

**CONFÉRENCE DU 21 MARS 1956.****L'état métamicté.**

(Le désordre structural dans les minéraux radioactifs  
et son étude expérimentale),

par JEAN ORCEL,  
Professeur au Muséum,  
Membre honoraire de la Société.

**SOMMAIRE.** — *Cet exposé* <sup>(1)</sup> *résume l'histoire des recherches sur les minéraux métamictes et donne un aperçu des connaissances actuelles dans ce domaine :* 1° *Considérations théoriques sur le processus de passage d'un cristal radioactif à l'état métamicté, état de désordre structural produit par la désintégration des atomes radioactifs (émission  $\alpha$  et noyaux de recul) dont son réseau est constitué ;* 2° *Retour à l'état cristallin sous l'action de la chaleur ; formation de deux ou plusieurs phases solides, très rarement retour à la phase solide originelle ; on examine notamment le cas des niobotantalates et titanates d'uranium et particulièrement celui des bétafites de Madagascar ;* 3° *Discussion sur les halos pléochroïques et sur l'emploi des minéraux métamictes pour des déterminations d'âge géologique. Rappel de quelques données sur la métamictisation artificielle.*

**INTRODUCTION.**

Il est superflu, je pense, d'insister au début de cette conférence sur l'importance croissante que prennent pour l'avenir de l'Humanité la connaissance et la maîtrise des phénomènes mettant en jeu la radioactivité.

Les nombreux travaux auxquels donnèrent lieu ces phénomènes depuis le début du XX<sup>e</sup> siècle contribuèrent puissamment à établir les notions fondamentales sur la structure de la matière, telles que la notion d'isotopie, le modèle représentatif de l'atome, et nous ont fait pénétrer jusque dans la structure du noyau de l'atome pour nous donner finalement, grâce à la découverte de la radioactivité artificielle par F. et I. JOLIO-CURIE, les moyens théoriques et pratiques de libérer l'énergie formidable qui y est concentrée. Le développement de ces recherches sur l'énergie atomique et leurs applications pose le

---

(1) Cet exposé a fait l'objet d'une conférence de M. J. ORCEL, donnée à l'Université de Bruxelles le 21 mars 1956, dans le cadre des accords culturels franco-belges. Texte remis au Secrétariat le 20 mai 1956.

problème de l'utilisation de quantités suffisantes de matières premières pour la réalisation de réacteurs nucléaires de grande puissance.

On voit l'importance que prennent de ce fait les études concernant la minéralogie des éléments radioactifs, à la fois pour la prospection de leurs minerais et pour la compréhension du rôle que jouent ces éléments dans les divers processus géologiques.

Le sujet qui fait l'objet de cette conférence se situe parmi ces problèmes que traite, dans leur ensemble, une science nouvelle : la radiogéologie.

### I. — HISTORIQUE.

L'état métamicté est l'état de désordre produit dans le réseau cristallin d'un minéral renfermant des éléments radioactifs, au cours de la désintégration de ces éléments, et l'on donne le nom de métamictisation au processus qui conduit à l'état métamicté. Mais ce terme n'a pas été pris d'emblée dans cette acception, et le concept qu'il représente s'est élaboré progressivement au cours du développement de nos connaissances sur les substances radioactives et sur la radioactivité (1).

Il me paraît donc utile d'indiquer les principales étapes de cette élaboration, avant de vous exposer l'état actuel des recherches sur les substances et les processus que représente actuellement cette notion d'état métamicté (2).

Le terme *métamicté* a été employé pour la première fois par BRÖGGER (1893) dans une publication peu accessible aux minéralogistes : la première édition du « Salmonsens Konversations Lexikon », publié en danois à Copenhague.

Dans ce travail, BRÖGGER, après avoir indiqué les différences caractéristiques entre les substances cristallines et amorphes, rappelle une classification de ces dernières proposée depuis longtemps par BREITHAUPT en :

substances amorphes *porodines* formées par un lent durcissement de masses gélatineuses (comme l'opale),

et substances amorphes *hyalines* formées par un refroidissement rapide à partir de l'état fondu, par exemple l'obsidienne.

---

(1) Sur cette question de la formation des concepts et, particulièrement, du concept d'espèce en minéralogie et de sa signification, voir : J. ORCEL, *Bull. Soc. franç. Min. et Crist.*, t. 77, 1954, pp. 397-432.

(2) Voir aussi : HUTTON, C. O. (1950) et PABST, A. (1951).

Puis il remarque qu'à ces deux groupes principaux de substances amorphes, il faut en ajouter une troisième comprenant les substances cristallines qui ont, dit-il, acquis, au cours du temps, les propriétés des substances amorphes.

Tout en conservant leur forme cristalline originelle, ces substances sont devenues optiquement isotropes; leur densité a diminué; leur cassure est conchoïdale.

BRÖGGER donne comme exemple de ces substances : la gadolinite, l'euxénite, la fergusonite, la thorite, le zircon. beaucoup contenant les éléments des terres rares ainsi que du thorium ou de l'uranium.

Pour désigner cette troisième classe de substances amorphes, BRÖGGER propose le terme de *métamictite*, du grec μεταμίγνυμι, mêler une chose avec une autre, voulant ainsi désigner un réarrangement moléculaire aboutissant à une autre structure moléculaire que la structure cristalline originelle.

« La raison de ce réarrangement des molécules aboutissant à un état amorphe peut sans doute être recherchée », pensait-il, « dans une moindre stabilité que la molécule cristalline compliquée de ces minéraux doit avoir en présence d'influences extérieures ».

BRÖGGER (1890) a cité un grand nombre de ces substances isotropes dans ses monographies sur les pegmatites de syénites néphéliniques. A la même époque, W. PETERSON (1890) montra que les gadolinites isotropes et anisotropes avaient essentiellement la même composition, et que la gadolinite isotrope devenait anisotrope à une certaine température à laquelle elle était le siège d'une brusque incandescence.

Cette propriété caractéristique de beaucoup de substances métamictes avait été signalée pour la première fois par BERZÉLIUS (1815). Celui-ci décrit comment cette incandescence pouvait être observée à l'aide du chalumeau des minéralogistes et indiqua qu'il devait à WOLLASTON d'avoir eu l'attention attirée sur ce phénomène.

SCHERRER (1840) désigna sous le nom de « pyrognomiques », qui signifie : devenant rapidement incandescent par chauffage, les substances qui présentent cette propriété, mais cette expression est rarement utilisée actuellement.

DES CLOIZEAUX et DAMOUR (1860), en étudiant d'une façon assez générale les transformations des propriétés optiques des minéraux sous l'action de la chaleur, avaient signalé que la gadolinite, optiquement isotrope, devenait biréfringente après

chauffage, et qu'il en était de même pour l'orthite, l'euxénite, la tyrite (variété de fergusonite), l'yttrotalite, la fergusonite. D'autre part, DAMOUR (1864) mit en évidence l'accroissement de densité du zircon par chauffage.

Après BRÖGGER, beaucoup d'auteurs ont étudié les propriétés des minéraux métamictes, mais souvent sans s'informer des recherches poursuivies par d'autres chercheurs. Il en est résulté une certaine confusion et une tendance à rapporter à l'état métamicté en général, les propriétés d'espèces particulières.

Cependant, les recherches ont porté principalement sur les caractères considérés comme essentiels de cet état particulier de l'état solide amorphe, c'est-à-dire :

1° *L'hétérogénéité optique* de ces substances.

2° *L'action de la chaleur*. A une température déterminée le minéral métamicté retourne à l'état cristallin, le plus souvent en devenant incandescent. Cependant, pour la fergusonite, PRIOR (1894) avait observé déjà une réapparition de biréfringence sans effet pyrognomique. Et FAESSLER (1942) constata que le recuit de minéraux fortement pyrognomiques comme la gadolinite au-dessous de la température d'incandescence leur faisait perdre leur propriété pyrognomique.

3° *L'accroissement régulier de la densité* par chauffage, le zircon passant par exemple de la densité 4.043 à 4.318, la gadolinite de 4.108 à 4.319 (FAESSLER, A., 1942, p. 84).

Par ailleurs, de nombreuses hypothèses étaient déjà avancées pour expliquer l'état métamicté.

Certains auteurs, comme DES CLOIZEAUX et DAMOUR, ont considéré que les formes isotropes et biréfringentes des minéraux métamictes étaient peut-être dues à un dimorphisme de ces minéraux, et DAMOUR rapporte à « l'allotropie des zircons » leur accroissement de densité par chauffage. Plus tard, STEVANOVIC (1902) et SPENCER (1904) suggérèrent, pour expliquer cet accroissement de densité, un remplacement du zirconium par un autre métal.

D'autres auteurs, comme A. LACROIX (1922-1923), ont pensé que le passage du minéral à l'état amorphe était le résultat d'un processus d'hydratation.

Comme nous l'avons signalé plus haut, BRÖGGER attribua la métamictisation à des « actions extérieures » dont il ne précisa pas la nature, mais il avance l'idée que les minéraux qui

sont candidats à l'état métamictite sont particulièrement sensibles à ces influences en raison de la moindre stabilité de leur « molécule cristalline compliquée ».

Cette notion de *moindre stabilité*, encore imprécise à l'époque où BRÖGGER la formula, s'est montrée féconde plus tard; elle a été reprise par plusieurs auteurs et ne doit pas être nécessairement liée à la complexité de constitution du minéral. En effet, beaucoup de substances qui ont une composition complexe ne sont pas connues comme métamictes, et par contre certaines substances métamictes ont une composition relativement simple.

A partir de 1900 de nouvelles perspectives s'ouvrirent. La découverte de la radioactivité, l'emploi des rayons X pour l'analyse des structures cristallines, le perfectionnement des méthodes d'analyse thermique et le développement de nos connaissances cristallographiques contribuèrent à faire progresser, mais assez tardivement cependant, les recherches sur l'état métamictite et le processus de métamictisation.

L'idée que ce processus pouvait être dû aux rayonnements des éléments radioactifs entrant dans la composition du minéral a été émise pour la première fois par HAMBERG (1914), à la suite d'observations sur les relations entre la radioactivité et les halôs pléochroïques. Et HAMBERG remarqua qu'il n'était pas du tout démontré que ces changements soient dus à une ionisation.

Par ailleurs, AUG. MICHEL-LÉVY (1899) avait remarqué que la biréfringence du minéral, au même titre que la couleur, changeait dans la région où se produisaient ces halôs.

Cependant, si l'idée que le bombardement des particules  $\alpha$  émises par les éléments radioactifs contenus dans le minéral donne l'essentiel de l'explication du processus de métamictisation, il reste à en approfondir les conséquences.

Il faut expliquer pourquoi ce bombardement produit un effet dans le cas de certains cristaux et non dans d'autres cas. C'est ici que les progrès de la cristallographie permirent à GOLDSCHMIDT de reprendre sous une forme plus précise la condition indiquée par BRÖGGER que le minéral subissant la métamictisation possédait dans sa constitution interne des particularités structurales favorables au développement du processus.

Et GOLDSCHMIDT a fait ressortir l'importance de la nature des forces de liaison qui assurent la cohésion du cristal soumis

à la métamictisation, mais il hésite entre une source interne et une source externe de radioactivité.

D'ailleurs, on peut noter que les substances ayant de fortes liaisons ioniques ne sont pas connues à l'état métamicté. Par exemple, la thorianite et l'uraninite sont entièrement cristallines. Mais d'après HOLLAND et KULP (1950), l'état métamicté est caractéristique des oxydes multiples isodesmiques dans lesquels toutes les liaisons anions-cations ont une force identique.

Ce sont par exemple les niobotitanates ou tantalates d'uranium et de terres rares que l'on rencontre dans certains types de pegmatites. Et si la complexité de composition des minéraux métamictes les rend instables comme l'a avancé BRÖGGER, on peut supposer que cette complexité résulte de substitutions isomorphiques abondantes et de ce fait réduit le domaine de stabilité du minéral. De sorte que par suite d'un changement de température et de pression consécutif aux conditions de formation de la substance, celle-ci peut devenir instable.

Pour le zircon, par exemple, MACHATSCHKI (1941) suggéra que les conditions d'instabilité le rendant sensible à la métamictisation pouvaient être cherchées dans la coordinence 8 de son atome de zirconium, chaque  $Zr^{+4}$  étant entouré de 8 oxygènes, 4 à la distance de 2,05 Å et 4 à 2,41 Å. Cette distribution irrégulière des atomes d'oxygène autour des ions  $Zr^{+4}$  peut être considérée comme donnant lieu à un arrangement structural instable, puisque l'arrangement qui offre le maximum de stabilité demanderait, d'après les règles de PAULING (1933), que les anions soient le plus près possible du cation central.

Cet élément possède un rayon ionique proche des valeurs liées à la coordinence 8 ou 6 et il est hexacoordonné dans beaucoup de substances (pyroxènes zirconifères, heptafluorure d'Am et de Zr).

Une autre idée concernant les processus qui peuvent intervenir dans la transition à l'état métamicté, et qui s'applique aux minéraux contenant à l'origine de l'oxyde uraneux, a été lancée par ELLSWORTH (1925 et 1932) puis reprise par TOMKEIEFF (1946).

Selon cette hypothèse, les désintégrations de l'uranium et du thorium donnent naissance, outre à l'hélium et aux atomes suivants des séries radioactives, à deux atomes d'oxygène qui oxydent immédiatement les ions uraneux voisins en ions uraniques, et ainsi tous les minéraux contenant  $UO_2$  s'oxyderaient

automatiquement eux-mêmes en une période qui dépend de la période de désintégration de l'uranium et du thorium.

ELLSWORTH attache beaucoup d'importance à ce processus d'auto-oxydation et attribue un rôle d'auxiliaire à ce qu'il appelle la concurrence pour l'oxygène (ou la « faim d'oxygène ») des derniers éléments des séries de l'uranium et du thorium, et aussi à la force de recul d'un noyau radioactif émettant une particule  $\alpha$ .

Ces deux processus doivent tendre inévitablement à produire une rupture de la structure cristalline.

On ne fait plus intervenir maintenant l'hypothèse de l'auto-oxydation dans le processus de métamictisation.

Cependant CONYBEARE et FERGUSON (1950), BROOKER et NUFFIELD (1951) ont étudié les changements dans l'état d'oxydation de l'uranium des pechblendes sous l'action de la chaleur.

#### RETOUR A L'ÉTAT CRISTALLIN.

Un autre aspect des recherches poursuivies sur l'état métamictite est relatif au retour à l'état cristallin, sous l'action de la chaleur, des minéraux qui le présentent.

Le dégagement de chaleur accompagnant l'incandescence des minéraux pyrognomiques a été mis en évidence pour la première fois par ROSE (1843).

Les premières mesures comparatives précises ont été effectuées par LIEBISCH (1910), qui détermina les courbes d'échauffement d'un certain nombre de minéraux pyrognomiques (gadolinite aeschynite, fergusonite, etc.) au moyen d'un couple thermoélectrique placé dans la prise d'essai de la substance.

LIEBISCH montra qu'il devait y avoir une relation entre la production de chaleur que les courbes indiquaient et la visibilité de l'incandescence. La gadolinite, premier minéral pyrognomique connu, montrant la luminescence la plus vive, donnait aussi un crochet très accentué dans sa courbe d'échauffement.

La mesure directe de la chaleur de recristallisation par calorimétrie a été faite par FAESSLER (1942) sur la gadolinite d'Ytterby. Les résultats obtenus sont du même ordre de grandeur que pour la chaleur de cristallisation de substances comparables. FAESSLER donne aussi de nombreuses mesures des chaleurs spécifiques de gadolinites métamictes et de gadolinites

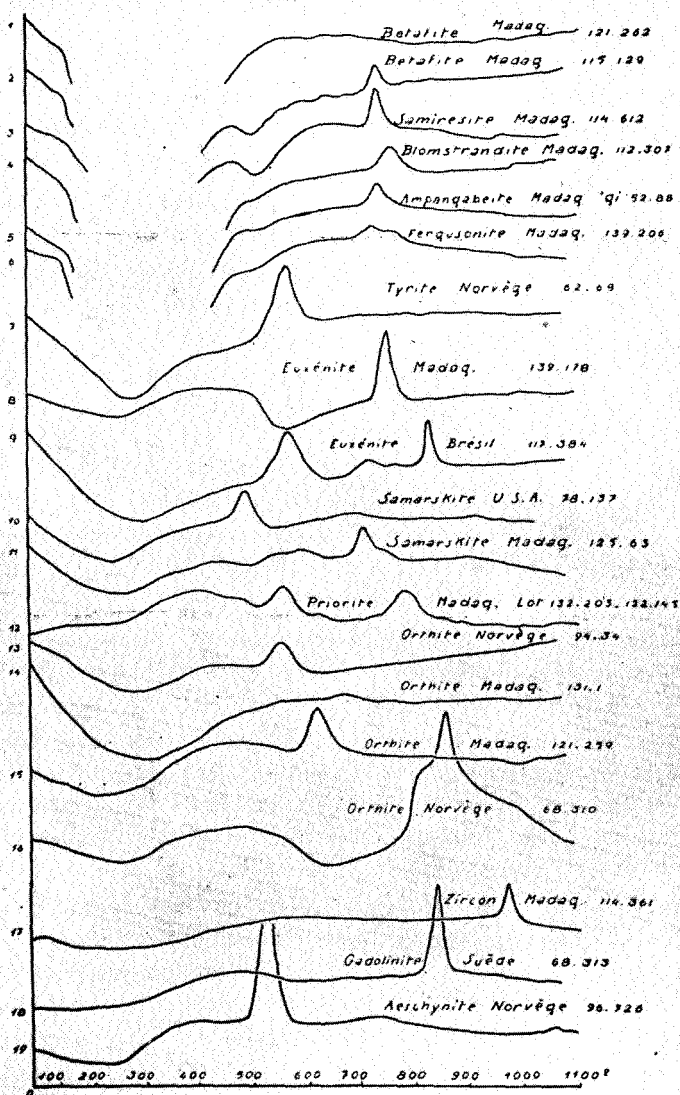


FIG. 1. — Analyse thermique différentielle de quelques minéraux métamictes.



recristallisées et montre que les rapports de ces chaleurs spécifiques sont semblables à ceux des silicates cristallins et de leurs verres correspondants.

Dans ce domaine de recherches sur le processus de recristallisation des minéraux métamictes, l'*analyse thermique différentielle* fournit d'importants résultats, comme dans le cas général de l'étude des transformations d'autres minéraux sous l'action de la chaleur.

En 1945, j'avais effectué un certain nombre d'analyses thermiques différentielles de spécimens variés (principalement des niobotantalates et titanates radioactifs), mais je n'avais pas publié ces résultats, car je voulais leur adjoindre ceux d'une étude aux rayons X et d'une étude chimique, afin de tenter d'expliquer la nature des transformations subies par ces minéraux dans ces conditions.

Plus récemment, PAUL F. KERR et H. D. HOLLAND (1951) ont donné quelques courbes d'autres minéraux métamictes, et il m'a paru alors opportun de publier les plus caractéristiques parmi les courbes que j'avais obtenues de mon côté (ORCEL, J., 1953) (fig. 1).

On a suggéré d'utiliser ces courbes pour l'identification des minéraux en question. Malheureusement, une comparaison de l'ensemble des courbes obtenues jusqu'à présent montre qu'elles ne sont pas spécifiques du minéral qui les engendre. On peut en effet faire les remarques suivantes :

1° Pour une même espèce minérale caractérisée par sa forme cristalline apparente et sa composition chimique moyenne (bétafite, fergusonite, euxénite, samarskite, orthite) on note des différences souvent notables concernant la présence des crochets endo- ou exothermiques, leur place dans l'échelle des températures ou leur ampleur (voir courbes 8 et 9).

2° Des courbes analogues s'observent pour des espèces présentant des différences de composition chimique, ou même des différences de formes cristallines apparentes (courbes 2, 3, 4, 5, 6).

Ces analogies et ces différences suggèrent des transformations chimiques accompagnant la métamictisation ou lui succédant, et liées à des changements dans les conditions physico-chimiques du milieu originel, postérieurement à la formation du cristal primitif. On n'a pas jusqu'à présent prêté suffisam-

ment d'attention à ces phénomènes secondaires qui jouent probablement un rôle non négligeable dans les transformations de ces minéraux, peut-être même déjà, comme le pensait VERNADSKY, dans leur transition à l'état métamicté.

G. SABATIER (1954), au cours de ses recherches sur la mesure des chaleurs de transformation à l'aide de l'analyse thermique différentielle, a donné pour la chaleur de cristallisation d'une gadolinite métamicté la valeur de 47 cal-g, en mesurant l'aire du crochet exothermique à 850°, produit par le retour à l'état cristallin.

#### ÉTUDE DU PRODUIT RECRISTALLISÉ.

Jusqu'à la découverte de la diffraction des rayons X par les cristaux, la meilleure méthode pour étudier les changements survenus dans un minéral métamicté ayant subi l'action de la chaleur était l'observation au microscope polarisant.

Plusieurs auteurs signalèrent la réapparition de la biréfringence et certains observèrent quelque chose qu'ils interprétèrent comme la reconstitution d'un édifice cristallin unique, dont l'orientation correspondrait à la forme extérieure. Suivant une expression de MÜGGE (1922) « les cristallographes ont le sentiment de la résurrection d'un mort ». On doit à Mügge des observations minutieuses sur les changements progressifs de la biréfringence, sur l'existence probable, suggérée par ces changements, d'étapes intermédiaires analogues à un tissu ou à une éponge dont les mailles sont remplies par des substances amorphes, l'effet d'agrégat donnant l'impression d'un cristal simple dont la biréfringence n'est pas complètement rétablie.

Sans abandonner l'usage du microscope polarisant, les minéralogistes utilisent systématiquement maintenant les rayons X pour étudier le retour des minéraux métamictes à l'état cristallin.

VÉGARD (1916) fut le premier à remarquer l'absence d'un spectre de diffraction dans un minéral métamicté. Il s'agissait d'une thorite.

Au cours de ces dernières années, beaucoup de minéralogistes ont étudié la recristallisation des minéraux métamictes au moyen des rayons X, mais en utilisant seulement la méthode des poudres. Peu d'essais ont été tentés jusqu'à présent pour étudier l'évolution du processus dans un cristal apparemment unique.

Cependant, ces quelques tentatives ont fourni des résultats intéressants.

GOLDSCHMIDT (1924) montra ainsi que la fergusonite est reconstituée par chauffage, tandis que la thorite ne recristallise pas, au moins par chauffage de courte durée.

En utilisant la méthode du cristal tournant, VON STACKELBERG et CHUDOBA (1937) et VON STACKELBERG et ROTTENBACH (1940) constatèrent que des zircons partiellement métamictes soumis à l'action de la chaleur, produisaient véritablement des cristaux uniques; mais ils trouvèrent aussi qu'un zircon complètement métamicté, convenablement chauffé, fournissait un diagramme de diffraction de  $ZrO_2$ , puis par une nouvelle calcination, donnait un diagramme de fibres de zircon à orientations multiples.

R. J. ARNOTT (1950), discutant la question du retour de substances métamictes à leur état originel, sous l'action de la chaleur, remarque cependant que le produit obtenu est cryptocristallin.

Dans l'état actuel du travail expérimental effectué sur les substances métamictes, il semble bien qu'elles ne peuvent reprendre leur structure cristalline originelle que dans certains cas, vraisemblablement surtout lorsqu'il subsiste des restes de cette structure.

## II. — LES TRAVAUX RÉCENTS SUR LES MINÉRAUX MÉTAMICTES.

Actuellement les recherches, envisagées dans leur orientation d'ensemble, approfondissent à la fois la nature de ces deux processus :

- 1° Le passage du cristal primitif vers l'état métamicté désordonné;
- 2° Le retour à l'ordre par activation thermique.

Le premier processus se développe par suite de l'apport d'énergie résultant de la désintégration des noyaux des atomes radioactifs. Il donne lieu à une action réciproque dont les deux termes sont, d'une part, la rupture des liaisons assurant la cohésion des atomes dans le réseau cristallin, d'autre part, les réactions prenant naissance du fait de cette rupture d'équilibre dans le champ interne du cristal, et aboutissant à l'établissement d'une configuration structurale en équilibre instable. Ce nouvel édifice « métamicté », doué d'une énergie potentielle plus élevée, est par conséquent sensible aux agents extérieurs,

capables de détruire cet équilibre. La chaleur augmentant l'agitation thermique des atomes à l'intérieur de l'édifice est un de ces agents. Le second processus, c'est-à-dire le retour à l'énergie potentielle minimum, est alors déclenché.

Les recherches actuelles sont en même temps orientées pour la plupart vers l'application des résultats obtenus au cours de l'étude de ces deux processus à la détermination de l'âge des minéraux qui en sont le siège, et par suite des roches qui les renferment. Certains auteurs ont pensé, en effet, que la mesure de la radioactivité  $\alpha$  globale d'un minéral métamicté, comparée à son énergie de recristallisation mesurée par la technique de l'analyse thermique différentielle, permettrait de donner une évaluation correcte de l'âge. Nous verrons dans quelle mesure cette suggestion est justifiée.

D'autre part, les recherches sur l'état métamicté en général prennent de plus en plus d'importance pour l'étude des dégradations subies, sous l'action des rayonnements de grande énergie, par certains matériaux utilisés dans la construction des réacteurs nucléaires (piles atomiques, accélérateurs de particules, etc.). De nombreux travaux sont publiés sur ce sujet.

Je retiendrai surtout parmi ces travaux ceux qui concernent les minéraux métamictes, en m'appuyant principalement sur ceux du laboratoire de minéralogie du Muséum, qui tiennent compte d'ailleurs des travaux étrangers.

### 1<sup>o</sup> CONTRIBUTION

#### A L'ÉTUDE DU PROCESSUS DE MÉTAMICTISATION

(PELLAS, P., 1951, 1954).

Considérons un réseau cristallin tridimensionnel, constitué d'atomes identiques.

Faisons pénétrer dans ce réseau une particule  $\alpha$  (de masse atomique 4), douée d'une énergie de 6 MeV par exemple.

Étudions le ralentissement de cette particule  $\alpha$  dans le réseau et les modifications qu'il va entraîner.

On démontre (SEITZ, 1949) que tant que la vitesse de cette particule est supérieure à la vitesse des électrons périphériques des atomes du réseau, la perte d'énergie qui l'affecte a lieu principalement par ionisation et excitation électronique, entraînant la formation de centres colorés. A partir du moment où la vitesse de la particule parvient à la valeur de celle des électrons des orbites les plus externes, le mode de perte d'énergie

de cette particule change qualitativement, et cette dernière se comporte vis-à-vis des atomes du réseau comme une boule de billard rigide frappant d'autres boules de billard; elle perd son énergie sous forme de chocs élastiques avec les atomes du réseau. Quand l'impulsion donnée aux atomes est supérieure à une certaine énergie de liaison des atomes dans le réseau, *ces atomes sont déplacés*. On désigne cette énergie par le symbole  $E_d$  (unité d'énergie de déplacement). SEITZ l'évalue à 25 eV pour une énergie de liaison des atomes de 10 eV, valeur moyenne de cette énergie dans le cas des cristaux de valence. Quand l'impulsion donnée aux atomes est inférieure à  $E_d$ , elle provoque seulement des oscillations atomiques avec dégagement de chaleur.

Au cours du ralentissement de la particule  $\alpha$  dans un solide, nous avons donc à considérer des transformations de l'énergie qu'elle perd suivant trois modes différents :

1. Ionisation et excitation électronique.
2. Oscillations atomiques entraînant des déplacements atomiques permanents ou non.
3. Oscillations atomiques avec production de chaleur.

Essayons d'évaluer les quantités d'énergie perdues au cours de ces 3 processus par la particule  $\alpha$  de 6 MeV.

Pour cela il est intéressant de caractériser l'état de mouvement de la particule  $\alpha$  (de masse  $M$ ) par rapport à un électron (de masse  $m$ ) qui posséderait la même vitesse :

$$(1) \quad \varepsilon = \frac{m}{M} E,$$

$E$  = énergie cinétique de la particule,

$\varepsilon$  = énergie cinétique de l'électron de même vitesse que la particule.

Avec  $E = 6$  MeV on trouve que  $\varepsilon = 816$  eV. Autrement dit, une particule  $\alpha$  de 6 MeV a la même vitesse qu'un électron doué d'une énergie de 816 eV.

Si nous admettons que le seuil  $\varepsilon_t$  à partir duquel la particule arrive à avoir la même vitesse que les électrons périphériques est égal à 1 eV <sup>(1)</sup>, nous constatons que l'énergie de la particule,

(1) Pour le graphite  $\varepsilon_t = 0,5$  et pour le diamant  $\varepsilon_t = 2,5$ .

assimilée à un électron en ce qui concerne son état de mouvement, se dissipe dans la proportion de 815/816 sous forme d'excitation électronique, autrement dit la majeure partie.

Par exemple, dans le graphite, une particule  $\alpha$  de 6 MeV avant que son énergie ait diminué jusqu'à  $E_c = 8.200$  eV, perd son énergie par ionisation et excitation électronique.

Pour le diamant, de la même manière, la particule  $\alpha$  se ralentit par excitation électronique jusqu'à ce que son énergie soit réduite à  $E_c = 23.000$  eV.

Ces énergies résiduelles qui se partagent approximativement par moitié ( $E_c/2$ ) vont permettre, d'une part, les chocs élastiques entraînant les déplacements atomiques et, d'autre part, les oscillations atomiques.

Ainsi, pour une particule  $\alpha$  de 6 MeV, l'énergie qui intervient en propre pour produire des déplacements atomiques est égale à 2 pour mille environ dans le cas du diamant.

D'autre part, si un atome frappé acquiert assez d'énergie pour déplacer un atome secondaire, ce dernier, à son tour, s'il a acquis une énergie suffisante, peut déplacer un atome tertiaire, etc. (jeu de billard).

En définitive on a calculé qu'un rayon  $\alpha$  de 6 MeV déplace 55 atomes quand il se ralentit dans du graphite et en déplace 154 dans du diamant.

Jusqu'à présent, il a été question d'un réseau ne contenant qu'une espèce d'atomes et une particule  $\alpha$  venant de l'extérieur. En réalité, dans un minéral radioactif, les émetteurs de rayons, c'est-à-dire les atomes d'uranium et de thorium font partie du réseau.

Tout ce que nous avons dit précédemment pour la particule  $\alpha$  reste valable avec la réserve que l'on a affaire à un réseau contenant des atomes différents. Dans ce cas, on prend comme numéro et poids atomique du milieu ralentisseur la moyenne des numéros et poids atomiques des éléments constituant le minéral.

Cependant, à chaque émission d'un rayon  $\alpha$  correspond un recul de l'atome émetteur.

L'équation (1) montre que la vitesse moyenne d'un atome de recul possédant une énergie de 110 keV est égale à la vitesse qu'aurait un électron doué d'une énergie de quelques dixièmes d'électrons-volts.

Il est important de souligner que la notion de seuil d'ionisation qui était primordiale dans les cas de la particule  $\alpha$  n'in-

tervient pas dans le calcul du nombre de déplacements atomiques produits par l'atome de recul, car la vitesse de ce dernier est très inférieure à la vitesse électronique correspondant au seuil d'ionisation choisi que nous avons estimé à 1 eV. Il s'ensuit que la vitesse de l'atome de recul est trop faible pour produire une excitation électronique.

L'atome de recul perd ainsi la moitié de son énergie à la suite de chocs élastiques déplaçant des atomes, l'énergie restante se dissipant sous la forme d'oscillations atomiques, n'entraînant pas de déplacement.

Le calcul montre alors qu'au moment de l'émission d'une particule  $\alpha$ , c'est surtout l'atome de recul qui est le facteur déterminant dans la production des déplacements, et que les 8/9 des atomes déplacés dans un réseau le sont par l'action des atomes de recul.

Par exemple pour le zircon, P. PELLAS (1954) a donné les valeurs suivantes :

TABLEAU.

**Déplacements atomiques produits par un rayon  $\alpha$  de 6 MeV et par l'atome de recul ( $E_r = 112$  KeV) pour différentes valeurs de  $E_d$  dans le zircon.**

( $K_1$  = nombre total d'atomes déplacés par l'émission d'une particule  $\alpha$  et le noyau de recul.)

Déplacements atomiques			
Ed	Rayon $\alpha$	Atome de recul	$K_1$
25 eV	110	780	890
30 eV	92	643	735
35 eV	78	542	620
40 eV	68	460	528
45 eV	60	415	475

#### **Évaluation des flux de rayonnement.**

Un minéral radioactif a subi depuis sa formation une irradiation que l'on peut calculer si on connaît sa teneur en uranium et en thorium, sa composition chimique et son âge géologique.

Au laboratoire de minéralogie du Muséum, nous calculons les irradiations en faisant des poses sur émulsions nucléaires qui nous permettent de déterminer le nombre de particules  $\alpha$  émis par centimètre carré et par seconde par une couche du minéral étudié.

Une modification simple de la formule établie par M<sup>me</sup> I. JOLIOU-CURIE (1946) pour l'autoradiographie par rayons  $\alpha$  permet de mesurer l'irradiation subie par le minéral en fonction de l'âge géologique T.

C'est ainsi que nous avons pu calculer les irradiations nécessaires pour l'établissement de l'état *optiquement amorphe* dans une série de minéraux.

De ce point de vue nous avons tenu compte de l'effet de destruction 8 fois plus intense dû à l'action des atomes de recul. La formule utilisée est alors :

$$N = (4,25 U + 1,21 Th) K'T,$$

où N représente le flux équivalent de rayons  $\alpha$  émis dans l'angle solide  $4 \pi$  par une couche d'un minéral de  $1 \text{ cm}^2$  de surface et d'épaisseur égale au parcours moyen des rayons  $\alpha$  dans le minéral, U et Th le pourcentage en uranium et thorium du minéral; K' un coefficient d'absorption dépendant de la concentration C, du pouvoir d'arrêt s, et du poids atomique A des constituants du minéral

$$K' = \frac{0,85}{\Sigma \frac{Cs}{A}}$$

Cette relation N a conduit M. P. PELLAS aux résultats suivants pour quelques minéraux :

*Flux nécessaires*

*à la transition à l'état optiquement amorphe.*

ALLANITE .. .. .	$2,3 \times 10^{17} \text{ cm}^2 \pm 20 \%$
FERGUSONITE ... .. .	$11,6 \times 10^{17} \text{ cm}^2 \pm 20 \%$
ZIRCON ... .. .	$8,3 \times 10^{17} \text{ cm}^2 \pm 20 \%$

Ces flux équivalents de rayons (particules  $\alpha$  et atomes de recul) produisent dans le réseau une certaine proportion d'atomes déplacés qui n'est pas négligeable; 10 à 30 % des atomes suivant les cas ont subi des déplacements.



Ces atomes, déplacés de leur position normale, deviennent des atomes interstitiels. Les vides réticulaires qui résultent des déplacements faciliteront ultérieurement les phénomènes de diffusion, de l'hélium par exemple. Le réseau cristallin se transforme d'un état où l'énergie libre était minimum en un état énergétique plus élevé (métastable). On comprend alors que si l'on fournit à ce minéral une certaine énergie d'activation, il recrystallise plus ou moins parfaitement au cours d'une réaction exothermique.

Ainsi pour une gadolinite d'Ytterby d'un âge géologique de 1.050 millions d'années, dont FAESSLER (1942) a mesuré la chaleur de recrystallisation ( $Q = 89,1$  calories), et dont la concentration en thorium est en moyenne de 0,3 %, la quantité de chaleur  $Q$  ne représente que 1,5 % de l'énergie effective dépensée dans les déplacements atomiques et 0,015 % des énergies d'émission des rayons  $\alpha$  et des noyaux de recul pendant la période de 1.050 millions d'années.

#### Formation des halos pléochroïques.

HURLEY et FAIRBAIRN (1953) avaient émis l'hypothèse que les halos pléochroïques observables autour d'inclusions de zircons ou d'autres minéraux radioactifs dans les biotites, les amphiboles et quelques autres constituants des roches pouvaient s'expliquer en fonction des déplacements atomiques.

M. P. PELLAS a montré qu'il n'en est pas ainsi. Il faut nettement distinguer entre la transition à l'état métamicté, résultant des déplacements d'atomes produits en nombre considérable dans le réseau (10 à 30 % du total des atomes sont déplacés), et le changement de la coloration et de l'émission de thermoluminescence qui résultent d'un processus d'ionisation typique nécessitant des irradiations beaucoup plus faibles et par conséquent incapables de produire un déplacement d'atomes sensible.

Le calcul montre qu'une inclusion ponctuelle radioactive, émettant  $10^{10}$  rayons  $\alpha$  dans la biotite, déplace moins de un atome sur mille dans la région périphérique où le halo se forme, proportion nettement insuffisante pour expliquer le noircissement du mica.

D'autre part on a vu que le processus de métamictisation est dû principalement au noyau de recul dans une proportion de 9 à 1. Les halos pléochroïques se forment au contraire exclusivement à la fin du parcours *macroscopique* du rayon  $\alpha$  dans le mica.

Si les deux phénomènes étaient identiques, pour obtenir des halos, il faudrait des flux de rayons  $\alpha$  neuf fois plus intenses que ceux nécessaires à la transformation métamictite, pour compenser l'absence de déplacements dus aux atomes de recul.

De plus, HENDERSON (1939) a pu estimer que  $3.10^7$  rayons  $\alpha$  émis par une source radioactive ponctuelle suffiraient à produire un halo dans le mica, et RUTHERFORD, auparavant, avait reproduit artificiellement un halo pléochroïque en faisant agir un grain de radium sur le mica, pendant un temps correspondant à une émission de  $10^9 \alpha$ .

Ces faibles irradiations suffisantes pour produire des halos montrent bien qu'on ne peut assimiler l'état métamictite à la transformation pléochroïque du mica.

D'autre part, si l'irradiation du mica a été relativement importante, on peut observer dans le halo une inversion du noircissement (JEDRZEJOWSKI, 1928; DEUTSCH, SARAH, HIRSCHBERG, D., PICCIOTTO, E., 1955) analogue à ce que l'on constate dans les plaques photographiques surexposées. Or on ne connaît aucune modification de ce genre dans les minéraux métamictes. Ce phénomène d'inversion, d'ailleurs, rend délicate toute détermination d'âge géologique fondée uniquement sur une mesure du degré de noircissement du halo.

Il semble donc, comme des travaux anciens tendaient à le démontrer, que la formation des halos pléochroïques doit être expliquée par un processus d'ionisation.

En effet, le halo se forme à la fin du parcours macroscopique du rayon  $\alpha$  dans le mica, c'est-à-dire quand le pouvoir d'ionisation de la particule rapide est le plus élevé. Et HENDERSON (1934), par des mesures photométriques sur des halos bien différenciés, a pu effectivement retrouver des courbes identiques aux courbes d'ionisation obtenues par BRAGG au cours du ralentissement des rayons  $\alpha$  dans les gaz. Ces deux derniers phénomènes sont donc très voisins. A la lumière des travaux récents nous pouvons donc admettre que l'ionisation produite dans un cristal par une particule  $\alpha$  qui s'y ralentit, permet à certains électrons d'être captés, d'être « pris au piège », dans des défauts réticulaires, ce qui entraîne la formation de centres colorés (centres F, F', etc.) créant de nouvelles bandes d'absorption optique, qui sont la cause du changement de coloration observé dans le cristal.

Il est donc incorrect de parler de « biotite métamictite » pour expliquer le pléochroïsme d'un halo.

**Métamictisation artificielle.**

En résumé, l'état de désordre caractérisant l'état métamict ne peut se former dans les minéraux et pour les conditions de température de la surface terrestre, que si ces solides possèdent des liaisons partiellement covalentes et si l'irradiation totale a été assez intense.

Les fortes intensités d'irradiation, qu'utilisent les techniques mettant en œuvre la libération des énergies nucléaires, confirment ces points de vue.

On peut calculer que pour obtenir un état métamict artificiel dans le zircon par exemple, il faut pouvoir disposer au minimum d'un flux de  $8 \times 10^{17} \alpha/\text{cm}^2$ , qui produira un état de désordre dans une mince couche du cristal de quelques centaines d'angströms. L'expérience de STACKELBERG et ROTTENBACH (1940), qui pensaient avoir obtenu un zircon métamict après lui avoir fait subir une irradiation maximum de  $8.10^{14} \alpha$ , ne paraît donc pas valable.

Récemment, on a pu obtenir un état de désordre comparable à l'état métamict en soumettant les substances à des irradiations prolongées dans des réacteurs nucléaires, faisant intervenir des flux très importants de neutrons rapides (près de  $10^{20} \alpha/\text{cm}^2$ ).

BERMAN et autres (1950), en soumettant un cristal de quartz à basse température à un flux de neutrons rapides ( $3.10^{19} \text{ n}/\text{cm}^2$ ), ont observé, pour des temps d'irradiation croissants, un passage graduel de la conductivité du quartz à celle d'un verre de silice. Dans une autre expérience, WITTELS (1953) a observé une transformation particulière de la structure dans un cristal de quartz. Dans ce cristal, après une irradiation aux neutrons rapides de  $6,6 \times 10^{19} \text{ n}/\text{cm}^2$  à  $100^\circ$ , toutes les réflexions  $2\theta > 90^\circ$  des rayons X sont devenues floues ou ont disparu. Les diagrammes de LAUE ne présenteraient plus qu'un nombre restreint de taches de réflexion et la symétrie du réseau avait été modifiée.

Ce sont là évidemment des transformations de la structure cristalline qui se rapprochent de celles observées dans les minéraux métamictes.

Enfin, pour des irradiations convenables, il faut rechercher dans les types de liaisons qui caractérisent les solides, la possibilité pour les atomes d'être déplacés d'une manière permanente.

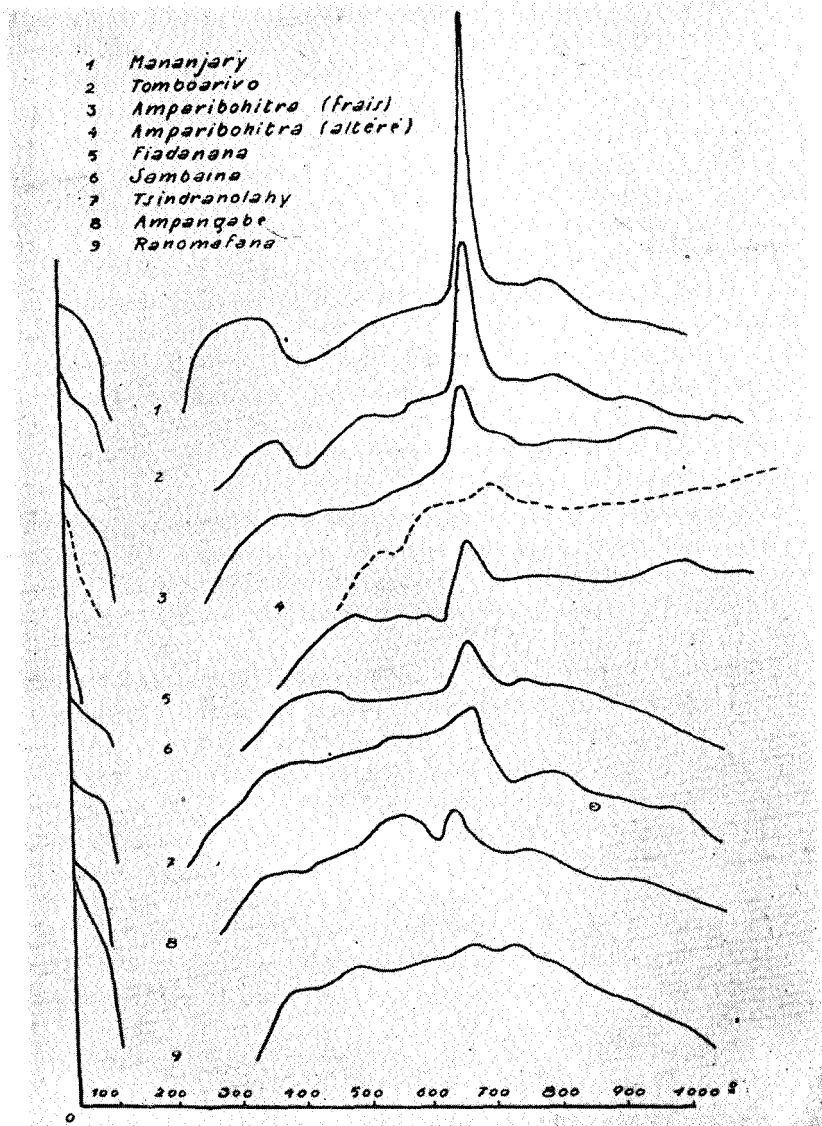


FIG. 2. — Analyse thermique différentielle de bétafites de Madagascar provenant de divers gisements.

Par exemple, dans le cas de l'uraninite et de la monazite, l'ionicité prépondérante des liaisons interatomiques permet le réarrangement réticulaire des atomes déplacés.

2<sup>o</sup> TRAVAUX SUR LA RECRISTALLISATION  
DES NIOBOTANTALATES ET TITANATES D'URANIUM  
ET DE THORIUM MÉTAMICTES.

J'ai donné plus haut les résultats de l'analyse thermique différentielle d'une série de minéraux, principalement des combinaisons du niobium, du tantale et du titane avec l'uranium, le thorium et les terres rares.

Nous avons ainsi mis en évidence des analogies et des différences entre les courbes ainsi obtenues, et avancé, pour les expliquer, l'hypothèse de transformations chimiques accompagnant la métamictisation ou lui succédant.

Pour tenter d'éclairer cette question nous nous sommes attachés plus particulièrement à l'étude de la bétafite (J. ORCEL et CL. LÉVY, 1953; J. ORCEL, D. FAUQUIER, M. FOEX, 1955) (1).

La teneur en uranium de ce minéral (26,6 à 28,6 %) et son âge (au moins 500 millions d'années pour les échantillons de Madagascar étudiés) doivent en principe l'avoir rendu complètement métamicté.

Mais pour évaluer le degré de métamictisation de ce minéral, les méthodes optiques d'examen de la biréfringence sont en défaut, car il recristallise dans le système cubique, comme le suggère les formes observées dans un grand nombre de cristaux.

L'analyse thermique différentielle effectuée sur des échantillons de bétafite de Madagascar provenant de gisements différents met en évidence un phénomène exothermique dont l'intensité est extrêmement variable avec les échantillons (fig. 2).

Cependant, l'analyse radiocristallographique démontre la recristallisation de toutes ces substances lorsque ce dégagement de chaleur s'est produit et, pour la plupart d'entre elles, le crochet exothermique se situe à la même température, environ 680°; d'autre part, l'étroitesse de ce crochet suggère une recristallisation isotherme.

Pour d'autres échantillons, le léger décalage du crochet exothermique vers des températures moins élevées peut sans

---

(1) Ces travaux sont exécutés avec l'aide d'une subvention du Commissariat à l'Énergie atomique.

doute s'expliquer par une différence de conductivité thermique due à une altération plus avancée du minéral, qui se traduit par une perte en eau à 110° plus élevée. Pour expliquer ces différences d'énergie mises en jeu lors de la recristallisation, nous avons songé à deux hypothèses :

1° Ou bien les bétafites sont à des stades métamictes différents, par suite d'une teneur différente en uranium;

2° Ou bien l'état amorphe a facilité une altération chimique caractérisée par l'apport d'éléments nouveaux et par le départ d'éléments constitutifs de l'espèce empêchant la reconstitution du motif cristallin originel.

La première hypothèse est peu probable étant donné la teneur en uranium et thorium et l'âge de ces minéraux. Signalons que sur un spectre DEBYE et SCHERRER d'un produit non calciné, on a décelé quelques raies d'intensité très faible dues à la présence d'anatase <sup>(1)</sup> dont nous n'avons pas encore pu expliquer l'origine (fig. 8).

La seconde hypothèse, celle de l'altération subie par le minéral postérieurement à sa mise en place, s'appuie sur l'analyse thermique de deux échantillons provenant du même gisement (Amparibohitra), mais présentant une différence d'altération nettement visible à l'œil nu.

Le produit altéré a libéré une quantité d'énergie beaucoup moins grande que le produit relativement frais.

Il s'agit donc de déterminer les rôles respectifs joués par la métamictisation proprement dite et l'altération chimique dans l'évolution du minéral.

Une autre particularité de ces courbes est à signaler. Outre le grand crochet endothermique à 110°, un second crochet beaucoup moins accentué se produit vers 450°. Il correspond aussi à une perte de poids (d'environ 2 %) vérifiée par l'analyse thermopondérale, et une étude statistique, effectuée sur les nombreuses courbes thermiques de bétafite que nous possédons, a montré que l'aire de ce crochet endothermique paraît proportionnelle à celle du crochet exothermique.

Nous poursuivons des recherches sur la signification de ce crochet.

Mais revenons à l'influence de l'altération sur l'ampleur du phénomène exothermique. La conséquence logique de cette

(1) Nous confirmons ainsi une observation de TAKUBO, J., UEDA, T. et NISHIMURA, S., *J. Géol. Soc. Jap.*, 57, n° 668, p. 171.

influence est qu'il n'y a pas correspondance entre l'énergie de recristallisation et l'énergie absorbée au cours de la métamictisation; ainsi la mesure de l'aire du crochet exothermique ne permet pas d'évaluer l'énergie de métamictisation.

D'ailleurs, les données citées ci-dessus pour la gadolinite montrent qu'il en est ainsi, même s'il n'y a pas altération postérieure du minéral.

D'autre part, on a admis généralement que la métamictisation conduisait à une destruction du réseau insuffisante pour faire obstacle au rétablissement de la structure initiale par la chaleur.

Or les méthodes actuelles (rayons X et méthodes optiques) ne permettent pas de le prouver, car elles ne donnent pas de mesure précise du degré de métamictisation.

De plus, les autoradiographies faites sur plusieurs cristaux de niobotantalates et titanates d'uranium mettent en évidence souvent une *hétérogénéité marquée* (fig. 3, 4 et 5) dans la répartition de la radioactivité au sein du cristal. Ce phénomène a été décrit par C. FRONDEL, W. H. NEWHOUSE et R. F. JARRELL (1942), et nous l'avons constaté nous-mêmes sur la bétafite, la davidite, l'euxénite.

Il est donc bien difficile de conclure, comme certains auteurs l'on fait, que la chaleur de recristallisation d'un minéral serait proportionnelle au nombre de liaisons rompues dans son réseau. On peut même penser que l'état de désordre des atomes est tel que, par accroissement de l'agitation thermique, ceux-ci pourraient se regrouper dans d'autres combinaisons que le minéral initial, appartenant à des niveaux d'énergie inférieurs, par exemple sous forme d'oxydes.

C'est dans le but de déterminer la nature de ces regroupements que nous étudions la fusion et la recristallisation des niobotantalates et titanates d'uranium, en utilisant le four solaire, afin d'éviter les échanges avec les supports.

Nous avons expérimenté notamment sur deux bétafites de Madagascar : (n° 147.11) Tomboarivo et (n° 120.197) Ranomafana. Les échantillons ont été fondus à l'aide d'une des techniques de traitement à haute température par le rayonnement solaire concentré, mises au point au Laboratoire de l'Énergie Solaire de Montlouis (1). La masse à traiter a été

---

(1) TROMBE, F. et FOEX, M., Colloque du C.N.R.S. sur les Hautes Températures.

placée au foyer d'un appareil de 2 kw de façon à produire la fusion d'une portion de 1 cm<sup>2</sup> environ.

Après refroidissement sans recuit, on voit déjà à l'œil nu que la masse fondue, brun foncé, possède une cristallinité très nette. L'observation microscopique en lames minces met en évidence dans les deux cas un agrégat de baguettes opaques

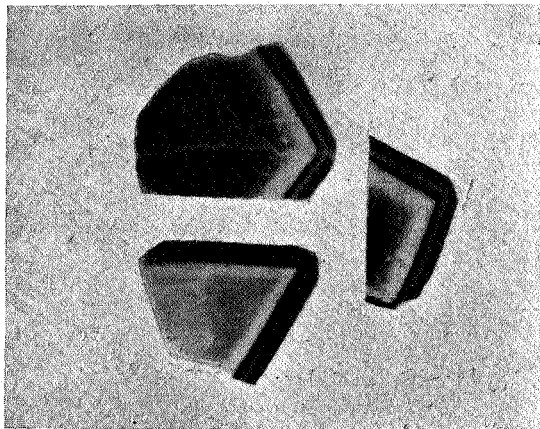


FIG. 3. — **Hétérogénéité de répartition de la radioactivité dans une bêtafite de Madagascar.**

Autoradiographie de sections polies diversement orientées dans un cristal octaédrique de la bêtafite de Fiadanana (Madagascar). Les plages impressionnées sont d'autant plus sombres qu'elles sont plus radioactives. On voit ainsi que la radioactivité se répartit suivant des zones d'accroissement parallèles aux faces de l'octaèdre  $a^1$  (111).

(Cliché D. Fauquier.)

délimitant des plages de deux autres constituants différents (fig. 6), rouge-brun, translucides et biréfringents. L'impression photographique, sur plaque nucléaire, d'une section polie de ces agrégats montre que la radioactivité s'est concentrée dans les constituants biréfringents. Les baguettes opaques sont à peine radioactives (fig. 7).

D'autre part, si l'on compare les diagrammes X effectués sur la poudre de ces agrégats à ceux obtenus avec les mêmes bêtafites après leur recristallisation consécutive au phénomène exothermique, mais sans fusion, on constate l'identité presque complète de leurs raies en position et en intensité (fig. 8). L'une



et l'autre catégorie de spectres renferme notamment les raies du rutile, ce qui conduit à rapporter probablement à ce minéral les baguettes opaques.

Il semble donc bien que la bétafite recristallise en donnant un assemblage d'espèces différentes.

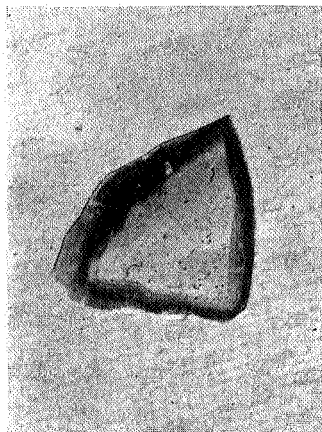


FIG. 4.

FIG. 4. — Autoradiographie montrant la répartition zonale de la radioactivité dans un cristal de davidite du Mozambique.

(Cliché P. Pellas.)

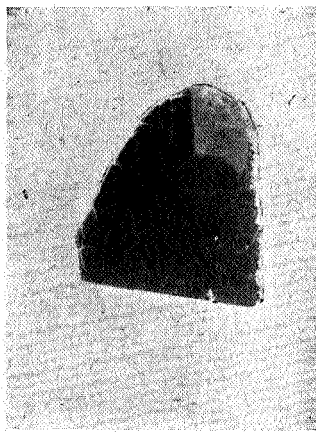


FIG. 5.

FIG. 5. — Autoradiographie montrant une répartition inégale (par plages) de la radioactivité dans un cristal d'euxénite de Madagascar.

(Cliché P. Pellas.)

Pour le zircon et pour la thorite (KOSTYLIEVA, 1946; STOTT et HILLIARD, 1946), on a constaté que par recristallisation (sans fusion préalable) on obtenait dans certains cas, soit  $ZrO_2$  et de la silice (quartz  $\beta$  ou tridymite), soit  $ThO_2$  et  $SiO_2$  (PABST, 1952).

D'autre part, étant donné l'âge (Paléozoïque ancien) et la forte radioactivité des bétafites parmi les diverses espèces métamictes, on peut considérer que ces minéraux sont parvenus au terme de leur métamictisation.

Par conséquent, la recristallisation des divers individus de cette espèce devrait donner lieu à des libérations d'énergie calorifique voisines.



**FIG. 6. — Section mince taillée dans une bétafite (Ranomafana, Madagascar) fondue au four solaire et montrant les baguettes du constituant opaque et des constituants brun-rouge translucides.**  
(Gross. 100.)

(Cliché D. Fauquier.)



**FIG. 7. — Autoradiographie d'une section polie taillée dans le même morceau de bétafite fondue au four solaire et montrant la concentration de la radioactivité dans les constituants translucides. Le constituant opaque n'est pratiquement pas radioactif.**  
(Gross. 60.)

(Cliché D. Fauquier.)

Or il n'en est pas ainsi, car des échantillons de radioactivité voisine donnent des crochets exothermiques d'ampleur extrêmement variable. Et si l'on appliquait à ces minéraux la méthode de détermination des âges indiquée par KULP, VOLCHOK et HOLLAND, 1950, on parviendrait à des divergences inadmissibles pour l'âge des pegmatites de Madagascar.

Il n'y a donc pas de relation simple pour ces minéraux, entre

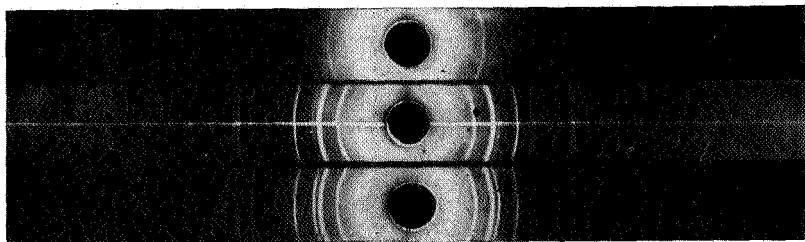


FIG. 8. — Diagrammes de rayons X (méthode de Debye et Scherrer) (radiation K du cuivre) de la bétafite de Ranomafana (Madagascar). *a* : desséchée à 100° et non calcinée; *b* : ayant recristallisé par chauffage à 1.000° sans fusion; *c* : ayant recristallisé après fusion au four solaire.

On note : dans les diagrammes *b* et *c* la présence des raies du rutile; dans le diagramme *a*, quelques raies faibles de l'anatase, dont nous n'avons pas encore expliqué l'origine.

le nombre de liaisons détruites dans leur réseau et l'aire du crochet exothermique de recristallisation sous l'action de la chaleur.

#### CONCLUSION.

On voit par ce rapide exposé que l'intérêt des recherches sur les minéraux se trouvant à l'état métamictite est apparu surtout lorsqu'on s'est aperçu que cet état était dû à l'émission  $\alpha$  des atomes radioactifs entrant dans la constitution de ces minéraux.

Du point de vue géochimique, une connaissance plus approfondie du processus de métamictisation peut contribuer à préciser certains aspects des changements produits dans l'écorce terrestre par la désintégration des éléments radioactifs, et du point de vue géologique, moyennant certaines précautions, ces recherches nous apportent des données sur l'âge des roches renfermant des minéraux métamictes.

Du point de vue cristallochimique, les observations faites sur les cristaux naturels métamictes, comparées à celles que fournit la métamictisation artificielle, sont susceptibles de nous aider efficacement à définir la nature des forces de liaison qui assurent la cohésion entre les atomes du cristal et à comprendre les modifications de l'énergie cristalline sous diverses influences internes ou externes.

Enfin, elles peuvent donner aux physiciens et aux ingénieurs des laboratoires de physique nucléaire et des centrales atomiques, d'utiles indications pour l'étude des dégradations subies sous l'action des rayonnements de grande énergie par certains matériaux utilisés dans la construction des réacteurs nucléaires.

#### BIBLIOGRAPHIE.

- ARNOTT, RONALD J., 1950, X-ray diffraction data on some radioactive oxide minerals. (*Amer. Miner.*, 35, pp. 386-400.)
- BERMAN, A., KLEMENS, P. G. et SIMON, F. E., 1950, *Nature*, G. B., 166 p. 864.
- BERZELIUS, J., 1815, Undersökning af Gadolinitens sammansättning. (*Afhandl. Fys. Kem. Min.*, [4], pp. 217-236.)
- BROEGGER, W. C., 1890, Die Mineralien der Syenitpegmatit-gänge der süd-norwegischen Augit- und Nephelinsyenite. (*Zeit. Krist.*, 16, pp. 110, 122-126, 174-180, 389.)
- 1893, Amorphe; Salmonsens store illustrerede Konversationslexikon, 1, 742-743. (Extrait de *Zeit. Krist.*, 25, pp. 427-428, 1896.)
- BROOKER, E. J. and NUFFIELD, E. W., 1951, Studies of radioactive compounds IV. Pitchblende from Lake Athabasca. (*Geol. Soc. Am. Bull.*, 62, pp. 1425-1426.)
- CONYBEARE, C. E. B. and FERGUSON, R. B., 1950, Metamict pitchblende from Goldfields, Saskatchewan and observations on some ignited pitchblendes. (*Amer. Min.*, 35, pp. 401-406.)
- DES CLOIZEAUX, A. et DAMOUR, A., 1860, Examen des propriétés optiques et pyrogénétiques des minéraux connus sous les noms de gadolinites, allanites, orthites, euxénite, tyrite, yttrotantalite et fergusonite. (*Ann. Chim. phys.*, [3], 59, pp. 357-379.)
- DEUTSCH, SARAH, HIRSCHBERG, D. et PICCIOTTO, E., 1955, Mesure des âges géologiques par les halos pléochroïques. (*Experientia*, vol. XI, 5, p. 172.)
- ELLSWORTH, H. V., 1925, Radioactive minerals as geological age indicators. (*Am. Journ. Sc.*, 209, pp. 127-144 [p. 138].)
- 1932, Rare element minerals in Canada. (*Dept. of Mines Canada, Geol. Surv. Br., Econ. Geol. Ser.*, n° 11, pp. 1-272 [pp. 81-104].)
- FAESSLER, A., 1942, Untersuchungen zum Problem des metamikten Zustandes. (*Zeit. Krist.*, 104, pp. 81-113.)

- FRONDEL, C., NEWHOUSE, W. H. and JARRELL, R. F., 1942, Spatial distribution of minor elements in single-crystals. (*Amer. Min.*, 27, pp. 726-745 [p. 730].)
- GOLDSCHMIDT, V. M., 1924, Ueber die Umwandlung Krystallisierter Minerale in den metamikten Zustand (Isotropisierung). (*Norsk. Ak. Skr.*, I, 1, n° 5, Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente III [Anhang], pp. 51-58.)
- HAMBERG, AXEL, 1914, Die radioaktiven Substanzen und die geologische Forschung. (*Geol. For. For.*, 36, pp. 31-96.)
- HENDERSON, G. H., 1934, Determining the age of certain minerals. (*Proc. Roy. Soc. Lond.*, 145 A, pp. 591-598.)
- 1939, A quantitative study of pleochroic haloes. (*Ibid.*, 173 A, pp. 238-264.)
- HOLLAND, HEINRICH D. and KULP, LAURENCE J., 1950, Geological age from metamict minerals. (*Science*, 111, p. 312.)
- HUTTON, C. OSBORNE, 1950, Nature and cause of the metamict state in studies of heavy detrital minerals. (*Geol. Soc. Am.*, Bull. 61, pp. 635-716.)
- JEDRZEJOWSKI, H., 1928, Sur le phénomène d'inversion dans la biotite soumise à l'action des rayons X. (*C. R. Ac. Sc.*, 186, p. 135.)
- JIROV, K. K., 1952, Sur le passage du zircon à l'état métamict (en russe). (*Dokl. Akad. Nauk, SSSR*, 85, n° 4, pp. 889-891.)
- JOLIOT-CURIE, M<sup>me</sup> I., 1946, Sur la possibilité d'étudier l'activité des roches par l'observation des rayons  $\alpha$  dans l'émulsion photographique. (*Journ. Phys.*, V, 7, pp. 313-319.)
- KERR, PAUL F. and HOLLAND, H. D., 1951, Differential thermal analyses of davidite. (*Amer. Min.*, 36, pp. 563-572.)
- KOSTYLEVA, 1946, Recueil de questions de minéralogie, géochimie et pétrographie. (*Fersman Mem. Vol.*, p. 27.)
- KULP J. L., VOLCHOK, L. H. and HOLLAND, H. D., 1952, Age from metamict minerals. (*Amer. Min.*, 37, pp. 709-718.)
- LACROIX, A., 1922-1923), Minéralogie de Madagascar, vol. I, pp. 371, 376, 378, 386 et 451.
- LIEBISCH, TH., 1910, Ueber die Rückbildung des Kristallisierten Zustandes aus dem amorphen Zustande beim Erhitzen pyrognomischer Mineralien. (*Ak. Berlin Ber.*, I, pp. 350-364.)
- MACHATSCHKI, 1941, Zur frage der stabilität des Zirkongitters. (*Zentbl. Min.*, A, pp. 38-40.)
- MICHEL-LEVY, A., 1899, Propriétés optiques des auréoles polychroïques. (*C.R. Ac. Sc.*, 109, pp. 973-975.)
- ORCEL, J., 1953, Analyse thermique différentielle de quelques minéraux métamictes. (*Ibid.*, 236, pp. 1052-1054.)
- ORCEL, J. et LEVY, C., 1953, Analyse thermique de la bétafite, minéral métamict. (*Ibid.*, 236, pp. 1177-1179.)
- ORCEL, J., FAUQUIER, D. et FOEX, M., 1955, Données nouvelles sur la recristallisation des minéraux métamictes. (*Ibid.*, 241, p. 658.)

- PABST, A., 1952, The metamict State. (*Amer. Min.*, 37, pp. 137-157.)
- PAULING, L., The formulas of antimonic Acid and the antimonates. (*Amer. Chem. Soc. Journ.*, vol. 55, pp. 1895-1900.)
- PELLAS, P., 1951, Sur la destruction spontanée des réseaux cristallins des minéraux radioactifs. (*C.R. Ac. Sc.*, 233, pp. 1369-1371.)
- 1954, Sur la formation de l'état métamictite dans le zircon. (*Bull. Soc. fr. Min. Crist.*, 77, pp. 447-460.)
- 1954, Sur une fergusonite anisotrope de Naegi (Japon). (*Ibid.*, 77, pp. 461-473.)
- PETERSON, W., 1890, Studier öfver gadolinit. (*Geöl. För. Förh.*, 12, pp. 275-347.)
- PRIOR, G. T., 1894, On fergusonite from Ceylon. (*Min. Mag.*, 10, pp. 234-237.)
- ROSE, H., 1843, Ueber die Lichterscheinung beim Glühen des Chromoxyds und des Gadolinit. (*Ann. Phys.*, 59, pp. 479-481.)
- SABATIER, G., 1954, La mesure des chaleurs de transformation à l'aide de l'analyse thermique différentielle. (*Bull. Soc. fr. Min. Crist.*, 77, pp. 1077-1083 [p. 1079].)
- SCHERRER, TH., 1840, Untersuchung des allanit, orthit, cerin und gadolinit. (*Ann. Phys.*, 51, pp. 407-422 et 465-505.)
- SEITZ, F., 1949, On the disordering of solids by action of fast massive particles. (*Disc. Faraday Soc.*, n° 5, pp. 271-282.)
- SPENCER, L. J., 1904, Irregularly developed crystals of zircon (sp. gr. 4.0). (*Min. Mag.*, 14, pp. 43-48.)
- STACKELBERG, M. VON und CHUDOBA, K., 1937, Dichte und Struktur des Zirkons. II. (*Zeit. Krist.*, 97, pp. 252-262.)
- STACKELBERG, M. VON und ROTTENBACH, E., 1940, Dichte und Struktur des Zirkons. III und IV. (*Ibid.*, 97, pp. 173-182 et 207-208.)
- STEVANOVIC, S., 1902, Ueber einige Kupfererze und Beiträge zur Kenntniss der Zirkongruppe. (*Ibid.*, 37, pp. 237-256.)
- STOTT, W. H. and HILLIARD, A., 1946, Variation in structure of zircon. (*Min. Mag.*, 27, n° 193, pp. 198-203.)
- TOMKEIEFF, S. I., 1946, The geochemistry of uranium. (*Science Progress*, 34, pp. 696-712.)
- VEGARD, L., 1916, Results of crystal analysis. (*Phil. Mag.*, [6], 32, pp. 65-96.)
- VERNADSKY, W. J., 1934, Esquisses de Géochimie (en russe), Moscou et Lénin-grad.
-