

## La structure cristalline de la chervétite

PAR AKIRA KAWAHARA (1),

College of General Education, Dpt of Pure and Applied Science, Komaba, Meguro-Ku, Tokyo (Japon).

**Résumé.** — La chervétite  $Pb_2V_2O_7$  appartient au groupe spatial  $P2_1/a$ ; les paramètres de la maille élémentaire sont :  $a = 13,37$ ;  $b = 7,16$ ;  $c = 7,11$  Å;  $\beta = 106^\circ$ .

Les positions des atomes de plomb ont été déterminées à partir de l'étude de la fonction de Patterson projetée sur les deux plans (010) et (001). Le vanadium a été localisé sur les séries différences projetées sur ces deux mêmes plans. Il a fallu avoir recours aux séries différences tridimensionnelles pour placer dans la maille les atomes d'oxygène. Puis, les positions de tous les atomes ont été affinées par une méthode de moindres carrés ( $R = 0,21$ ).

La structure met en évidence l'ensemble  $V_2O_7$  dans lequel les atomes de vanadium sont aux centres de deux tétraèdres d'oxygène ayant un sommet en commun. Les distances V-O sont comprises entre 1,65 et 1,88 Å.

Huit et neuf atomes d'oxygène entourent respectivement les atomes Pb(1) et Pb(2). Les distances Pb-O sont comprises entre 2,24 et 3,20 Å.

Pour préciser les positions des atomes légers, il serait souhaitable de reprendre l'étude par diffraction de neutrons.

**Abstract.** — Chervetite  $Pb_2V_2O_7$  is monoclinic, space group  $P2_1/a$  with the following unit cell parameters :  $a = 13,37$ ,  $b = 7,16$ ,  $c = 7,11$  Å,  $\beta = 106^\circ$ .

The positions of the lead atoms were determined from (010) and (001) Patterson projections. Vanadium atoms were found by difference series projected on the same planes. Three-dimensional difference series were needed to locate the oxygen atoms. The atomic positions of all atoms were refined by least squares method ( $R = 0.21$ ).

The structure shows  $V_2O_7$  groups in which the vanadium atoms are at the centre of two oxygen tetrahedra which share a corner. The V-O distances lie between 1.65 and 1.88 Å.

Eight and nine oxygens surround the Pb(1) and Pb(2) atoms respectively, with Pb-O distances between 2.24 and 3.20 Å.

In order to refine the oxygen positions it would be desirable to use neutron diffraction.

La chervétite  $Pb_2V_2O_7$  est un minéral nouveau décrit pour la première fois par Bariand *et al.* (1963). Ce minéral, transparent, se trouve avec la francevillite dans la zone d'oxydation de la mine de Mounana, République du Gabon. Une étude morphologique détaillée a été publiée par Cesbron (1965).

### Dimensions de la maille et groupe spatial.

Nous avons réalisé des clichés de cristal tournant et de Weissenberg de la chervétite en uti-

lisant le rayonnement  $K\alpha$  du cuivre filtré par le nickel. Pour la mesure précise des dimensions de la maille du cristal, nous avons utilisé la poudre de silicium métallique ( $a_0 = 5,4306$  Å) comme étalon interne (Christ, 1956). Les paramètres ainsi obtenus sont :

$$\begin{aligned} a_0 &= 13,37 \text{ \AA}, \\ b_0 &= 7,16 \text{ \AA}, \\ c_0 &= 7,11 \text{ \AA}, \\ \beta &= 106^\circ \end{aligned}$$

Volume de la maille : 654,3 Å<sup>3</sup>.

Masse du contenu de N mailles élémentaires : 628,32 g.

(1) Ce travail a été commencé au Laboratoire de Minéralogie, Faculté des Sciences, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5<sup>e</sup>.

En considérant le volume de la maille, la densité observée par Bariand *et al.* et la composition chimique  $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$ , nous avons calculé à partir de la formule :

$$Z = V \cdot \rho / M \cdot m_H$$

( $V$  : volume,  $\rho$  : densité,  $m_H$  :  $1,660 \times 10^{-24}$ ,  $M$  : masse du contenu de  $N$  mailles élémentaires) le nombre d'unités formulaires :  $Z = 4$ .

Les seules extinctions systématiques observées sont :  $h0l$  existent seulement pour  $h$  pair (corrélativement  $h00$  seulement pour  $h$  pair) et  $0k0$  existent seulement pour  $k$  pair.

Ces conditions confirment les observations de Bariand *et al.* (1963). Le groupe de recouvrement est donc  $P2_1/a$ .

#### Mesure des intensités diffractées.

Nous avons choisi de très petits échantillons (approximativement sphériques, de 0,02 mm de diamètre), et nous avons mis trois films superposés dans la chambre de Weissenberg. Une première série de clichés correspond à un temps de pose de 40 h. (35 kV et 4 mA) ; une deuxième série a été exposée pendant 5 h, dans les mêmes conditions. Nous avons mesuré les intensités des réflexions  $hko$  et  $hol$  sur les clichés des strates équatoriales (001) et (010) respectivement. Les données ainsi collectées ont été utilisées pour les études des projections. Les intensités ont été estimées visuellement en utilisant une échelle étalon réalisée à partir du même échantillon cristallin. Nous avons corrigé les intensités par les facteurs de Lorentz et de polarisation. Pour la mesure des intensités des réflexions  $hkl$  nous avons utilisé les strates 1 à 5 des clichés de Weissenberg réalisés en faisant tourner le cristal autour de [001].

#### Détermination des positions des atomes de plomb et de vanadium.

Nous avons projeté la fonction de Patterson sur les plans (010) et (001). Les positions du plomb ont été déterminées en considérant d'une part les directions et les longueurs des vecteurs joignant, dans chaque projection, le pic origine aux pics les plus intenses et, d'autre part, les éléments de symétrie dans la maille. Après avoir déterminé les positions du plomb, nous avons fait les synthèses des séries différence ( $F_o - F_{e(\text{Pb})}$ ) dans les deux projections. Les pics les plus élevés dans les séries différence ont été

assignés aux atomes de vanadium. Ensuite, deux projections de Patterson ont été calculées avec respectivement  $F_o$  et  $F_{e(\text{Pb}, \text{V})}$  (fig. 1 et 2).

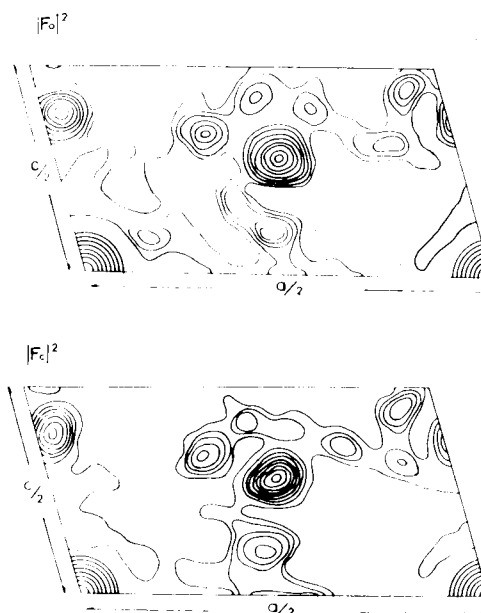


FIG. 1. — Projections de Patterson suivant l'axe  $b$ .  
En haut : Patterson calculé avec  $|F_o|$ .  
En bas : Patterson calculé avec  $|F_e|_{(\text{Pb}, \text{V})}$ .

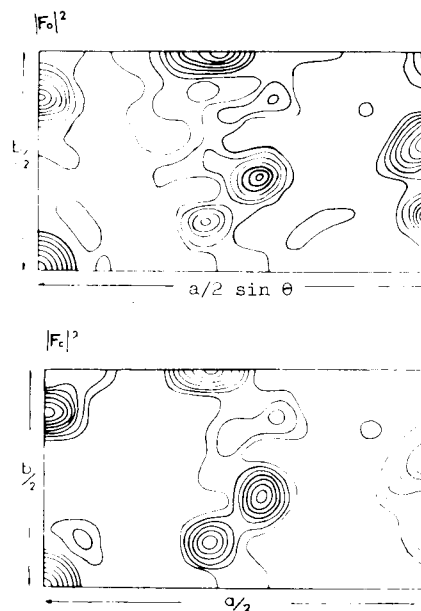


FIG. 2. — Projections de Patterson suivant l'axe  $c$ .  
En haut : Patterson calculé avec  $|F_o|$ .  
En bas : Patterson calculé avec  $|F_e|_{(\text{Pb}, \text{V})}$ .

Les positions des atomes de plomb et de vanadium ainsi déterminées et celles des éléments de symétrie sont indiquées dans la figure 3.

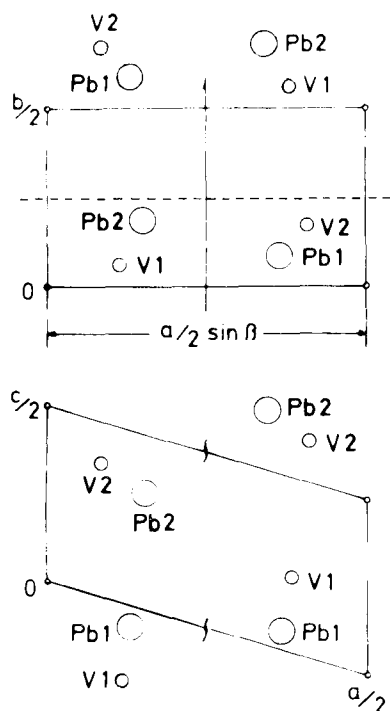


Fig. 3. — Position des atomes de plomb et de vanadium et des éléments de symétrie dans la maille.

En haut : Projection suivant l'axe *c*.  
 En bas : Projection suivant l'axe *b*.  
 — axe hélicoïdal binaire,  
 - - - plan de glissement,  
 o centre de symétrie.

Les valeurs des paramètres des atomes Pb et V ainsi déterminés sont :

	X	Y	Z
Pb <sub>1</sub> .....	0,128	0,400	0,055
Pb <sub>2</sub> .....	0,152	0,192	0,340
V <sub>1</sub> .....	0,108	0,066	— 0,219
V <sub>2</sub> .....	0,074	0,300	— 0,370

**Affinement des paramètres de position du plomb et du vanadium.**

Après avoir déterminé approximativement les positions du plomb et du vanadium, nous avons cherché à améliorer les paramètres en utilisant une méthode « d'essais et retouches » (programme de Rimsky et Borensztajn). L'or-

dateur IBM 704 a été utilisé pour le calcul. Les positions des atomes de plomb et de vanadium ainsi déterminées sont :

	X	Y	Z
Pb <sub>1</sub> .....	— 0,1326	0,4075	0,0550
Pb <sub>2</sub> .....	0,1550	0,1920	0,3319
V <sub>1</sub> .....	0,1164	0,0660	— 0,2190
V <sub>2</sub> .....	— 0,0861	0,3238	— 0,3853

**Détermination des positions des atomes d'oxygène par étude tridimensionnelle.**

Nous avons essayé de trouver les positions des oxygènes suivant les deux projections (010) et (001) de la série différence. Mais les résultats n'étaient pas satisfaisants. Il semble qu'il y ait deux raisons à cet échec :

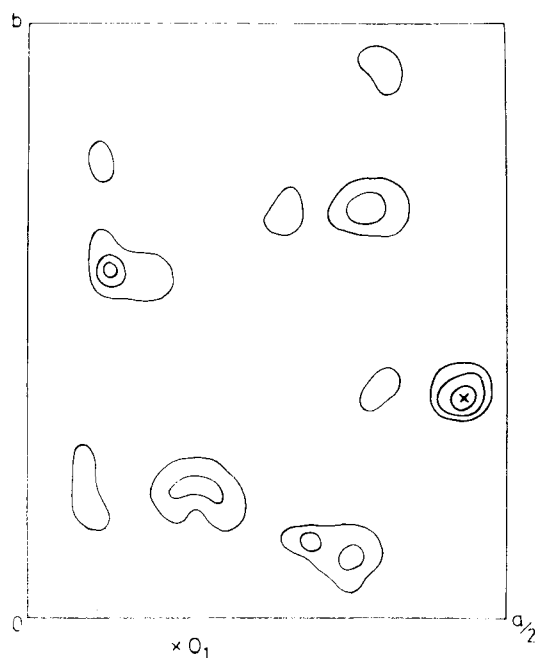
- les superpositions approchées, sinon rigoureuses, de certains atomes sur des projections;
- l'existence de pics parasites, dus à divers effets (limitation de série, imprécision des mesures d'intensité, effets d'absorption), et qui interfèrent, en projection avec les pics de hauteur comparable dus aux atomes d'oxygène.

En considérant les raisons décrites ci-dessus, nous avons décidé de chercher les positions d'oxygène au moyen de séries différence tridimensionnelles. Les valeurs des intensités des strates 1 à 5 des clichés de Weissenberg suivant l'axe *c* ont été utilisées. Avant de réaliser cette série différence, nous avons procédé à l'affinement des positions des atomes de plomb et de vanadium seuls, en introduisant dans le calcul des facteurs de température anisotropes. Les paramètres ainsi améliorés sont les suivants :

	X	Y	Z
Pb <sub>1</sub> ...	0,13226	0,40923	0,05439
Pb <sub>2</sub> ...	0,15441	0,19181	0,33454
V <sub>1</sub> ...	0,10606	0,05975	— 0,20008
V <sub>2</sub> ...	0,08712	0,32372	— 0,38861

Ensuite, nous avons fait la synthèse de la série différence tridimensionnelle en utilisant les valeurs des paramètres ci-dessus. Les quatorze sections au pas de 0,04 depuis 0,00 jusqu'à 0,52 suivant l'axe [001] ont été calculées. Nous présentons dans la figure 4 deux exemples de sections. Cette figure montre des pics qui sont considérés comme des positions d'oxygène. Mais il existe d'autres pics parasites provenant des effets d'absorption et de divers autres facteurs.

Z=0 16



Z=0 40

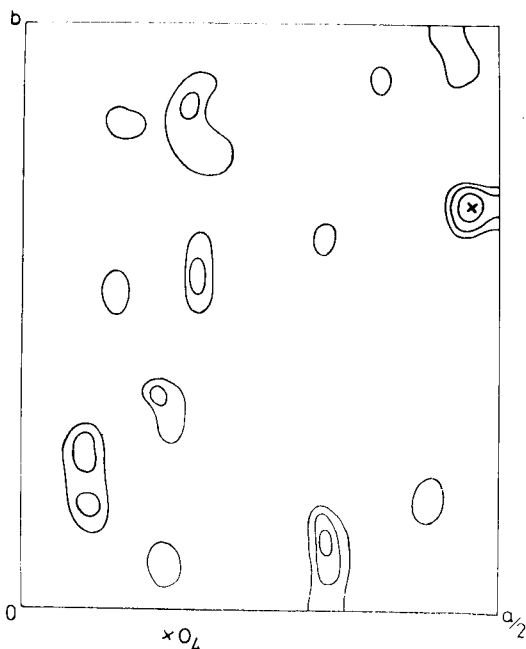


FIG. 4. Deux exemples de sections de la série différence tridimensionnelle.

Nous avons trouvé les pics les plus probables pour l'oxygène de la manière suivante :

1° Nous avons considéré les valeurs des distances interatomiques entre plomb et oxygène et entre vanadium et oxygène, et les configurations des proches voisins autour des atomes de plomb et de vanadium.

2° Nous avons tenu compte des configurations des lignes de niveau dans les coupes de densité électronique de la série différence. Les pics d'oxygène sont considérés comme étant des formes sphériques tandis que les pics provenant des effets d'absorption et des autres facteurs ont des formes irrégulières. Ainsi, de nombreux pics parasites groupés autour des atomes de plomb ont pu être éliminés, les distances correspondantes se révélant trop courtes ou trop longues, et les configurations des niveaux électroniques apparaissant trop plates ou trop allongées.

En considérant les facteurs ci-dessus, nous avons choisi les paramètres des oxygènes par

TABLEAU I.

Valeurs des paramètres des atomes d'oxygène déterminées à l'aide des quatorze sections de la série différence.

ATOME	X	Y	Z
O <sub>1</sub> .....	0,459	0,395	0,141
O <sub>2</sub> .....	0,175	0,210	0,030
O <sub>3</sub> .....	0,294	0,450	0,315
O <sub>4</sub> .....	0,468	0,704	0,377
O <sub>5</sub> .....	0,060	0,475	0,278
O <sub>6</sub> .....	0,161	0,815	0,310
O <sub>7</sub> .....	0,320	0,126	0,413

TABLEAU II.

Paramètres de tous les atomes, améliorés par cinq cycles d'affinement.

ATOME	X	Y	Z
Pb <sub>1</sub> .....	0,13258	0,40961	0,05457
Pb <sub>2</sub> .....	0,15443	0,19219	0,33423
V <sub>1</sub> .....	0,10748	0,06010	0,20087
V <sub>2</sub> .....	0,08527	0,32390	0,38817
O <sub>1</sub> .....	0,46243	0,38074	0,13748
O <sub>2</sub> .....	0,18039	0,21684	0,02918
O <sub>3</sub> .....	0,30039	0,45473	0,32882
O <sub>4</sub> .....	0,46823	0,70119	0,40100
O <sub>5</sub> .....	0,04238	0,48135	0,24622
O <sub>6</sub> .....	0,15793	0,83009	0,30641
O <sub>7</sub> .....	0,32602	0,13500	0,40351

les quatorze sections de la série différence. Ils sont rassemblés dans le tableau I.

Puis, nous avons réalisé un affinement pour tous les atomes, en cinq cycles, par la méthode des moindres carrés. Les résultats sont donnés dans le tableau II.

Le facteur d'incertitude est 21,14 %, compte tenu des intensités nulles, et 19,54 % sans tenir compte des intensités nulles.

**Description de la structure.**

Nous montrons dans la figure 5 le schéma de deux projections de la structure parallèlement aux axes *b* et *c*. Deux atomes de vanadium sont liés par un atome d'oxygène. Chaque atome de

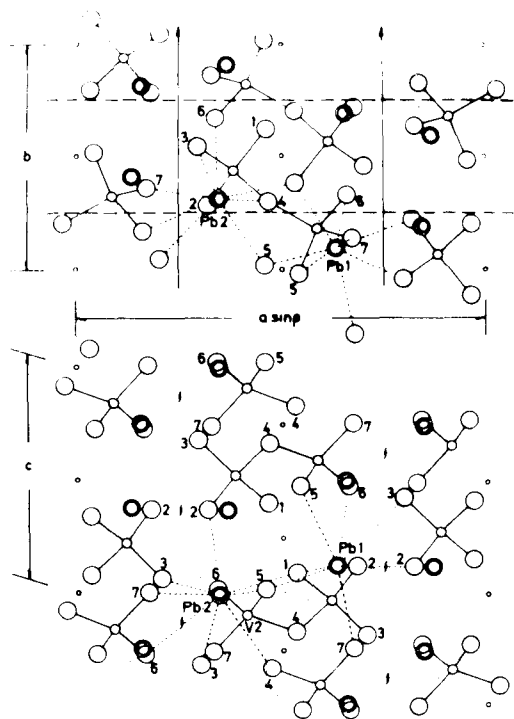


Fig. 5. — Schéma des deux projections de la structure parallèlement aux axes *b* et *c* (*c* : centre de symétrie).

plomb a huit ou neuf atomes d'oxygène comme proches voisins. Nous montrons dans les figures 6 et 7 les schémas des positions des oxygènes autour du vanadium et du plomb. La figure 6 montre que quatre atomes d'oxygène forment un tétraèdre déformé autour de chaque atome de

vanadium. Huit et neuf atomes d'oxygène entourent respectivement les atomes Pb(1) et

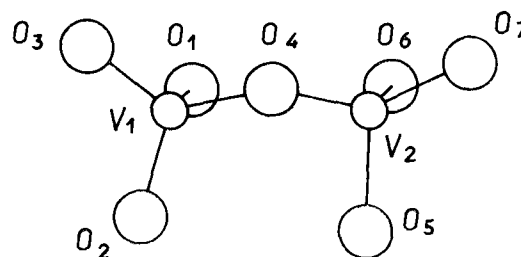


Fig. 6. — Schéma des positions des oxygènes autour du vanadium. Distances interatomiques :

$V_1-O_1 = 1,71 \text{ \AA}$	$V_2-O_4 = 1,82 \text{ \AA}$
$V_1-O_2 = 1,74 \text{ \AA}$	$V_2-O_5 = 1,72 \text{ \AA}$
$V_1-O_3 = 1,88 \text{ \AA}$	$V_2-O_6 = 1,67 \text{ \AA}$
$V_1-O_4 = 1,81 \text{ \AA}$	$V_2-O_7 = 1,65 \text{ \AA}$

Angles :

$V_1-O_4-V_2 = 122^\circ 05'$	$O_7-V_2-O_5 = 115^\circ 12'$
$O_1-V_1-O_3 = 107^\circ 75'$	$O_7-V_2-O_6 = 95^\circ 09'$
$O_2-V_1-O_4 = 122^\circ 23'$	$O_7-V_2-O_4 = 117^\circ 06'$
$O_2-V_1-O_1 = 122^\circ 23'$	$O_5-V_2-O_6 = 117^\circ 20'$
$O_2-V_1-O_3 = 106^\circ 49'$	$O_5-V_2-O_4 = 105^\circ 53'$
$O_4-V_1-O_1 = 113^\circ 36'$	$O_6-V_2-O_4 = 106^\circ 85'$
$O_4-V_1-O_3 = 97^\circ 99'$	

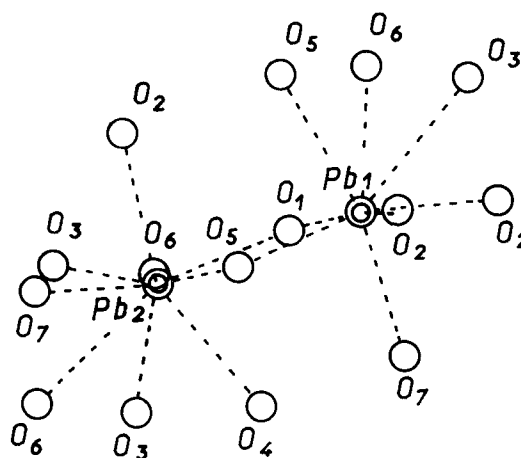


Fig. 7. — Schéma des positions des oxygènes autour du plomb. Distances interatomiques :

$Pb_1-O_1 = 2,42 \text{ \AA}$	$Pb_2-O_1 = 2,61 \text{ \AA}$
$Pb_1-O_2 = 2,73 \text{ \AA}$	$Pb_2-O_2 = 2,71 \text{ \AA}$
$Pb_1-O_2 = 2,57 \text{ \AA}$	$Pb_2-O_3 = 2,71 \text{ \AA}$
$Pb_1-O_3 = 3,17 \text{ \AA}$	$Pb_2-O_3 = 2,86 \text{ \AA}$
$Pb_1-O_5 = 2,41 \text{ \AA}$	$Pb_2-O_4 = 2,82 \text{ \AA}$
$Pb_1-O_5 = 2,84 \text{ \AA}$	$Pb_2-O_5 = 2,53 \text{ \AA}$
$Pb_1-O_6 = 3,03 \text{ \AA}$	$Pb_2-O_6 = 3,20 \text{ \AA}$
$Pb_1-O_7 = 2,71 \text{ \AA}$	$Pb_2-O_6 = 2,60 \text{ \AA}$
	$Pb_2-O_7 = 2,24 \text{ \AA}$

Pb(2). Les valeurs généralement admises pour les distances interatomiques Pb-O et V-O sont respectivement 2,30 Å-3,20 Å et 1,50 Å-2,16 Å. Les valeurs trouvées ici sont toutes contenues dans ces limites, sauf une exception pour Pb<sub>2</sub>-O<sub>7</sub> = 2,24 Å. Le chapitre suivant présente une discussion plus détaillée.

### Discussion et conclusions.

Il n'y avait aucune ambiguïté pour la détermination des positions du plomb à partir des projections de Patterson. Pour déterminer les positions du vanadium, nous avons fait la synthèse des séries différences ( $F_o - F_{c(\text{Pb})}$ ), et les pics les plus forts ont été attribués aux atomes de vanadium. Les positions du vanadium ont été également confirmées à partir du modèle tridimensionnel des positions du plomb, en considérant les distances interatomiques entre plomb et vanadium. Il y avait bon accord entre les deux séries de positions ainsi trouvées. Les positions de plomb et de vanadium ont donc été considérées comme correctes.

Nous avons alors essayé de trouver les positions des atomes d'oxygène en utilisant les deux projections de la série différence ( $F_o - F_{c(\text{Pb}, \text{V})}$ ). Nous n'avons pas eu de résultat satisfaisant ; quelques pics, de hauteur convenable, paraissent utilisables et l'affinement mené à partir de ces positions supposées a permis d'abaisser le facteur d'incertitude jusqu'à 20-25 % ; mais ces résultats n'étaient pas compatibles avec les considérations cristallographiques, c'est-à-dire avec les distances interatomiques et le nombre des proches voisins.

Dans ces conditions, nous avons réalisé les synthèses de la série différence tridimensionnelle. Des pics sphériques et de poids compa-

tible avec l'oxygène sont trouvés dans les sections de série différence. Les positions de ces pics correspondent à celles des oxygènes prédéterminées par les considérations cristallographiques. Par conséquent, nous avons attribué ces pics aux atomes d'oxygène. Mais il y a quelque ambiguïté pour les positions de l'oxygène ainsi déterminées, puisque quelques pics parasites existent autour des atomes de plomb. Ces pics peuvent être considérés comme provenant d'erreurs sur les mesures des intensités, de l'absorption non corrigée et des effets de limitation de séries. Les positions de ces pics sont toutes incompatibles avec les considérations cristallographiques, et, par conséquent, les positions des atomes d'oxygène précédemment déterminées sont certainement correctes.

Les deux tétraèdres d'oxygène entourant les deux atomes de vanadium ont un sommet commun : l'atome O<sub>4</sub>. Les distances interatomiques sont respectivement O<sub>4</sub>-V<sub>1</sub> = 1,81 Å et O<sub>4</sub>-V<sub>2</sub> = 1,82 Å. Comme on le voit dans les figures 6 et 7, les distances O<sub>4</sub>-V<sub>2</sub> et O<sub>4</sub>-V<sub>2</sub> sont généralement plus longues que les autres distances oxygène-vanadium. Ces résultats correspondent à ceux que l'on connaît pour les liaisons Si-O dans les silicates. Mais il y a une exception pour V<sub>1</sub>-O<sub>3</sub>, dont la distance (1,88 Å) est un peu plus longue que pour O<sub>4</sub>-V<sub>1</sub> et O<sub>4</sub>-V<sub>2</sub>.

D'autre part, la distance O<sub>7</sub>-Pb<sub>2</sub> = 2,24 Å, est un peu plus courte que la valeur normale. La raison n'en est pas claire, mais cela peut-être dû simplement à des erreurs sur les valeurs des intensités (la principale cause d'erreur pouvant être l'absorption).

Pour la détermination des positions exactes des oxygènes, des études par diffraction neutronique seraient souhaitables.

*Manuscrit reçu le 29 juin 1967.*

### BIBLIOGRAPHIE

BARIAND et al. (1963). — *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 86, 117.

CESBRON, F. (1965). — *Ibid.*, 88, 121.

CHRIST, C. L. (1956). — *Amer. Mineralogist*, 41, 569.