

Contribution à l'étude structurale des silicates de cuivre : structure atomique de la papagoïte

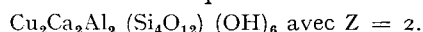
PAR CLAIRE GUILLEBERT ET MARIE-THÉRÈSE LE BIHAN,

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie de la Sorbonne, Paris.

Résumé. — Les cristaux de papagoïte sont monocliniques :

$$a = 12,94, \quad b = 11,52, \quad c = 4,68 \text{ \AA}, \quad \beta = 100^{\circ}30'.$$

La formule chimique structurale est la suivante :



Le groupe spatial : $C \frac{2}{m}$ a été confirmé par l'analyse structurale.

L'étude de la structure a été conduite de façon classique.

Cette structure est constituée d'anneaux isolés, composés chacun de 4 tétraèdres, formant des groupements Si_4O_{12} ; chacun de ces anneaux présente la symétrie $\frac{2}{m}$, et admet pour éléments de symétrie ceux-là mêmes de la maille élémentaire.

Les atomes de calcium, d'aluminium et de cuivre sont localisés en des positions particulières de multiplicité 4, et jouent, dans cette structure, des rôles nettement différents.

L'atome de cuivre est pentacoordonné ; il est lié très fortement à 2 atomes d'oxygène appartenant à 2 tétraèdres faisant partie du même anneau, et moins fortement à 3 groupements (OH).

La papagoïte se présente sous forme de très petits cristaux tabulaires, de couleur bleue, et de densité $d = 3,25$; l'échantillon que nous avons examiné provient de la mine d'Ajo (Arizona). C'est un silicate de cuivre naturel rare, étudié pour la première fois, à notre connaissance par C. O. Hutton et A. C. Vlisidis (1960) qui en ont donné l'analyse chimique, la densité et le diagramme de poudre.

A. ÉTUDE CRISTALLOGRAPHIQUE.

La symétrie est monoclinique.

Les paramètres, linéaires et angulaires, de la maille élémentaire, ont été mesurés sur les diagrammes de cristal tournant et de Weissenberg effectués avec la radiation $\text{CuK}\alpha$.

Les résultats sont les suivants :

$$\begin{aligned} a &= 12,94 \text{ \AA} \\ b &= 11,52 \\ c &= 4,68 \\ \beta &= 100^{\circ}30'. \end{aligned}$$

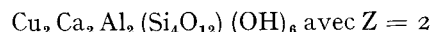
Les extinctions systématiques observées (réflexions $h k l$ éteintes pour $h + k = 2n + 1$) nous obligent à conclure à l'existence d'un réseau de type C.

Les groupes de symétrie possibles sont donc :

$$C 2, C m \text{ et } C 2/m.$$

Seule l'étude structurale nous a permis de lever cette ambiguïté et de déterminer le groupe spatial qui est : $C 2/m$.

Cette étude a montré également que la formule chimique de la papagoïte doit s'écrire :



B. ANALYSE STRUCTURALE.

Nous avons étudié la structure en projection sur les plans (001) et (010).

Les intensités des réflexions hko , hol , $h1l$, $h2l$, ont été estimées à l'aide d'un microdensitomètre, selon la technique des films multiples. Les va-

leurs obtenues ont été corrigées par les facteurs de Lorentz et de polarisation.

Les positions des atomes de cuivre et de calcium ont été trouvées d'après l'étude de la fonction de Patterson (projections de Patterson sur les plans (001) et (010) et projections généralisées réalisées avec les réflexions $h1l$ d'une part, et $h2l$ d'autre part). Les autres atomes ont été placés progressivement à partir de l'examen de la densité électronique projetée sur les plans (001) et (010). Un premier affinement a été réalisé, en projection, par séries-différences ; puis un second, par la méthode des moindres carrés ; nous avons obtenu alors un facteur :

$$R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} = 0,22.$$

C. DESCRIPTION DE LA STRUCTURE.

Ces cristaux appartiennent au groupe spatial $C 2/m$ dont les positions générales sont de multiplicité 8 ; étant donné le contenu de la maille élémentaire, il est nécessaire que les atomes de cuivre, de calcium et d'aluminium soient en positions particulières.

En effet :

- Les atomes de cuivre sont dans le plan de symétrie (en positions $4 i$).
- Les atomes de calcium sont sur l'axe binaire (en positions $4 h$).
- Les atomes d'aluminium sont au centre de symétrie (en positions $4 f$).
- les atomes de silicium, ainsi que les atomes O_1 , $O_2(H)$, O_3 , sont en positions générales.
- O_4 est en position $4 g$; les atomes O_5 et $O_6(H)$ sont en positions $4 i$.

Le tableau I donne les coordonnées des atomes, exprimées en millièmes de maille.

Les figures I et II montrent les projections de la structure respectivement sur les plans (001) et (010).

La structure est constituée par des anneaux isolés, composés chacun de 4 tétraèdres formant des groupements Si_4O_{12} . Des octaèdres, dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygène, et aux centres desquels se trouvent les atomes d'aluminium, relient entre eux les divers anneaux. Deux sommets de chaque octaèdre sont occupés par des groupements (OH) ; aux quatre autres sommets se trouvent des atomes d'oxygène appartenant à 4 tétraèdres faisant partie de 4 anneaux différents.

Dans les cavités, se logent les atomes de cuivre et de calcium qui jouent, dans la structure, des rôles nettement différents.

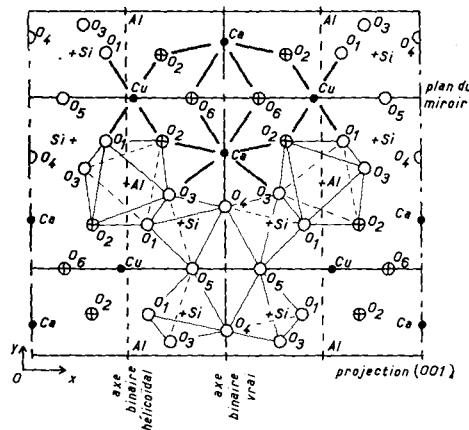


FIG. 1. — Projection de la structure sur le plan (001).

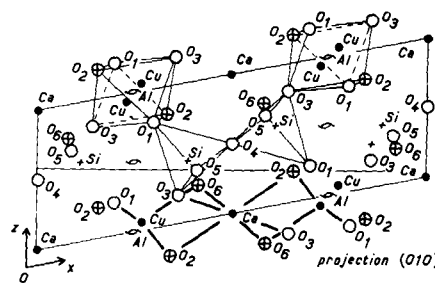


FIG. 2. — Projection de la structure sur le plan (010).

Chaque anneau Si_4O_{12} admet pour éléments de symétrie, les éléments de symétrie de la maille ; chaque anneau présente la symétrie $2/m$.

TABLEAU I.

Coordonnées atomiques en millièmes de maille.

	x	y	z
Cu.....	231	0	— 447
Ca.....	0	159	500
Si.....	113,5	368	— 67
Al.....	250	250	500
O_1	199	368	260
$O_2(H)$	160	126	280
O_3	140	287	— 300
O_4	0	320	0
O_5	88	500	— 160
$O_6(H)$	82	0	— 250

Les distances Si — O sont consignées dans le tableau II. On remarque une distorsion des tétraèdres assez importante et comparable à celle observée dans la structure de l'axinite, laquelle présente également des anneaux isolés Si_4O_{12} .

TABLEAU II.

$\text{Si} - \text{O}_1 : 1,70 \text{ \AA}$	$\text{Si} - \text{O}_4 : 1,67 \text{ \AA}$
$\text{Si} - \text{O}_3 : 1,56 \text{ \AA}$	$\text{Si} - \text{O}_5 : 1,62 \text{ \AA}$

Le tableau III donne les distances entre les atomes d'oxygène composant un même tétraèdre.

Tous les atomes d'aluminium sont hexacoordinés ; les distances Al — O sont consignées dans le tableau IV.

TABLEAU III.

$\text{O}_1 - \text{O}_3 : 2,55 \text{ \AA}$	$\text{O}_1 - \text{O}_4 : 2,63 \text{ \AA}$	$\text{O}_1 - \text{O}_5 : 2,63 \text{ \AA}$
$\text{O}_3 - \text{O}_4 : 2,56 \text{ \AA}$	$\text{O}_3 - \text{O}_5 : 2,65 \text{ \AA}$	$\text{O}_4 - \text{O}_5 : 2,56 \text{ \AA}$

TABLEAU IV.

$\text{Al} - \text{O}_1 : 1,83 \text{ \AA}$	$\text{Al} - \text{O}_3 : 1,85 \text{ \AA}$	$\text{Al} - \text{O}_2(\text{H}) : 1,98 \text{ \AA}$
---	---	---

Chaque atome de cuivre est lié à 5 atomes d'oxygène formant une pyramide à base rectangulaire qui admet pour plan de symétrie le miroir de la maille.

Les distances observées sont :

$$2 (\text{Cu} - \text{O}_1) : 1,87 \text{ \AA}, 2 (\text{Cu} - \text{O}_2(\text{H})) = 2,02 \text{ \AA}, \\ \text{Cu} - \text{O}_6(\text{H}) = 2,30 \text{ \AA}.$$

Chaque atome de cuivre est donc lié fortement à 2 atomes d'oxygène de type O_1 appartenant à 2 tétraèdres du même anneau.

Cet entourage de l'atome de cuivre est comparable à celui observé dans la diopside.

Chaque atome de calcium est au centre d'un octaèdre déformé ; les distances observées sont :

$$2 \text{ Ca} - \text{O}_2(\text{H}) = 2,55 \text{ \AA} \\ 2 \text{ Ca} - \text{O}_3 = 2,43 \text{ \AA} \\ 2 \text{ Ca} - \text{O}_6(\text{H}) = 2,36 \text{ \AA}$$

Ainsi, chaque atome de calcium est lié à 2 atomes d'oxygène de type O_3 appartenant à 2 tétraèdres de 2 anneaux différents.

Cet assemblage satisfait aux règles de Pauling ; les atomes O_4 et O_5 , liés chacun à 2 atomes de

silicium, ne sont liés à aucun autre cation ; O_1 est lié à 1 Si, 1 Al, 1 Cu ; O_3 est lié à 1 Si, 1 Al, 1 Ca ; $\text{O}_2(\text{H})$ est lié à 1 Ca, 1 Al, 1 Cu ; $\text{O}_6(\text{H})$ est lié à 1 Cu, 2 Ca.

BIBLIOGRAPHIE

HUTTON, C. O. et VLISIDIS, A. C. (1960). — *Amer. Mineral.*, 45, 599.