

ÉTUDE STRUCTURALE DE QUELQUES SULFURES DE PLOMB ET D'ARSENIC NATURELS DU GISEMENT DE BINN

M-TH. LE BIHAN

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Faculté des Sciences, Paris, France

ABSTRACT

Baumhauerite, $Pb_5As_9S_{18}$, is triclinic, with $a=22.78$, $b=8.33$, $c=7.90$ Å, $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=97^\circ 24'$; space group is $P\bar{1}$. Material called rathite consists of three species: Rathite I, $Pb_7As_9S_{20}$, monoclinic, $a=8.43$, $b=25.8$, $c=7.91$ Å, $\beta=90^\circ$; space group is $P2_1$. Rathite II, $Pb_9As_{13}S_{28}$, monoclinic, $a=8.43$, $b=70.9$, $c=7.91$ Å, $\beta=90^\circ$; space group $P2_1$. Rathite III, $Pb_6As_{10}S_{20}$, monoclinic, $a=24.52$, $b=7.91$, $c=8.43$ Å, $\beta=90^\circ$; space group $P2_1$. The structures of the four minerals are similar to that of sartorite. They contain two types of chains: one of As-S₂, and the other, a mixed chain (not found in sartorite) of S-As-S-Pb.

Nous avons déterminé les structures atomiques de quatre minéraux: baumhauérite, rathite I, rathite II et rathite III.

La différenciation des espèces minérales a été faite par une étude aux rayons X, puis chaque minéral a été identifié à l'aide de mesures goniométriques et de mesures de densités. L'identité des diagrammes de rayons X obtenus à partir de différents échantillons d'une même espèce prouve qu'il s'agit d'espèces bien définies. Nous n'avons pas décelé l'existence d'espèces intermédiaires d'après l'étude des échantillons dont nous disposions.

Pour chaque cristal, les paramètres linéaires et angulaires de la maille élémentaire ont été mesurés respectivement sur des diagrammes de cristal tournant et de Weissenberg, effectués avec la radiation $CuK\alpha$; les résultats sont les suivants:

La baumhauérite, $Pb_5As_9S_{18}$, est triclinique; $a=22,78$ $b=8,33$ $c=7,90$ Å; $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=97^\circ 24'$. Le groupe spatial est $P\bar{1}$: la méthode statistique de Rogers a mis en évidence l'existence du centre de symétrie.

La rathite I est monoclinique; la formule est $Pb_7As_9S_{20}$; $a=8,43$ $b=25,8$ $c=7,91$ Å; $\beta=90^\circ$. Le groupe spatial est $P2_1$; ce minéral présente un fort module piézoélectrique.

La rathite II est monoclinique; la formule est $Pb_9As_{13}S_{28}$; $a=8,43$ $b=70,9$ $c=7,91$ Å; $\beta=90^\circ$. Le groupe spatial, $P2_1$, a été confirmé par l'étude des diagrammes de Patterson.

La rathite III, $Pb_6As_{10}S_{20}$, est monoclinique; $a=24,52$ $b=7,91$ $c=8,43$ Å; $\beta=90^\circ$. Le groupe spatial est $P2_1$; l'absence de miroir a été déduite de l'aspect de la projection de Patterson sur le plan (001).

Des analyses spectrographiques ont été effectuées, et nous ont renseignés sur le degré de pureté de nos échantillons.

La recherche de ces structures présentait des difficultés, dont la principale était due au fait que la composition chimique exacte de chaque minéral était mal connue, et difficile à établir au moyen d'une

analyse chimique quantitative, les différentes espèces se trouvant intimement associées.

Nous avons déterminé le nombre et les positions approximatives des atomes de plomb, dans chaque structure, à partir de l'examen des fonctions de Patterson calculées à deux et à trois dimensions; nous avons dû recourir à l'étude des projections généralisées de Patterson pour préciser certains points délicats. Le nombre et les positions approchées des atomes d'arsenic ont été déduits de l'analyse des projections de Fourier, et des projections partielles de densité électronique effectuées entre deux niveaux. Avant de déterminer le nombre et les positions des atomes de soufre, nous avons précisé les coordonnées des atomes lourds au moyen de "séries-dérivées" et de "séries-différences." Les atomes de soufre apparaissent sur les dernières séries-différences, lorsque les contributions calculées de tous les atomes lourds ont été soustraites, après que les coordonnées de ces atomes lourds aient été ajustées une à une.

Ainsi, nous avons montré qu'il était possible de déduire la composition chimique de recherches structurales, dans un cas où les atomes composant le motif sont de poids atomiques suffisamment différents. Les séries-différences révèlent alors facilement un erreur commise sur la nature chimique d'un atome donné.

La structure de la sartorite ($PbAs_2S_4$), déterminée par Nowacki (1961), et les structures des quatre minéraux que nous avons étudiés, ont été comparées (Le Bihan, 1962). Nous trouvons dans chacune d'elles le même arrangement d'atomes de soufre autour des atomes de plomb, d'une part, et des atomes d'arsenic, d'autre part. On rencontre, dans ces structures, deux types de chaînes infinies s'étendant parallèlement à la direction d'allongement de chaque minéral; ce sont, d'une part des chaînes (As-S₂) qui existent dans chaque structure et dont la

périodicité, le long de la chaîne, est $4,2 \text{ \AA}$, et d'autre part des chaînes mixtes (-S-As-S-Pb-), qu'on ne trouve pas dans la sartorite et qui admettent une périodicité de $8,4 \text{ \AA}$. Le nombre et les positions de ces chaînes mixtes, dans la maille élémentaire, déterminent le type de structure.

La structure de la sartorite est composée de chaînes (As-S_2) groupées trois par trois autour d'une rangée d'atomes de plomb. Les structures de la baumhauérite (Fig. 1) et de la rathite III présentent le même arrangement avec, en outre, des chaînes mixtes qui s'intercalent entre les divers groupements composés de trois chaînes (As-S_2). On trouve, pour la rathite I et pour la rathite II (Fig. 3), des rangées d'atomes de plomb entourées chacune de trois chaînes infinies qui peuvent être soit trois chaînes (As-S_2), soit deux chaînes (As-S_2) et une chaîne mixte (PbAsS_4). D'autres chaînes mixtes se placent entre ces groupements, comme dans le cas de la baumhauérite.

Nous avons projeté ces structures parallèlement à

la direction des chaînes (Fig. 2). Les rangées constituées d'atomes de plomb superposés et distants de $4,2 \text{ \AA}$, se projettent aux sommets d'hexagones de différents types. Nous avons reconnu trois types d'hexagones correspondant à trois types de groupements d'atomes, que nous avons appelés S, R_I et R_{III} , et qui diffèrent selon le nombre et la nature des chaînes qu'ils contiennent.

Le type S donne en projection un petit contour hexagonal joignant des atomes de plomb, à l'intérieur duquel se trouvent quatre chaînes (As-S_2). La périodicité selon la direction de projection est $4,2 \text{ \AA}$. Le contenu chimique de ce groupement S, ramené à une période de $8,4 \text{ \AA}$ est $\text{Pb}_4\text{As}_8\text{S}_{16}$.

Le type R_{III} donne en projection un grand hexagone aux sommets duquel se projettent des atomes de plomb dont la périodicité, parallèlement à la direction de projection, est $4,2 \text{ \AA}$. A l'intérieur de cet hexagone, se trouvent quatre chaînes (As-S_2) et deux chaînes mixtes (-S-As-S-Pb-). Ce groupement atomique correspond à la formule chimique $\text{Pb}_6\text{As}_{10}\text{S}_{20}$.

Le type R_I contient trois chaînes (As-S_2) et trois chaînes mixtes. Cette unité structurale a pour formule chimique $\text{Pb}_7\text{As}_9\text{S}_{20}$.

Les trois structures les plus simples (sartorite,

- | | |
|------------------------------|--------------------------------|
| ● 2 S en $0,125$ et $0,625$ | ○ 2 S en $0,375$ et $0,875$ |
| ● 2 As en $0,125$ et $0,625$ | ○ 2 As en $0,375$ et $0,875$ |
| ● 2 Pb en $0,125$ et $0,625$ | ○ 2 Pb en $0,375$ et $0,875$. |

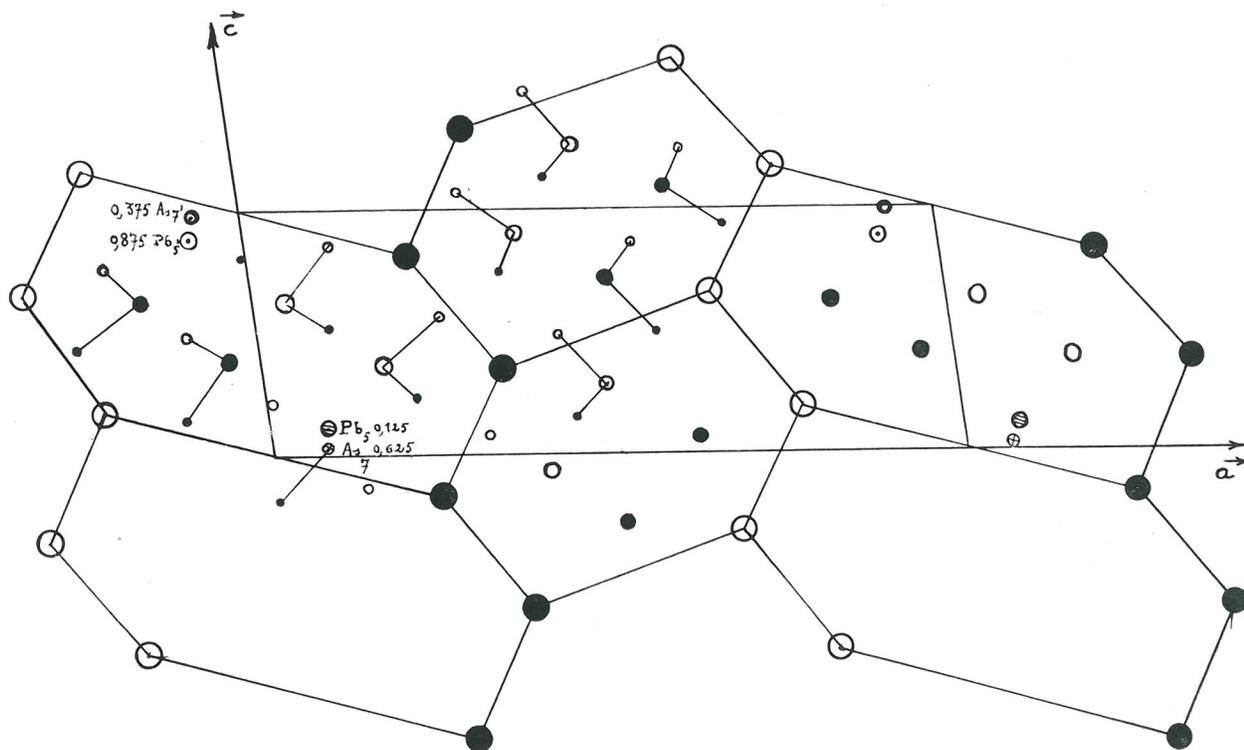


FIG. 1. Baumhauérite.

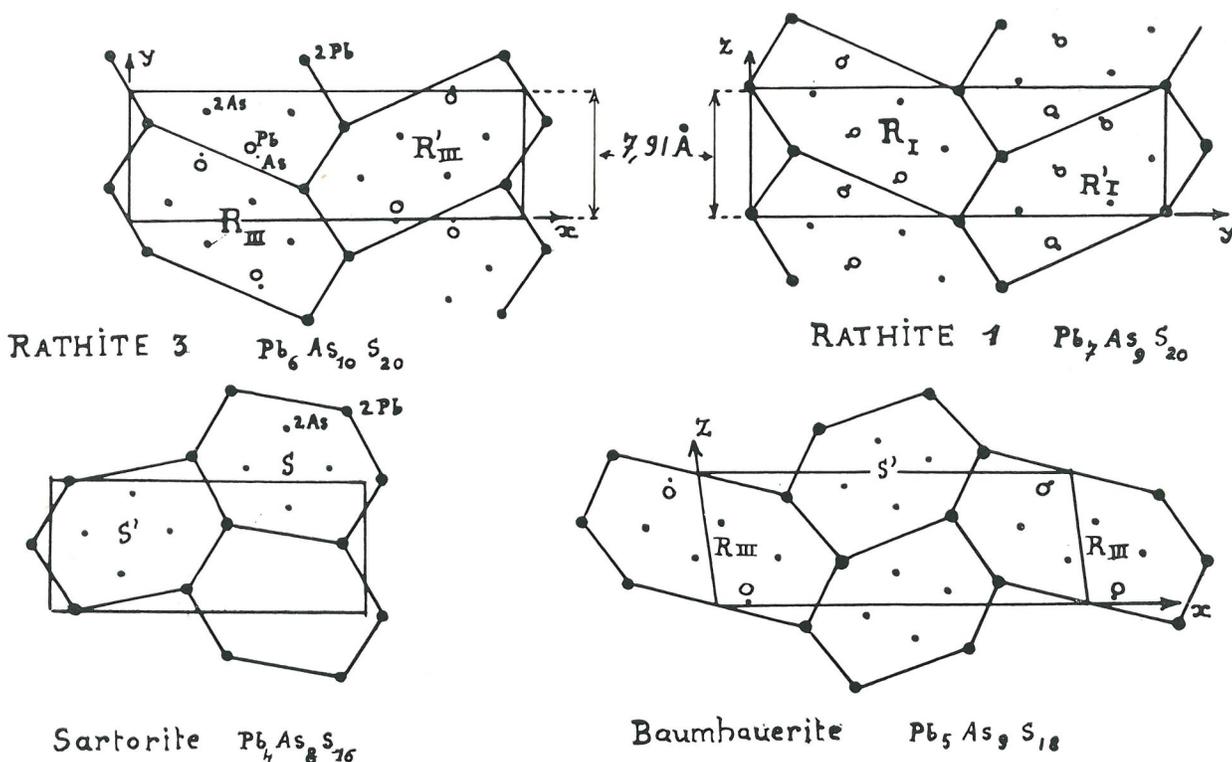


FIG. 2.

rathite I, rathite III), résultent chacune de l'association de deux unités de même type se correspondant par l'opération d'un axe binaire hélicoïdal; ainsi la rathite I (Fig. 2) résulte de l'association de deux "unités" de type R_I que se déduisent l'une de l'autre par l'axe binaire hélicoïdal; nous avons appelé R_I et R'_I ces deux "unités" identiques qui ont, par rapport à la maille élémentaire, deux orientations différentes.

Dans la structure de la baumhauerite, nous rencontrons l'arrangement ($R_{III} + S'$).

La maille de la rathite II est composée de la juxtaposition des éléments: $R_I + S' + R'_I + R'_I + S + R'_I$;

les hexagones R_I et R'_I ont mêmes dimensions, même orientation dans la maille, et même composition chimique; on obtient le contenu de R'_I en prenant le symétrique du contenu de R_I par rapport au centre de l'hexagone.

Ainsi, les mêmes figures structurales se conservent d'une espèce à l'autre, mais selon des arrangements différents.

De la connaissance des paramètres et du groupe spatial d'un sulfure d'arsenic et de plomb, on devrait pouvoir déduire la composition chimique et la structure; il suffirait, pour cela, de choisir parmi les divers

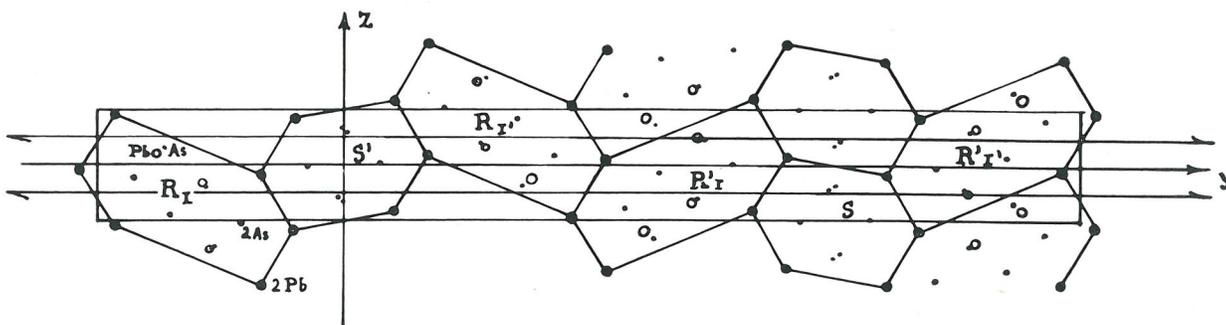


FIG. 3. Rathite II.

arrangements possibles des différentes unités S, R_I et R_{III}, le seul arrangement compatible avec les dimensions et les éléments de symétrie de la maille élémentaire. La composition chimique du motif serait donnée par la somme des compositions chimiques des

éléments constituants.

On peut admettre que ceci est valable pour les minéraux constitués uniquement de plomb, d'arsenic et de soufre, et dont la composition est telle que: $0,50 \leq \text{Pb/As} \leq 1$.

BIBLIOGRAPHIE

LE BIHAN, M-TH. (1962) Etude structurale de quelques sulfures de plomb et d'arsenic naturels du gisement de Binn. *Bull. soc. franç. Minér. Crist.* **85**, 15-47.

NOWACKI, W., Y. IITAKA, H. BÜRKI AND V. KUNZ (1961) Struc-

tural investigations on sulfosalts from the Lengenbach, Binn Valley (Ct. Wallis). Part 2. *Schweiz. Min. Petrogr. Mitt.* **41**, 103-116.