayons X de la minjiangite, mesuré perpendiculairement à l'axe cristallographique c .

Influence de la symétrie sur les propriétés physiques des minéraux

Symétrie optique et symétrie cristalline

La propagation de la lumière dans les cristaux est également régie par les règles de symétrie. Dans les minéraux cubiques, l'indice de réfraction est identique dans toutes les directions ; ces minéraux sont optiquement isotropes. Si l'on représente ces indices par des vecteurs partant du centre du cristal, dont la longueur est proportionnelle à l'indice de réfraction dans une direction donnée, on définit une sphère. La symétrie de cette sphère est caractérisée par une infinité d'axes d'ordre infini.

Dans les cristaux anisotropes, l'indice de réfraction varie de manière progressive selon la direction de propagation considérée. Les extrémités des vecteurs représentant les indices de réfraction dans toutes les directions possibles définissent ainsi un ellipsoïde, appelé ellipsoïde des indices. Deux types d'ellipsoïde peuvent être distingués.

Dans les minéraux des systèmes cristallins rhomboédrique, tétragonal et hexagonal, l'ellipsoïde des indices est un ellipsoïde de révolution, caractérisé par un axe d'ordre infini et une infinité d'axes d'ordre 2 situés dans un plan perpendiculaire. L'axe d'ordre infini coïncide avec l'axe d'ordre multiple du système cristallin (3, 4 ou 6) ; cet axe de révolution de l'ellipsoïde est appelé « axe optique » du minéral. Ces minéraux ne possèdent ainsi qu'un seul axe optique ; ils sont dits « biaxes ». Au microscope polarisant en lumière convergente, il est possible de réaliser une figure d'interférence sur ces minéraux, qui montre une croix noire caractéristique au centre de laquelle se trouve l'axe optique (Figure 17).

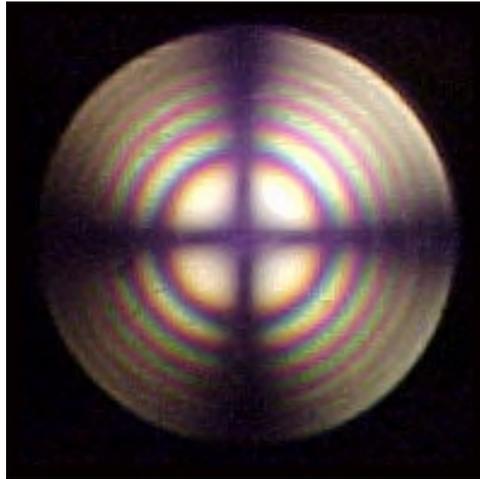


Figure 17. Figure d'interférence de la calcite $[\text{CaCO}_3]$, minéral uniaxe.

Les minéraux orthorhombiques, monocliniques et tricliniques sont caractérisés par un ellipsoïde de type général, qui possède trois axes d'ordre 2 perpendiculaires entre eux. Cet ellipsoïde comporte deux axes optiques ; les minéraux correspondants sont qualifiés de « biaxes ». En lumière convergente, on observe une figure d'interférence constituée de deux branches d'hyperboles, dont les centres correspondent aux points de percée des deux axes optiques (Figure 18).

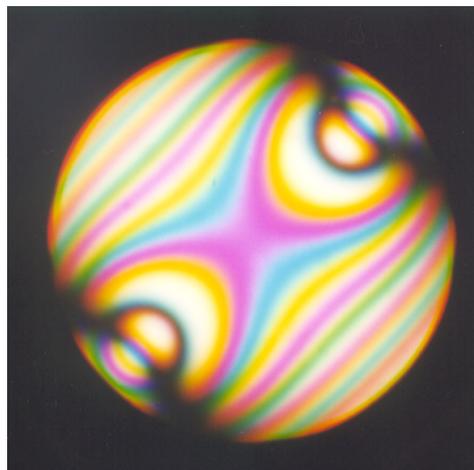


Figure 18. Figure d'interférence de la muscovite $[\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})(\text{OH})_2]$, minéral biaxe.

La symétrie optique est donc gouvernée par la symétrie cristalline. En règle générale, la symétrie optique est supérieure à la symétrie cristalline, qui ne comporte jamais d'axes d'ordre infini. Dans le système cristallin orthorhombique seulement, symétrie optique et symétrie cristalline sont identiques : les trois axes d'ordre 2 du minéral correspondent aux trois axes d'ordre 2 de l'ellipsoïde général.

Piézoélectricité et pyroélectricité

La piézoélectricité est une propriété bien connue de certains minéraux, car elle est exploitée notamment dans les montres « à quartz » et les allume-gaz piézoélectriques. Ce phénomène correspond à la polarisation électrique du minéral sous une contrainte mécanique, ou au contraire, à une déformation du minéral lorsqu'il est soumis à un champ électrique. La pyroélectricité est moins connue : il s'agit de la polarisation électrique produite dans un minéral au cours d'une variation de température.

Ces propriétés des minéraux sont évidemment liées à leur symétrie. Ainsi, les cristaux piézoélectriques et pyroélectriques ne peuvent pas posséder de centre de symétrie, car la présence d'un centre impliquerait automatiquement l'équivalence, par symétrie, des pôles positif et négatif du minéral. Le quartz $[\text{SiO}_2]$ est piézoélectrique, et la tourmaline $[\text{Na}(\text{Fe},\text{Mg})_3\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{OH})_4]$ est pyroélectrique.

Anisotropie de dureté

La dernière propriété des minéraux que nous allons illustrer, influencée par la symétrie, est l'anisotropie de dureté. La dureté est la capacité d'un minéral à en rayer un autre, ou à être rayé. Cette dureté est généralement identique dans toutes les directions du minéral, mais dans certains minéraux de faible symétrie, comme les micas monocliniques $[\text{K}(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_{2-3}(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})(\text{OH})_2]$ ou la cyanite triclinique $[\text{Al}_2\text{O}(\text{SiO}_4)]$, la dureté peut varier selon la direction considérée. L'ancien nom français de la cyanite, « disthène », fait d'ailleurs référence à cette variation de dureté selon la direction.

Conclusions

Cet exposé a illustré la symétrie des minéraux au niveau macroscopique, mais également à l'échelle atomique. Alors que certains éléments de symétrie sont communs, des différences significatives apparaissent selon les techniques considérées : la diffraction des rayons X permet de déceler plans de glissement et axes hélicoïdaux, alors que l'examen morphologique nous renseigne sur la présence d'un centre de symétrie. La symétrie optique comporte des axes de symétrie d'ordre infini, alors que les cristaux macroscopiques et les structures cristallines ne possèdent que des axes d'ordre 6 au maximum. Ces différences soulignent que l'étude détaillée des minéraux et de leur symétrie ne peut s'envisager qu'à partir d'une démarche interdisciplinaire.