

Contribution à l'étude des silicates de cuivre. Différenciation de la shattuckite et de la planchéite. Structure atomique de la shattuckite

PAR M.-TH. LE BIHAN,

Laboratoire de Minéralogie et de Cristallographie de la Faculté des Sciences de Paris, associé au C. N. R. S.

Résumé. — La shattuckite et la planchéite sont deux minéraux différents; ceci a été mis en évidence par la détermination des deux densités ($d_s = 4,07$, $d_p = 3,84$) et par la réalisation des deux diagrammes de poudre effectués sur chambre Seemann-Bohlin et avec double monochromateur. Nous avons tenté d'établir les formules chimiques par une étude structurale; nous avons ainsi attribué à la shattuckite la composition $\text{Cu}_5(\text{SiO}_3)_4(\text{OH})_2$, ($d_{calc.} = 4,14$).

La shattuckite appartient au groupe spatial $Pcab$; les paramètres de la maille élémentaire sont :

$$a = 9,88, \quad b = 19,82, \quad c = 5,39 \text{ \AA}.$$

La structure, déterminée par la méthode d'« essais et retouches » à partir de l'étude des projections de Patterson, montre des chaînes infinies $(\text{SiO}_3)_n$ de type pyroxène, s'étendant parallèlement au vecteur période \vec{c} .

On remarque, dans ce minéral, deux types d'atomes de cuivre différents du point de vue chimique : les uns, possédant la coordination 4, forment des chaînes infinies $(\text{CuO}_2)_n$ parallèles à \vec{c} ; les autres se trouvent au centre d'un octaèdre déformé dont les sommets sont occupés par 4 atomes d'oxygène et 2 groupements OH.

La structure de la planchéite est actuellement en cours d'étude.

Abstract. — Shattuckite and plancheite are two different minerals as shown by the difference in their densities ($d_s = 4,07$, $d_p = 3,84$) and in their X-ray patterns (Seemann-Bohlin). The chemical composition of shattuckite deduced from the structural study is $\text{Cu}_5(\text{SiO}_3)_4(\text{OH})_2$, ($d_{calc.} = 4,14$).

Shattuckite crystallizes in the space group $Pcab$; the unit cell dimensions are :

$$a = 9,88, \quad b = 19,82, \quad c = 5,39 \text{ \AA}.$$

The structure, solved by « trial and error » methods using Patterson and Fourier syntheses, has infinite chains $(\text{SiO}_3)_n$ of pyroxene type parallel to $[001]$.

There are two types of Cu-atoms : the first type, with 4-fold coordination, gives infinite chains $(\text{CuO}_2)_n$ parallel to $[001]$; the Cu-atoms of the second type are situated in an octahedron, the corners of which are occupied by 4 oxygen atoms and two OH groups.

From now, we are studying the structure of plancheite.

I. — INTRODUCTION.

Nous avons entrepris l'étude structurale de trois silicates de cuivre à texture fibreuse : shattuckite, planchéite et bisbeeite.

La planchéite, décrite initialement par Lacroix en 1908, et la shattuckite, décrite pour la première fois par Schaller en 1915, se présentent toutes deux en agrégats fibreux de même apparence, desquels il est extrêmement

difficile d'isoler un monocristal de dimensions suffisantes pour permettre la réalisation de diagrammes de diffraction de rayons X. Les deux espèces sont en général intimement associées, ce qui empêche l'établissement de la formule chimique de chacune d'elles à partir des procédés d'analyse quantitative classiques.

Nous avons tenté d'effectuer une analyse structurale, ce qui nous a conduit à attribuer à la shattuckite la formule : $\text{Cu}_5(\text{SiO}_3)_4(\text{OH})_2$.

II. — DIFFÉRENCIATION DE LA SHATTUCKITE ET DE LA PLANCHÉITE.

Nous avons trié les deux minéraux en tenant compte de la petite différence existant entre leurs paramètres respectifs selon l'axe de fibre ; ces paramètres étant : 5,39 Å pour la shattuckite et 5,30 Å pour la planchéite.

Les densités, imprécises en raison du faible volume de matière utilisée, sont suffisamment différentes pour permettre de distinguer les deux espèces. :

$$\text{Shattuckite : } d = 4,07 \pm 0,08$$

$$\text{Planchéite : } d = 3,84 \pm 0,07.$$

En utilisant les fibres ainsi triées, nous avons effectué deux diagrammes de poudre sur chambre Seemann-Bohlin et avec double monochromateur ; ces deux diagrammes sont reproduits sur les figures 1 et 2 ; les tableaux I et II indiquent le dépouillement de ces diagrammes.

Les monocristaux de shattuckite, que nous avons choisis pour la détermination de la structure, ont été prélevés sur un échantillon provenant de la mine d'Ajo (Arizona). Les monocristaux de planchéite utilisables pour l'étude complète aux rayons X sont très rares ; nous en avons isolé deux sur un échantillon provenant de la mine de Mindouli, au Congo.

Guillemin et Pierrot (1961) ont donné le dépouillement de trois diagrammes de Debye-Scherrer effectués à partir d'échantillons de planchéite originaires respectivement de Tantara, Reneville et Mindouli, au Congo. Ces trois diagrammes, pratiquement identiques, donnent des résultats comparables, pour l'essentiel, à ceux que nous avons obtenus avec nos échantillons de planchéite.

TABLEAU I.

I	$d_{mes.}$	I	$d_{mes.}$
F	9.92	f	2.349
F	4.96	m	2.316
TF	4.42	f	2.249
F	3.61	m	2.115
TF	3.49	m	1.933
F	3.30	f	1.840
f	3.12	F	1.812
F	2.91	f	1.780
m	2.78	f	1.755
F	2.74	m	1.668
TF	2.68	TF	1.623
m	2.465	F	1.563
TF	2.382	mf	1.471

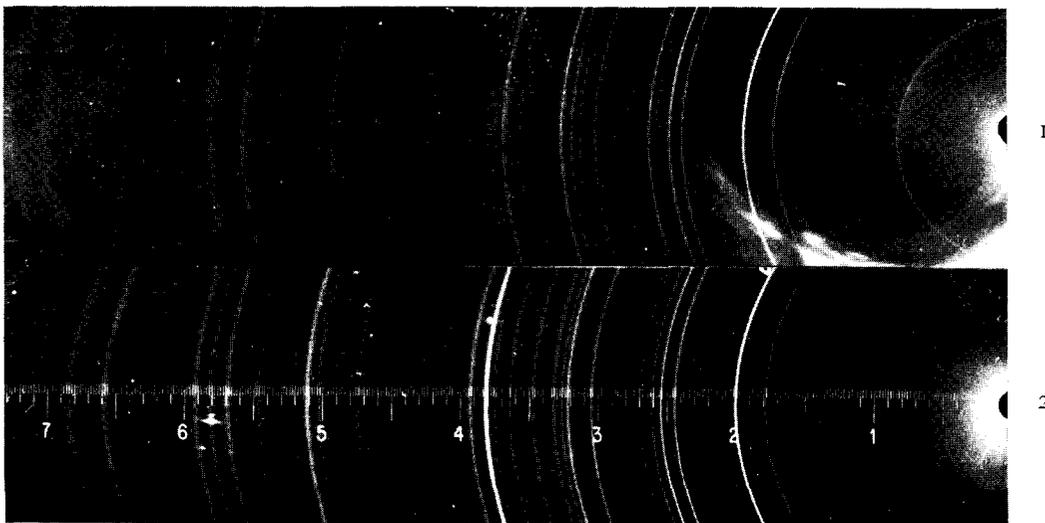


FIG. 1. Diagramme de poudre de la planchéite. — FIG. 2. Diagramme de poudre de la shattuckite.

Par contre, la densité indiquée par Guillemin et Pierrot ($d = 3,95$) semble prouver que l'échantillon utilisé pour la mesure renfermait, en parties sensiblement égales, des cristaux de planchéite ($d = 3,84$) et de shattuckite ($d = 4,07$).

Guillemin et Pierrot reproduisent, dans le même article, le dépouillement du diagramme de Debye-Scherrer de la shattuckite publié antérieurement par Ming Shan Sun (1961). Or, ce diagramme est tout à fait semblable à celui que nous publions dans le présent article pour la shattuckite ; il présente par rapport aux diagrammes de planchéite quelques différences dont nous indiquons les plus sensibles ci-après :

Les raies intenses correspondant aux distances inter-réticulaires de la shattuckite : $d = 3,40 - 2,578 - 2,362 - 2,300 - 1,592$ et $1,435 \text{ \AA}$ n'apparaissent pas sur les diagrammes de planchéite ; à la raie intense $d = 2,929 \text{ \AA}$ de la shattuckite correspond une raie intense

mais légèrement déplacée ($d = 2,91 \text{ \AA}$) pour la planchéite ; à la raie très intense $d = 1,787 \text{ \AA}$ de la shattuckite correspond une raie très faible ($d = 1,780 \text{ \AA}$) de la planchéite ; enfin, les raies $d = 2,349 - 2,316$ et $2,249$ de la planchéite sont absentes du diagramme de shattuckite.

III. — STRUCTURE ATOMIQUE DE LA SHATTUCKITE.

Les paramètres de la maille élémentaire ont été mesurés sur des diagrammes de cristal tournant et de Weissenberg effectués avec la radiation $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$) en faisant tourner un monocristal autour de sa direction d'allongement. Les résultats sont les suivants :

$$\begin{aligned} a &= 9,88 \pm 0,03 \text{ \AA} \\ b &= 19,82 \pm 0,05 \text{ \AA} \\ c &= 5,39 \pm 0,02 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Seules apparaissent sur les clichés les réflexions :

$$\begin{aligned} hol &\text{ pour } h = 2n \\ hko &\text{ pour } k = 2n \\ okl &\text{ pour } l = 2n. \end{aligned}$$

Ce système d'extinctions conduit sans ambiguïté au groupe spatial $Pcab$ dont les positions générales sont de multiplicité 8.

A. — Étude structurale.

Nous avons étudié les projections de Patterson effectuées parallèlement aux vecteurs périodes \vec{c} et \vec{a} .

Nous avons ainsi localisé 2 atomes de cuivre indépendants (Cu_I et Cu_{II}), en positions générales, soit 16 atomes de cuivre dans la maille élémentaire.

Les projections de Fourier obtenues en affectant aux facteurs de structure observés les signes correspondant aux contributions calculées à partir des positions de ces atomes de cuivre font apparaître un nouvel atome de cuivre Cu_{III} au centre de symétrie de la maille, soit en position 4. Nous avons ainsi trouvé les coordonnées de 20 atomes de cuivre dans la maille élémentaire.

Par la méthode d'« essai et erreur », nous avons placé les atomes légers, soit 2 atomes de silicium et 6 atomes d'oxygène, tous en positions générales.

TABLEAU II.

I	$d_{mes.}$	hkl
m	9.92	020
F	4.96	040
TF	4.42	140 220
F	3.62	201
TF	3.50	240
mF	3.40	141 221
m	3.304	060
mf	3.119	320
TF	2.929	241
TF	2.785	311
F	2.729	200 340
mF	2.695	321 002
m	2.578	112
mF	2.468	400
m	2.386	180 420
TTF	2.362	042 202
F	2.300	142 222 351
tf	2.130	242
tff	2.078	062
f	2.034	162 322
f	1.936	520
mf	1.917	172
mF	1.817	082 402
TF	1.787	182 422
mf	1.758	113 362
m	1.686	203
TF	1.623	1.12.0 620
mF	1.592	0.10.2 462
F	1.565	2.12.0
TF	1.435	562

L'équilibre des charges électriques requiert alors la présence de $8(\text{OH})^-$ dans la maille élémentaire. Ce groupement (OH) étant placé en position générale, le facteur R atteint 0,28 pour l'ensemble des facteurs de structure du réseau réciproque.

La densité calculée à partir de la composition chimique ainsi déterminée est de 4,14; ceci exclut la présence, dans ce minéral, de molécules H_2O supplémentaires.

Nous avons donc conclu à la formule :



Un affinement par la méthode des moindres carrés a permis d'abaisser le facteur R jusqu'à la valeur $R = 0,21$. L'essentiel de ces résultats a été publié par M. T. Le Bihan (1966).

B. — Description de la structure.

Les coordonnées atomiques sont consignées dans le tableau III.

TABLEAU III.

Coordonnées atomiques.

	x	y	z
Cu_I	0.245	0.2805	0.780
Cu_{II}	0.163	0.5290	0.565
Cu_{III}	0.500	0.5000	0.500
Si_I	0.462	0.3685	0.000
Si_{II}	0.585	0.3485	0.500
O_1	0.302	0.3510	0.00
O_2	0.473	0.4485	0.05
O_3	0.502	0.330	0.25
O_4	0.504	0.332	0.75
O_5	0.698	0.2900	0.50
O_6	0.645	0.4220	0.53
OH	0.684	0.548	0.32

On observe, dans cette structure, des chaînes infinies $(\text{SiO}_3)_n$ de type pyroxène, s'étendant parallèlement au vecteur période \vec{c} .

On distingue, dans ce minéral, deux types d'atomes de cuivre jouant des rôles chimiquement différents :

Ce sont :

1) Les atomes, tels que Cu_I , qui se trouvent chacun au centre d'un carré légèrement déformé dont les sommets sont occupés par 4 atomes d'oxygène (tels que O_1 , O'_1 , O'_5 et O''_5) appartenant à 4 chaînes $(\text{SiO}_3)_n$ différentes; chacun de ces atomes d'oxygène est relié à 2 atomes de cuivre se correspondant par l'opération du miroir de type c . On a ainsi des chaînes infinies $(\text{CuO}_2)_n$, en « tôle ondulée », s'étendant parallèlement au vecteur période \vec{c} , et reliant entre elles 4 chaînes $(\text{SiO}_3)_n$ (fig. 3).

2) Les atomes tels que Cu_{II} et Cu_{III} qui se trouvent chacun au centre d'un octaèdre déformé dont 4 sommets sont occupés par des atomes d'oxygène provenant des chaînes $(\text{SiO}_3)_n$ et dont les 2 autres sommets sont occupés par des groupements (OH).

La figure 3 montre la projection de la structure parallèlement au vecteur période \vec{c} .

Dans la chaîne infinie $(\text{CuO}_2)_n$ les atomes de cuivre tels que Cu_I et Cu_I , sont distants de 2,70 Å.

Les atomes Cu_{II} et $\text{Cu}_{II'}$ sont distants de 3,19 Å, cependant que la distance $\text{Cu}_{II'}-\text{Cu}_{III}$ est de 2,90 Å.

Les principales distances interatomiques sont consignées dans le tableau IV. On remarque que la coordination octaédrique autour des atomes tels que $\text{Cu}_{II'}$ est construite à partir de 4 liaisons relativement courtes situées approximativement dans un plan ($\text{Cu}_{II'}-\text{O}_2$, $\text{Cu}_{II'}-\text{O}'_6$, $\text{Cu}_{II'}-\text{O}''_2$, et $\text{Cu}_{II'}-(\text{OH})'$) et de 2 liaisons beaucoup plus longues ($\text{Cu}_{II'}-\text{O}_6$ et $\text{Cu}_{II'}-(\text{OH})$) dont les directions s'écartent légèrement de la perpendiculaire au plan moyen des 4 liaisons courtes.

Les atomes d'oxygène tels que O_1 et O_5 sont liés chacun à 1 atome de silicium et à 2 atomes de cuivre de type Cu_I (à coordination 4); les atomes d'oxygène de type O_2 et O_6 sont liés chacun à un atome de silicium et à 3 atomes de cuivre à coordination octaédrique (deux de ces liaisons Cu-O étant sensiblement plus fortes que la troisième). Chaque groupement (OH) est lié fortement à 2 atomes de cuivre à coordination octaédrique et moins fortement à un troisième atome de cuivre du même type.

On observe, par ailleurs, une assez forte distorsion des tétraèdres (SiO_4) , tout à fait comparable à celle que nous avons signalée dans la structure d'un autre silicate de cuivre : la papagoïte (1965, M.-T. Le Bihan et C. Guillebert).

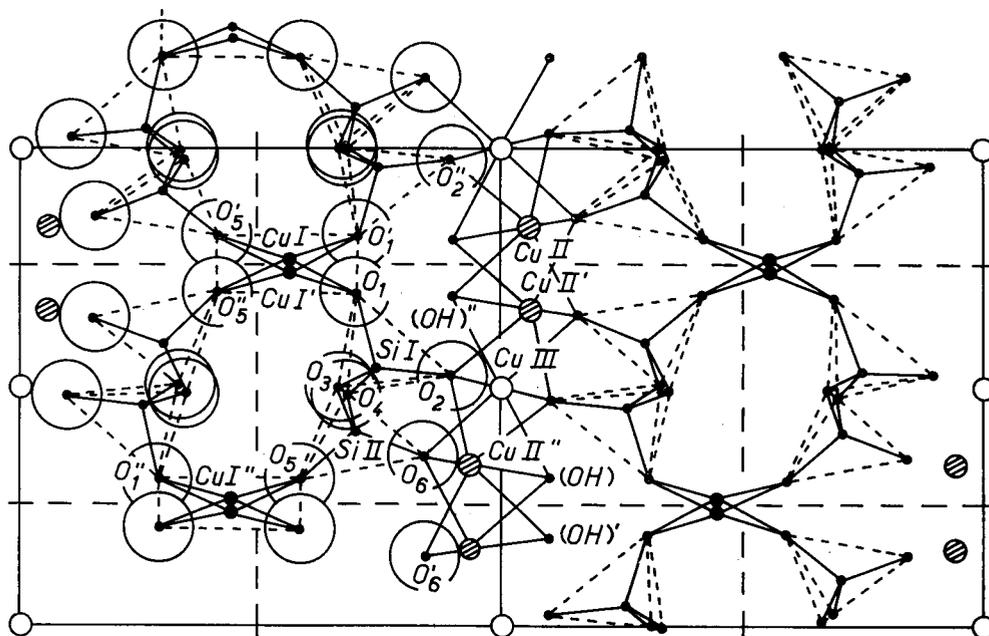


Fig. 3. — Projection de la structure sur le plan (001).

Les liaisons interatomiques sont représentées en traits pleins et les contours des polyèdres de coordination sont figurés en pointillés.

TABLEAU IV.

$\text{Cu I}-\text{O}_1$	$= 1,91 \text{ \AA}$	$\text{O}'_1-\text{O}'_5$	$= 2,79 \text{ \AA}$	$\text{Si I}-\text{O}_1$	$= 1,62 \text{ \AA}$
$\text{Cu I}-\text{O}'_1$	$= 2,10$	$\text{O}_1-\text{O}'_5$	$= 2,79$	$\text{Si I}-\text{O}_2$	$= 1,60$
$\text{Cu I}-\text{O}'_5$	$= 2,10$	$\text{O}_1-\text{O}'_1$	$= 2,88$	$\text{Si I}-\text{O}_3$	$= 1,60$
$\text{Cu I}-\text{O}'_5$	$= 1,91$	$\text{O}'_5-\text{O}'_5$	$= 2,88$	$\text{Si I}-\text{O}_4$	$= 1,58$
$\text{Si II}-\text{O}_5$	$= 1,62$	O_5-O_6	$= 2,66$	O_6-O_3	$= 2,74$
$\text{Si II}-\text{O}_6$	$= 1,58$	O_3-O_3	$= 2,50$	O_4-O_3	$= 2,70$
$\text{Si II}-\text{O}_3$	$= 1,62$	O_5-O_1	$= 2,49$	$\text{Cu III}-\text{O}_2$	$= 2,64$
$\text{Si II}-\text{O}_4$	$= 1,60$	O_6-O_4	$= 2,56$	$\text{Cu III}-\text{O}_6$	$= 2,12$
$\text{Cu III}-\text{OH}$	$= 2,27$	$\text{Cu II}''-\text{O}'_6$	$= 2,18$	$\text{Cu II}''-\text{(OH)}$	$= 2,58$
$\text{Cu II}''-\text{O}_6$	$= 2,40$	$\text{Cu II}''-\text{O}_2$	$= 2,08$		
$\text{Cu II}''-\text{O}_2$	$= 2,02$	$\text{Cu II}''-\text{(OH)'}'$	$= 2,24$		
$\widehat{\text{O}'_5\text{Si II}\text{O}_6}$	$= 114^\circ$	$\widehat{\text{O}'_5\text{Si II}\text{O}_4}$	$= 101^\circ$	$\widehat{\text{O}_6\text{Si II}\text{O}_3}$	$= 117^\circ$
$\widehat{\text{O}'_5\text{Si II}\text{O}_3}$	$= 102^\circ$	$\widehat{\text{O}_6\text{Si II}\text{O}_4}$	$= 110^\circ$	$\widehat{\text{O}_4\text{Si II}\text{O}_3}$	$= 115^\circ$

BIBLIOGRAPHIE

- EVANS, H. et MROSE, M. (1966). — *Sciences*, 154, n° 3748, 506.
- GUILLEMIN et PIERROT (1961). — *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 84, 276.
- LE BIHAN, M. Th. et GUILLEBERT, C. (1965). — *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 88, 119.
- LE BIHAN, M.-Th. (1966). — *C. R. Acad. Sci., Fr.*, 263, 1801.
- MING SHAN SUN (1961). — *Amer. Mineralogist*, 46, 47.
- NOTA : Cet article était soumis au Comité de Lecture lorsque nous avons eu connaissance de l'article de Evans et Mrose.