

Étude chimique et structurale d'un sulfure naturel : la zinckénite

par GENEVIÈVE LEBAS et MARIE-THÉRÈSE LE BIHAN,

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie de l'Université P. et M.-Curie, associé au C. N. R. S. (1).

Résumé. — Bien que l'étude cristallographique et structurale de la zinckénite ait déjà été abordée par divers auteurs, la question du contenu matériel de la maille élémentaire n'avait pas encore pu être résolue, les analyses chimiques s'étant avérées trop imprécises.

En se basant sur les résultats des mesures de densité, plusieurs auteurs avaient proposé la formule PbSb_2S_4 ; mais Harris (1965) tenta une analyse du minéral par spectrographie X ; les résultats convergèrent vers des rapports atomiques Pb/Sb de 6/14 et Harris put conclure que la formule la plus satisfaisante correspondant au contenu de la maille devait être $12 [\text{Pb}_6\text{Sb}_{14}\text{S}_{27}]$.

Nous avons tenté de résoudre ce dilemme et la présente étude a été entreprise dans le but de déterminer la composition chimique à partir de l'analyse structurale.

La structure a été étudiée avec précision par les méthodes classiques, et affinée par les moindres carrés jusqu'à un facteur $R = 0,09$.

L'interprétation que nous en donnons (structure en domaines, constituée de fibres unidimensionnelles de symétrie A_3 , de paramètre $c' = 8,64 \text{ \AA}$ et pouvant présenter deux compositions différentes) permet d'expliquer que la zinckénite n'apparaît que très rarement avec une triple périodicité rigoureuse : on la rencontre presque toujours en phase désordonnée présentant des défauts d'empilement parallèlement à $[001]$; cette étude permet aussi d'expliquer le maillage polysynthétique fréquent et d'attribuer à la zinckénite la formule : $\text{Pb}_{1+n}\text{Sb}_{4-n}\text{S}_7$ avec $0,50 \leq n \leq 0,67$.

Mots clés : structure, surstructure, domaines, sulfure, zinckénite.

Chemical and structural study of the zinckenite.

Abstract. — Although the structural crystallography of zinckenite has been studied by several authors, the quality of the available analysis of this mineral was not high enough to settle the question of cell content. Largely on the basis of the specific gravity determination, some authors suggested the composition $\text{PbS-Sb}_2\text{S}_3$; but D. C. Harris (1965) analyzed the mineral by X-ray spectrography, using new methods developed for microsize samples ; results gave atomic ratios for Pb/Sb of 6/14, and Harris concluded : $12 [6\text{PbS-7Sb}_2\text{S}_3]$ was the most likely cell content for zinckenite.

The present work was carried out to determinate chemical composition from the results of structural analysis.

The crystal structure has been studied carefully by classical methods. Further adjustments were obtained by least-square method to a final discrepancy index of $R = 0,09$.

The interpretation of these results (structure in domains, with unidimensional fibers of A_3 symmetry and parameter $c' = 8,64 \text{ \AA}$) explicates the zinckenite may exist either as a three dimensional ordered phase, or as a disordered phase with stacking faults parallel to $[001]$. So, this study gives an explanation of polysynthetic twinning, and permits to conclude for zinckenite to the formula : $\text{Pb}_{1+n}\text{Sb}_{4-n}\text{S}_7$ with $0,50 \leq n \leq 0,67$.

Key words : structure, superstructure, domain, sulphide, zinckenite.

I. INTRODUCTION.

La zinckénite est un minéral naturel composé essentiellement de soufre, d'antimoine et de plomb. Il a été décrit pour la première fois en 1826 par le minéralogiste G. Rose qui, pour un échantillon provenant de Wolsberg, donne la composition

$\text{PbS-Sb}_2\text{S}_3$ soit : PbSb_2S_4 . Clark (1967), étudiant des cristaux de la mine de Turhal en Turquie, retrouve cette même composition et mesure comme densité $d = 5,279$. Par contre, Vaux et Bannister (1938) avaient proposé pour un cristal provenant d'Oruro en Bolivie la formule $6\text{PbS-7Sb}_2\text{O}_3$ soit : $\text{Pb}_6\text{Sb}_{14}\text{S}_{27}$, et Nuffield (1946) mesurait une densité $d = 5,36$. Harris (1965) confirmait ces derniers résultats en analysant deux échantillons de Wolsberg.

(1) Tour 16, 4 place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05.

La zinckénite pose donc un problème d'ordre chimique et c'est ce problème que nous avons tenté de résoudre en déterminant la structure atomique de ce minéral.

II. ÉTUDES PRÉLIMINAIRES.

Notre étude a porté sur deux échantillons provenant l'un des mines de Masser-Amane au Maroc et l'autre d'Oruro en Bolivie. Nous avons prélevé plusieurs cristaux en divers points de chaque échantillon ; tous ces cristaux révèlent la même maille fondamentale hexagonale : $a = 22,12 \pm 0,05 \text{ \AA}$, $c = 4,32 \pm 0,02 \text{ \AA}$. Aucune différence de paramètre significative n'a pu être mise en évidence d'un échantillon à l'autre. La seule extinction systématique relevée sur l'ensemble des réflexions fondamentales est : $00l$ éteintes pour $l = 2n + 1$. Les groupes spatiaux compatibles avec cette règle d'extinction sont $P6_3$ et $P6_3/m$; un test de piézoélectricité positif impose $P6_3$.

Un examen attentif des clichés de cristal tournant réalisés avec divers cristaux réglés parallèlement à leur direction d'allongement $[001]$ révèle des strates de surstructure correspondant à un paramètre vrai :

$$|c'| = 2 |c| = 8,64 \text{ \AA}$$

Les clichés des strates de surstructure d'ordre 1 et 3 ont été obtenus, sur chambre de Weissenberg, pour différents cristaux. Dans le cas d'un des cristaux on voit, sur chaque strate, des réflexions ponctuelles alternant avec des réflexions diffuses. Pour les autres cristaux, les taches de surstructure se présentent uniquement sous forme de traînées diffuses dont l'intensité se trouve plus ou moins renforcée au centre de la traînée selon le cristal étudié.

Dans tous les cas, les paramètres de la maille réelle (impliquant la surstructure) sont :

$$a' = 2a = 44,24 \text{ \AA} ; \quad c' = 2c = 8,64 \text{ \AA}$$

Les analyses chimiques, tentées à partir de plusieurs prélèvements pour chaque échantillon et effectuées soit selon les méthodes classiques de dosage, soit à l'aide de la microsonde électronique, donnent des résultats divergents. Nous avons consigné, dans le tableau suivant, trois résultats d'analyse (dont les deux résultats extrêmes) qui sont confrontés avec les valeurs théoriques relatives aux deux formules proposées par les divers auteurs.

	Compositions théoriques		Résultats expérimentaux		
	Pb ₆ Sb ₁₄ S ₂₇	Pb Sb ₂ S ₄	Echantillon I	Echantillon II	Echantillon III
Pb	32,6 %	35,79%	32,7	31,4	32,7
Sb	44,7 %	42,06%	44,5	43,7	42,0
S	22,7 %	22,15%	22,1	25,1	21,7
Total	100 %	100 %	99,3	99,8	96,4
Nbre at. Pb Nbre at. Sb =	0,43	0,50	0,430	0,425	0,460
Provenance :			Maroc	Bolivie	Bolivie

Ces analyses sont en faveur d'un rapport du nombre d'atomes de plomb au nombre d'atomes d'antimoine, dans la maille, voisin de 0,43.

Les mesures de densité réalisées sur divers échantillons donnent une valeur moyenne :

$$d_{exp} = 5,28 \pm 0,05$$

d'où la masse M du contenu matériel de la maille : $M = V' \times d \times N = 46\,540 \pm 700 \text{ g}$. (V' est le volume de la maille de surstructure, d la densité et N le nombre d'Avogadro).

Les divers auteurs, cités en introduction, avaient proposé pour ce contenu, soit :

$$(1) \text{ 12 (Pb}_6\text{Sb}_{14}\text{S}_{27}) \rightarrow M = 45\,768 \text{ g}$$

soit :

$$(2) \text{ 80 (PbSb}_2\text{S}_4) \rightarrow M = 46\,320 \text{ g}$$

Alors que les analyses chimiques étaient en faveur de la formule (1), la détermination de la masse M , d'après les mesures de densité, serait en faveur de la formule (2).

Seule une détermination structurale précise pourrait nous permettre de lever cette ambiguïté.

III. ÉTUDE STRUCTURALE.

Cette étude comporte deux étapes successives :

a) Étude de la structure moyenne à partir des seules réflexions fondamentales.

b) Étude de la structure réelle en tenant compte des réflexions de surstructure.

a) Structure dans la maille fondamentale.

A) Détermination de la structure.

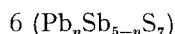
Les intensités des pics de diffraction ont été enregistrées sur un diffractomètre Nonius (radiation $K\alpha$ du cuivre, monochromateur de graphite). On a utilisé un balayage selon ω ; le fond continu a été mesuré de part et d'autre du pic de diffraction, pendant un temps égal au temps de balayage du pic. 950 réflexions indépendantes ont été ainsi collectées puis corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Aucune correction d'absorption n'a été faite.

Les facteurs de diffusion atomique utilisés pour le calcul des facteurs de structure sont ceux des tables internationales. On a tenu compte de la dispersion anormale pour les atomes de plomb et d'antimoine.

La méthode employée pour cette recherche structurale est celle de l'atome lourd. L'examen de la fonction de Patterson a révélé 5 sites indépendants pour les atomes lourds. Il restait à définir la nature chimique de l'atome occupant chaque site. Plusieurs hypothèses ont été faites sur les positions respectives des atomes de plomb et d'antimoine. Les cartes de densité électronique correspondant à

chaque hypothèse ont été établies. La localisation d'un atome de plomb en position $x = 0,53, y = 0,25, z = 0,50$, a été déterminante : le facteur R qui oscillait de 0,32 à 0,38 pour les autres hypothèses, s'abaisse à 0,25. Les quatre autres sites avaient été attribués, en première approximation, à des atomes d'antimoine. Les coordonnées des atomes lourds ont été précisées et les atomes légers sont apparus sur les cartes de densité électronique. Des séries-différences ont pu alors être élaborées en soustrayant aux facteurs de structure observés les contributions calculées de l'atome de plomb et des quatre atomes d'antimoine ; ainsi, furent mis en évidence deux résultats importants :

1) Sept positions indépendantes d'atomes de soufre apparaissent, très bien résolues. Le contenu de la maille fondamentale pourrait donc s'écrire sous la forme :



2) La répartition du plomb et de l'antimoine dans les cinq sites cationiques se précise (fig. 1) :

— Il apparaît avec certitude que les sites I et V sont occupés respectivement par 1 Sb et 1 Pb : ces deux atomes, représentés respectivement sur les cartes de densité électronique complètes par des pics de Fourier de 51 et 82 électrons, disparaissent totalement en séries-différences.

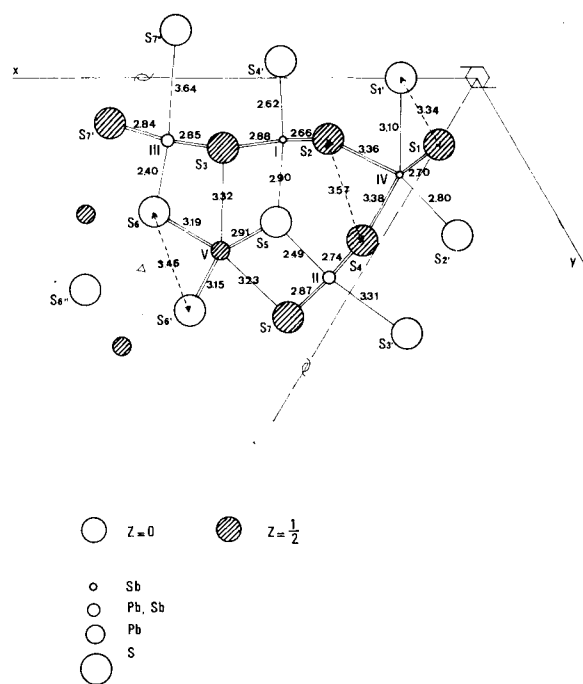


FIG. 1. — Projection de la structure moyenne de la zinckénite sur le plan (00,1).

— Il est fort probable que le site IV soit toujours occupé par 1 Sb : le pic de 52 électrons des séries de Fourier complètes paraît entièrement gommé en série-différence.

— Par contre, les sites II et III doivent être considérés comme des sites mixtes car il est manifeste que le plomb y remplace l'antimoine dans une certaine proportion.

Cas du site II :

La hauteur du pic de Fourier atteint 57 électrons en série complète, et la série-différence révèle une densité électronique résiduelle localisée aux mêmes coordonnées ; ces coordonnées sont donc celles d'une position moyenne valable quelle que soit la nature de l'atome. Si k est le coefficient d'occupation du site pour l'antimoine :

$$k \cdot 51 + (1 - k) \cdot 82 = 57 \rightarrow k = 0,80$$

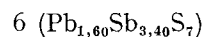
Ce site est donc occupé à 80 % par Sb et à 20 % par Pb.

Cas du site III :

Un pic de 63 électrons, en série complète, prouve que la substitution du plomb à l'antimoine se fait préférentiellement dans ce site. Ceci se manifeste nettement en série-différence où le pic de densité électronique résiduel apparaît non pas sur la position moyenne correspondant aux coordonnées du site, mais exactement au centre de gravité de la cavité octaédrique formée par les 6 atomes de soufre qui seront liés au plomb. Le calcul du coefficient d'occupation du site montre qu'il est occupé à 60 % par Sb et à 40 % par Pb.

— Il faut noter que les cartes de densité électroniques ont été réalisées en triple exemplaire, à partir des données fournies par trois cristaux de dimensions différentes qui n'avaient donc pas les mêmes effets relatifs d'absorption : à chaque fois nous avons observé les mêmes phénomènes (en particulier, les hauteurs de pics de Fourier sont conservées).

— Le contenu moyen de la maille fondamentale peut alors s'écrire :



L'affinement par moindres carrés a été conduit en admettant cette composition comme point de départ de l'affinement.

Dans un premier stade, les positions des atomes lourds ont été affinés, puis celles des atomes de soufre et enfin les valeurs des facteurs de température isotropes individuels. Au cours d'une seconde série d'itérations, les coefficients d'occupation des sites ont été affinés, d'abord seuls puis conjointement avec les coefficients d'agitation thermique. Cette seconde série d'itérations n'a pas modifié les résultats de façon significative : les coefficients d'occupation des sites de tous les atomes oscillent entre 0,99 et 1,02. Le facteur R converge vers 9 %, en éliminant les plans mesurés nuls et ceux pour lesquels $I < 2 \sigma(I)$; la prise en compte de toutes les réflexions conduit à $R = 14 \%$.

Les résultats sont groupés dans le tableau I (le chiffre romain indiquant, dans le texte, le symbole chimique de chaque cation correspond au numéro

TABLEAU I.

Sites atomiques	atomes	Coordonnées			Facteurs de température isotropes
I	Sb	x = 0.348	y = 0.104	z = 0	0.75
II	$\frac{1}{5}\text{Pb} + \frac{4}{5}\text{Sb}$	x = 0.400	y = 0.344	z = 0	0.66
III	$\frac{2}{5}\text{Pb} + \frac{3}{5}\text{Sb}$	x = 0.518	y = 0.108	z = 0	0.76
IV	Sb	x = 0.200	y = 0.161	z = 0	1.21
V	Pb	x = 0.536	y = 0.292	z = 0.5	0.64
	S ₁	x = 0.115	y = 0.115	z = 0.5	3.8
	S ₂	x = 0.277	y = 0.105	z = 0.5	1.1
	S ₃	x = 0.440	y = 0.119	z = 0.5	2.37
	S ₄	x = 0.315	y = 0.282	z = 0.5	1.38
	S ₇	x = 0.584	y = 0.081	z = 0.5	1.90
	S ₅	x = 0.435	y = 0.255	z = 0	0.6
	S ₆	x = 0.598	y = 0.232	z = 0	0.42

du site contenant le cation). Ce tableau appelle deux remarques :

1) Lors de l'affinement de cette structure « moyenne », les coordonnées z ne s'écartent jamais de façon significative des valeurs 0 et $1/2$ (l'écart le plus important à la valeur moyenne a été observé pour l'atome S₃ dont la coordonnée z oscille entre 0,499 et 0,502) cependant que, corrélativement, la valeur du facteur de température isotrope, pour cet atome, varie de 2,37 à 2,38). Aussi, cette structure « moyenne » se trouve décrite dans un groupe spatial artificiel plus symétrique : $P6_3/m$.

2) Les facteurs d'agitation thermique isotropes des atomes S₃ et S₇ prennent des valeurs assez élevées (voisines de 2) alors que les cations des sites II et III auxquels sont liés ces atomes ont des coefficients nettement plus faibles ($\leq 0,76$); en éclatant chacune des positions S₃ et S₇ en deux positions situées approximativement aux foyers de l'ellipsoïde de densité électronique repéré sur les cartes de Fourier, les coefficients de température reprennent, pour ces deux atomes, des valeurs ($\sim 1,05$) homogènes à l'ensemble des valeurs déterminées pour les autres atomes de soufre. Ces coefficients de température ne traduisent donc pas une véritable agitation thermique : ils confirment le caractère statistique des positions atomiques de la structure moyenne.

B) Description de la structure.

Seul le site V est occupé à 100 % par un atome de plomb ; cet atome, Pb_(V), échange des liaisons avec huit atomes de soufre : il est lié fortement aux six atomes de soufre qui délimitent un prisme droit à base triangulaire approximativement centré sur le plomb, et moins fortement aux deux autres atomes de soufre situés à la même cote que le plomb, dans le plan diamétral du prisme. (Les distances des liaisons sont portées sur la figure 1.)

Les sites I et IV sont attribués uniquement à l'antimoine. Chaque atome d'antimoine est au sommet d'une pyramide triangulaire dont la base est délimitée par trois atomes de soufre.

Le site II est occupé soit par un atome de plomb (une fois sur cinq) en coordinence octaédrique, soit par un atome d'antimoine ; dans ce dernier cas l'antimoine forme une liaison très forte avec l'atome S₍₆₎ (qui échange déjà deux liaisons fortes avec 2Pb_(V)) et deux liaisons plus faibles avec 2S₍₄₎.

Le site III est occupé soit par un atome de plomb (deux fois sur cinq) en coordinence octaédrique, soit par un atome d'antimoine ; apparemment, Sb_(III) possède une coordinence cinq définie par quatre liaisons presque coplanaires et très faibles (2Sb_(III)-S₍₇₎ et 2Sb_(III)-S₍₃₎) et une liaison très forte quasi orthogonale aux précédentes (Sb_(III)-S₍₆₎) ; en fait, il ne s'agit là que d'un résultat statistique (le seul qui soit accessible lors de l'étude d'une structure « moyenne » effectuée à partir des seules réflexions fondamentales) ; la preuve en est donnée par les valeurs anormalement élevées des coefficients d'agitation thermique des deux atomes de soufre S₍₃₎ et S₍₇₎ : les coordonnées attribuées ici à ces deux atomes correspondent à des positions fictives résultant de la superposition de plusieurs positions réelles très voisines occupées successivement et de façon aléatoire par ces atomes de soufre. Les positions réelles de S₍₃₎ et de S₍₇₎ dans une maille donnée dépendent de la nature chimique des cations occupant les sites II et III dans cette maille. La coordinence trois, de type pyramidal, qui existe pour Sb_(I), Sb_(IV) et Sb_(III), est donc également possible pour Sb_(III).

C) Discussion.

H. Takeda (1971), dans un article rédigé en japonais, propose pour la zinckénite un schéma structural voisin de celui que nous décrivons ici avec cependant quelques différences essentielles; ces divergences portent sur les trois points suivants :

1) La formule chimique.

Takeda admet au départ l'hypothèse de la composition PbSb₂S₄.

2) Le nombre et l'emplacement des sites mixtes.

La structure proposée par les auteurs japonais correspond à la répartition suivante des cations : Pb en site V, Sb en sites I, II et III, le site IV étant un site mixte pour lequel le coefficient d'occupation de chaque cation n'est pas précisé.

3) La localisation (admise par les chercheurs japonais) d'une fraction d'atome de plomb ou d'antimoine sur l'axe sénaire inverse.

En outre, les auteurs japonais négligent la surstructure.

Nous allons examiner et discuter chacune de ces propositions.

La formule chimique que nous a révélée l'analyse structurale : Pb_{1,6}Sb_{3,4}S₇, correspond pour la maille de surstructure à un contenu moyen de masse $M = 46\,500$ g, très proche de la valeur expérimentale $M_{exp} = 46\,540$ g ; elle est de ce fait plus satisfaisante qu'aucune des autres formules (PbSb₂S₄ ou Pb₆Sb₁₄S₂₇) proposées par les divers auteurs (cf. paragraphe II).

La densité calculée à partir de ce contenu formulaire est $d_{cal} = 5,282$, sensiblement égale à la densité que nous avons déterminée expérimentalement (5,280) et très comparable aux valeurs obtenues par Clark (1967) lors de mesures très fines effectuées sur des échantillons de Turhal (Turquie) : $d_{exp} = 5,276$ et $5,279$. Or, cette valeur de d_{exp} était l'argument essentiel des auteurs qui choisissaient la composition $PbSb_2S_4$ ($d_{cal} = 5,26$) de préférence à $Pb_6Sb_{14}S_{27}$ ($d_{cal} = 5,20$). De même, les partisans de la seconde formule s'appuyaient principalement sur le fait que la majorité des analyses publiées jusqu'alors concluaient à des rapports Pb/Sb légèrement inférieurs à 1/2 et souvent proches de $6/14 = 0,43$. En fait, la plupart des analyses effectuées sur des échantillons présentant un degré de pureté satisfaisant correspondent à des rapports Pb/Sb compris entre 0,43 et 0,49. La formule que nous proposons, avec un rapport Pb/Sb = 0,47, est donc en bon accord avec les données expérimentales.

Une telle formule chimique ne satisfait cependant pas à l'équilibre des charges électriques : 14 (—), 13,4 (+).

L'établissement d'un tel équilibre exigerait :

— soit la création de lacunes de soufre, ce qui n'a pas été observé au cours de cette étude (et qui est d'ailleurs fort improbable dans un édifice structural de ce type) ;

— soit l'introduction de cations (Pb, Sb, ou impuretés telles que Ag, As, Cu) en positions interstitielles ; mais rien n'a été observé sur l'axe sénnaire inverse qui serait pourtant la seule position possible.

Les sites mixtes (II et III) se sont avérés comme tels au stade de l'analyse de Fourier, mais les remarques suivantes permettent, à notre avis, de confirmer ce résultat :

Les volumes des cavités octaédriques déformées renfermant les sites II et III (mixtes) ont été comparés au volume de la cavité octaédrique, également déformée, contenant le site I (occupé à 100 % par Sb). On observe que les volumes croissent avec le taux d'occupation du site par le plomb :

- site I (Pb : 0 %) : $V = 20 \text{ \AA}^3$
- site II (Pb : 20 %) : $V = 22,3 \text{ \AA}^3$
- site III (Pb : 40 %) : $V = 24,3 \text{ \AA}^3$

Le volume de la cavité octaédrique dans la galène est : $V = 26,5 \text{ \AA}^3$; dans la présente structure, le volume de la cavité prismatique triangulaire occupée à 100 % par du plomb (site V) est $27,2 \text{ \AA}^3$. Il est difficile d'expliquer une dilatation aussi importante que celle notamment du site III par rapport au site I autrement que par la substitution fréquente du plomb à l'antimoine dans ce site III.

Nos données expérimentales ne nous ont pas conduites à localiser un atome sur l'axe sénnaire inverse.

b) Étude de la structure réelle.

Pour la grande majorité des cristaux étudiés, les clichés de Weissenberg correspondant aux strates H'K'L' pour L' impair, ne révèlent que des traînées presque continues et de très faible intensité ; dans quelques cas, ces traînées présentent par endroits des renforcements d'intensité, ce qui les rend assimilables à des taches de surstructure. Pour un seul cristal (prélevé sur un échantillon de Bolivie) les clichés montrent une alternance de traînées et de taches quasi ponctuelles ; l'ensemble de ces taches ponctuelles correspond aux réflexions H'K'L' pour lesquelles tous les indices sont impairs : dans l'espace réciproque, ces réflexions constituent avec les réflexions fondamentales HKL, un réseau centré qui est l'image d'une maille réelle à faces centrées, de symétrie monoclinique, et de paramètres :

$a' = b' = 44,24 \text{ \AA}$, $c' = 8,64 \text{ \AA}$, $\gamma = 120^\circ$; sur ces mêmes clichés, les traînées plus ou moins renforcées se répartissent en deux ensembles :

— l'un (traînées très diffuses) correspond aux indices H'K'L' avec H' pair et K' impair (L' impair) ;

— l'autre (traînées présentant des renforcements d'intensité) correspond aux indices H'K'L' avec H' impair et K' pair (L' impair).

Chacun de ces deux ensembles s'identifie à un réseau distinct qui se déduit du réseau précédent ne comportant que des taches ponctuelles) par une rotation autour de l'axe c' de $\pm \pi/3$ (fig. 2).

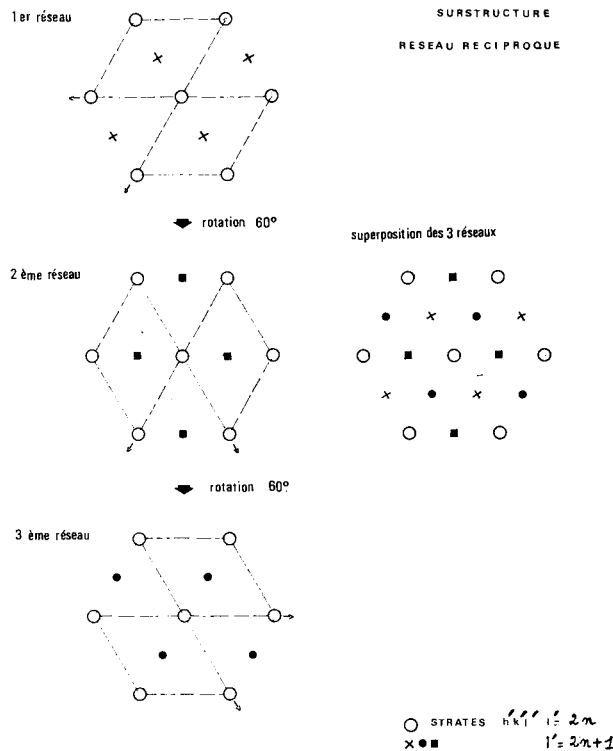


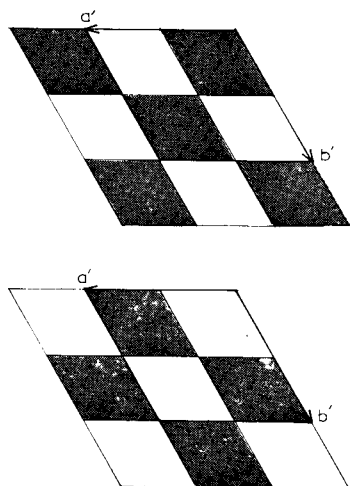
FIG. 2. — Mise en évidence de l'imbrication des trois réseaux réciproques dans les strates de surstructure H'K'L' pour $L' = 2n + 1$.

L'approche de la structure réelle suppose l'élaboration d'une hypothèse qui satisfasse aux conditions imposées par les réflexions de surstructure et qui tienne compte du phénomène de désordre mis en évidence par les traînées quasi continues (toujours présentes sur les clichés de diffraction) ainsi que du micromaclage responsable de la présence, sur les strates impaires de Weissenberg, des trois réseaux distincts dont il vient d'être question.

Étude des réflexions de surstructure.

La construction, à partir de huit mailles fondamentales, de la maille réelle à faces centrées révélée par la surstructure, implique l'existence de deux sortes d'unités fondamentales (et deux seulement) de natures différentes.

Ces unités sont symbolisées, sur la figure 3, par les mailles noires et blanches à partir desquelles on réalise des paysages bidimensionnels en forme de damiers. La structure réelle résulte de la super-



la surstructure est réalisée par la superposition des deux couches bidimensionnelles ci-dessus

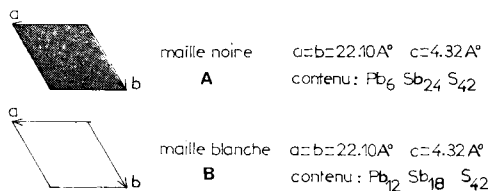


FIG. 3. — Représentation de la maille de surstructure (\mathbf{a}' , \mathbf{b}' , \mathbf{c}') construite à partir de 8 mailles fondamentales : 4 de type A (maille noire) et 4 de type B (maille blanche).

position de deux couches bi-dimensionnelles disposées de telle façon qu'il y ait, selon chaque vecteur période, alternance d'une unité blanche et d'une unité noire. Il reste à définir la nature de chacune de ces deux unités fondamentales.

Le respect du rapport Pb/Sb qui, globalement,

doit rester légèrement inférieur ou au plus égal à $1/2$, nous impose de choisir une unité (maille noire par exemple) de composition PbSb_4S_7 dans laquelle tous les sites mixtes sont occupés par l'antimoine et une autre unité (maille blanche) de composition $\text{Pb}_2\text{Sb}_3\text{S}_7$ dans laquelle un seul des sites mixtes (II ou III) devra être occupé par du plomb. La composition d'un tel monocristal, donnant des réflexions de surstructure ponctuelles et ne présentant aucun désordre serait $\text{Pb}_3\text{Sb}_7\text{S}_{14}$.

Dans ce cas, deux raisons permettent de supposer que le site mixte occupé par du plomb serait le site III :

1. C'est le site le plus fréquemment occupé par le plomb (taux d'occupation moyen : 40 % contre 20 % pour le site II).

2. Les $|F_{\text{H}'\text{K}'\text{L}'}|$ calculés à partir de cette hypothèse peuvent être comparés valablement avec l'ensemble des $F_{\text{H}'\text{K}'\text{L}'}$ expérimentaux.

Notons cependant que le nombre des réflexions de surstructure dont nous avons pu estimer l'intensité est assez réduit, la plupart d'entre elles étant très faibles.

Étude du désordre.

Le désordre structural mis en évidence par les traînées de diffusion toujours présentes sur les strates de Weissenberg ($\text{H}'\text{K}'\text{L}'$) avec L' impair, peut résulter de deux phénomènes indépendants : défauts d'empilement, d'une part, et désordre de substitution, d'autre part.

1) Défauts d'empilement.

La solution proposée doit satisfaire aux deux conditions suivantes toujours observées :

a) La périodicité suivant l'axe \mathbf{c}' est absolument rigoureuse ; ceci implique, parallèlement à $[\text{001}]$, une succession alternée parfaitement régulière de mailles noires (A) et blanches (B) : l'élément constitutif de la structure serait donc une « fibre » unidimensionnelle formée par l'empilement rigoureusement ordonné, selon l'axe de fibre \mathbf{c}' , des deux types d'unités fondamentales A et B selon le schéma ABAB...

b) Sur les strates ($\text{H}'\text{K}'\text{L}'$) avec L' pair, on n'observe jamais ni traînées de diffusion, ni réflexions de surstructure et la symétrie sénnaire des taches fondamentales (uniquement présentes pour H' et K' pairs) est toujours respectée.

Partons du modèle parfaitement ordonné de la surstructure : on retrouve la séquence ABAB... parallèlement à chacun des trois vecteurs-période du réseau ; cet édifice cristallin est donc constitué de « fibres » disposées de telle sorte que deux fibres adjacentes se trouvent décalées l'une par rapport à l'autre de $\mathbf{c}'/2$.

Soit F le facteur de structure correspondant à une quelconque de ces « fibres » ; le facteur de structure F' de cette même fibre ayant subi une translation quelconque $\Delta\tau$ parallèlement à \mathbf{c}' sera : $F' = F \exp(-2\pi i \mathbf{s} \cdot \Delta\tau)$. Pour que les strates paires soient conservées dans leur état initial il

faut et il suffit que $F' = F$ pour $L' = 2n$, ce qui n'est réalisé que si $\Delta\tau = 0$ ou $\Delta\tau = |c'|/2$.

Ainsi, si l'on compare la structure du cristal désordonné (structure réelle) à celle de la structure parfaitement ordonnée (structure idéale rencontrée en un seul monocristal, au cours de la présente étude) la seule différence est un déplacement de certaines « fibres » parallèlement à elles-mêmes selon des translations $c'/2$.

2) Désordre de substitution.

L'existence d'un deuxième site mixte révélé au stade des analyses de Fourier, nous oblige à admettre un troisième type d'unité fondamentale B', ayant même composition chimique que les mailles « blanches » du type B ($Pb_2Sb_3S_7$) mais dans laquelle le site mixte occupé par le plomb serait le site II et non plus le site III ; le site II étant occupé dans 20 % des cas par un atome de plomb, nous avons envisagé un édifice structural dans lequel 20 % des fibres constitutives (ABAB...) seraient remplacées par des fibres, toujours unidimensionnelles, mais uniquement formées d'unités B'. Ce modèle est alors conforme aux résultats trouvés par l'analyse structurale et selon lesquels, en moyenne, un cristal comprend 40 % d'unités B et 20 % d'unités B'.

On peut imaginer une répartition totalement aléatoire de ces fibres entre elles mais, dans une telle hypothèse, il est fort probable que des traces de désordre seraient apparues sur les strates paires des clichés de Weissenberg.

Aussi, nous aboutissons à la conclusion suivante : pour la zinckénite, l'édifice cristallin ayant macroscopiquement l'apparence d'un cristal unique est en réalité formé par la juxtaposition de fibres unidimensionnelles de nature (ABAB...) et (B'B'...), les fibres de même nature se regroupant dans des domaines assez étendus pour que chacun d'eux soit assimilable à un microcristal. Cette solution explique le micromaclage, les micro-cristaux constitués de fibres (AB...) pouvant prendre n'importe laquelle des trois orientations possibles autour d'un quelconque domaine de fibres (B'B'...), lequel possède une symétrie parfaitement hexagonale.

Un tel modèle permet de rendre compte de tous les phénomènes observés.

IV. ÉTUDE COMPARATIVE ET CONCLUSION.

Il est intéressant de comparer la structure de la zinckénite à celles d'autres sulfures multiples contenant Pb et Sb dans des proportions telles que le rapport du nombre d'atomes de Pb au nombre d'atomes de Sb soit au plus égal à l'unité.

Tous ces cristaux ont une caractéristique commune : ils sont formés de chaînes infinies d'hémi-octaèdres, assemblées de façons diverses en fonction du type structural et disposées dans la maille selon des schémas différents mais toujours de telle sorte qu'il y ait formation (entre autres) de cavités prismatiques triangulaires dans lesquelles viennent

se loger tout ou partie des atomes de plomb ; ces cavités prismatiques ne sont jamais des sites mixtes ; par contre, le plomb et d'autres métaux peuvent remplacer l'antimoine, de façon régulière ou aléatoire, dans les hémi-octaèdres de soufre.

A) On distingue (en dehors de la zinckénite) deux familles structurales :

1. Les structures fibreuses.

Elles sont constituées de « rubans » isolés formés chacun par la condensation de deux ou trois chaînes infinies d'hémi-octaèdres (fig. 4 a). Ce type structural est celui de la jamesonite, de formule $FePb_4Sb_6S_{14}$, étudiée par Buerger (1957) (fig. 4-b).

Les « rubans » de composition M_3S_7 (ici $M \equiv Sb$) délimitent alors trois types de cavités :

— Cavités prismatiques dont les bases triangulaires sont normales à la direction des chaînes, et qui contiennent Pb_1 .

— Cavités prismatiques dont les bases triangulaires sont parallèles à la direction des chaînes et qui contiennent Pb_2 .

— Cavités octaédriques régulières occupées par le fer.

2. Les structures non fibreuses.

C'est le cas, par exemple, de l'andorite : $PbAgSb_3S_8$ (Hellner, 1958).

Les rubans sont constitués par la condensation de deux chaînes doubles (fig. 5 a) ; des rubans parallèles s'associent (par mise en commun de sommets d'hémi-octaèdres) et forment des bandes qui, en prenant dans la maille deux orientations différentes, délimitent un seul type de cavités prismatiques (celles que l'on trouve toujours dans ces cristaux, dont les bases triangulaires sont normales à la direction des chaînes et qui renferment du plomb). La composition de tels cristaux peut se mettre sous la forme $Pb_2M_8S_{12}$; ainsi, la formule de l'andorite s'écrit $Pb_2(Ag_2Sb_6)S_{12}$ et celle de la figelyite, de même type structural, $Pb_2(Pb_2AgSb_3)S_{12}$ (les atomes M, de diverses natures chimiques, se logeant dans les hémi-octaèdres).

La figure 5 b illustre ce type de structure où la disposition des chaînes crée un assemblage tridimensionnel.

B) La zinckénite représente un type structural nettement différent et qui semble emprunter des caractères à chacun des deux types précédemment décrits.

C'est une structure fibreuse, constituée d'« entités » structurales isolées mais qui ne sont plus cette fois des « rubans » (comme dans le cas de la jamesonite) : ce sont des « canaux » comprenant six chaînes d'hémi-octaèdres et résultant de l'assemblage (par mise en commun de sommets d'hémi-octaèdres) de deux rubans construits chacun à partir de trois chaînes infinies (fig. 6). Ces canaux prennent, dans la maille, les trois orientations

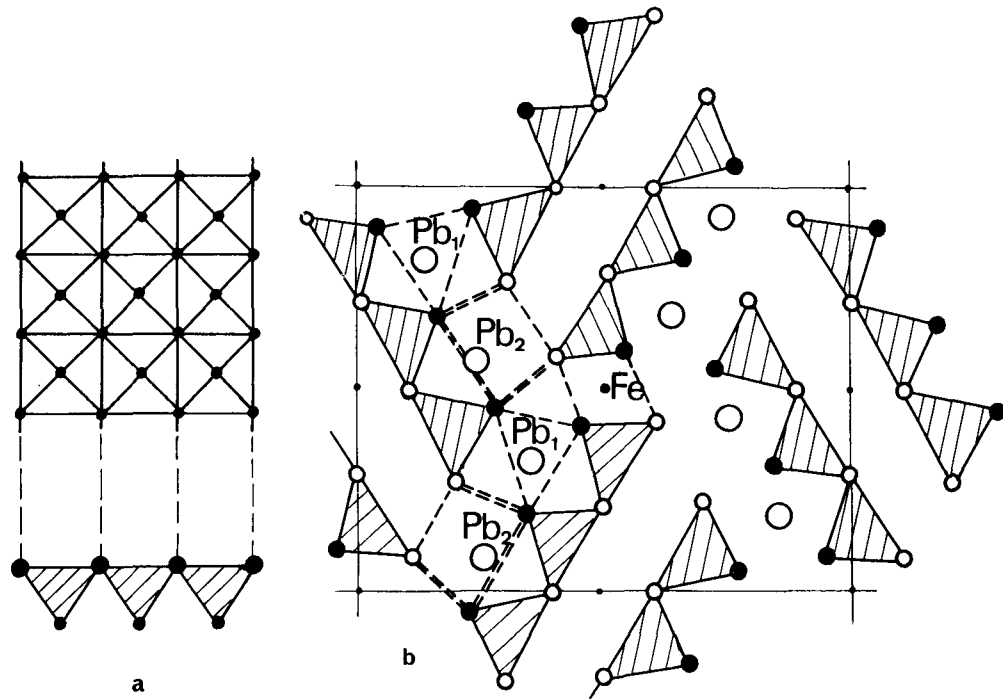


FIG. 4. — Schéma structural de la jamesonite :

- a)* représentations longitudinale et en coupe d'un « ruban » d'hémi-octaèdres formé par la condensation de trois chaînes simples ;
b) projection de la structure sur un plan normal à l'axe de fibre.

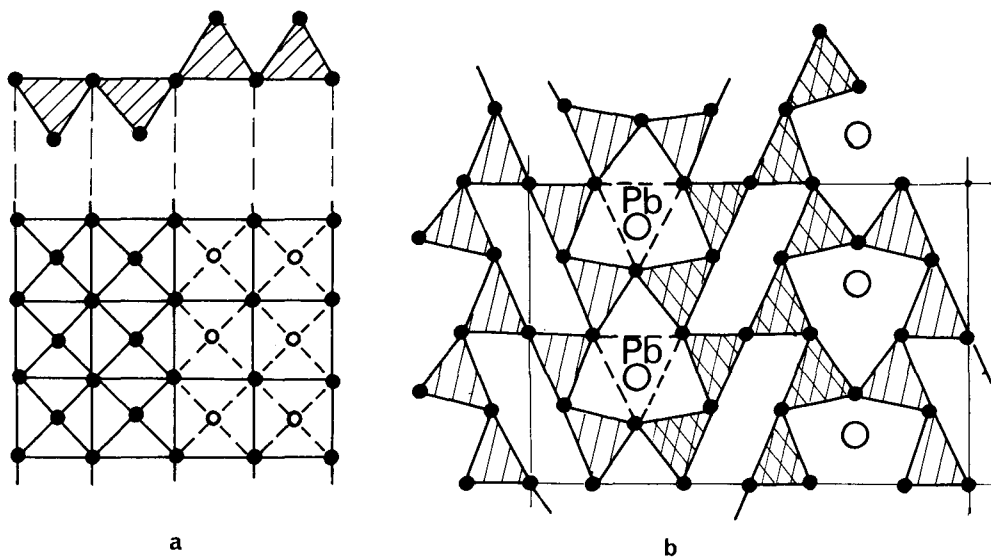


FIG. 5. — Schéma structural de l'andorite :

- a)* les « rubans » sont constitués par la condensation de deux chaînes doubles d'hémi-octaèdres ;
b) structure projetée parallèlement à la direction des « rubans ».

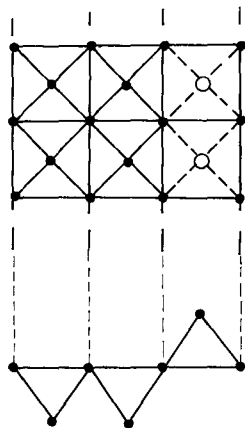


FIG. 6. — Représentation longitudinale et en coupe d'un « ruban » dans la zinckénite ; la condensation de deux de ces rubans constitue un « canal » de composition $(M_6S_{12})_\infty$.

imposées par l'axe ternaire et déterminent, autour de cet axe, trois cavités prismatiques (correspondant chacune au site V) toujours occupées par du plomb.

La figure 7 représente le motif structural de la zinckénite : autour d'un axe ternaire, sont disposés trois canaux indépendants auxquels se trouvent associées six cavités prismatiques ; les énormes cavités laissées vides autour de l'axe 6_3 sont comblées par des chaînes infinies $Sb_{(IV)}-S_{(I)}-Sb-S...$ Les seules liaisons fortes reliant $Pb_{(V)}$, d'une part,

et $Sb_{(IV)}$, d'autre part, aux atomes de soufre engagés dans les canaux sont indiquées sur la figure ; le motif élémentaire correspondant à l'unité formulaire de la zinckénite apparaît ainsi constitué d'un anneau isolé auquel se rattachent deux atomes de plomb et deux éléments de chaînes $Sb-S$; un tel motif correspond à une composition : $Pb_2M_6S_{12}$, $2SbS$ soit $Pb_2M_6Sb_2S_{14}$; chaque unité fondamentale a pour contenu : $3 [Pb_2M_6Sb_2S_{14}]$.

Nous avons vu plus haut que de tels types structuraux ne se rencontraient que pour des rapports $Pb/Sb < 1$; la formule PbM_3SbS_7 ne peut donc prendre que deux formes : $PbSb_4S_7$ ou $Pb_2Sb_3S_7$; ce sont bien les deux seuls contenus que nous avons trouvés pour les trois sortes d'unités fondamentales A, B et B'. Nous avons vu également que, dans ces structures, les seuls sites mixtes possibles étaient les héli-octaèdres : ceci apporte une nouvelle confirmation à nos résultats selon lesquels le plomb ne remplace jamais l'antimoine dans le site IV.

C) Conclusion.

1. Le motif structural de la zinckénite, que nous avons appelé « fibre » et décrit en termes de superposition unidimensionnelle d'unités fondamentales, n'a donc pas seulement (pris individuellement) une réalité géométrique mais aussi une réalité physico-chimique : c'est un assemblage ternaire de trois canaux auxquels se trouvent associées six chaînes

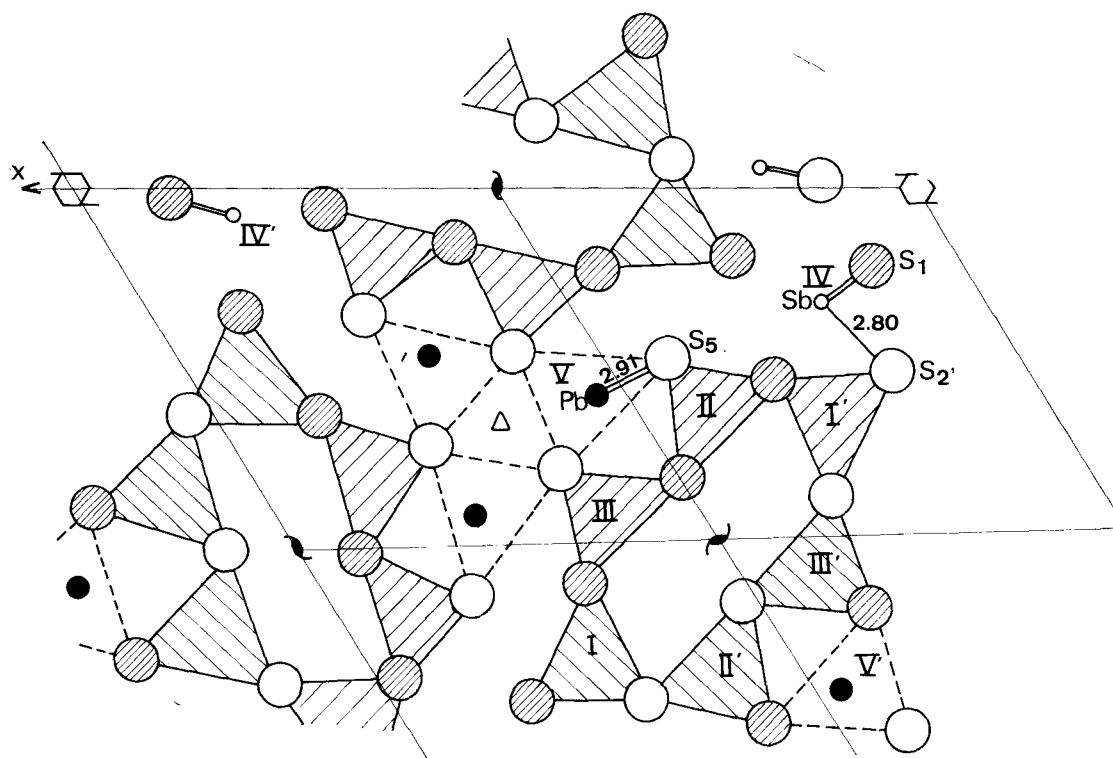
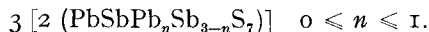


FIG. 7. — Mise en évidence du motif structural de la zinckénite : c'est un assemblage ternaire de trois canaux $(M_6S_{12})_\infty$ auxquels se trouvent associés six cavités prismatiques triangulaires renfermant des atomes de plomb et six chaînes $(Sb-S)_\infty$.

(Sb-S) $_{\infty}$ et six cavités prismatiques triangulaires renfermant des atomes de plomb (*l'axe ternaire étant l'axe de fibre*). La composition d'une telle fibre peut-être exprimée sous la forme : $3 [\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{M}_6\text{S}_{14}]_{\infty}$ soit, en fonction des remarques du précédent paragraphe :



2. Un cristal de zinckénite apparaît constitué de deux sortes de domaines, D_1 et D_2 , de natures différentes.

— Chaque domaine D_1 regroupe des canaux formés par la superposition d'anneaux de même composition, correspondant à $n = 1$, et dans lesquels le plomb octaédrique occupe le site II. On peut définir dans un tel ensemble, qui admet une symétrie parfaitement hexagonale, une triple périodicité correspondant à la sous-maille **a**, **b**, **c**.

Plus généralement, des défauts d'empilement se produisent par rapport à ce modèle idéal de la surstructure : il n'est plus possible alors de trouver aucune périodicité en dehors de celle existant selon l'axe de fibre ($|c'| = 2 |c| = 8,64 \text{ \AA}$).

Ces domaines D_2 peuvent se disposer, par rapport à un quelconque domaine hexagonal D_1 , selon trois orientations possibles : il en résulte un maillage polysynthétique extrêmement fréquent.

3. La composition d'un cristal de zinckénite varie en fonction de l'importance relative des domaines D_1 et D_2 à partir desquels il s'est formé : c'est ce qui explique l'éventail assez large de résultats fournis par les analyses chimiques. La composition de chacun des domaines constitutifs, D_1 et D_2 , correspond à la formule :

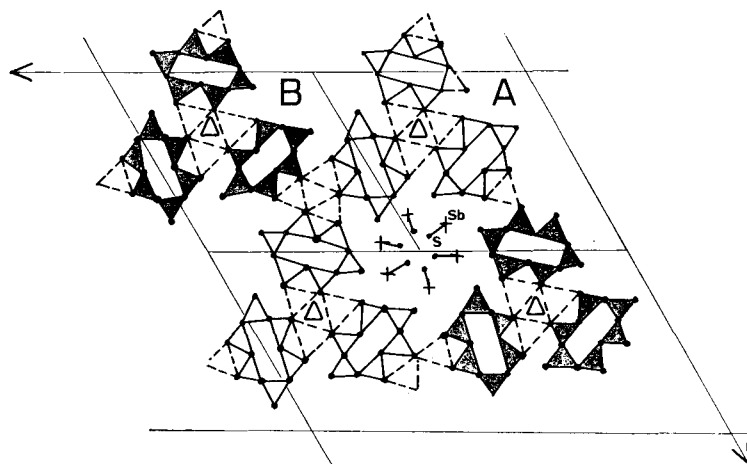
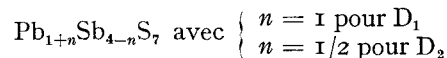


FIG. 8. — Disposition des fibres (vues en coupe) dans la maille de surstructure.

— Chacun des domaines D_2 regroupe des canaux résultant de la superposition, régulièrement alternée, d'anneaux de deux compositions différentes (correspondant respectivement à $n = 0$ et $n = 1$) ; dans les anneaux de composition $n = 1$, l'hémi-octaèdre occupé par du plomb est alors le site III.

Dans quelques cas assez rares, ces fibres mixtes s'ordonnent et forment un ensemble où l'on peut encore définir une triple périodicité correspondant à la maille de surstructure **a'**, **b'**, **c'** (fig. 8) ; mais la symétrie hexagonale n'est plus respectée.

Les recherches que nous avons menées sur trois cristaux différents nous ont amenées à conclure, dans les trois cas, à une valeur $n = 0,60$.

Mais nous devons tenir compte des études chimiques des divers auteurs, conduisant toutes à des rapports atomiques Pb/Sb variant de 0,43 à 0,50 ; ceci nous oblige à donner à n des valeurs limites moins éloignées ; nous proposons donc pour formule de la zinckénite : $\text{Pb}_{1+n}\text{Sb}_{4-n}\text{S}_7$, avec $0,50 \leq n \leq 0,67$, ce qui correspond à des densités comprises entre 5,24 et 5,31.

Reçu le 22 janvier 1976.

Accepté le 16 juillet 1976.

BIBLIOGRAPHIE

- BUERGER, M. J. (1957). — *Zeitschr. Kristall.*, 109, 161-163.
 CLARK (1967). — *Trans. Inst. Mining Metall., G. B.*, B 76, 726.
 HARRIS, D. C. (1965). — *Canad. Mineralogist*, 8, 381-382.
 HELLNER, R. (1958). — *The Journal of Geology*, 66, 503-525.
 NUFFIELD, E. W. (1946). — *Univ. Toronto Studies, Geol. Ser.*, 50, 49-61.
 TAKEDA, H., (1971). — *Mineral. J., Jap.*, 9, 283-295 (in Japanese).
 VAUX, G. and BANNISTER, F. A., (1938). — *Mineral. Mag., G. B.*, 25, 221-227.