

Composition chimique et structure cristalline de la dewindtite $\text{Pb}_3[\text{H}(\text{UO}_2)_3\text{O}_2(\text{PO}_4)_2]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

PAUL PIRET *, JACQUELINE PIRET-MEUNIER * et MICHEL DELIENS **

* Laboratoire de Chimie physique et de Cristallographie de l'Université, Bâtiment Lavoisier,
1, place Louis-Pasteur, B-1348 Louvain-la-Neuve, Belgique

** Section de Minéralogie et de Pétrographie, Institut royal des Sciences naturelles de Belgique,
29, rue Vautier, B-1040 Bruxelles, Belgique

Chemical composition and crystal structure of dewindtite $\text{Pb}_3[\text{H}(\text{UO}_2)_3\text{O}_2(\text{PO}_4)_2]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Abstract : The crystal structure of dewindtite has been determined by X-ray diffraction and refined to $R = 0.063$ for 1074 observed reflexions. The unit cell is orthorhombic with space group *Bmmb* (no. 63), $a = 16.031(6)$, $b = 17.264(6)$, $c = 13.605(2)$ Å, $Z = 4$. Chemical formula : $3\text{PbO} \cdot 6\text{UO}_3 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$. The structure consists of $[\text{H}(\text{UO}_2)_3\text{O}_2(\text{PO}_4)_2]_n^{3n-}$ layers, parallel to (100), connected by Pb^{2+} ions bonded to 8 oxygens which form distorted bi-capped trigonal prisms. Structure type : dumontite.

Key-words : dewindtite, crystal structure, chemical composition, uranyl phosphate.

Introduction

La dewindtite a été décrite pour la première fois par Schoep (1922). Depuis lors, les données ont été précisées et complétées par plusieurs auteurs. La dernière mise au point est due à Frondel (1958). Les principales caractéristiques physiques de la dewindtite sont des indices de réfraction compris entre 1,76 et 1,77 et une densité proche de 5. Le diagramme de poudre se distingue de celui de la phosphuranylite et de la renardite par sa première raie qui apparaît pour $d = 8,0$ Å au lieu de $d = 10,4$ Å. Les analyses chimiques ont donné des résultats assez peu concordants. La meilleure est probablement celle de Schoep (1925) : PbO 25,43 % ; UO_3 56,08 % ; P_2O_5 10,38 % ; H_2O 8,11 %. Calculée en admettant la présence de $2\text{P}_2\text{O}_5$, la formule expérimentale est $3,12 \text{ PbO} \cdot 5,36 \text{ UO}_3 \cdot 2,00 \text{ P}_2\text{O}_5 \cdot 12,31 \text{ H}_2\text{O}$, tandis que pour 31 oxygènes dans la partie anhydre elle devient $3,31 \text{ PbO} \cdot 5,69 \text{ UO}_3 \cdot 2,12 \text{ P}_2\text{O}_5 \cdot 13,07 \text{ H}_2\text{O}$. Il est difficile de tirer de ces résul-

tats une formule stoechiométrique certaine. C'est une des raisons qui nous a incités à entreprendre la détermination de la structure par diffraction des rayons X.

L'échantillon-type de dewindtite faisait partie de la collection de A. Schoep. Il a disparu lors de la dispersion de cette collection à la fin de la seconde guerre mondiale. Nous avons donc été obligés de chercher un cotype dont les caractéristiques se rapprochaient au maximum de celles du minéral original. Pour ce faire, nous avons examiné les nombreux échantillons conservés au Musée royal de l'Afrique centrale (B-1980 Tervuren).

Nous avons sélectionné de petits cristaux jaune foncé sur l'échantillon "RGM 6433" provenant de la localité-type (Shinkolobwe, Shaba, Zaïre). Nous en avons vérifié les indices de réfraction n_m (1,763) et n_g (1,766) et, grâce à une chambre de Gandolfi, le diagramme de poudre. L'analyse qualitative à la microsonde électronique a montré la présence exclusive de Pb, U, P et O. L'analyse quantita-

tive n'a pas pu être réalisée, les cristaux étant systématiquement détruits lors des polissages finaux. Les analyses effectuées sur des grains polycristallins plus gros ont donné des résultats incohérents.

Détermination de la structure

On a utilisé un cristal aplati sur (100) et allongé selon [010]. Ses dimensions valaient $0,005 \times 0,1 \times 0,03$ mm selon a , b et c . Les clichés de rotation et de Weissenberg montrent que le système cristallin est orthorhombique. Les conditions de présence des réflexions hkl ($h+l = 2n$) et $hk0$ ($k = 2n$) confirment que le groupe spatial peut être $Bmmb$ (n° 63), $Bm2_1b$ (n° 36) ou $B2mb$ (n° 40). C'est $Bmmb$ ($Cmcm$ avec l'orientation standard) qui conduit au meilleur affinement des paramètres atomiques. Les paramètres de la maille, affinés par moindres carrés à partir de 15 réflexions (2θ de $6,4$ à $24,7^\circ$, radiation $MoK\alpha$), valent : $a = 16,031(6)$, $b = 17,264(6)$, $c = 13,605(2)$ Å, $V = 3765(2)$ Å³.

La densité calculée pour $Z = 4$, à partir de la formule reprise dans le titre de l'article, vaut 5,12.

L'intensité des réflexions a été mesurée sur un diffractomètre à 4 cercles Syntex P2₁ avec la radiation $MoK\alpha$ ($\lambda = 0,71069$ Å) jusqu'à $2\theta = 50^\circ$. On a effectué un balayage en ω de $1,1^\circ$ de largeur avec une vitesse minimum de $0,5^\circ/\text{min}$. La réflexion étalon (204) n'a pas montré de variation significative. On a mesuré ainsi 1792 réflexions indépendantes, dont 1074 "observées" ($I > 2,5\sigma(I)$). L'absorption a été corrigée par la méthode semi-empirique du système SYNTEX (1976) : le coefficient d'absorption linéaire vaut $38,0 \text{ mm}^{-1}$ et le facteur relatif de transmission varie de 0,41 à 1,00.

La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd. L'affinement par moindres carrés a conduit à un accord final $R = 0,063$ pour les 1074 réflexions observées. On a utilisé les facteurs atomiques des atomes neutres. La dernière série de Fourier des différences montre la présence de 2 pics, qui sont les témoins probables de l'existence d'un faible pourcentage d'impuretés. Le premier pic (hauteur $18 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$, $x = 0,5$, $y = 0$, $z = 0,5$) est dans un site pouvant accueillir de l'uranium sans grande perturbation des feuillets (distance U-O(11) $1,74$ au lieu de $1,79$) ; la présence d'uranium

en cet endroit est cependant incompatible avec celle de Pb(17) (distance Pb-U trop courte : $2,86$ Å). Le second pic ($7 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$, $x = 0,453$, $y = 0,250$, $z = 0,432$) pourrait accueillir un peu de plomb à la place de O(15) sans bouleverser la structure. Cette présence explique peut-être les variations observées dans les analyses chimiques.

Les calculs ont été effectués à l'aide du programme SHELX-76 (Sheldrick, 1976). La liste des facteurs de structure observés et calculés, déposée au Laboratoire de Chimie physique et de Cristallographie de l'Université Catholique de Louvain, peut être obtenue sur demande.

Résultats de l'affinement

Les paramètres atomiques ont été rassemblés dans le Tableau 1, qui demande quelques commentaires. La numérotation des atomes a été établie de manière à faciliter une comparaison ultérieure avec la phosphuranylite dont la structure est à l'étude. Les atomes U(1) à O(13) font partie du feuillet $[(UO_2)_3(O,OH)(PO_4)_2]_n$ caractéristique des minéraux du groupe structural de la dumontite (Fig. 1). Les atomes O(14), O(15) et O(16) (Fig. 2) appartiennent à trois molécules d'eau : la valeur élevée des constantes de température montre que leur position à l'intersection de deux plans de symétrie n'est qu'une position moyenne. Les atomes Pb(17) à O(24) assurent la liaison entre les feuillets (Fig. 2). La position de Pb(18) à proximité d'un centre de symétrie rend impossible l'occupation de toutes les positions équivalentes (sinon on aurait notamment une distance Pb-Pb égale à $2,61$ Å). Il en résulte un désordre statistique : Pb(18), O(20), O(21), O(22) et O(23) n'occupent que la moitié des positions équivalentes ; le nombre N d'atomes dans la partie asymétrique (Tableau 1, colonne 6) vaut 0,5 au lieu de 1 pour les atomes en position générale et 0,25 au lieu de 0,5 pour les atomes situés dans le plan de symétrie. On peut remarquer que O(20) et O(21), O(22) et O(23), O(24) et O(24') sont presque centrosymétriques. Il n'y a donc que Pb(18) qui s'écarterait beaucoup de la symétrie $Bmmb$ si le désordre n'existait pas. Pour vérifier la réalité de ce désordre, nous avons tenté d'affiner les paramètres avec les symétries $Bm2_1b$ et $B2mb$. L'accord R ne change pratiquement pas mais

Tableau 1. Coordonnées atomiques x, y, z , constantes de température U en $\text{\AA}^2$, nombre N d'atomes dans la partie asymétrique de la maille, somme s des valences de liaison, groupe chimique $G.Ch.$ dont font partie les atomes d'oxygène.

x, y, z : atomic coordinates ; U ($\text{\AA}^2$) : thermal parameters ; N : number of atoms in the asymmetric part of the unit-cell ; s : sum of valence bonds ; $G.Ch.$: chemical groups for the oxygen atoms.

	x	y	z	U	N	$ s $	$G.Ch.$
U(1)	0,2053 (1)	0,2500	0,1256 (1)	0,013 (1)	0,5	5,78	
U(2)	0,2510 (1)	0,1390 (1)	0,3752 (1)	0,009 (1)	1,0	6,69	
P(3)	0,1855 (5)	0,0619 (5)	0,1254 (6)	0,010 (2)	1,0	5,13	
O(4)	0,325 (3)	0,250	0,121 (3)	0,039 (11)	0,5	1,36	UOCH ³⁺
O(5)	0,093 (3)	0,250	0,128 (3)	0,038 (10)	0,5	1,78	
O(6)	0,354 (2)	0,139 (2)	0,327 (2)	0,027 (7)	1,0	2,09	UO ₂ ²⁺
O(7)	0,147 (2)	0,135 (2)	0,423 (2)	0,026 (7)	1,0	2,05	
O(8)	0,199 (2)	0,116 (1)	0,039 (2)	0,020 (6)	1,0	2,18	
O(9)	0,201 (2)	0,115 (2)	0,215 (2)	0,020 (6)	1,0	2,16	PO ₄ ³⁻
O(10)	0,252 (2)	0,005 (1)	0,373 (2)	0,019 (5)	1,0	1,92	
O(11)	0,096 (2)	0,032 (2)	0,125 (2)	0,030 (6)	1,0	1,74	
O(12)	0,209 (3)	0,250	0,298 (3)	0,045 (12)	0,5	1,84	O ²⁻
O(13)	0,289 (3)	0,250	0,458 (3)	0,030 (10)	0,5	1,87	
O(14)	0,500	0,250	0,226 (11)	0,176 (65)	0,25	0	H ₂ O
O(15)	0,500	0,250	0,431 (7)	0,092 (29)	0,25	0	
O(16)	0,500	0,250	-0,195 (10)	0,158 (53)	0,25	0	
Pb(17)	0,5000	0,0522 (2)	0,3001 (2)	0,029 (1)	0,50	1,90	
Pb(18)	0,5000	0,0735 (3)	-0,0228 (3)	0,032 (3)	0,25	1,73	
O(19)	0,500	0,097 (1)	0,476 (2)	0,008 (7)	0,50	0,32	H ₂ O
O(20)	0,500	0,108 (4)	-0,231 (4)	0,017 (21)	0,25	0,29	
O(21)	0,500	-0,074 (4)	0,166 (5)	0,054 (36)	0,25	0,16	
O(22)	0,399 (2)	0,083 (2)	0,126 (3)	0,022 (10)	0,50	0,41	
O(23)	-0,407 (2)	-0,037 (2)	-0,106 (2)	0,037 (16)	0,50	0,34	
O(24)	0,500	0,240 (12)	0,019 (6)	0,125 (48)	0,25	0,14	

Paramètres U_{ij} ($\text{\AA}^2$) dans :						
$F.T. = \exp[-2\pi^2 (h^2 a^{*2} U_{11} \dots + 2hka^*b^* U_{12})]$						
$U_{ij} (\times 10^4)$	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{31}	U_{12}
U(1)	135 (11)	87 (9)	156 (9)	0	-4 (10)	0
U(2)	149 (6)	65 (6)	78 (6)	-2 (7)	-31 (5)	5 (6)
Pb(17)	230 (14)	339 (14)	296 (12)	7 (11)	0	0
Pb(18)	235 (28)	416 (31)	308 (25)	-13 (23)	0	0

Paramètres thermiques U_{ij} ($\times 10^4$) pour les atomes lourds. Ecart-types entre parenthèses.

Thermal parameters are quoted as U_{ij} ($\times 10^4$) for heavy atoms. Estimated standard deviations are given in parentheses.

les constantes de température, les distances interatomiques et les écarts-types deviennent moins bons, même si on fixe les paramètres des atomes non désordonnés. De plus, le désordre déjà observé en utilisant la symétrie $Bmmb$ subsiste partiellement. C'est donc ce dernier groupe spatial qui est préférable. Il est confirmé par la distribution des maxima dans la fonction de Patterson, ainsi que par une méthode physique (Loiacono *et al.*, 1982).

Composition chimique et formule de structure

En multipliant par 4 les valeurs de N (nombre d'atomes dans la partie asymétrique de la maille) du Tableau 1, on arrive à la composition suivante pour la dewindtite pure :

$3\text{PbO} \cdot 6\text{UO}_3 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$,
soit PbO 23,06 %, UO_3 59,10 %, P_2O_5 9,78 %, H_2O 8,06 %

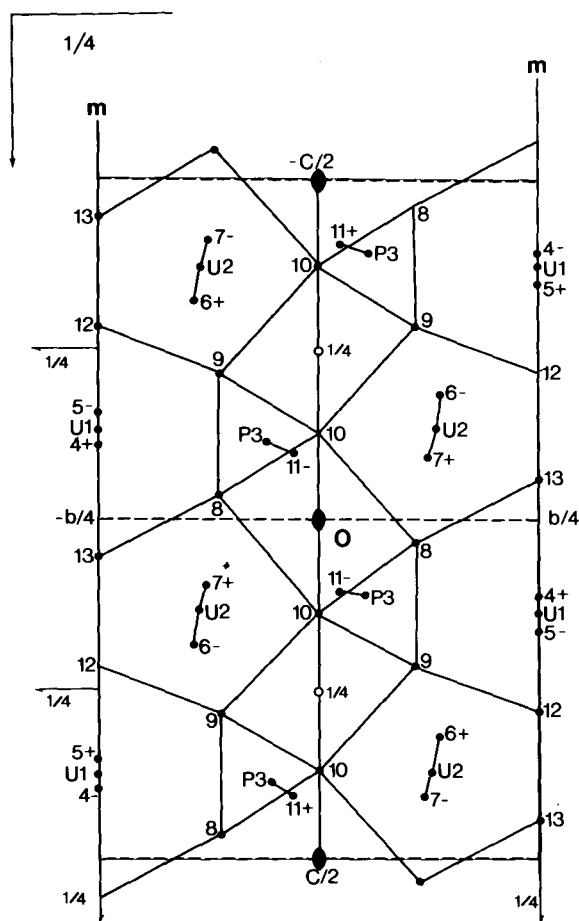
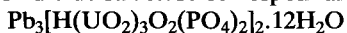


Fig. 1. Projection d'une partie du feuillet (avec ses éléments de symétrie) sur le plan $x = 0,25$. Les atomes 4 à 13 sont des oxygènes. Ceux marqués "+" sont au-dessus du plan, ceux marqués "-" en-dessous.

Part of one layer (with its symmetry elements) projected onto the plane $x = 0.25$. The points numbered 4 to 13 are oxygen atoms. Those noted "+" are above the plane, those noted "-" below.

en accord convenable avec les résultats donnés dans l'introduction. Cette composition correspond à une des deux formules proposées par Hogarth & Nuffield (1954). Elle est différente de celle admise par Schoep (1925), $3\text{PbO} \cdot 5\text{UO}_3 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, et de celles citées par Strunz (1970) $\text{PbO} \cdot 4\text{UO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (avec un point d'interrogation) et par Fleischer (1987) $\text{PbO} \cdot 2\text{UO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

La formule de structure correspondante est



La somme "s" des valences de liaisons (colonne 7 du Tableau 1) a été calculée à partir des

constantes R_1 et N de Brown & Wu (1976) sans tenir compte des liaisons hydrogène. Elle est en faveur du rattachement de l'hydrogène à un des oxygènes du groupe uranyle $\text{O}(5)-\text{U}(1)-\text{O}(4)\text{H}$. La valeur de s pour $\text{O}(4)$ est en effet seulement de 1,35. Cependant, ce résultat inattendu se base sur la seule distance interatomique $\text{U}(1)-\text{O}(4)$ (1,92 Å). De plus, le pic correspondant à $\text{O}(4)$ dans les séries de Fourier est très allongé dans le sens de l'axe $\text{U}-\text{O}$. C'est pourquoi nous préférons laisser subsister un doute quant à la place de l'hydrogène dans le feuillet.

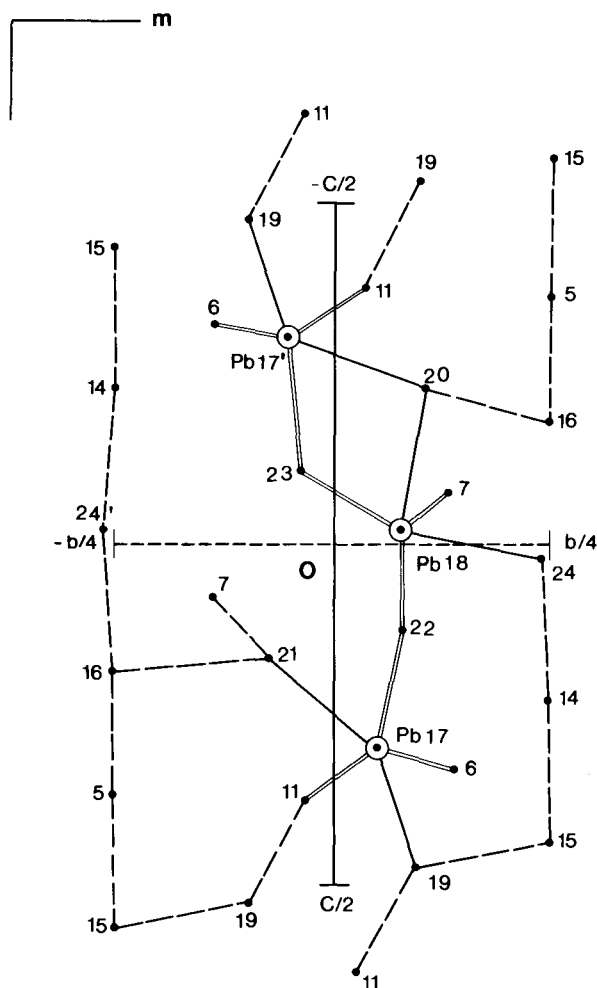


Fig. 2. Projection sur le plan $x = 0,5$ d'une partie du contenu de la maille. Les traits doubles représentent deux liaisons entre Pb et des oxygènes situés de part et d'autre du plan de symétrie, les traits simples continus des liaisons Pb-O situées dans le plan, les traits simples discontinus, des liaisons hydrogène (une seule si les atomes sont dans le plan de symétrie, deux si ce n'est pas le cas).

Projection onto the plane $x = 0.5$ of a part of the unit cell contents. Double lines are for the two bonds between Pb and oxygen atoms situated on both sides of the symmetry plane, single continuous lines are for Pb-O bonds situated within the plane and single dotted lines are for hydrogen bonds (one only, if the oxygen atoms are within the mirror plane ; two, if it is not the case).

Description de la structure

La structure est constituée de feuillets $[\text{H}(\text{UO}_2)_3\text{O}_2(\text{PO}_4)_2]_n^{3n-}$, parallèles à (100), reliés entre eux par les ions Pb^{2+} et par des molécules d'eau.

La Fig. 1 représente la projection d'une partie d'un feuillet sur le plan $x = 0,25$, avec les

éléments de symétrie du feuillet. Les atomes marqués + ou - se trouvent respectivement au-dessus ou en dessous de ce plan. On remarque les bipyramides hexagonales formées par les oxygènes autour de U(1), les bipyramides pentagonales autour de U(2) et les tétraèdres autour de P(3).

Ces feuillets sont très semblables à ceux de

tous les autres minéraux du groupe structural de la dumontite, en particulier à ceux de la dumontite elle-même $\text{Pb}_2[(\text{UO}_2)_3\text{O}_2(\text{PO}_4)_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Piret & Piret-Meunier, 1988). Le groupe de symétrie plane du feuillet ("two-sided plane group", Holser, 1958) est cependant particulier. Il s'agit de $pcmb$, alors que c'est, pour les autres minéraux, $p\bar{1}$ (althupite), $p2_1$ (vanmeersschéite), pg (upalite et phuralumite), $p2_1/m$ (dumontite) et $p2_1gg$ (phurcalite).

La Fig. 2 représente les atomes situés entre les feuillets et ceux du feuillet auxquels ils sont liés. On n'a pas représenté les atomes qui proviennent du désordre statistique. On a donc supprimé le centre de symétrie situé à l'origine

de la maille et la symétrie devient $Bm2_1b$ pour les atomes Pb(18), O(20), O(21), O(22), O(23) et O(24). On voit que l'entourage de Pb(17) peut présenter deux configurations légèrement différentes. Les entourages des trois atomes de plomb peuvent être considérés comme des prismes trigonaux (dont l'axe est parallèle à **a**) avec deux faces pyramidées. L'ion Pb(18) est lié d'un côté à l'un des Pb(17) par partage de l'arête O(22)-O(22)' et, du côté opposé, à l'autre Pb(17) par partage de la face O(20)-O(23)-O(23'). Les groupes de trois polyèdres ne sont liés entre eux dans les directions **b** et **c** que par des liaisons hydrogènes. Cette partie de la structure est donc très différente de celle

Tableau 2. Principales distances interatomiques (Å) M-O et O-O dans les polyèdres autour de chaque cation.
Principal interatomic distances (Å) M-O and O-O in polyhedra around each cation.

M-O		O-O		O-O	
U(1)-4	1,92(5)	4-8	3,27 (2×)	5-12	2,97
5	1,80(5)	9	3,32 (2×)	13	2,99
8	2,60(2) (2×)	12	3,04	8-9	2,40
9	2,63(2) (2×)	13	2,87	13	2,57
12	2,35(4)	5-8	3,12 (2×)	9-12	2,59
13	2,28(4)	9	3,14 (2×)		
U(2)-6	1,78(3)	6-8	3,03	7-10	2,89
7	1,79(3)	9	2,92	12	2,80
8	2,40(2)	10	2,90	13	3,06
9	2,36(2)	12	3,04	8-10	3,06
10	2,31(2)	13	2,82	9-10	2,98
12	2,29(3)	7-8	2,95	12-13	2,53
13	2,31(3)	9	2,98		
P(3)-8	1,52(2)	8-9	2,40	9-10	2,51
9	1,55(2)	10	2,53	11	2,53
10	1,53(2)	11	2,49	10-11	2,52
11	1,53(3)				
Pb(17)-6	2,80(2) (2×)	6-11	3,13 (2×)		
11	2,35(2) (2×)	19	3,18 (2×)		
19	2,52(2)	22	2,99 (2×)		
21	2,84(4)	11-19	3,04 (2×)		
22	2,92(2) (2×)	21-23	3,20 (2×)		
Pb(17')-6	2,80(2) (2×)	6-11	3,13 (2×)		
11	2,35(2) (2×)	19	3,18 (2×)		
19	2,52(2)	11-19	3,04 (2×)		
20	2,92(4) (2×)	20	2,82 (2×)		
23	3,04(2)	20-23	3,37 (2×)		
Pb(18)-7	2,69(2) (2×)	7-20	3,19 (2×)		
20	2,89(4)	22	2,99 (2×)		
22	2,60(2) (2×)	23	3,13 (2×)		
23	2,67(2) (2×)	24	3,25 (2×)		
24	2,93(9)	20-23	3,37 (2×)		

Les écarts-types sont entre parenthèses pour M-O et valent environ 0,04 Å pour O-O.

E.s.d.'s are in parentheses for M-O and are about 0.04 Å for O-O.

de la dumontite où les polyèdres forment des chaînes infinies (parallèles à *c*) par partage de deux arêtes opposées.

Le Tableau 2 rassemble les principales distances interatomiques. Ici aussi on a utilisé la symétrie $Bm2_1b$ pour Pb(18) et O(20) à O(24). Les distances dans le feuillet sont très semblables à celles que l'on trouve dans les autres minéraux du même groupe structural, si on excepte la distance U(1)-O(4) particulièrement longue. Les distances Pb-O dans les trois polyèdres sont comparables entre elles et avec celles que l'on trouve par exemple dans la dumontite. Elles confirment que la valeur moyenne de la distance Pb-O pour un entourage de huit oxygènes vaut environ 2,70 Å.

Références

- Brown, I.D. & Wu, K.K. (1976) : Empirical parameters for calculating cation-oxygen bond valences. *Acta Cryst.*, **B32**, 1957-1959.
- Fleischer, M. (1987) : Glossary of Mineral Species. The Mineralogical Record Inc., Tucson, Arizona, 234 p.
- Fronzel, C. (1958) : Systematic Mineralogy of Uranium and Thorium. *U.S. Geol. Survey Bull.*, **1064**, 230-232.
- Hogarth, D.D. & Nuffield, E.W. (1954) : Studies of radioactive compounds : VII-Phosphuranylite and Dewindtite. *Am. Mineral.*, **39**, 444-447.
- Holser, W.T. (1958) : Point groups and plane groups in a two-sided plane and their subgroups. *Z. Krist.*, **110**, 266-281.
- Loiacono, G.M., Kostecy, G. & White, J.S. (1982) : Resolution of space group ambiguities in minerals. *Am. Mineral.*, **67**, 846-847.
- Piret, P. & Piret-Meunier, J. (1988) : Nouvelle détermination de la structure cristalline de la dumontite $Pb_2[(UO_2)_3O_2(PO_4)_2]5H_2O$. *Bull. Minéral.*, **111**, 439-442.
- Schoep, A. (1922) : Sur la dewindtite, nouveau minéral radioactif. *Compt. rend. Acad. Sci. Paris*, **174**, 623-625.
- (1925) : Nouvelles recherches sur la dewindtite : biréfringence, composition chimique et déshydratation de ce minéral. Comparaison avec la dumontite. *Bull. Soc. fr. Minéral.*, **48**, 77-85.
- Sheldrick, G.M. (1976) : SHELX-76. Program for crystal structure determination. University of Cambridge, England.
- Strunz, H. (1970) : Mineralogische Tabellen. Akademische Verlagsgesellschaft, Geest und Portig K.-G., Leipzig, Germany.
- SYNTEX (1976) : Structure Determination System Operating Manual. Syntex Analytical Instruments Inc., 10040 Bubb Road, Cupertino, California 95014 U.S.A.

Received 16 August 1989

Accepted 16 January 1990