

Nouvelle détermination de la structure cristalline de la dumontite $\text{Pb}_2[(\text{UO}_2)_3\text{O}_2(\text{PO}_4)_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

par PAUL PIRET et JACQUELINE PIRET-MEUNIER

Laboratoire de Chimie physique et de Cristallographie de l'Université, Place L. Pasteur, 1,
B-1348 Louvain-la-Neuve, Belgique.

Résumé. — La structure cristalline de la dumontite a été déterminée par diffraction des rayons X et affinée jusqu'à $R = 0,050$ pour 1298 réflexions observées. La maille-unité est monoclinique, groupe spatial $P2_1/m$, avec $a = 8,118(6)$, $b = 16,819(8)$, $c = 6,983(3)\text{\AA}$, $\beta = 109,03(5)^\circ$ et $Z = 2$. La structure est constituée de feuillets $[(\text{UO}_2)_3\text{O}_2(\text{PO}_4)_2]_n^{4n-}$, parallèles à (100), reliés par des ions Pb^{2+} . Chacun de ceux-ci est lié à 8 oxygènes (3 appartenant à des groupes UO_2 , 2 à PO_4 et 3 à H_2O) qui sont disposés aux sommets d'un antiprisme carré irrégulier. Les antiprismes sont reliés entre eux par partage de deux arêtes opposées formant ainsi une chaîne parallèle à l'axe b .

Mots-clés : dumontite, plomb, uranyle, phosphate, structure cristalline.

New crystal structure determination of dumontite $\text{Pb}_2[(\text{UO}_2)_3\text{O}_2(\text{PO}_4)_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Abstract. — The crystal structure of dumontite has been determined by X-ray diffraction and refined to $R = 0.050$ for 1298 observed reflections. The unit cell is monoclinic with space group $P2_1/m$, $a = 8.118(6)$, $b = 16.819(8)$, $c = 6.983(3)\text{\AA}$, $\beta = 109.03(5)^\circ$, $Z = 2$. The structure consists of $[(\text{UO}_2)_3\text{O}_2(\text{PO}_4)_2]_n^{4n-}$ layers, parallel to (100), connected by Pb^{2+} ions bonded to 8 oxygens (3 from UO_2 , 2 from PO_4 and 3 from H_2O) which form distorted square antiprism. Each antiprism is bonded to two others by sharing two edges, forming a chain parallel to the b -axis.

Key-words : dumontite, lead, uranyl, phosphate, crystal structure.

INTRODUCTION

La dumontite est un minéral rare découvert par Schoep (1924) à Shinkolobwe, Shaba, Zaïre. Les paramètres de la maille et le groupe spatial ont été publiés par Thoreau *et al.* (1958). La structure cristalline a été étudiée par Piret-Meunier *et al.* (1962) à partir de clichés photographiques des plans $hk0$ et hkl . Ces auteurs ont ainsi découvert les feuillets $[(\text{UO}_2)_3(\text{O},\text{OH})_2(\text{PO}_4)_2]$ que l'on a retrouvés par la suite dans une douzaine d'autres phosphates ou arsénates d'uranyle. Par contre, ils n'avaient pas pu obtenir la structure tridimensionnelle précise. C'est pourquoi nous avons repris l'étude, à l'aide d'un diffractomètre à 4 cercles, d'un nouvel échantillon provenant lui aussi de Shinkolobwe. Nos résultats montrent que la principale erreur dans l'ancienne structure est la position de l'atome de plomb ; il faut ajouter environ 0,25 à sa coordonnée z .

DETERMINATION DE LA STRUCTURE

Les cristaux étant généralement maclés, nous avons dû utiliser un très petit cristal aciculaire dont les dimensions sont 0,35 mm selon c , 0,019 selon b et 0,003 selon a^* . Des clichés de Weissenberg ont confirmé que le groupe spatial pouvait être $P2_1$ ou $P2_1/m$. La structure montre que $P2_1/m$ est le groupe spatial véritable. Les paramètres de la maille ont été mesurés grâce à un diffractomètre à 4 cercles à partir de 15 réflexions (2θ de 9,5 à 23,7°, radiation $\text{MoK}\alpha$). Ils ont pour valeur : $a = 8,118(6)$, $b = 16,819(8)$, $c = 6,983(3)\text{\AA}$, $\beta = 109,03(5)^\circ$ à comparer aux résultats de Thoreau *et al.* (1958) $a = 8,16(3)$, $b = 16,73(6)$, $c = 7,02(3)\text{\AA}$, $\beta = 110^\circ$. La densité calculée pour $Z = 2$ vaut 5,66 ; la densité mesurée, 5,65 (Thoreau *et al.*, 1958).

Les intensités des réflexions ont été mesurées avec un diffractomètre Syntex $P2_1$, radiation

MoK α (monochromateur au graphite, $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$), balayage en ω de $1,4^\circ$, vitesse minimum $0,8^\circ/\text{min}$, 2θ maximum 53° . La réflexion étalon (051) mesurée après chaque groupe de 50 réflexions n'a pas montré de variation significative. On a recueilli ainsi 1934 réflexions indépendantes dont 1298 "observées" ($I > 2,5\sigma(I)$), h allant de -10 à 10 , k de 0 à 20 et l de 0 à 8 . Les intensités ont été corrigées pour l'absorption (coefficient d'absorption linéaire $44,3 \text{ mm}^{-1}$, facteur de transmission $0,491$ à $1,000$).

La position des atomes lourds a été obtenue par la méthode de Patterson grâce au programme SHELXS-86 (Sheldrick, 1985). La position des autres atomes (hydrogènes exceptés) a été trouvée à partir de séries de Fourier des différences. L'affinement par moindres carrés des coordonnées et des constantes de température a été mené simultanément en $P2_1$ et en $P2_1/m$. Bien que correspondant à un accord R légèrement meilleur ($R = 4,66 \%$) le groupe $P2_1$ doit être rejeté car il conduit à des distances et des facteurs de température peu satisfaisants. En $P2_1/m$, l'accord R final vaut $5,00 \%$ [$R_w = 4,87 \%$ avec $w = (\sigma^2 + 0,000714F^2)^{-1}$] pour les 1298 réflexions observées. Le rapport maximum (variation de paramètre)/(erreur probable) est de $0,20$. La dernière série de Fourier montre une série de pics sans signification avec une hauteur maximum de $2,3 \text{ e \AA}^{-3}$. Les facteurs atomiques, pour des atomes neutres, proviennent des International Tables for X-ray Crystallography (1974). La liste des facteurs de structure, déposée au Laboratoire de Chimie physique et de Cristallographie de l'Université Catholique de Louvain, peut être obtenue sur demande. Les calculs ont été effectués grâce au programme SHELX-76 (Sheldrick, 1976), la figure 2 avec l'aide du programme ORTEP (Johnson, 1965).

DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

Le tableau I rassemble les paramètres atomiques. Les atomes pour lesquels la coordonnée y est égale à $0,25$ sont situés dans le plan de symétrie. Les coordonnées x , y , z , sont exprimées en fraction des paramètres a , b et c . Les constantes U sont des U équivalents pour l'uranium et le plomb, des U isotropes pour le phosphore et l'oxygène. Les U_{ij} pour U et Pb sont donnés au bas du tableau. La somme des valen-

	$x \times 10^4$	$y \times 10^4$	$z \times 10^4$	$U \times 10^4$		
U(1)	4006(2)	2500(0)	7018(2)	81(7)		
U(2)	4146(1)	1417(1)	2068(1)	58(5)		
Pb(3)	-507(1)	1052(1)	3623(2)	182(5)		
P(4)	3838(9)	553(4)	6912(10)	109(14)		

	$x \times 10^3$	$y \times 10^3$	$z \times 10^3$	$U \times 10^3$	ΣV_L	G.Ch.
O(5)	170(4)	250(0)	588(4)	16(6)	2,07	UD $^{2+}$
O(6)	634(4)	250(0)	818(4)	17(6)	1,78	"
O(7)	182(2)	129(1)	142(3)	10(4)	1,91	"
O(8)	651(2)	151(1)	268(3)	16(4)	2,06	"
O(9)	416(2)	115(1)	550(3)	17(4)	2,37	PO $^{4-}$
O(10)	379(2)	112(1)	863(3)	17(4)	2,15	"
O(11)	535(2)	-5(1)	776(3)	9(4)	1,77	"
O(12)	209(3)	16(1)	599(3)	20(4)	1,94	"
O(13)	381(3)	250(0)	16(4)	6(5)	2,12	O $^{2-}$
O(14)	410(4)	250(0)	386(4)	16(6)	2,15	"
O(15)	-86(4)	161(2)	711(4)	49(7)	0,21	H $_2$ O
O(16)	-142(3)	56(2)	-4(4)	39(6)	0,29	H $_2$ O
O(17)	-85(3)	250(0)	163(4)	12(6)	0,36	H $_2$ O

Constantes $U_{ij} (\times 10^{-4})$ dans

$$F_o^2 = \exp[-2\pi^2(h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2\pi^2 h k a^* b^* U_{12})]$$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{31}	U_{12}
U(1)	123(7)	47(6)	73(7)	0	33(5)	0
U(2)	95(5)	18(4)	66(5)	5(4)	31(3)	-1(4)
Pb(3)	165(5)	148(5)	225(6)	19(5)	54(4)	13(4)

TABLE I. — Coordonnées atomiques x , y , z , constantes de températures U en $\text{\AA}^2$, sommes des valences de liaison ΣV_L et groupes chimiques G.Ch. dont font partie les atomes d'oxygène. Ecart-types entre parenthèses.

Atomic coordinates x , y , z , thermal parameters $U(\text{\AA}^2)$, sum ΣV_L of bond valences, and chemical group (G. Ch.) of the oxygen atoms. E.s.d.'s in parentheses.

ces de liaison (ΣV_L) a été calculée à partir des constantes de Brown et Kang Kun Wu (1976); on n'a pas tenu compte des hydrogènes, aucune liaison hydrogène courte et rectiligne n'ayant été décelée. La dernière colonne (G.Ch) montre à quel groupe chimique appartiennent les oxygènes. On notera qu'aucun de ceux-ci ne fait partie d'un groupe hydroxyle, contrairement à ce qui advient dans plusieurs composés du même groupe structural.

La structure est constituée de feuillets $[(\text{UO}_2)_3\text{O}_2(\text{PO}_4)_2]_n^{4n-}$ parallèles à (100) reliés par les ions Pb^{2+} . La projection du feuillet (Figure 1) est bien celle qui a été décrite par Piret-Meunier *et al.* (1962). Le feuillet est, comme pour tous les minéraux de même groupe structural, composé de pyramides hexagonales et pentagonales autour des U^{6+} et de tétraèdres autour de P^{5-} (Figures 1 et 2). Les caractéristiques propres au feuillet de la dumontite sont les suivantes. Le groupe de feuillets (Holser, 1958) est $P2_1/m$. Les sommets "libres" (O(12), figure 1) des tétraèdres sont dirigés tous du même côté du feuillet le long de l'axe b et alternativement d'un

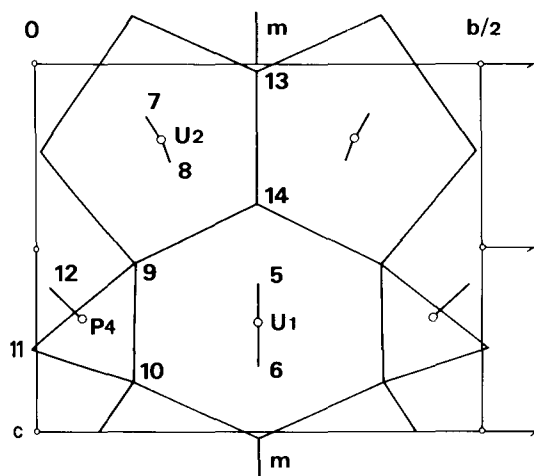


FIG. 1. — *Projection du feuillet sur (100)*. Les atomes 5 à 14 sont des oxygènes.

Projection of the layer on (100). Atoms 5 to 14 are oxygens.

tons que dans cet article il faut permuter dumontite et vanmeersschéite à la figure 2, ainsi que dans le paragraphe relatif à la symétrie du feuillet.

L'ion Pb^{2+} est entouré de 8 oxygènes (3 du groupe UO_2 , 2 de PO_4 et 3 de H_2O) qui forment un antiprisme carré irrégulier, dont les bases sont O(7) O(12) O(12') O(16) d'une part, O(5) O(15) O(8) O(17) d'autre part (Figures 2 et 3). Ces antiprismes forment des chaînes parallèles à b par partage de deux arêtes opposées, O(12)-O(12') autour du centre de symétrie et O(5)-O(17) à travers le plan de symétrie. Chaque antiprisme est lié à un des feuillets par une face O(5)-O(7)-O(12) et à l'autre par une arête O(8)-O(12'). Il se forme ainsi un édifice plus compact et plus solide que dans la plupart des autres minéraux du même groupe structural, où la cohésion est assurée en partie par des liaisons hydrogène.

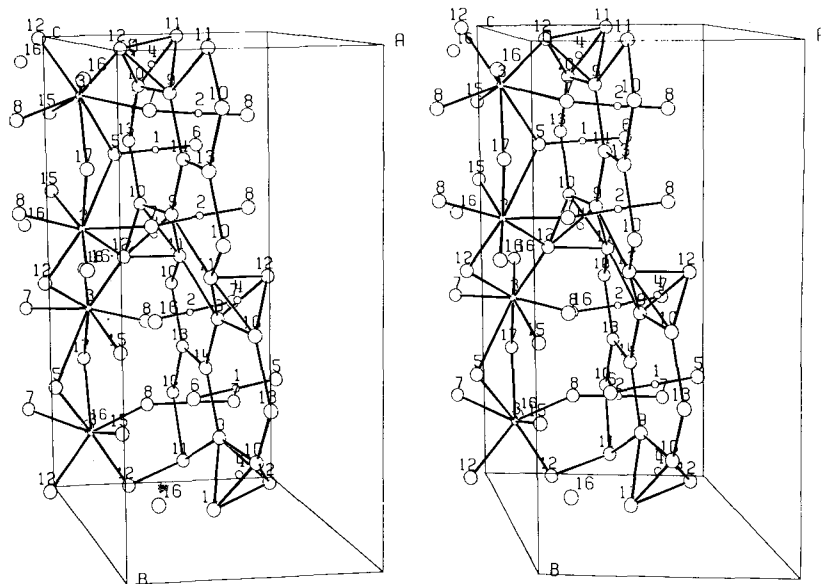


FIG. 2. — *Vue stéréoscopique d'une partie de la structure*.

Stereoscopic view of part of the structure.

côté et de l'autre le long de c . Les 2 atomes d'oxygène des feuillets O(13) et O(14) sont des ions O^{2-} . Ces caractéristiques seront comparées à celles des autres minéraux du même groupe structural dans une publication ultérieure. On peut trouver une discussion partielle dans un article sur l'upalite (Piret et Declercq, 1983) ; no-

Le tableau II rassemble les principales distances interatomiques. Dans le feuillet on trouve des valeurs très comparables à celles des autres composés du même groupe, par exemple l'alhupite (Piret et Deliens, 1987). On remarquera en particulier que les distances $U-O^{2-}$ (moyenne 2,23 dans la dumontite et l'alhupite) sont nette-

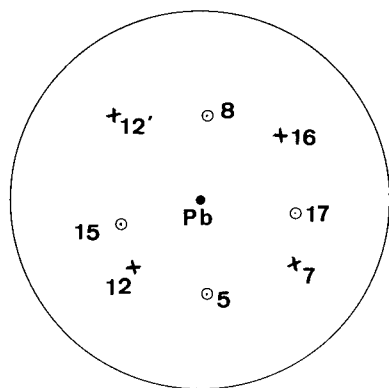


FIG. 3. — Projection stéréographique de l'entourage de Pb^{2+} .

Stereographic projection of the coordination of Pb^{2+} .

ment différentes des distances U-OH⁻ (moyenne 2,40 dans l'althupite). Les distances Pb-O ont les caractéristiques habituelles : une grande dispersion (2,42 à 3,13 Å) autour d'une moyenne de 2,70 Å.

REMERCIEMENTS

Nous exprimons notre gratitude à M. M. Deliens, Dr. Sc., (Institut royal des Sciences naturelles de Belgique), qui nous a procuré les cristaux de dumontite.

RÉFÉRENCES

- BROWN, I.D. and KANG KUN WU (1976). — Empirical parameters for calculating cation-oxygen bond valences. *Acta Cryst.*, B 32, 1957-1959.
- HOLSER, W.T. (1958). — Point groups and plane groups in a two-sided plane and their subgroups. *Z. Krist.*, 110, 266-281.
- International Tables for X-ray Crystallography (1974) - Vol. IV, 99-101. Birmingham : Kynoch Press.
- JOHNSON, C.K. (1965). — ORTEP, Report ORNL-3793, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, U.S.A.
- PIRET, P. et DELIENS, M. (1987). — Les phosphates d'uranyle et d'aluminium de Kobokodo - IX. L'althupite $AlTh(UO_2)[(UO_2)_3O(OH)(PO_4)_2](OH)_3 \cdot 15 H_2O$, nouveau minéral : propriétés et structure cristalline. *Bull. Minéral.*, 110, 65-72.
- PIRET-MEUNIER, J., LÉONARD, A. et VAN MEERSSE, CHE, M. (1962). — Structure de la dumontite. *Bull. Acad. roy. Belg., Cl. Sci.*, 48, 751-760.
- PIRET, P. et DECLERCQ, J.-P. (1983). — Structure cristalline de l'upatite $Al[(UO_2)_3O(OH)(PO_4)_2] \cdot 7 H_2O$. Un exemple de macle mimétique. *Bull. Minéral.*, 106, 383-389.
- SCHOEP, A. (1924). — La dumontite, nouveau minéral radioactif. *C. R. Acad. Paris*, 179, 693-695.
- SHELDRICK, G.M. (1976). — SHELX-76. Program for crystal structure determination. Université de Cambridge, Angleterre.
- SHELDRICK, G.M. (1985). — SHELX-86 dans "Crystallographic Computing 3", Eds. G.M. Sheldrick, C. Krüger et R. Goddard, Oxford University Press, 175-189.
- THOREAU, J., VAN MEERSSE, M., et PROTAS, J. (1958). — Sur la dumontite de Shinkolobwe (Katanga). *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristall.*, 81, 63-65.

M - O		O - O		O - O	
U(1)-5	1,78	5-9	3,10	6-13	2,83
6	1,80	10	3,13	14	2,97
9	2,53 (2*)	13	2,92	9-10	2,30
10	2,61 (2*)	14	2,76	14	2,55
13	2,25	6-9	3,11	10-13	2,55
14	2,23	10	3,19		
U(2)-7	1,81	7-9	2,88	8-11	2,85
8	1,83	10	2,91	13	2,85
9	2,44	11	3,01	14	2,88
10	2,38	13	2,91	9-11	3,05
11	2,33	14	2,90	10-11	2,99
13	2,22	8-9	3,22	13-14	2,51
14	2,22	10	3,04		
Pb(3)-5	3,13	5-15	2,91	12-12'	3,27
7	2,82	17	3,01	12'-16	3,28
8	2,42	7-16	2,78	15-17	3,49
12	2,67	17	3,01	16-17	3,45
12'	2,47	8-15	3,14		
15	2,71	16	3,33		
16	2,56	17	2,99		
17	2,78	12'	3,06		
P(4)-9	1,48	9-10	2,30	10-11	2,53
10	1,54	9-11	2,55	10-12	2,50
11	1,56	9-12	2,46	11-12	2,56
12	1,51				

TABLE II. — Distances interatomiques (Å) M-O et O-O dans les polyèdres autour de chaque cation. Les écarts-types sont de l'ordre de 0,02 Å pour M-O et de 0,03 Å pour O-O.

Interatomic distances (Å) M-O and O-O in polyhedra around each cation. E.s.d.'s are about 0.02 Å for M-O and 0.03 Å for O-O.

Reçu le 12 novembre 1987

Accepté le 22 janvier 1988