Zeitschrift: Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen = Bulletin suisse de minéralogie et pétrographie

Band: 65 (1985)

Heft: 2-3

Artikel: La structure cristalline de la defernite

Autor: Liebich, Bernard W. / Sarp, Halil

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-50219

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 17.08.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. 65, 153–158, 1985

La structure cristalline de la defernite

par *Bernard W. Liebich*[1] et *Halil Sarp*[2]

Abstract

Defernite, a new mineral with an unusual structure is orthorhombic: Pnam, a = 17.860 (5), b = 22.775 (6) and c = 3.658 (1) Å. V = 1487.9 Å^3, Z = 4, D_x = 2.42, D_m = 2.5 g/cm^3. The structure was solved by direct methods and the use of the Fourier difference map. From the counter diffractometer data, the structure was refined isotropically to a final R_w of 0.082, whereas the final R_I was 0.142. Probably the refinement could not be persued further due to the quality of the crystal and because the structure of the mineral contains weakly bound water molecules difficult to locate and shows occasional replacement of $(CO_3)^{-2}$ or $(OH)^{-1}$. In relation to the structure the difficulty of the analysis of a carbonate mineral by microprobe is discussed. The structure is formed along axis a, of ribbons, composed of CaO_y $(OH)_x$ polyhedra surrounding the $(CO_3)^{-2}$ groups and along axis c, of infinite channels in which water molecules could be located.

Keywords: Defernite, structure.

INTRODUCTION

La defernite a été publiée par SARP et al. (1980) avec la formule idéalisée $Ca_6(CO_3)_2(OH, Cl)_8 \cdot n\,H_2O$ où $n \sim 2$. Comme le minéral se trouve en petite quantité en lame mince, l'analyse chimique a dû être effectuée par la microsonde. Ainsi, tout d'abord elle a été analysée par BERTRAND (TANER et al. 1978) et ensuite par BIZOUARD (SARP et al. 1980). Le tableau I montre les analyses effectuées en 1978 et 1980. Ces analyses montrent clairement que c'est un minéral qui est composé essentiellement de CaO et de CO_2 avec un peu de chlore et 1 à 5% de SiO_2. On peut également voir que, entre les analyses 1, 2 et 3, il existe une très grande différence sur CO_2. Ceci nous démontre les imprécisions et les dangers de l'analyse du carbone à la microsonde. D'autre part, il est claire que, suivant les analyses 1 et 2, le silicium doit être considéré comme composant essen-

[1] 83, Rütiweg, CH-3072 Ostermundigen, Suisse.
[2] Département de Minéralogie du Muséum d'Histoire naturelle de Genève, 1, route de Malagnou, CH-1211 Genève 6, Suisse.

Tableau I Analyses de la defernite à la microsonde.

	1	2	3
CaO	61.84	60.07	62.9
SiO_2	5.17	5.02	1.2
Cl	3.63-6.72	3.63-6.72	3.3
CO_2	25.61	25.52	13.4
Somme	96.25-99.34	94.24-97.33	80.8
Cl=O	- 0.82-1.52	- 0.82-1.52	- 0.74
Total	95.43-97.82	93.42-95.81	80.06
H_2O par diff.	4.57-2.18	6.58-4.19	19.94

1, 2 : TANER et al. (1978)
3 : SARP et al. (1980)

tiel dans la formule. Mais avec l'analyse 3, le silicium ne peut pas être considéré comme composant essentiel dans la formule empirique de $Ca_{5.62}(CO_3)_{1.52}(SiO_4)_{0.1}[(OH)_{7.32}Cl_{0.47}]_{\Sigma 7.79} \cdot 1.87\ H_2O$, ce qui nous donne donc comme formule idéalisée $Ca_6(CO_3)_2(OH, Cl)_8 \cdot n\ H_2O$ avec $n \sim 2$. Et c'est avec cette formule idéalisée que nous avons tenté de résoudre la structure.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Des monocristaux ont été isolés à partir des lames minces. A l'aide des films des caméras de Weissenberg et de précession, la maille orthorhombique avec a = 17.860 (5), b = 22.775 (6) et c = 3.658 (1) Å a été obtenue. Ces valeurs ont été affinées en utilisant le programme PARAM (STEWART et al. 1976) à l'aide de valeurs 2 Θ de plusieurs réflexions à haut angle. Les absences systématiques $k + l \neq 2n$ pour 0kl et $h \neq 2n$ pour h0l ont conduit aux groupes d'espace probables $Pna2_1$ ou Pnam. Au cours de la normalisation des données la mise en évidence d'un centre de symétrie a conduit au groupe d'espace Pnam. Les intensités des réflexions d'un monocristal de qualité moyenne ont été mesurées sur le diffractomètre à quatre cercles Philips PW 1100 avec radiation MoKα et scan mode Θ - 2Θ. Pour le traitement et l'étude des données radiocristallographiques les programmes du système X-RAY (STEWART et al. 1976) ont été utilisés. Après normalisation avec EGEN, la solution de la structure a été obtenue par les programmes pour méthodes directes SINGEN et TANGEN (STEWART et al. 1976).

La solution de la structure a ensuite été complétée par synthèse de Fourier-différence et affinée à l'aide du programme CRYLSQ (STEWART et al. 1976) jusqu'à un R_w final (pondéré) de 0.082 correspondant à un R_I final (sur les intensités) de 0.142.

DISCUSSION

Les positions atomiques obtenues sont données dans le tableau II. Comme certains atomes n'ont pas pu être affinés de manière satisfaisante, plusieurs paramètres de position (F) ou de population (PF) ont été fixés (ceci a particulièrement été nécessaire pour les atomes du groupe carbonate). On a aussi essayé de préciser la densité électronique correspondant à de l'eau libre. Les positions atomiques (O^{-2}) utilisées pour le calcul sont données à titre d'indication, entre parenthèses.

La figure 1 donne un aperçu de la structure inhabituelle de la defernite. Un axe c très court 3.658 (1) Å avec des axes a et b de 17.860 (5), 22.775 (6) Å respectivement. Sur le plan perpendiculaire à l'axe c les atomes sont situés en position spéciale 0.25 et 0.75. Dans ce plan ab le long de a en 0 et 0.5 on trouve des rangées de groupes de carbonates.

La figure 2 montre que chaque carbonate est entouré dans la maille de 5 atomes de calcium, ce qui fait qu'ils sont entourés en tout par 7 ou 8 atomes de calcium. Entre deux rubans de ce type qui sont clairement visibles dans la figure 2, on peut voir une série d'oxygènes en forme de couronne. Il s'agit là vraisemblablement d'atomes d'oxygène appartenant à des groupes hydroxyl. L'affinement n'a pas pu être poussé assez loin pour pouvoir observer la position des atomes d'hydrogène. Nous avons donc le long de l'axe c une superposition de couronnes hydroxylées avec au centre un canal prolongé à l'infini. Au centre de ce canal, par synthèse de Fourier-différence, la présence de molécules H_2O libres a été observée. Un essai d'affinement n'a cependant pas donné des résultats précis.

CONCLUSIONS

Nous pensons que les difficultés rencontrées pour l'affinement définitif de la structure de la defernite ($R_w = 0.082$, $R_I = 0.142$) proviennent vraisemblablement de la mauvaise qualité du monocristal et de l'imprécision des analyses d'un minéral carbonaté à la microsonde en relation avec les remplacements qui pourraient exister entre $(CO_3)^{-2}$, $(OH)^{-1}$, Cl^{-1}. D'autre part, comme il y a 1 à 5% de SiO_2 dans la defernite suivant les trois analyses, on pourrait également sup-

Tableau II Positions atomiques et facteurs de température isotropiques de la defernite.
F signifie qu'au cours de cet affinement, le paramètre a été maintenu fixe.
PF signifie qu'un facteur de population fixe a été imposé à cet atome.

	x	y	z	u
Ca_1	0.7113 (6)	0.0827 (4)	0.25	1.5 (2)
Ca_2	0.5335 (6)	0.4267 (4)	0.25	1.2 (2)
Ca_3	0.3713 (6)	0.1795 (4)	0.25	0.7 (2)
Ca_4	0.6204 (6)	0.6577 (4)	0.25	1.0 (2)
Ca_5	0.7689 (5)	0.9069 (4)	0.25	1.0 (2)
Ca_6	0.9745 (5)	0.5740 (4)	0.25	0.9 (2)
O_1	0.152 (1)	0.112 (1)	0.25	1.6 (9)
O_2	0.715 (2)	0.811 (1)	0.25	2.2 (8)
O_3	0.077 (1)	0.383 (1)	0.25	0.8 (7)
O_4	0.251 (2)	0.858 (1)	0.25	3.0 (9)
O_5	0.047 (2)	0.661 (1)	0.25	1.2 (7)
O_6	0.405 (1)	0.282 (1)	0.25	1.9 (7) [1.2 PF]
O_7	0.496 (2)	0.632 (1)	0.25	1.8 (9)
C_1	0.370 (3)	0.473 F	0.25	1.2 (8) [1.2 PF]
O_1/C_1	0.388 (1)	0.415 (1)	0.25	0.2 (6)
O_2/C_1	0.433 (8)	0.501 (1)	0.25	1.5 (8)
O_3/C_1	0.305 (2)	0.491 (2)	0.25	4. (1.)
C_2	0.869 (2)	0.471 F	0.25	1.9 (6) [1.7 PF]
O_1/C_2	0.949 F	0.470 F	0.25	-
O_2/C_2	0.811 F	0.426 F	0.25	2. (1.) [0.7 PF]
O_3/C_2	0.844 F	0.529 F	0.25	1.1 (8) [0.9 PF]
O_1/H_2O	0.394 (3)	0.76 F	0.36 (1)	2. (2.) [0.35 PF]
O_2/H_2O	0.101 (3)	0.252 F	0.39 (1)	1. (2.) [0.30 PF]

poser que le silicium puisse être un élément essentiel dans la formule. A ce moment, le $(SiO_4)^{-4}$ pourrait venir s'ajouter aux remplacements ci-dessus. La possibilité de remplacements partiels d'atomes ou de groupes d'atomes pourrait expliquer la difficulté rencontrée lors de certains affinements. Ainsi pour l'atome O_6 et les atomes du groupe carbonate (C_2) lors de l'affinement certains paramètres de position et ou de population ont été fixés.

Malgré les conditions expérimentales mentionnées, dont un monocristal de qualité moyenne, une structure d'un type nouveau présentant des caractéristiques inhabituelles d'un grand intérêt a néanmoins pu être déterminée. La toute

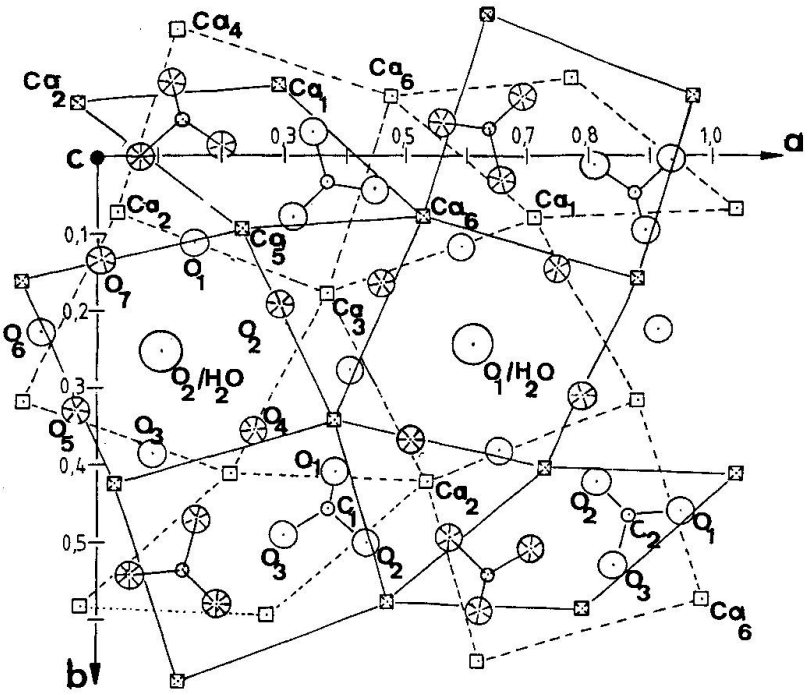

Fig. 1 Représentation schématique d'une projection sur le plan ab où les atomes représentés en blanc ont comme coordonnée Z:0.25, les atomes représentés de manière striée 0.75 (sauf les molécules H_2O).

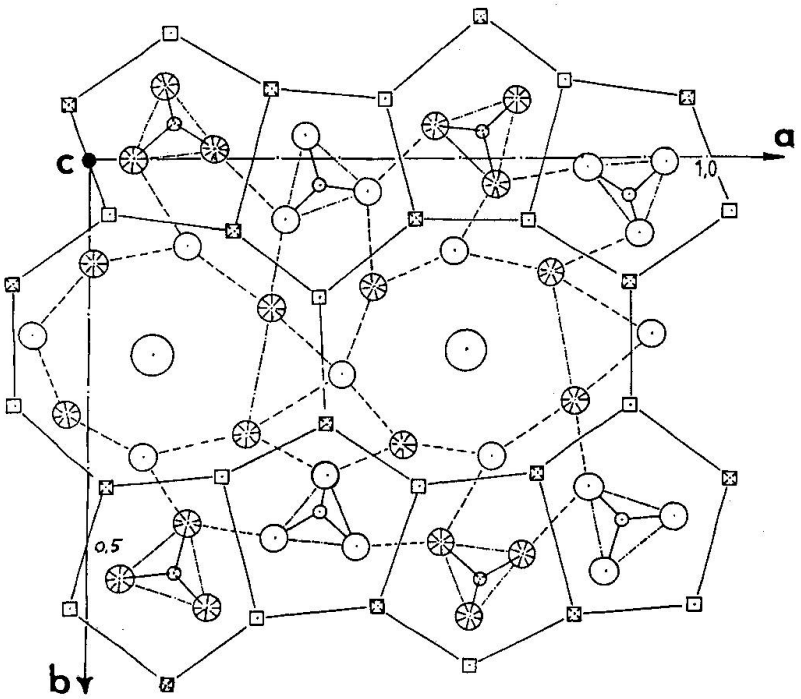

Fig. 2 Même représentation que la figure 1. Les atomes sont reliés par des traits de manière différente.

récente découverte de deuxième occurrence de la defernite par P.J. DUNN de Smitsonian institution (communication écrite) avec des cristaux centimétriques très abondants donnera vraisemblablement des indications précises sur la chimie de ce minéral et sur la formule définitive.

Remerciement

Un très grand merci à Mlle C. Charvet qui a dactylographié le manuscrit. Nous remercions également le professeur E. Parthé de l'Université de Genève, dans le laboratoire duquel les déterminations expérimentales ont été effectuées en 1979.

Bibliographie

SARP, H., TANER M.F., DEFERNE J., BIZOUARD H. et LIEBICH, B.W. (1980): La defernite, $Ca_6(CO_3)_2(OH, Cl)_8 \cdot n\,H_2O$, un nouveau carbonate de calcium chloro-hydroxylé. Bull. Minéral. 103, p. 185–189.

STEWART, J.M., MACHIN, P.A., DICKINSON, C., AMMON H.L., HECK H., FLACK H.D. (1976): The X-RAY 76 system, Tech. Rep. TR-446, Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, MD.

TANER, M.F., BERTRAND J. et SARP H. (1978): Sur la présence d'un carbonate particulier associé à la spurrite, à la rustumite et à la hillebrandite dans une zone de contact calcaire-granite proche de Ikizdere (Pontides orientales, Turquie). Note préliminaire. C.R. des séances, SPHN Genéve, NS, 12, Fasc. 1, p. 30–37.

Manuscrit reçu 22 novembre 1985.