PRÉCISIONS GRAPHIQUES CONCERNANT LE POLYÈDRE DE COORDINATION DE LA STRUCTURE CRISTALLINE DE L'ARAGONITE

PAR

GABRIEL DIACONU

Dans cette note l'auteur, en partant des valeurs des coordonnées x, y, z des éléments Ca, C, O, fait une représentation graphique de la cellule élémentaire de l'aragonite et du polyèdre de coordination CaO_9.

Bragg, en 1924, fait une première interprétation de la structure cristalline de l'aragonite, en présentant graphiquement le mode de disposition spatiale des éléments de la cellule élémentaire et la géométrie du polyèdre de coordination CaO_9, (Fig. 1).

Quarante sept années plus tard, dans le même volume de la revue « The American Mineralogist » (56, Mai—Juin 1971) apparaissent deux travaux traitant plus ou moins le même sujet, signés par Dal Negro et Ungaretti, respectivement De Villiers. Les deux travaux comprennent aussi les esquisses de la disposition spatiale des 4 $CaCO_3$ contenus dans la cellule élémentaire (Fig. 2 et 3) avec en plus les détails des valeurs des distances C—O et Ca—O.

Le fait que les trois dessins (Fig. 1, 2 et 3) représentent des sections transversales à l'axe *c* et parallèles aux axes *a* et *b*, nous a permis de faire plus facilement les constatations suivantes:

— Dans la cellule élémentaire de la projection de Bragg (Fig. 1) il manque deux sphères qui représentent le calcium (l'une du champ Nord Nord-Ouest et la seconde du champ Sud—Est) et le léger écartement de la verticale des groupes CO_3, de la couche supérieure par rapport à ceux de la couche inférieure, n'est pas marqué.

— Le manque de concordance d'orientation des groupes CO_3 du champ Nord-Est de l'espace graphique de la cellule élémentaire, présentée par Bragg (Fig. 1) par rapport à celles de Dal Negro et Ungaretti, respectivement De Villiers (Fig. 2 et 3), ayant une rotation sur plan de 180°.

— Conformément aux valeurs des distances Ca—O trouvées par Dal Negro et Ungaretti, il résulte que, du point de vue spatial, les groupes CO_3 du plan supérieur de la cellule élémentaire, sont déplacés à droite par rapport à l'axe *c* (et non pas vers la gauche comme il ressort des esquisses des deux auteurs), ceux du plan inférieur étant déplacés vers la gauche.

— La confusion graphique des liaisons de coordination dans les trois esquisses.

Etant donné que dans l'endokarst roumain sont connues des nombreuses grottes contenant d'importants spéléothèmes d'aragonite et compte tenu de l'importance scientifique de cet état allotropique du carbonate de calcium, il nous a paru opportun de faire une représentation graphique complète de la position spatiale des éléments composants d'une cellule élémentaire, de même que la géométrie spatiale déterminée par le poly-

Trav. Inst. Spéol. « Emile Racovitza », t. XXIII, p. 57—65, Bucarest, 1984

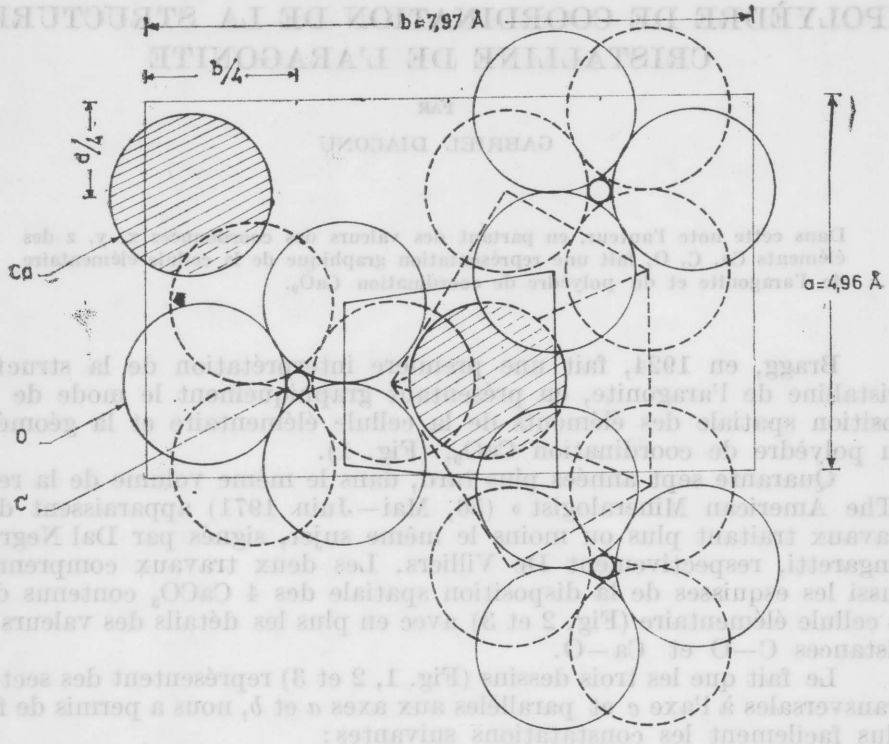

Fig. 1. — Projection sur plan (d'après Bragg) de la cellule élémentaire de l'aragonite avec la figuration du polyèdre de coordination CaO_9.

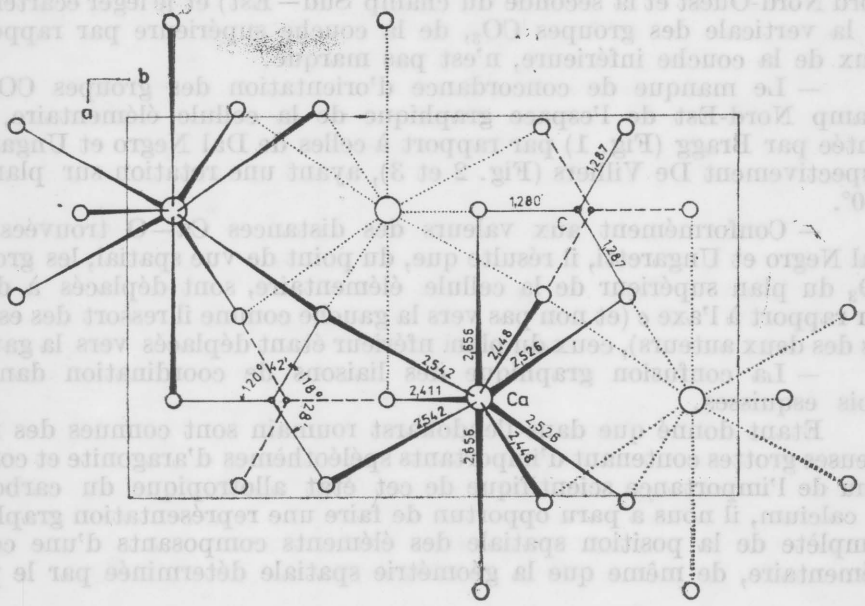

Fig. 2. — Projection sur plan (d'après Dal Negro et Ungaretti) de la cellule élémentaire de l'aragonite avec la figuration des liaisons de coordination.

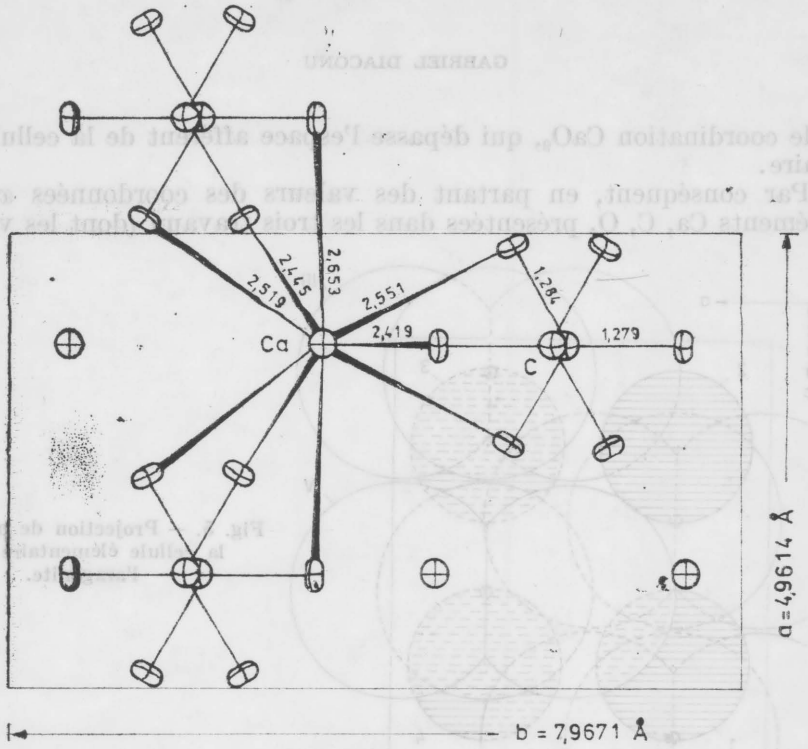

Fig. 3. — Projection sur plan (d'après De Villiers) de la cellule élémentaire de l'aragonite avec la figuration partielle des liaisons de coordination.

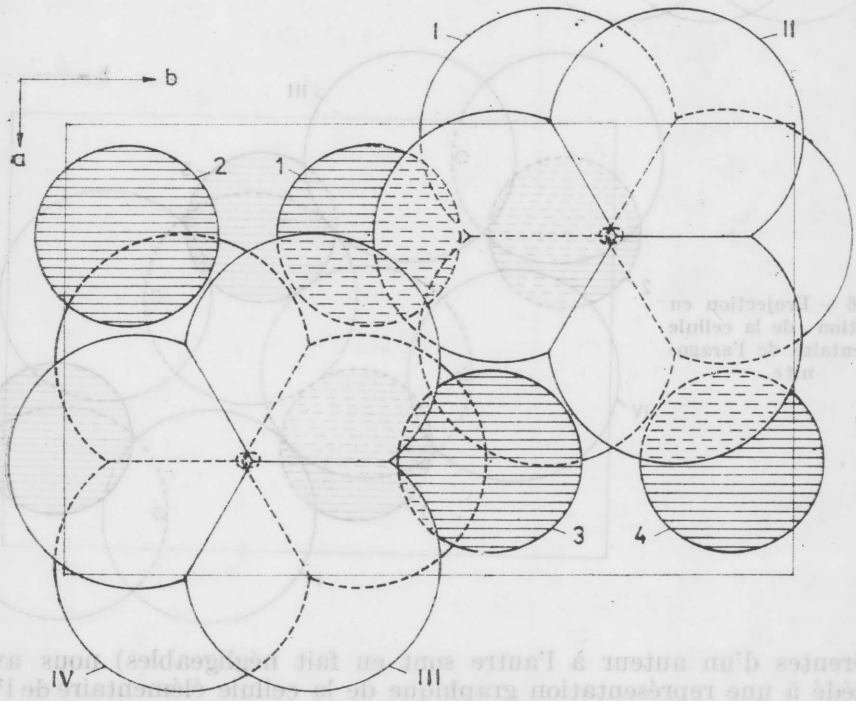

Fig. 4. — Projection sur plan de la cellule élémentaire de l'aragonite. — 1, 2, 3, 4 = Ca ; — I, II, III, IV = CO_3 ; — Echelle : rCa = 1 Å

èdre de coordination CaO_9, qui dépasse l'espace afférent de la cellule élémentaire.

Par conséquent, en partant des valeurs des coordonnées x, y, z des éléments Ca, C, O, présentées dans les trois travaux (dont les valeurs

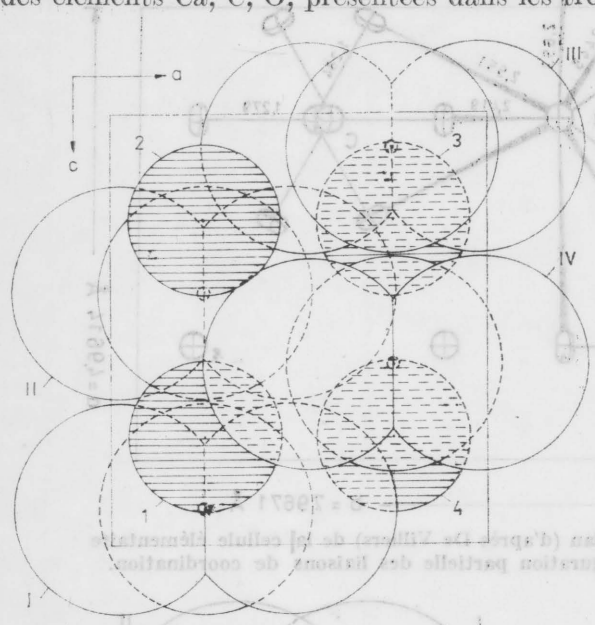

Fig. 5. — Projection de profil de la cellule élémentaire de l'aragonite.

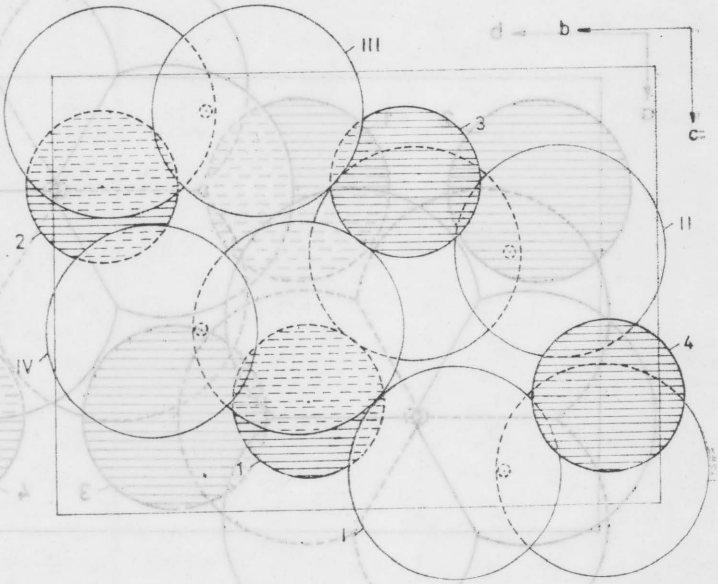

Fig. 6 — Projection en élévation de la cellule élémentaire de l'aragonite.

différentes d'un auteur à l'autre sont en fait négligeables) nous avons procédé à une représentation graphique de la cellule élémentaire de l'aragonite autant sur plan, élévation et profil, que dans l'espace (Fig. 4, 5,

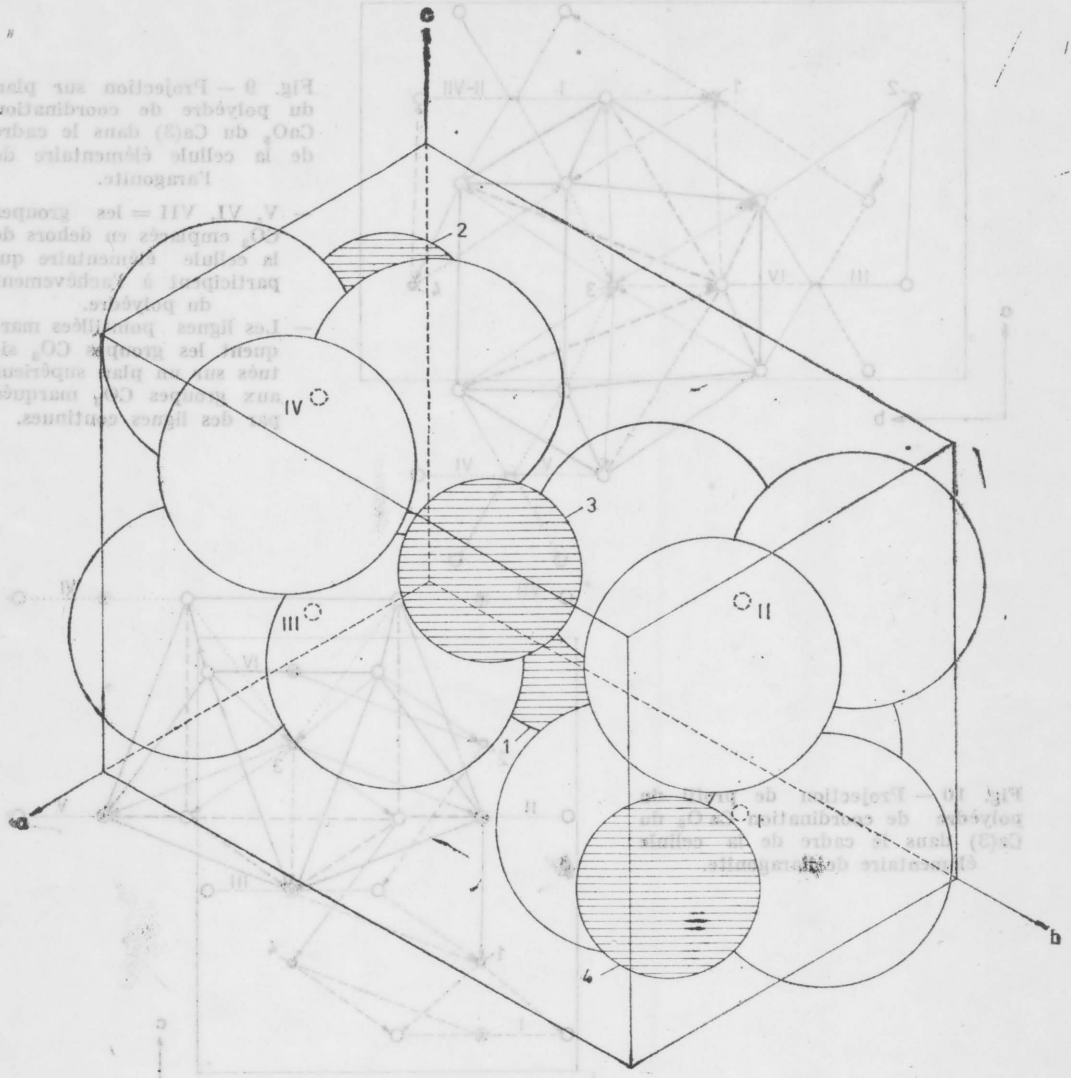

Fig. 7. — Projection dans l'espace de la cellule élémentaire de l'aragonite.

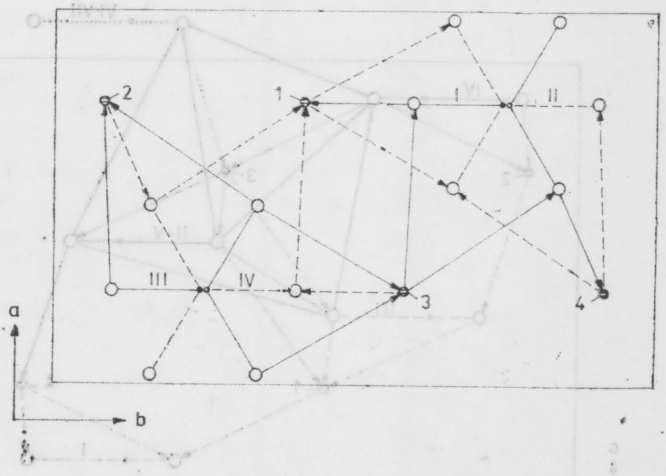

Fig. 8 — Les lignes de coordination à l'intérieur de la cellule élémentaire de l'aragonite.
— Les lignes continues, pour les oxygènes des groupes CO_3 du plan supérieur.
— Les lignes interrompues, pour les oxygènes des groupes CO_3 du plan inférieur.
— La direction des flèches indique le rapport de position spatiale sur l'axe c entre Ca et O.

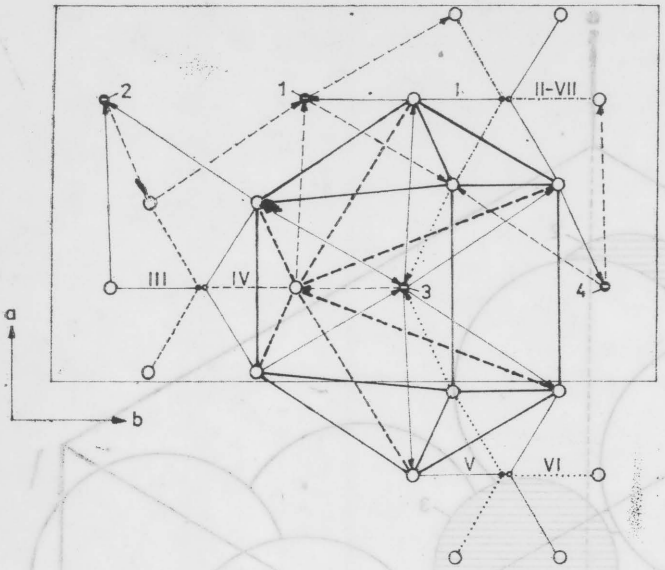

Fig. 9 — Projection sur plan du polyèdre de coordination CaO_9 du Ca(3) dans le cadre de la cellule élémentaire de l'aragonite.

— V, VI, VII = les groupes CO_3 emplacés en dehors de la cellule élémentaire qui participent à l'achèvement du polyèdre.

— Les lignes pointillées marquent les groupes CO_3 situés sur un plan supérieur aux groupes CO_3 marqués par des lignes continues.

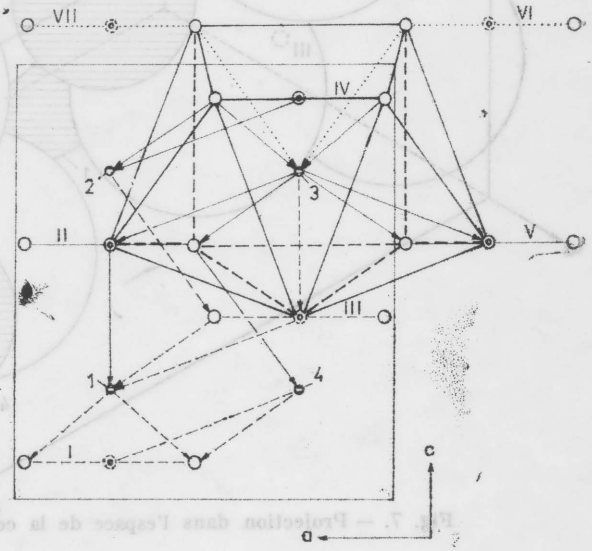

Fig. 10 — Projection de profil du polyèdre de coordination Ca O_9 du Ca(3) dans le cadre de la cellule élémentaire de l'aragonite.

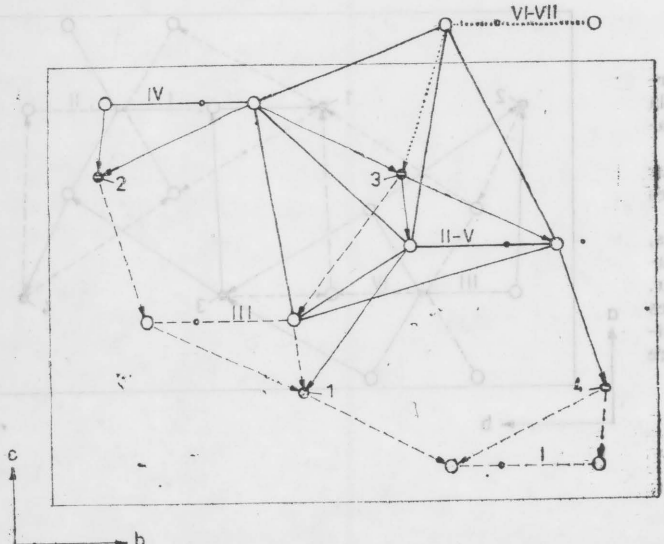

Fig. 11 — Projection en élévation du polyèdre de coordination CaO_9 du Ca(3) dans le cadre de la cellule élémentaire de l'aragonite.

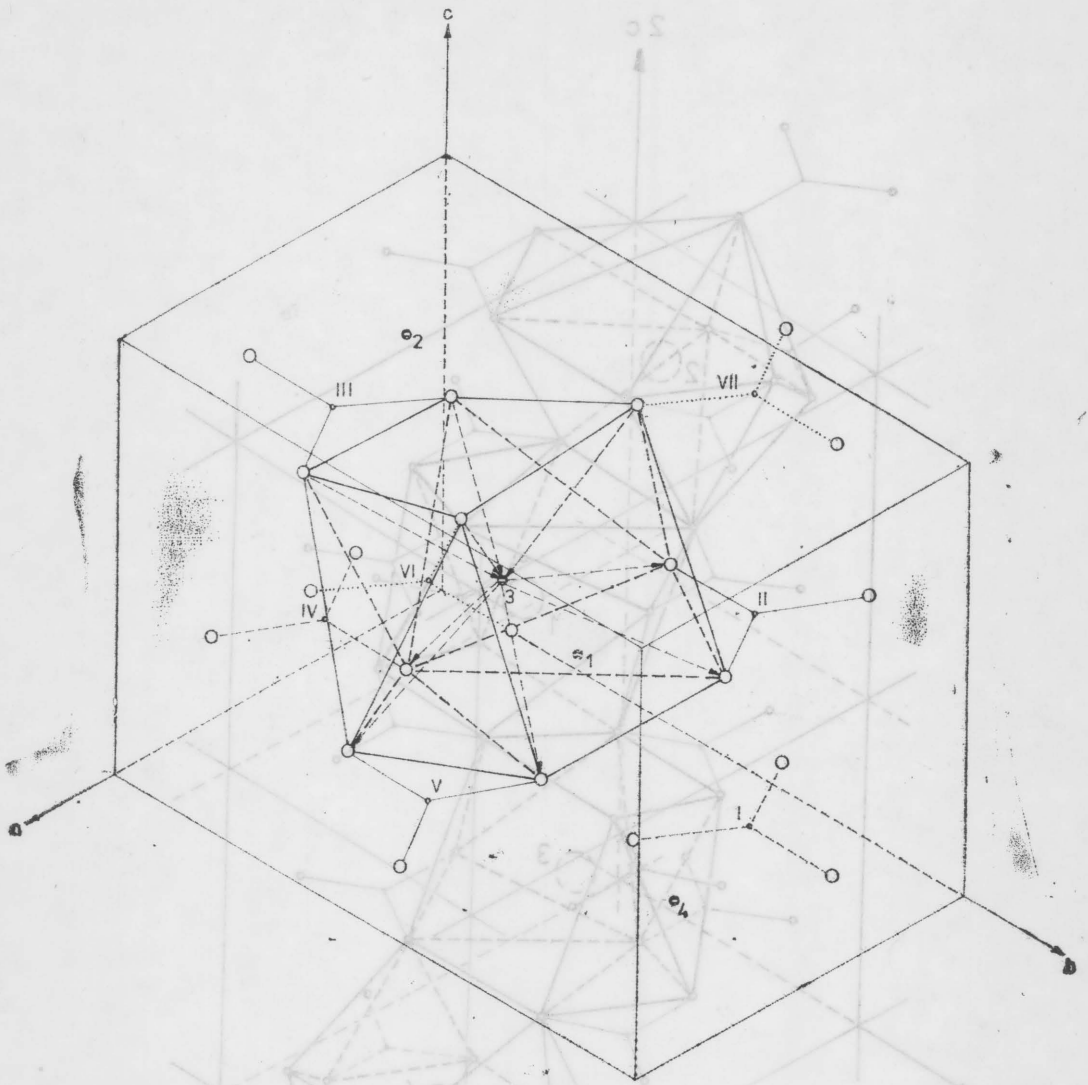

Fig. 12. — Projection dans l'espace du polyèdre de coordination CaO_9 du Ca(3) dans le cadre de la cellule élémentaire de l'aragonite.

6, et 7). Mentionnons que dans nos esquisses de la cellule élémentaire, les valeurs des rayons ioniques des éléments sont respectées et elles sont représentées à l'échelle, le rayon de la sphère qui représente l'élément Ca étant pris comme étalon, rCa = 1Å. Quant à la dernière esquisse nous avons préféré la représentation axonométrique orthogonale isométrique, qui conserve les valeurs de la position spatiale des éléments et dont la conséquence n'est qu'une certaine dilatation des sphères (de toute façon appliquée à chacune à part).

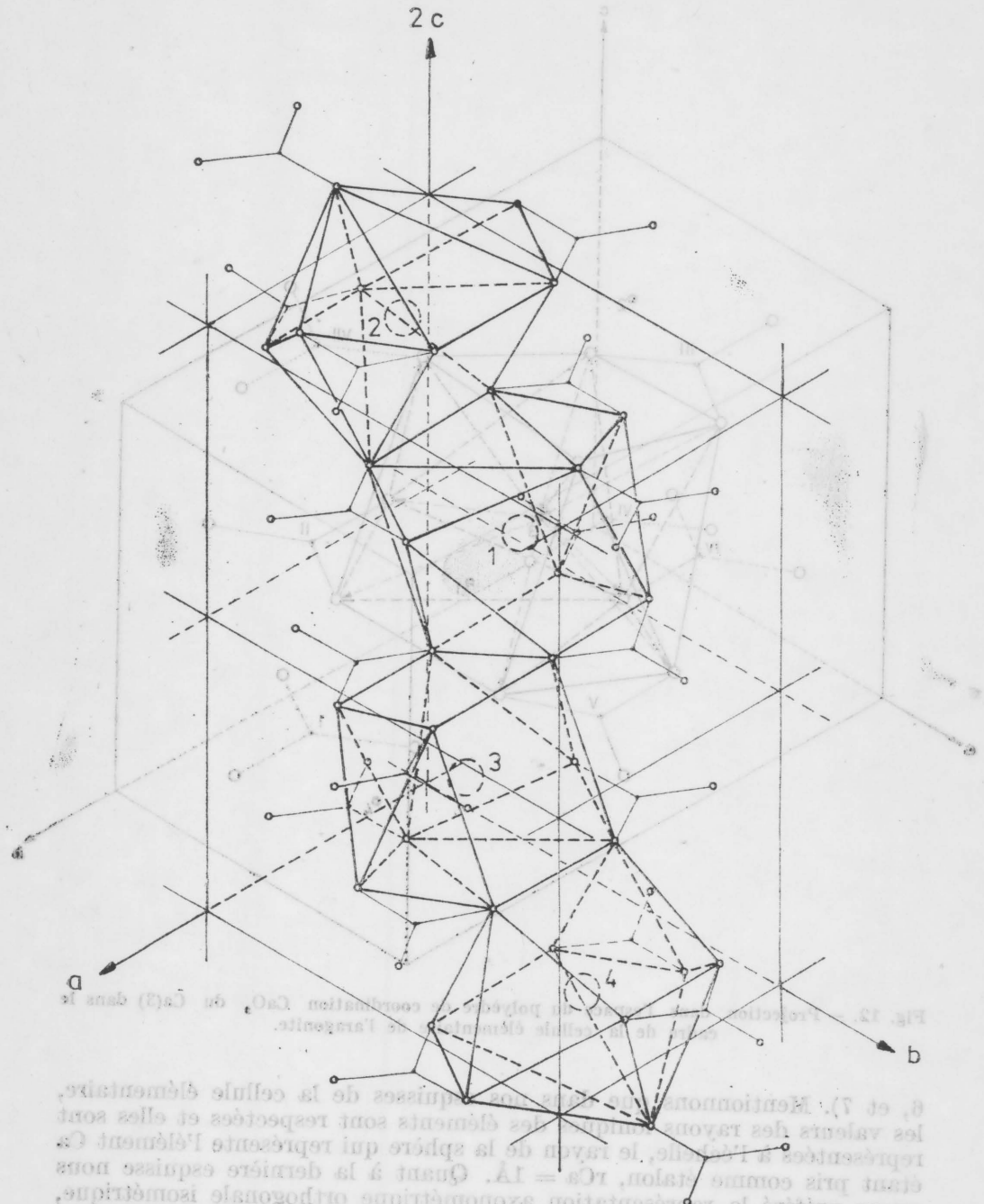

Fig. 13 — Projection dans l'espace des polyèdres de coordination $[CaO_8]$.
— cellule d'en haut : Ca(1) et Ca(2)
— cellule d'en bas : Ca(3) et Ca(4)

Dans la représentation graphique du polyèdre de coordination CaO_9, (Fig. 9, 10, 11 et 12) la position des éléments est marquée par de petits cercles pour en dégager le dessin. A ces esquisses y sont figurés en plus, les groupes CO_3 hors de l'espace de la cellule élémentaire, en ne faisant appel qu'à ceux strictement nécessaires au complètement géométrique de l'espace déterminé par les neuf oxygènes liés à un calcium.

Enfin, dans la dernière esquisse (Fig. 13) on a renoncé à une représentation, dans le cadre de la même cellule, des quatre polyèdres de coordination qui aurait surchargé le dessin et on a fait appel à la deuxième cellule, les polyèdres étant projetés deux par deux.

BIBLIOGRAPHIE

924 BRAGG W. L., *The structure of aragonite.* Proc. Roy. Soc. London, A **105**, 16—37.

971 DAL NEGRO A., UNGARETTI L., *Refinement of the crystal structure of aragonite.* The American Mineralogist, **56**, 768—772.

1971 DE VILLIERS J. P.R., *Crystal structures of aragonite, strontianite and witherite.* The American Mineralogist, **56**, 758—767.

Institut de Spéologie « E. Racovitza »
Bucarest

Reçu le 9 février 1984