

Etude de la schmiederite de la mine Condor, La Rioja (Sierra de Cacheuta) Argentine, un séléniate et sélénite hydraté de plomb et de cuivre

Autor(en): **Sarp, Halil / Burri, Georges**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **67 (1987)**

Heft 3

PDF erstellt am: **11.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-51600>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

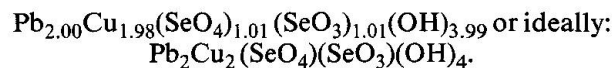
Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Etude de la schmiederite de la mine Condor, La Rioja (Sierra de Cacheuta) Argentine, un séléniate et sélénite hydraté de plomb et de cuivre

par Halil Sarp¹ et Georges Burri²

Abstract

Schmiederite from Condor mine (Argentina) associated with umangite, clausthalite, chalcocite, molybdomenite and kerstenite is described. Monoclinic (+) with $n_\alpha \approx 1.85-1.9$; $n_\beta \approx 1.9-1.95$; $n_\gamma \approx 1.95-2.1$. It is transparent with an subadamantine luster. The cell parameters are: $a = 9.92$, $b = 5.71$, $c = 9.35 \text{ \AA}$, $\beta = 102^\circ$. The space group is $P2_1/m$ or $P2_1$. With $Z = 2$ and using chemical analysis, the calculated specific gravity is 5.62 g/cm^3 . Prominent X-ray diffraction lines (obs.) occur at: $9.72 (35)(100)$, $4.911 (50)(110)$, $4.51 (70)(11\bar{1})(10\bar{2})$, $3.565 (40)(012)(11\bar{2})$, $3.237 (100)(300)$, $3.180 (70)(112)$, $3.107 (50)(21\bar{2})$, $2.852 (40)(20\bar{3})(020)$, $2.724 (40)(120)$. According to microprobe analyses, the calculated mineral formula is:



Keywords: schmiederite, new description, new chemical formula, sulphur rich variety.

Introduction

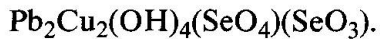
Pendant l'étude des échantillons provenant de Sierra de Cacheuta - mine Condor (Argentine) - qui nous ont été apportés par M. Eric Asselborn puis par M. Pierre Perroud, nous avons rencontré un minéral bleu dont le diagramme de poudre ne correspondait à aucune donnée publiée. De ce fait, nous avons entrepris en 1984 une étude complète de ce minéral. Ainsi la microsonde a relevé seulement la présence de Pb, Cu, Se pour une variété et Pb, Cu, Se, S pour une autre variété. L'étude complète d'un monocristal a donné une maille qui ressemble aux valeurs a et b de la linarite mais la valeur c était le double de celle de la linarite. D'où une certaine analogie avec la linarite, mais pas pour autant avec sa formule chimique. La difficulté était de connaître les va-

lences du sélénium et si le minéral était hydraté ou non. Comme le minéral était en petite quantité, il était impossible de trouver une solution au problème de valence du sélénium; mais pour l'eau, nous avons pu mettre en évidence avec la microsonde laser qu'elle existe sous forme de (OH). HEY (1963) avait établi la formule de ce minéral comme $(\text{Pb,Cu})_2\text{SeO}_4(\text{OH})_2$ en se basant sur la comparaison du diagramme de poudre avec celui de la linarite $(\text{Pb,Cu})\text{SO}_4(\text{OH})_2$. Ceci était établi sans comparaison des mailles car celle de la schmiederite était inconnue jusqu'ici. C'est pour ces raisons que nous avons soumis ces résultats en 1984 à l'IMA. Prof. Zemann de Vienne en tant que membre de l'IMA a fait ses critiques et nous a suggéré l'étude structurale de ce minéral pour trouver une réponse à la formule chimique. Ainsi Dr. Effenberger a entrepris

¹ Département de minéralogie du Muséum d'Histoire naturelle de Genève, route de Malagnou, CH-1208 Genève.

² Laboratoire de microsonde B-SP. Dorigny, Université de Lausanne, CH-1015 Lausanne.

l'étude structurale de ce minéral en 1985. Mais comme le cristal était trop petit, la détermination complète de la structure n'a pas pu être réalisée; toutefois la localisation des atomes de Pb, Cu et Se était trouvée. Puis EFFENBERGER (1987) a pu synthétiser le minéral et a résolu la structure de la phase synthétique dont la formule est:



La schmiederite est donc le premier minéral contenant à la fois les radicaux séléniate et sélénite.

Sur les deux échantillons étudiés, on la trouve associée avec umangite, clauthalite, chalcomenite, molybdomenite et kerstenite.

Propriétés physiques et optiques

La schmiederite est bleu clair à vert, transparente avec un éclat subadamantin et a une couleur bleue à l'écrasement. Elle forme de petites croûtes fibreuses de 0.15 mm de longueur et 0.03 mm de largeur. Sous le microscope, celles-ci sont bleu clair à vert, faiblement pléochroïques avec γ bleu clair et α incolore à vert clair, fibreuses, enchevêtrées et allongées suivant l'axe b. La dureté n'a pas pu être mesurée du fait de la petitesse des minéraux. Le clivage $\{100\}$ est parfait et $\{001\}$ distinct. La fracture est esquilleuse. On n'a pas observé de macle. Le minéral est non fluorescent, lentement soluble dans HCl dilué. Il a des indices de réfraction élevés. Au-dessus de la valeur 1.8, les liqueurs d'indices l'attaquent. C'est pour cette raison que nous avons obtenu les indices de réfraction par la méthode du pouvoir réflecteur mesuré sur différentes sections polies orientées. Comme il existe avec cette méthode une part d'erreur, nous donnons les valeurs minimum et maximum obtenues pour chaque indice: $n_\alpha \approx 1.85-1.9$; $n_\beta \approx 1.9-1.95$; $n_\gamma \approx 1.95-2.1$. $2V_{\text{mes.}} = 65 \pm 5^\circ$. Le minéral est biaxe (+). L'orientation optique est: $\gamma(b)$, $\beta \wedge c = 2^\circ$, $\alpha \wedge a = 10^\circ$. La densité n'a pas pu être mesurée du fait de la petitesse des minéraux et de sa valeur élevée. Le calcul de la relation de Gladstone-Dale, en utilisant les constantes de MANDARINO (1981a) donne pour la variété sans soufre $K_c = 0.161$. En prenant la valeur de $d_c = 5.63 \text{ g/cm}^3$ obtenue avec la détermination de la structure, on obtient une indice de réfraction moyen $\bar{n} = 1.906$.

Données radiocristallographiques

Le diagramme de poudre de la schmiederite a été obtenu avec les caméras de Guinier-Hägg et Gandolfi (114.6 mm de diamètre, $\text{CuK}\alpha$ X-radiation). Malgré une analogie avec celui de linarite, la différence est très claire. L'étude des différentes strates (h0l, 0kl, hk0 et hll) d'un monocristal avec la caméra de précession montre que le minéral est monoclinique et son groupe d'espace est $\text{P}2_1/m$ ou $\text{P}2_1$. Le tableau 1 montre les dimensions de la maille élémentaire obtenues avec la caméra de précession et affinées à partir du diagramme de poudre. Elles sont comparées à celles de la schmiederite synthétisée par EFFENBERGER (1987).

Tab. 1 Comparaison de la maille élémentaire de la schmiederite naturelle (sans soufre) avec celle de la schmiederite synthétisée.

Schmiederite naturelle
cette étude (1984)

a = 9.92 (1)
b = 5.71 (2)
c = 9.35 (1) Å
 $\beta = 102.0 (2)^\circ$
 $\text{P}2_1/m$ ou $\text{P}2_1$
V = 518.04 Å³

Schmiederite synthétique
(EFFENBERGER, 1987)

a = 9.922 (3)
b = 5.712 (2)
c = 9.396 (3) Å
 $\beta = 101.96 (3)^\circ$
 $\text{P}2_1/m$
V = 520.95 Å³

Au tableau 2 sont données les valeurs des $d_{\text{obs.}}$ et $I_{\text{vis.}}$ pour la schmiederite étudiée. Ces valeurs se comparent bien avec les valeurs d'un diagramme de poudre théorique calculé à partir de la structure déterminée de la phase synthétique (EFFENBERGER, 1987). Les dimensions de la maille élémentaire de la phase naturelle et de la phase synthétique se comparent aussi favorablement. HEY (1963) avait établi la formule de la schmiederite en pensant à une isotypie avec la linarite. Comme on a vu ci-dessus que le c de la schmiederite est le double du c de

Tab. 2 Diagramme de poudre de la schmiederite sans soufre, comparé avec des valeurs d'un diagramme de poudre théorique calculé à partir de la structure de la phase synthétique (EFFENBERGER, 1987).

h	k	l	d_{hkl}	I_{calc}	d_{obs}	$I_{vis.}$	h	k	l	d_{hkl}	I_{calc}	d_{obs}	$I_{vis.}$
1	0	0	9.70	20	9.72	35	4	0	$\bar{2}$	2.35	16	2.337	5
1	0	1	6.07	5			1	0	$\bar{4}$	2.34	14		
1	1	0	4.92	42	4.911	50	1	2	2	2.29	13	2.289	5
2	0	0	4.85	21	4.851	10	0	0	$\bar{4}$	2.29	4		
0	1	1	4.85	6			2	0	$\bar{4}$	2.26	11		
1	1	$\bar{1}$	4.54	3	4.510	70	4	1	0	2.23	9	2.216	5
1	0	$\bar{2}$	4.52	47			3	1	2	2.23	18		
2	0	1	3.96	3			2	1	3	2.19	7		
2	0	$\bar{2}$	3.74	7			4	1	$\bar{2}$	2.18	5		
2	1	0	3.70	7			3	2	0	2.14	22		
0	1	2	3.57	67	3.565	40	1	0	$\bar{4}$	2.13	12	2.127	5
1	1	$\bar{2}$	3.54	13			0	1	$\bar{4}$	2.13	3		
2	1	1	3.26	4			0	2	$\bar{3}$	2.086	6	2.074	5
3	0	0	3.23	100	3.237	100	3	0	$\bar{4}$	2.082	4		
1	1	2	3.19	89	3.180	70	3	2	$\bar{2}$	2.049	16	2.038	5
2	1	$\bar{2}$	3.13	99	3.107	50	3	0	3	2.023	3		
0	0	3	3.06	5	3.054	10	3	1	$\bar{4}$	1.956	3		
2	0	$\bar{2}$	3.03	11	3.013	5	5	0	0	1.941	3		
2	0	$\bar{3}$	2.86	3	2.852	40	5	0	$\bar{2}$	1.936	3		
0	2	0	2.86	31			2	0	$\bar{4}$	1.925	4		
3	1	0	2.81	4			4	1	2	1.873	16		
1	0	3	2.76	4			4	0	$\bar{4}$	1.868	4		
1	2	0	2.74	33	2.724	40	1	3	0	1.868	4	1.859	5
1	1	$\bar{3}$	2.73	7			4	2	0	1.849	10		
3	1	$\bar{2}$	2.62	18	2.594	5	3	2	2	1.846	5		
1	1	3	2.48	4			0	0	$\bar{5}$	1.833	4	1.836	5
2	2	0	2.46	21	2.445	5	5	1	$\bar{2}$	1.833	22		
0	2	2	2.42	24	2.418	5	1	2	$\bar{4}$	1.810	26		

la linarite, une éventuelle isotypie n'était pas possible, mais seulement une certaine ressemblance des structures. Ainsi EFFENBERGER (1987) compare aussi la structure de la schmiederite synthétique avec celle de la linarite.

Le diagramme de poudre de la variété contenant du soufre ressemble beaucoup à ce-

lui de la schmiederite sans soufre. Les distances réticulaires du premier sont légèrement plus petites.

Avec $Z = 2$, $V = 518.04 \text{ \AA}^3$ et $P.M = 876.83$ (basé sur la méthode décrite par MANDARINO [1981b]), la densité calculée de la schmiederite est $d_c = 5.62 \text{ g/cm}^3$.

Composition chimique

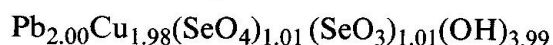
L'analyse chimique a été effectuée avec la microsonde. L'analyse qualitative a révélé seulement la présence de Pb, Cu, Se pour un échantillon et pour la deuxième Pb, Cu, Se et S. Dans tous les deux, la présence de (OH) a été indentifiée qualitativement avec la microsonde laser. Pour l'analyse quantitative, les standards utilisés sont: Cu_3Se_2 , PbMoO_4 , Cu, Se métal et S. Le tableau 3 montre la moyenne de plusieurs mesures.

Tab. 3 Analyses chimiques de la schmiederite.

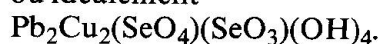
	% Poids		
	1	2	3
Pb	47.58	50.60	47.10
Cu	14.45	14.40	14.45
Se	18.31	12.58	17.97
S		2.76	
H			0.46

1. Variété sans soufre.
2. Variété contenant du soufre.
3. Valeurs calculées à partir de la formule structurale de la schmiederite synthétique (EFFENBERGER, 1987).

Dans la formule structurale, la moitié des atomes de sélénium a une valence +4, l'autre moitié +6 et il y a 0.46% d'hydrogène. Si l'on calcule la formule empirique de la variété sans soufre en considérant ces données et sur la base de 11 atomes d'oxygène, on obtient:



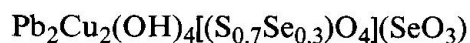
ou idéalement



Pour la variété qui contient du soufre l'établissement de la formule chimique est un peu plus délicat. Nous savons que le premier sulfite, scotlandite PbSO_3 , trouvé dans la nature a été décrit par PAAR et al. (1984). La deuxième occurrence de ce minéral a aussi été décrite dans la même année par SARP et al. (1984) comme étant l'isotypie de molybdomenite PbSeO_3 . Sa structure a été résolue par PERTLIK et al. (1985) qui a confirmé l'isotypie. Donc la scotlandite est le premier «soufre analogue» de molybdomenite. Les minéraux contenant des radicaux sélénite sont rares mais bien connus.

Par contre le seul séléniate qui existe mais qui est considéré comme minéral douteux, c'est la kerstenite PbSeO_4 . Ce minéral avait été synthétisé par GONI et al. (1953); le diagramme de poudre du matériel synthétique était similaire à celui d'un minéral de Cacheuta. Un minéral dont nous avons fait l'étude radiocristallographique et qui accompagne la schmiederite donne le même diagramme de poudre et des dimensions de la maille comparables à la phase synthétique de GONI (1953). La maille orthorhombique avec $a = 7.08$, $b = 8.18$ et $c = 5.40 \text{ \AA}$ que nous avons obtenue suggère une isotypie avec BaSO_4 - PbSO_4 . Donc il est probable que la formule de la kerstenite PbSeO_4 soit correcte.

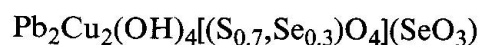
Dans notre échantillon donc la molybdomenite PbSeO_3 et la kerstenite PbSeO_4 accompagnent la schmiederite qui contient à la fois SeO_4 et SeO_3 . Elles accompagnent aussi la schmiederite qui contient du soufre. Nous savons que S^{+4} s'oxyde très facilement en S^{+6} . Donc il est peu probable que, dans ce minéral, il y ait le remplacement de Se^{+4} par S^{+4} ; cela à cause du risque d'oxydation du S^{+4} combiné avec la réduction de séléniate à sélénite pour l'équilibre. Donc il serait plus correct d'écrire la formule de la schmiederite contenant du soufre avec un remplacement dans le groupe séléniate. Ainsi:



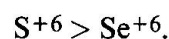
Cette formule correspond aux valeurs suivantes: PbO 52.72, CuO 18.80, SeO_2 13.11, SO_3 6.62, SeO_3 4.50, H_2O 4.26% qui sont en bon accord avec les résultats de l'analyse chimique de la variété souffrifière.

Conclusion

L'identité de la schmiederite naturelle et de la schmiederite synthétique $\text{Pb}_2\text{Cu}_2(\text{OH})_4(\text{SeO}_4)(\text{SeO}_3)$ est confirmé par des études et des comparaisons de la maille élémentaire, de la composition chimique et des diagrammes de poudre. Le remplacement du Se par du soufre ne peut se faire que dans le radical séléniate. Ainsi la formule chimique de la variété souffrifière sera:



où



Remerciements

Nous remercions le Professeur Josef Zemann de l'Institut de minéralogie et cristallographie de l'Université de Vienne qui a revu le manuscrit ainsi que Doz. Dr H. Effenberger de ses conseils.

Références

- EFFENBERGER, H. (1987): Crystal structure and chemical formula of schmiederite, $Pb_2Cu_2(OH)_4(SeO_4)(SeO_3)$, with a comparison to linarite, $PbCu(OH)_2SO_4$. *Miner. and Petrology* 36: 3-12 Springer-Verlag.
- GONI, J. et GUILLEMIN, C. (1953): Données nouvelles sur les sélénites et séléniates naturels. *Bull. Soc. Franc. Minér. Crist.* 76, 422-429.
- HEY, M. H. (1963): Appendix to the second edition of an index of mineral species and varieties arranged chemically. Trustees of the Brit. Mus. Nat. Hist., London.
- MANDARINO, J. A. (1981a): The Gladstone-Dale relationship: Part 4. The compatibility concept and its application. *Can. Mineral.* 19, 441-450.
- MANDARINO, J. A. (1981b): Comments on the calculation of the density of minerals. *Can. Mineral.* 19, 531-534.
- PAAR, W. H., BRAITHWAITE, R. S. W., CHEN, T. T., KELLER, P. (1984): A new mineral, scotlandite ($PbSO_3$) from Leadhills, Scotland; the first naturally occurring sulphite. *Min. Mag.* 48, 283-288.
- PERTLIK, F. and ZEMANN, J. (1985): The crystal structure of scotlandite, $PbSO_3$. *Tschermaks Min. Petr. Mitt.* 34, 289-295.
- SARP, H. et BURRI, G. (1984): Seconde occurrence du nouveau minéral scotlandite $PbSO_3$. *Bull. suisse Min. Pétr.* 64, 317-321.

Manuscrit reçu le 19 mars 1987, manuscrit révisé accepté le 15 septembre 1987.