

Structure cristalline d'une ménéghinite naturelle pauvre en cuivre, $\text{Cu}_{0,58}\text{Pb}_{12,72}(\text{Sb}_{7,04}\text{Bi}_{0,24})\text{S}_{24}$

Yves Moëlo^{a,*}, Pierre Palvadeau^a, Nicolas Meisser^b, Alain Meerschaut^a

^a Laboratoire de chimie des solides, institut des matériaux Jean-Rouxel, UMR CNRS 6502, 2, rue de la Houssinière, 44322 Nantes cedex 3, France

^b Musée géologique de Lausanne, UNIL-BFSH 2, CH 1015 Lausanne, Suisse

Reçu le 23 janvier 2002 ; accepté le 23 avril 2002

Présenté par Zdenek Johan

Abstract – Crystal structure of a Cu-poor natural meneghinite, $\text{Cu}_{0,58}\text{Pb}_{12,72}(\text{Sb}_{7,04}\text{Bi}_{0,24})\text{S}_{24}$. Cu-poor meneghinite from La Lauzière Massif (Savoy, France) has the composition (electron microprobe) (in wt%): Pb 59.50, Sb 20.33, Bi 1.19, Cu 0.87, Ag 0.05, Fe 0.03, S 17.62, Se 0.05, Total 99.64. Its crystal structure (X-ray on a single crystal) was solved with $R1 = 0.0506$, $wR2 = 0.1026$, with an orthorhombic symmetry, space group $Pnma$, and $a = 24.080(5)$ Å, $b = 4.1276(8)$ Å, $c = 11.369(2)$ Å, $V = 1130.0(4)$ Å³, $Z = 4$. Relatively to the model of Euler and Hellner (1960), this structure shows a significantly lower site occupancy factor for the tetrahedral Cu site (0.146 against 0.25). Among the five other metallic sites, Bi appears in the one with predominant Sb. Developed structural formula: $\text{Cu}_{0,15}\text{Pb}_2(\text{Pb}_{0,53}\text{Sb}_{0,47})(\text{Pb}_{0,46}\text{Sb}_{0,54})(\text{Sb}_{0,75}\text{Pb}_{0,19}\text{Bi}_{0,06})\text{S}_6$; the reduced one: $\text{Cu}_{0,58}\text{Pb}_{12,72}(\text{Sb}_{7,04}\text{Bi}_{0,24})\text{S}_{24}$. The formation of such a Cu-poor variety seems to be related to specific paragenetic conditions (absence of coexisting galena), or to crystallochemical constraints (minor Bi). **To cite this article:** Y. Moëlo et al., C. R. Geoscience 334 (2002) 529–536. © 2002 Académie des sciences / Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS

meneghinite / crystal structure / sulfide / Alps / France

Résumé – La ménéghinite pauvre en cuivre du massif de La Lauzière (Savoie, France) a pour composition (microsonde ; % pds) : Pb 59,50, Sb 20,33, Bi 1,19, Cu 0,87, Ag 0,05, Fe 0,03, S 17,62, Se 0,05, Total 99,64. Sa structure cristalline (RX sur monocristal) a été résolue avec $R1 = 0,0506$, $wR2 = 0,1026$, en symétrie orthorhombique, groupe spatial $Pnma$, et paramètres $a = 24,080(5)$ Å, $b = 4,1276(8)$ Å, $c = 11,369(2)$ Å, $V = 1130,0(4)$ Å³, $Z = 4$. Par rapport au modèle de Euler et Hellner (1960), cette structure montre une diminution notable du coefficient d'occupation du site tétraédrique à Cu (0,146 contre 0,25). Parmi les cinq autres sites métalliques, Bi apparaît fixé sur celui à Sb dominant. Formule structurale développée : $\text{Cu}_{0,15}\text{Pb}_2(\text{Pb}_{0,53}\text{Sb}_{0,47})(\text{Pb}_{0,46}\text{Sb}_{0,54})(\text{Sb}_{0,75}\text{Pb}_{0,19}\text{Bi}_{0,06})\text{S}_6$; formule réduite : $\text{Cu}_{0,58}\text{Pb}_{12,72}(\text{Sb}_{7,04}\text{Bi}_{0,24})\text{S}_{24}$. La formation d'une ménéghinite appauvrie en cuivre reflèterait une spécificité paragénétique (absence de galène coexistante) ou une contrainte cristallochimique (présence de Bi). **Pour citer cet article :** Y. Moëlo et al., C. R. Geoscience 334 (2002) 529–536. © 2002 Académie des sciences / Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS

ménéghinite / structure cristalline / sulfure / Alpes / France

Abridged version

1. Introduction

Meneghinite is a complex lead-antimony sulfosalt, with minor copper, and stoichiometric composition $\text{CuPb}_{13}\text{Sb}_7\text{S}_{24}$

[3]. Synthetic Cu-free meneghinite is stable at high temperature [17], but not at low temperature [10]. The composition of meneghinite varies according to the general structural formula $\text{Cu}_x\text{Pb}_{12+x}\text{Sb}_{8-x}\text{S}_{24}$ ($0 \leq x \leq 1$). In its crystal structure [7], Cu occupies a partially filled tetrahedral site, with an occupancy factor of 0.25 for the sto-

* Correspondance et tirés à part.
Adresse e-mail : moelo@cnsr-immn.fr (Y. Moëlo).

ichiometric formula. The general formula thus considers the heterovalent substitution: $\text{Sb}^{3+} + \Delta \rightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{Cu}^+$ (Δ : tetrahedral vacancy). We present here the study of the crystal structure of a natural Cu-poor meneghinite from the occurrence of Entre-Deux-Roches, in La Lauzière Massif (Savoy, French Alps [15]).

2. Characterisation of meneghinite from Entre-Deux-Roches

This sulfosalt occurs in a quartz vein, together with clinocllore. It forms centimetric fibres, up to 1 mm width, included in quartz crystals. The X-ray powder diagram (Table 1) quite agrees with that of [11]; it yields the unit-cell parameters: $a = 11.35(1)$, $b = 24.00(3)$, $c = 4.111(6)$ Å, $V = 1119.84$ Å³, to be compared to those of meneghinite from Bottino and Toby Creek, as well as to the synthetic Cu-free meneghinite (Table 2).

According to electron microprobe analyses (Table 3), the studied meneghinite contains minor Bi (over 1 wt%), as well Cu (0.87 wt%). This Cu content is clearly below that of meneghinites from various occurrences (Table 4), corresponding to a coefficient x close to 0.56. Fig. 1 correlates the Cu coefficient of the various structural formulas relatively to the Pb/(Sb + Bi) atomic ratio. While the majority of compositions show x ranging from 0.8 to 1.2, two other samples are also Cu-poor, but Bi-rich: a sub-phase from a sub-microscopic intergrowth at Berezitovoe [2], and two analyses from the Apollo mine [18].

3. Crystal structure

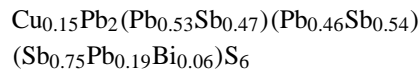
3.1. Procedure

X-ray single crystal diffraction data have been collected with a STOE Imaging Plate Diffraction System (Table 5). They confirm an orthorhombic symmetry, with conventional space group $Pnma$ (equivalent to $Pbnm$ of the sub-cell defined initially [7]).

The crystal structure was solved following three steps: – first refinement on the basis of the structural model of [7], which permitted to precise the occupancy factor of Cu (S.o.f. = 0.146), and to verify that two sites among the five full-occupied metallic sites contain Pb exclusively (Pb1 and Pb2); – second refinement in order to precise the Pb/Sb ratio of the three mixed sites: Me3 and Me4 gave a Pb/Sb atomic ratio close to 1, while Me5 has major Sb, but with an excessively high Pb content; so all Bi content has been considered to occupy this site, together with Pb; – finally, with a Bi S.o.f. fixed to 0.06 in Me5, the last refinement cycle has given the S.o.f. of Pb and Sb in Me3, Me4 and Me5; it gives a final $R1 = 0.0506$ (compared to 0.237 [7]).

Table 6 gives the atomic coordinates and occupancy factors of the structure; it gives the developed structural

formula:



The reduced formula, on the basis of the unit-cell content, is $\text{Cu}_{0.58}\text{Pb}_{12.72}(\text{Sb}_{7.04}\text{Bi}_{0.24})\text{S}_{24}$, very close to that of the microprobe analysis, $\text{Cu}_{0.56}\text{Pb}_{12.56}(\text{Sb}_{7.19}\text{Bi}_{0.25}) (\text{S}_{23.95}\text{Se}_{0.03})$.

3.2. Structure description

The atom positions (Table 6) are very close to those given initially [7]. The main difference concerns the Cu S.o.f. (0.146 against 0.25). Fig. 2 shows the projection of the crystal structure along b , according to the general principles developed for crystal structures related to the SnS archetype [13], among which the meneghinite homologous series. There are two-atom thick, five-hemi-octahedra large ribbons parallel to b , connected along c in a SnS fashion, due to the stereo-chemical activity of the lone-electron-pair of Sb within mixed sites Me3, Me4 and Me5. The Cu tetrahedral site is located at the margins of the ribbons, connected with one S atom of an adjacent ribbon.

Metal–sulphur distances, together with their calculated bond valences [5], are given in Table 7. Bond valences for Cu and pure Pb1 and Pb2 sites agree with their theoretical values, while for mixed metal sites there is a significant deficit, related to the disymmetric coordination of Sb. Cu has a slightly disymmetric tetrahedral coordination (two short bonds of 2.359 Å, two longer of 2.444 Å – Fig. 3). Table 8 compares these distances as well as the S–Cu–S angles to those given for meneghinite [7], and for its homologue jaskolskiite [14]. Data are very close for the three crystal structures; the most distorted Cu tetrahedron is observed for the Cu-poor meneghinite, the most regular one for jaskolskiite.

4. Conclusion

The crystal structure of meneghinite from Entre-Deux-Roches clearly proves that the low Cu content revealed by microprobe analysis is integrally related to a low occupancy factor of the specific Cu tetrahedral site. The rarity in nature of Cu-poor varieties of meneghinite seems to be due first to paragenetic constraints. Generally, meneghinite is associated with galena, and this Pb excess favours the substitution $\text{Sb}^{3+} + \Delta \rightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{Cu}^+$, that is a high value of the coefficient x of the general structural formula. But at Entre-Deux-Roches galena is lacking [15], that permitted a Pb- and Cu-poor composition. Another explanation could be a stabilisation effect by Bi, as all three known occurrences of such a Cu-poor variety have a significant Bi content, which seems to be preferentially fixed on the Sb-rich mixed site Me5. Only low-temperature syntheses in the pseudo-quaternary $\text{PbS–Sb}_2\text{S}_3\text{–Bi}_2\text{S}_3\text{–Cu}_2\text{S}$ system would permit to test this hypothesis.

1. Introduction

La ménéghinite est un sulfure complexe de plomb et antimoine, contenant une faible teneur en cuivre, et pour laquelle a été proposée la formule stœchiométrique $\text{CuPb}_{13}\text{Sb}_7\text{S}_{24}$ [3]. Cette espèce peut être synthétisée à haute température en l'absence de cuivre [17], avec pour formule $\text{Pb}_3\text{Sb}_2\text{S}_6$, mais la présence de ce métal est nécessaire pour la stabiliser vers les basses températures [10], ce qui conduit à la formule structurale générale : $\text{Cu}_x\text{Pb}_{12+x}\text{Sb}_{8-x}\text{S}_{24}$ (x variant de 0 à 1). L'étude de la structure cristalline [7] a révélé l'existence d'un site tétraédrique spécifique fixant le cuivre, et occupé à 25% pour la formule stœchiométrique. La formule structurale de la ménéghinite naturelle dérive donc de la phase synthétique sans cuivre par la substitution hétérovalente : $\text{Sb}^{3+} + \Delta \rightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{Cu}^+$ (Δ : lacune tétraédrique). Cette étude présente la structure cristalline d'une ménéghinite naturelle, caractérisée par un déficit significatif en cuivre ($x < 1$), en provenance de l'occurrence d'Entre-Deux-Roches (col de la Madeleine, massif de la Lauzière en Savoie, Alpes françaises [15]).

2. Caractérisation de la ménéghinite d'Entre-Deux-Roches

Cette ménéghinite, associée à du clinocllore, a été recueillie par des cristalliers de la région dans un filon

de quartz. Elle se présente sous la forme d'aiguilles centimétriques, pour une épaisseur pouvant atteindre le millimètre ; ces fibres sont incluses dans des cristaux de quartz, ce qui les a généralement préservées d'une altération occasionnelle en bindheimite et stibiconite.

Le diagramme de poudre par diffraction des rayons X (Tableau 1) est en parfait accord avec celui de [11] et a fourni comme paramètres de maille : $a = 24,04(2)$, $b = 4,127(3)$ et $c = 11,363(6)$ Å, soit $V = 1127(3)$ Å³. Le Tableau 2 compare ces paramètres à ceux de la littérature ; à l'exception de la ménéghinite synthétique dépourvue de cuivre (paramètres plus courts) [12], les valeurs sont comparables, malgré la différence de composition de la ménéghinite d'Entre-Deux-Roches. Il apparaît ainsi que, dans cette ménéghinite, la diminution de volume due à une plus faible teneur en Pb (et Cu) est compensée par l'augmentation de volume due à l'incorporation d'un peu de Bi à la place de Sb.

Trois analyses à la microsonde électronique ont été effectuées (Tableau 3) et les formules structurales déduites sur la base de 20 cations (Cu exclu). Cette ménéghinite se caractérise principalement par une teneur significative en bismuth, supérieure au pourcent, ainsi que par une teneur en cuivre de 0,87%, donc nettement inférieure aux teneurs habituellement rencontrées dans les échantillons naturels de cette espèce (Tableau 3). Par rapport à la formule générale initiale, le coefficient x calculé est proche de 0,56.

Tableau 1. Diagramme de poudre par diffraction des rayons X de la ménéghinite pauvre en cuivre de La Lauzière. I_m , I_v et I_c : intensités mesurées, estimées visuellement ou calculées, respectivement. Pour comparaison [1, 11] : hkl et I_c du diagramme de poudre, calculés à partir de [7].

Table 1. X-ray powder diagram of the Cu-poor meneghinite from La Lauzière. I_m , I_v and I_c : measured, visually-estimated and calculated intensities, respectively. For comparison [1, 11]: hkl and I_c of the powder diagram, calculated from [7].

[11]		Cette étude*				[1]		[11]		Cette étude				[1]		[11]		Cette étude				[1]	
d_m	I_m	I_v	d_m	d_c	hkl	I_c	d_m	I_m	I_v	d_m	d_c	hkl	I_c	d_m	I_m	I_v	d_m	d_c	hkl	I_c			
6,551	8	10	6,56	6,549	301	62	2,747	33	50	2,74	2,743	512	481	1,8917	16	20	1,892	1,894	006	162			
4,130	25	30	4,13	4,129	402	228	2,661	26	30	2,66	2,657	802	241					1,890	415	186			
3,911	13			3,903	210	39	2,534	3	10	2,55	2,565	612	39	1,8869	5			1,888	106	186			
3,883	19	10	3,89	3,879	011	89					2,531	341	27	1,8495	9	10	1,845	1,846	814	166			
3,733	100	40	3,75	3,742	103	716	2,380	11	10	2,377	2,376	811	24				1,846	422	166				
3,696	27			3,692	211	282	2,299	13	20	2,295	2,297	214	189	1,8113	11			1,807	123	182			
3,674	32	20	3,68	3,670	502	201					2,290	613	128	1,8061	12	20	1,804	1,806	406	182			
3,498	36	70	3,49	3,492	311	759	2,248	22	30	2,246	2,246	314	337					1,802	1210	203			
3,293	88			3,288	701	602	2,1834	12	20	2,183	2,183	903	144	1,7956	13			1,799	522	114			
3,273	71	100	3,27	3,275	602	507					2,181	441	144	1,7513	11	10	1,746	1,748	721	177			
				3,259	411	517	2,1252	8	30	2,122	2,126	405	65					1,746	622	177			
3,088	23	60	3,08	3,082	312	141	2,0815	24	50	2,076	2,077	1010	343	1,7234	16	20	1,720	1,722	715	194			
2,943	59			2,939	702	391	2,0678	24	30	2,065	2,064	804	470					1,721	1113	194			
2,925	63	80	2,92	2,919	412	999					2,064	020	470					1,717	116	141			
2,794	25			2,791	013	179	1,9773	18	20	1,975	1,977	605	248					1,717	1400	141			
				2,787	611	179	1,9340	8	10	1,929	1,932	315	116										
2,775	30	50	2,77	2,772	113	381					1,930	913	116										
				2,765	204	288	1,8954	15			1,895	705	162										

* Chambre de Gandolfi (diamètre : 114,6 mm), radiation Cu K α (filtre : Ni).

Tableau 2. Comparaison des différents paramètres de la maille élémentaire obtenus pour la ménéghinite (sur la base du groupe spatial *Pnma*).**Table 2.** Unit cell parameters of meneghinite from various origins (on the basis of the space group *Pnma*). ^aFrom a powder; ^bfrom a single crystal.

Origine	Référence	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>V</i> (Å ³)
Bottino	[7]	24,057	4,128	11,363	1128
id.	[12]	24,028	4,126	11,343	1125
Toby Creek	[11]	24,08(7)	4,1398(7)	11,35(1)	1131
Synthétique	[19]	23,98	4,10	11,36	1117
La Lauzière	cette étude ^a	24,04(2)	4,127(3)	11,363(6)	1127(3)
id.	cette étude ^b	24,080(5)	4,1276(8)	11,369(2)	1130,0(4)

^a Sur poudre. ^b Sur monocristal.**Tableau 3.** Analyse à la microsonde électronique de la ménéghinite pauvre en cuivre de La Lauzière. Formules structurales calculées sur la base de 20 cations (Cu exclu).**Table 3.** Electron microprobe analyses of Cu-poor meneghinite from La Lauzière. Structural formulas calculated on the basis of 20 cations (without Cu).

Teneurs	Cu	Ag	Pb	Fe	Sb	Bi	S	Se	Total
n° 1	0,87	0,04	59,72	0,03	20,08	1,32	17,62	0,07	99,75
n° 2	0,87	–	59,70	0,04	20,73	1,22	17,55	0,07	100,18
n° 3	0,86	0,10	59,09	0,02	20,19	1,03	17,69	–	98,98
Moyenne	0,87	0,05	59,50	0,03	20,33	1,19	17,62	0,05	99,64

*Formules structurales :*n° 1 Cu_{0,60}Ag_{0,02}Pb_{12,52}Fe_{0,02}Sb_{7,16}Bi_{0,28}S_{23,86}Se_{0,04}n° 2 Cu_{0,59}Ag_{0,00}Pb_{12,39}Fe_{0,03}Sb_{7,32}Bi_{0,26}S_{23,55}Se_{0,04}n° 3 Cu_{0,59}Ag_{0,04}Pb_{12,48}Fe_{0,02}Sb_{7,25}Bi_{0,21}S_{24,14}Se_{0,00}n° 1* Cu_{0,60}(Pb_{12,56}Fe_{0,02})Σ = 12,58(Sb_{7,14}Bi_{0,28})Σ = 7,42(S_{23,86}Se_{0,04})Σ = 23,90n° 2* Cu_{0,59}(Pb_{12,39}Fe_{0,03})Σ = 12,42(Sb_{7,32}Bi_{0,26})Σ = 7,58(S_{23,55}Se_{0,04})Σ = 23,59n° 3* Cu_{0,59}(Pb_{12,56}Fe_{0,02})Σ = 12,58(Sb_{7,21}Bi_{0,21})Σ = 7,42S_{24,14}Moyenne Cu_{0,59}(Pb_{12,50}Fe_{0,02})Σ = 12,53(Sb_{7,22}Bi_{0,25})Σ = 7,47(S_{23,97}Se_{0,03})Σ = 23,88Idéale Cu_{0,56}Pb_{12,56}(Sb_{7,19}Bi_{0,25})Σ = 7,44(S_{23,95}Se_{0,03})Σ = 24

Microsonde Cameca SX 50, Institut de minéralogie et géochimie, université de Lausanne. Conditions opératoires : 20 kV, 20 nA ; standard (élément, raie) : Ag (Ag Lα), covellite (Cu Kα), pyrite (Fe Kα), galène (Pb Mα, S Kα), Bi₂Se₃ synthétique (Bi Mα, Se Lα), stibine (Sb Lα).

*Formule structurale après soustraction de Ag selon la substitution : Ag + Sb → 2 Pb.

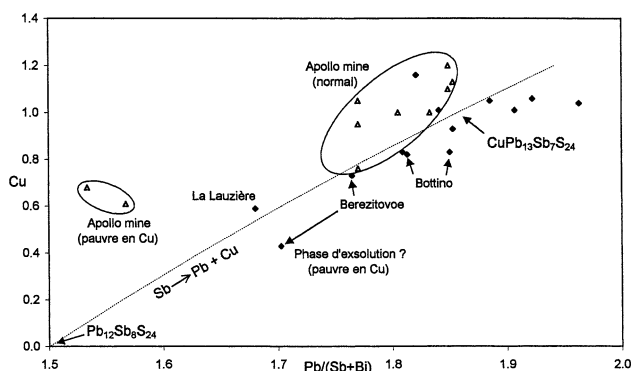
**Figure 1.** Variation de la proportion en cuivre dans la formule structurale en fonction du rapport atomique Pb/(Sb + Bi) dans différents échantillons de ménéghinite (base : total des cations (sauf Cu) = 20 at.).

Figure 1. Variation of the Cu atomic content versus the atomic ratio Pb/(Sb + Bi) in the structural formula of various meneghinite samples (on the basis of the cation total (without Cu) = 20 at.).

Le Tableau 4 et la Fig. 1 situent cette composition par rapport à différentes données tirées de la littérature, ainsi que par rapport à la ligne idéale de substitution. La Fig. 1, corrélant le nombre d'atomes de Cu de la formule structurale (base : Pb + Sb + Bi = 20 at.) au rapport atomique Pb/(Sb + Bi), montre que la majorité des analyses se situent au voisinage de la formule stœchiométrique, avec cependant une fluctua-

tion significative, qui ne peut être imputée à l'hétérogénéité des sources de données (cf. fluctuations propres aux échantillons d'Apollo Mine [18]). Ces analyses se regroupent dans un intervalle de *x* allant de 0,8 à 1,2 environ. La ménéghinite d'Entre-Deux-Roches est très proche de la ligne idéale de substitution, avec Cu ~ 0,59 (soit *x* ~ 0,56, en moyennant les valeurs de *x* déduites des coefficients de Cu et de Pb).

Les deux échantillons suivants se caractérisent par de basses valeurs de Cu et Pb/(Sb + Bi). La composition riche en Bi et pauvre en Cu de Berezitovoe est une composition hypothétique, attribuée à une phase en inclusions sub-micrométrique, étroitement associée à une ménéghinite supposée stœchiométrique [2]. Les deux analyses effectives de la ménéghinite d'Apollo mine [18], également riches en Bi et pauvres en Cu, se situent nettement à l'écart de la ligne idéale de substitution. Cette dérive cristallochimique pourrait s'expliquer de deux manières : soit une fraction de Cu est incorporée en dehors du site tétraédrique spécifique, selon la substitution 2Pb → (Bi,Sb) + Cu (substitution en site octaédrique, classique pour Ag), soit il existe des lacunes au niveau des sites octaédriques de Pb, selon la substitution 3Pb → 2Bi + *x* (*x* : site octaédrique lacunaire). Dans le premier cas, il faudrait qu'environ 0,15 at. Cu soit en site octaédrique pour re-

Tableau 4. Formules structurales tirées des analyses à la microsonde électronique de la ménéghinite de différents gisements.

Table 4. Structural formulas from various meneghinite electron microprobe microanalyses.

Référence	Gisement (n°)	Calcul sur 20 cations (sans Cu)						(Pb,Sn,Fe)/ (Bi,Sb)	Cu% (poids)
		Cu	Pb,Sn,Fe	Sb	Bi	S,Se	Bi,Sb		
[18]	Siegerland 1	1,20	12,98	6,44	0,58	24,05	7,02	1,849	1,73
[18]	id. 2	1,10	12,98	6,31	0,71	23,94	7,02	1,849	1,56
[18]	id. 3	0,95	12,78	6,24	0,98	23,37	7,22	1,770	1,37
[18]	id. 4	1,00	12,94	5,89	1,17	23,32	7,06	1,833	1,42
[18]	id. 5	1,13	12,99	5,56	1,45	23,82	7,01	1,853	1,59
[18]	id. 6	1,00	12,87	5,45	1,68	23,37	7,13	1,805	1,41
[18]	id. 7	1,05	12,78	4,94	2,28	23,62	7,22	1,770	1,46
[18]	id. 8	0,76	12,78	4,59	2,63	23,34	7,22	1,770	1,05
[18]	id. 9	0,68	12,10	4,73	3,16	22,99	7,89	1,534	0,95
[18]	id. 10	0,61	12,21	4,10	3,69	24,07	7,79	1,567	0,84
[6]	Bleikvassli 8	1,16	12,91	6,97	0,12	23,65	7,09	1,821	1,70
[6]	id. 9	1,06	13,15	6,78	0,06	24,98	6,84	1,923	1,51
[6]	Bleikvassli 10	1,01	13,12	6,83	0,05	24,05	6,88	1,907	1,47
[15]	La Lauzière	0,59	12,52	7,22	0,25	23,90	7,45	1,681	0,87
[16]	Dhurode	0,93	12,99	6,95	0,06	23,36	7,01	1,853	1,35
[9]	Bottino	0,83	12,99	7,02	0	23,99	7,02	1,850	1,20
[9]	Anglesea Tp.	1,01	12,96	7,04	0	24,43	7,04	1,841	1,46
[9]	Perry Silver	1,04	13,25	6,75	0	24,45	6,75	1,963	1,49
[9]	Marmora	1,05	13,18	6,99	0	23,86	6,99	1,886	1,52
[4]	Bardce	0,83	12,88	7,12	0	23,63	7,12	1,809	1,20
[2]	Berezitovoe	0,73	12,76	5,62	1,61	23,66	7,23	1,765	1,04
[2]	id.	0,43	12,60	4,56	2,84	23,52	7,4	1,703	0,47
[8]	Bottino	0,82	12,89	7,11	0	23,71	7,11	1,813	1,15

caler l'analyse sur la ligne idéale de substitution. Dans le deuxième cas, il faudrait qu'environ 0,6 at. Pb soit remplacé (sur un total de 12,6), soit 5% des sites (et donc 1,6% de lacunes).

3. Structure cristalline

3.1. Procédure

Après rejet d'un premier cristal, montrant sur un cliché de Weissenberg un effet de surstructure selon *c* déjà observé [7], un deuxième cristal s'est avéré propice à un enregistrement à l'aide d'un diffractomètre IPDS (*Imaging Plate Diffraction System*) STOE. Le Tableau 5 donne les conditions d'enregistrement. Les diffractions correspondent au groupe spatial conventionnel *Pnma* (n° 62), équivalent du groupe *Pbnm* établi initialement [7] pour la maille simple selon la transformation d'axes : *abc* (*Pnma*) → *cab* (*Pbnm*).

La résolution de la structure s'est faite en plusieurs étapes :

- on a d'abord effectué un premier affinement, en prenant comme base le modèle initial [7]; cela a permis, d'une part, d'affiner le taux de remplissage du site à Cu (coefficient d'occupation : S.o.f. = 0,146) et, d'autre part, de confirmer, par les calculs de valence de liaison, que deux des cinq sites cationiques sont occupés uniquement par Pb, à savoir Pb1 et Pb2;
- ensuite, les trois sites restants ont été affinés en libérant le rapport Pb/Sb; comme dans le modèle primitif [7], deux sites (Me3 et Me4) ont donné un

rapport Pb/Sb proche de 1, le troisième (Me5) étant à dominante de Sb; si l'on considère, toujours sur la base de ce modèle, que c'est le remplacement partiel de Sb par Pb dans ce dernier site qui est corrélé au remplissage en Cu du site adjacent, il apparaît que la proportion de Pb est excessive par rapport à Cu; nous avons donc choisi de fixer tout le bismuth révélé par l'analyse microsonde dans ce site Me5;

- le dernier affinement a alors consisté, après avoir fixé la fraction de Bi dans ce dernier site (S.o.f. = 0,06), à laisser s'affiner les rapports Pb/Sb des trois sites mixtes (remarque : le sélénium, du fait de sa basse teneur, n'a pas été pris en compte); le résultat final (Tableau 6) aboutit à $R1 = 0,0506$ (contre 0,237 [7]), et conduit à la formule structurale développée (Tableau 5) : $\text{Cu}_{0,15}\text{Pb}_2(\text{Pb}_{0,53}\text{Sb}_{0,47})(\text{Pb}_{0,46}\text{Sb}_{0,54})(\text{Sb}_{0,75}\text{Pb}_{0,19}\text{Bi}_{0,06})\text{S}_6$.

La formule réduite, correspondant au contenu de la maille élémentaire, est $\text{Cu}_{0,58}\text{Pb}_{12,72}(\text{Sb}_{7,04}\text{Bi}_{0,24})\text{S}_{24}$, très proche de la formule structurale donnée par analyse microsonde (Tableau 4), à savoir $\text{Cu}_{0,56}\text{Pb}_{12,56}(\text{Sb}_{7,19}\text{Bi}_{0,25})(\text{S}_{23,95}\text{Se}_{0,03})$.

3.2. Description de la structure

Les positions atomiques (Tableau 6) correspondent, à de faibles déplacements près, au modèle structural initial [7]. La différence principale tient au taux d'occupation du site tétraédrique contenant le cuivre, affiné à un coefficient d'occupation de 0,146, contre 0,25 pour la première résolution structurale.

Tableau 5. Structure cristalline de la ménéghinite de La Lauzière : paramètres, conditions opératoires, résultats de l'affinement.**Table 5.** Crystal structure of the meneghinite from La Lauzière: parameters, operating conditions, and refinement results.

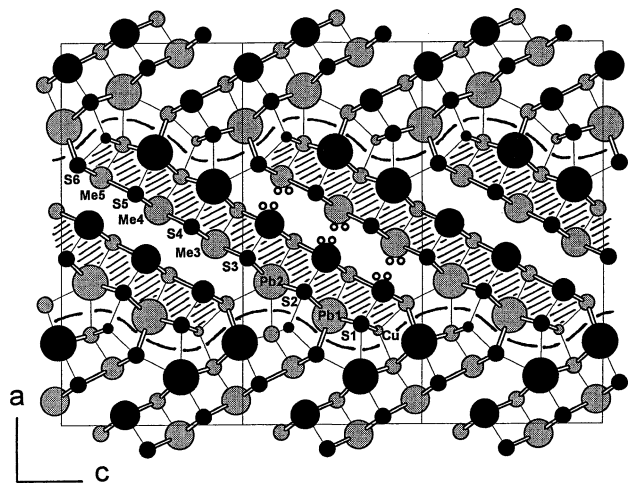
Formule structurale ($Z = 4$)	$\text{Cu}_{0,15}\text{Pb}_2(\text{Pb}_{0,53}\text{Sb}_{0,47})(\text{Pb}_{0,46}\text{Sb}_{0,54})(\text{Sb}_{0,75}\text{Pb}_{0,19}\text{Bi}_{0,06})\text{S}_6$
Masse molaire	1087,6 g
Température	293(2) K
Longueur d'onde (Mo $K\alpha$)	0,71073 Å
Système cristallin	orthorhombique
Groupe spatial	$Pnma$ (n° 62)
Paramètres de la maille	$a = 24,080(5)$ Å, $b = 4,1276(8)$ Å, $c = 11,369(2)$ Å
Volume	1130,0(4) Å ³
Masse volumique (calculée)	6,393 g cm ⁻³
Coefficient d'absorption	55,44 mm ⁻¹
$F(000)$	1869
Taille du cristal	0,04 × 0,10 × 0,32 mm ³
Domaine angulaire enregistré	1,69–25,71°
Limites h, k, l	$-29 \leq h \leq 29$, $-4 \leq k \leq 4$, $-13 \leq l \leq 13$
Réflexions enregistrées	9251
Réflexions indépendantes	1193 [$R(\text{int}) = 0,1677$]
Méthode d'affinement	moindres carrés sur F^2
Données/paramètres	1193/77
Qualité affin. sur F^2	$S = 1,017$
Indices R finaux [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0506$, $wR2 = 0,1026$
Indices R (Σ données)	$R1 = 0,0626$, $wR2 = 0,1075$
Densités électroniques résiduelles	2,476 et $-2,458$ e Å ⁻³

Tableau 6. Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) et paramètres de déplacement atomique isotrope équivalent ($U(\text{eq})$ pour Pb, Sb, Cu) ou isotropes ($U(\text{iso})$ pour S) (en 10^3 Å²). $U(\text{eq})/(\text{iso})$ est défini comme le tiers de la trace du tenseur orthogonalisé U^{ij} .**Table 6.** Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic ($U(\text{eq})$ for Pb, Sb, Cu) or isotropic ($U(\text{iso})$ for S) displacement parameters (in 10^3 Å²). $U(\text{eq})/(\text{iso})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalised tensor U^{ij} .

Atome	x	y	z	S.o.f.	$U(\text{eq})/(\text{iso})$
Pb1	2843(1)	1/4	4844(1)	1	30(1)
Pb2	3744(1)	1/4	1582(1)	1	22(1)
Me3	5263(1)	3/4	1506(1)	Pb 0,533 Sb 0,467	28(1) 28(1)
Me4	4360(1)	3/4	4640(1)	Pb 0,463 Sb 0,537	25(1) 25(1)
Me5	3491(1)	3/4	7805(1)	Pb 0,193 Sb 0,747 Bi 0,060	23(1) 23(1) 23(1)
Cu	2544(5)	3/4	2551(18)	0,146	27(6)
S1	2626(2)	3/4	6612(5)	1	21(1)
S2	3478(2)	3/4	3393(4)	1	17(1)
S3	4366(2)	3/4	268(4)	1	18(1)
S4	4794(2)	1/4	2838(5)	1	26(1)
S5	3927(2)	1/4	5926(5)	1	32(1)
S6	1839(2)	3/4	4098(5)	1	44(2)

La Fig. 2 donne la projection de la structure cristalline selon b . La représentation de cette structure reprend les principes développés pour les structures de sulfosels de plomb dérivés de l'archétype SnS [13], appliqués notamment à la série homologue de la ménéghinite. Dans celle-ci (Fig. 2), on distingue, selon la description de [13], des rubans d'épaisseur

diatomique (en hachurés) et cinq héli-octaèdres de largeur. Deux rubans s'accolent selon c , en mettant en vis-à-vis les sites mixtes Me3, Me4 et Me5, avec un décalage de $\frac{1}{2}$ selon b , afin de minimiser la répulsion due à la paire électronique non liée (symbolisée par les paires de petits cercles dans le centre de la figure) des atomes de Sb présents dans ces sites mixtes. Cet effet stéréochimique de Sb conduit ainsi à une organisation directement dérivée de l'archétype SnS, et l'accrolement à l'infini des rubans selon c forme un feuillet parallèle à (100), correspondant au plan

**Figure 2.** Projection selon b de la structure cristalline de la ménéghinite pauvre en cuivre de La Lauzière.**Figure 2.** Projection along b of the crystal structure of the Cu-poor meneghinite from La Lauzière.

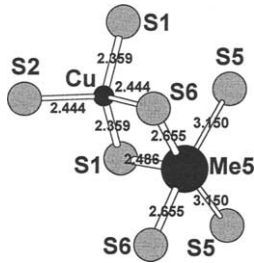


Figure 3. Coordination du site tétraédrique à Cu et du site mixte adjacent Me5 à (Sb,Pb,Bi).

Figure 3. Geometry of the tetrahedral Cu site and of the neighbouring mixed (Sb,Pb,Bi) site Me5.

(501) de SnS [13]. Deux feuilletts successifs selon *a* se correspondent selon un miroir de glissement (100), avec une interface selon une surface ondulée (ligne en tirets sur la Fig. 2). Le site tétraédrique à cuivre se situe aux deux extrémités du ruban et participe à l'interface par sa liaison à un atome de soufre d'un ruban adjacent.

Le Tableau 7 présente la coordination des atomes, ainsi que les distances cation-soufre et leurs valences de liaison [5]. Les valences calculées pour le cuivre (0,94) et les sites purement à Pb (Pb1 et Pb2 – 1,99 et 1,92 respectivement) sont proches des valences attendues ; les sites mixtes montrent, en revanche, un déficit notable, qui est lié à la présence d'antimoine en coordination fortement dissymétrique, élément pour lequel les valences de liaison sont toujours sous-estimées.

Le cuivre présente un environnement tétraédrique légèrement dissymétrique, avec deux liaisons courtes Cu–S1 à 2,359 Å, et deux plus longues à 2,444 Å (Fig. 3). Les six angles S–Cu–S sont compris entre 102 et 122°. Le Tableau 8 compare ces caractéristiques à celles relatives à la résolution structurale initiale [7], ainsi qu'à celles obtenues sur la structure de l'homologue de la ménéghinite, la jaskolskiite [14]. On voit que, pour les trois structures, les données sont très proches, avec notamment les valeurs des angles S–Cu–S pour la ménéghinite de Bottino, systématiquement intermédiaires entre les valeurs propres aux deux autres structures. Le site tétraédrique à Cu de la ménéghinite d'Entre-Deux-Roches apparaît ainsi comme le plus déformé, celui de la jaskolskiite comme le plus régulier.

4. Conclusion

La résolution de la structure cristalline de la ménéghinite d'Entre-Deux-Roches montre clairement que la faible teneur en cuivre, révélée par analyse à la microsonde électronique, se répercute intégralement dans un abaissement du coefficient de remplissage du site tétraédrique spécifique à ce métal.

Tableau 7. Distances inter-atomiques *d* (Å) et valences de liaison (*vl*) relatives aux cations et au soufre.

Table 7. Inter-atomic distances *d* (Å) and bond valences (*vl*) relative to cations and to sulfur atoms.

	Cu		Pb1		Pb2		Me3 (0,47 Sb + 0,53 Pb)		Me4 (0,54 Sb + 0,46 Pb)		Me5 (0,79 Sb + 0,15 Pb + 0,06 Bi)		Total
	<i>d</i>	<i>vl</i>	<i>d</i>	<i>vl</i>	<i>d</i>	<i>vl</i>	<i>d</i>	<i>vl</i>	<i>d</i>	<i>vl</i>	<i>d</i>	<i>vl</i>	
S1	2,359	×2	2,928	×2	3,299	0,13					2,486	0,25	1,90
S2	2,444	×2	3,053	×2	2,985	×2	2,578	0,49	2,554	0,41	3,504	0,02	2,04
S3					2,955	×2	3,021	×2	3,090	×2			2,06
S4					2,904	0,38	2,798	×2	3,517	0,03			1,76
S5			2,886	0,40		0,20		2,736	×2	3,150	×2	0,08	1,85
S6	2,444	×2	3,290	×2	3,154	0,20			2,655	×2	2,655	×2	1,74
Total partiel		0,94		1,92		2,00			1,13	1,27	1,92	0,67	
Total pondéré		0,14		1,92		2,00		2,30 (2,46 théorique)	2,40 (2,54 théorique)	2,59 (2,85 théorique)			11,35

Tableau 8. Caractéristiques géométriques (distances Cu–S ; angles S–Cu–S) du site tétraédrique à Cu dans la structure de la ménéghinite (cette étude, [7]) et celle de la jaskolskiite [14].**Table 8.** Geometry (Cu–S distances; S–Cu–S angles) of the tetrahedral Cu site in the crystal structures of meneghinite (this study, [7]) and of jaskolskiite [14].

Distances	Cu–S1 (x2)	Cu–S2	Cu–S6	Valence de liaison
Ménéghinite–Cu _{0,15}	2,359	2,444	2,444	0,94
Ménéghinite–Cu _{0,25}	2,379	2,393	2,455	0,94
Jaskolskiite–Cu _{0,16}	2,407	2,320	2,388	0,99
Angles	S1–Cu–S1	S2–Cu–S6	S2–Cu–S1 (x2)	S1–Cu–S6 (x2)
Ménéghinite–Cu _{0,15}	122,03°	110,93°	109,69°	101,83°
Ménéghinite–Cu _{0,25}	120,37°	113,34°	110,61°	100,55°
Jaskolskiite–Cu _{0,16}	116,26°	115,80°	111,53°	100,49°

La rareté dans la nature de ménéghinites nettement appauvries en Cu par rapport à la formule stœchiométrique classique semble s'expliquer, en premier lieu, par des contraintes paragenétiques. En effet, en règle générale, la ménéghinite se trouve étroitement associée à la galène, c'est-à-dire en excès de Pb, ce qui va favoriser la substitution $\text{Sb}^{3+} + \Delta \rightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{Cu}^+$, donc un coefficient x élevé de la formule structurale générale. A Entre-Deux-Roches, la ménéghinite, très abondante, est le seul sulfure observé jusqu'à présent [15] : la contrainte paragenétique ci-dessus n'a pas joué, ce qui a rendu possible une composition appauvrie en Cu et Pb.

Cependant, on ne peut exclure par ailleurs un rôle stabilisateur du bismuth, car, jusqu'à présent, les trois cas décrits de ménéghinite naturelle pauvre en cuivre montrent des teneurs significatives en Bi. L'affinité cristallographique de Bi avec Sb peut, comme nous l'avons supposé d'après l'étude structurale, conduire à sa fixation préférentielle sur le site à Sb dominant couplé au site à Cu. Cela permettrait alors de diminuer la teneur en Cu nécessaire à la stabilisation structurale de la ménéghinite. Seules des synthèses à relativement basse température (300–400 °C), dans le système pseudo-quaternaire $\text{PbS–Sb}_2\text{S}_3\text{–Bi}_2\text{S}_3\text{–Cu}_2\text{S}$, permettraient de vérifier cette hypothèse.

Remerciements. Nous remercions sincèrement le Dr Z. Johan pour la revue critique de cet article. Le Dr François Bussy, de l'institut de minéralogie et géochimie de l'université de Lausanne, nous a apporté une aide précieuse dans l'analyse à la microsonde électronique.

Références

- [1] Anonyme, Meneghinite, X-ray powder diagram No 75 1586, ICDD Grant-in-Aid, JCPDS–International Centre for Diffraction Data, 1997.
- [2] O.V. Balitskaya, A.C. Vax, A.V. Sivtsov, N.N. Mozgova, Sulfosels ultra-microcristallins du système Pb–Cu–Sb–Bi–S, *Mineral. J.* 9 (1987) 35–45 (en russe).
- [3] L.G. Berry, D.A. Moddle, Studies of mineral sulpho-salts. V. Meneghinite from Ontario and Tuscany, *Univ. Toronto Stud. Geol. Ser.* 46 (1941) 5–17.
- [4] I. Bonev, J. Jordanov, Ménéghinite du gisement de Bardce, district de Malko Tarnovo : un nouveau minéral de Bulgarie, *Geochem. Mineral. Petrol.* 17 (1983) 51–54 (en bulgare).
- [5] N.E. Brese, M. O'Keeffe, Bond-valence parameters for solids, *Acta Crystallogr. B* 47 (1991) 192–197.
- [6] N.J. Cook, P.G. Spry, F.M. Vokes, Mineralogy and textural relationships among sulphosalts and related minerals in the Bleikvassli Zn–Pb–(Cu) deposit, Nordland, Norway, *Miner. Deposita* 34 (1998) 35–56.
- [7] R. Euler, E. Hellner, Über komplex zusammengesetzte sulfidische Erze. VI. Zur Kristallstruktur des Meneghinites, *CuPb₁₃Sb₇S₂₄*, *Z. Kristallogr.* 113 (1960) 345–372.
- [8] K. Fredriksson, C.A. Andersen, Electron probe analyses of copper in meneghinite, *Am. Mineral.* 49 (1964) 1467–1469.
- [9] W.D. Hicks, E.W. Nuffield, Natural and synthetic meneghinite, *Can. Mineral.* 16 (1978) 393–395.
- [10] S.N. Hoda, L.L.Y. Chang, Phase relations in the pseudo-ternary system $\text{PbS–Cu}_2\text{S–Sb}_2\text{S}_3$ and the synthesis of meneghinite, *Can. Mineral.* 13 (1975) 388–393.
- [11] D. Hodland, G. McCarthy, P. Bayliss, Meneghinite, X-ray powder diagram No. 43 1476, ICDD Grant-in-Aid, JCPDS–International Centre for Diffraction Data, 1991.
- [12] J.L. Jambor, Synthetic copper-free meneghinite, *Geol. Surv. Can. Pap.* 75-1B (1975) 71–72.
- [13] E. Makovicky, The building principles and classification of sulphosalts based on the SnS archetype, *Fortschr. Miner.* 63 (1985) 45–89.
- [14] E. Makovicky, R. Nørrestam, The crystal structure of jaskolskiite, $\text{Cu}_x\text{Pb}_{2+x}(\text{Sb,Bi})_{2-x}\text{S}_5$ ($x \approx 0.2$), a member of the meneghinite homologous series, *Z. Kristallogr.* 171 (1985) 179–194.
- [15] N. Meisser, Y. Moëlo, La ménéghinite d'Entre-Deux-Roches, *Le Règne Minéral* (vol. hors-série) VI (2000) 50–51.
- [16] Ni Wen, J.R. Ashworth, R.A. Ixer, Evidence for the mechanism of the reaction producing a bournonite-galena symplectite from meneghinite, *Miner. Mag.* 55 (1991) 153–158.
- [17] B. Salanci, Beiträge zum System $\text{PbS–Sb}_2\text{S}_3$ in Beziehung zu natürlichen Blei-Antimon-Sulfomineralien, *N. Jb. Miner. Abh.* 135 (1979) 315–326.
- [18] T. Wagner, N.J. Cook, Bismuth-antimony sulfosalts from siderite-hosted vein mineralization, Apollo mine, Siegerland, FRG, *N. Jb. Miner. Abh.* 171 (1996) 135–153.
- [19] N. Wang, Synthesis and crystal data of a Cu-free 'meneghinite', *Can. Mineral.* 15 (1977) 115–116.