

La françoisite-(Nd), nouveau phosphate d'uranyle et de terres rares ; propriétés et structure cristalline

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

* Laboratoire de Chimie physique et de Cristallographie de l'Université,
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.

Résumé. — La françoisite-(Nd) provient de Kamoto, Shaba, Zaïre. Elle forme des agrégats de tablettes jaunes translucides, aplaties sur (010) et allongées suivant c (longueur maximale 0,3 mm). Système monoclinique, groupe spatial $P2_1/c$, avec $a = 9,298(2)$, $b = 15,605(4)$, $c = 13,668(2)\text{\AA}$, $\beta = 112,77(1)^\circ$ et $Z = 4$. Densité calculée : 4,63. Raies principales du diagramme de poudre $[d(1)hkl]$: $7,79\text{\AA}(100)020$, $5,76(50)120$, $3,88(50)040$ et $22\bar{2}$, $3,13(50)12\bar{4}$, $4,44(40)21\bar{1}$ et $20\bar{2}$, $4,33(40)102$, $2,874(40)32\bar{2}$, $2,840(40)222$. Biaxe négatif, $2V = 35^\circ$, $n_g = 1,75$, $n_m = 1,74$ et $n_p = 1,65$. Non fluorescent aux UV. Composition chimique : UO_3 67,3, $(\text{TR})_2\text{O}_3$ 12,4 avec (TR) = (Nd, Y, Sm, Ce, Pr, La, Dy), P_2O_5 11,1, H_2O 9,2 %. La structure a été déterminée par diffraction des rayons X ($R = 6,1\%$ pour 1430 réflexions). Elle est constituée de feuillets $[(\text{UO}_2)_3\text{O}(\text{OH})(\text{PO}_4)_2]_n^{3n-}$ du type dumontite-phosphuranylite, reliés entre eux par des prismes trigonaux aux faces latérales pyramidées $(\text{TR})\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_5$ et par des molécules d'eau. Formule de structure : $(\text{TR})[(\text{UO}_2)_3\text{O}(\text{OH})(\text{PO}_4)_2]_n \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Mots-clés : françoisite-(Nd), nouveau minéral, structure cristalline, terres rares, uranyle-phosphate, Zaïre-Kamoto.

Françoisite-(Nd), a new uranyl and rare-earth phosphate ; properties and crystal structure.

Abstract. — Françoisite-(Nd) occurs at Kamoto, Shaba, Zaïre. It forms aggregates of (010) tabular crystals which are yellow, translucent and $[001]$ elongated (maximum length 0.3 mm). Monoclinic, space group $P2_1/c$, with $a = 9,298(2)$, $b = 15,605(4)$, $c = 13,668(2)\text{\AA}$, $\beta = 112,77(1)^\circ$, $Z = 4$. Calculated density = $4,63\text{ g.cm}^{-3}$. Strongest lines of X-ray powder pattern $[d(1)hkl]$: $7,79\text{\AA}(100)020$, $5,76(50)120$, $3,88(50)040$ and $22\bar{2}$, $3,13(50)12\bar{4}$, $4,44(40)21\bar{1}$ and $20\bar{2}$, $4,33(40)102$, $2,874(40)32\bar{2}$, $2,840(40)222$. Biaxial negative, $2V = 35^\circ$, $\alpha(\text{calc}) = 1,65$, $\beta = 1,74$, $\gamma = 1,75$. Not fluorescent under UV. Chemical composition UO_3 67.3, $(\text{REE})_2\text{O}_3$ 12.4 with $(\text{REE}) = (\text{Nd}, \text{Y}, \text{Sm}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{La}, \text{Dy})$, P_2O_5 11.1, H_2O 9.2 %. The structure was determined by single-crystal X-ray diffraction ($R = 6.1\%$ for 1430 reflections). It consists of $[(\text{UO}_2)_3\text{O}(\text{OH})(\text{PO}_4)_2]_n^{3n-}$ layers (as in dumontite-phosphuranylite structural group) connected by trigonal prisms $(\text{REE})\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_5$ with capped lateral faces and by water molecules. Structural formula : $(\text{REE})[(\text{UO}_2)_3\text{O}(\text{OH})(\text{PO}_4)_2]_n \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Key-words : françoisite-(Nd), new mineral, crystal structure, rare earths, uranyl-phosphate, Zaïre-Kamoto.

INTRODUCTION

La françoisite-(Nd) a été découverte dans une poche uranifère du gisement cupro-cobaltifère de Kamoto-Est, situé à 6 km à l'ouest de la ville minière de Kolwézi (Shaba méridional, Zaïre). Le minéral constitue des encroûtements de plaquettes submillimétriques jaune vif, directement au contact d'une uraninite primaire massive, et partiellement épigénisée en gunmites jaunes (schœpite et uranophane) et oranges (curite). L'association est particulièrement riche en minéraux secondaires de terres rares. On y a reconnu des granules translucides bleus de schuilingite, $\text{PbCu}(\text{TR})(\text{CO}_3)_3(\text{OH}) \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (Piret et Deliens,

1982), de la kamotoïte-(Y), $4\text{UO}_3 \cdot (\text{TR})_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CO}_2 \cdot 14,5\text{H}_2\text{O}$ (Deliens et Piret, 1986), en plaques centimétriques de tablettes jaune vif, ainsi que deux carbonates d'uranyle et de terres rares encore à l'étude. L'un, qui contient du calcium, se présente en amas fibroradiés blanchâtres ; l'autre comprend du cuivre et forme des rosettes bleues.

MORPHOLOGIE

Le minéral se présente sous forme d'agrégats désordonnés de tablettes jaune vif aplaties sur (010) et allongées parallèlement à $[001]$ (Figures 1 et 2). Leur longueur maximale est de 0,3 mm.

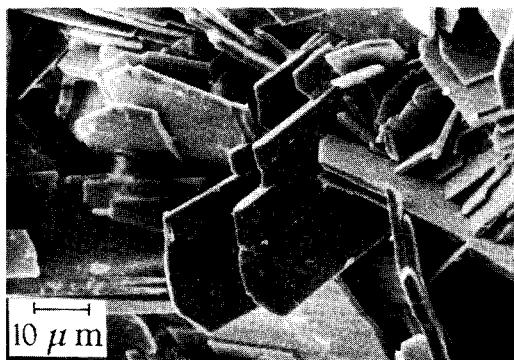


FIG. 1. — *Tablettes entremêlées de françoisite-(Nd).*
Photo au microscope électronique à balayage.

Intermingled blades of françoisite-(Nd). Scanning electron microscope photograph.

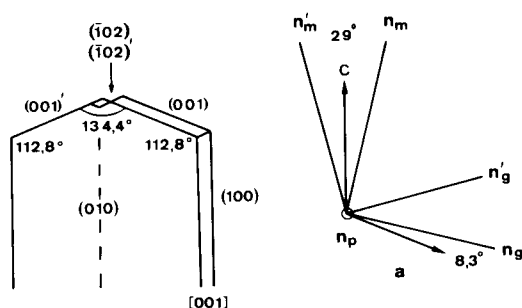


FIG. 2. — *Macule de françoisite-(Nd) avec les principaux angles et l'orientation optique.* Plan de macule : (100).

Françoisite-(Nd) twinned crystal with principal angles and optical orientation. Twin plane : (100).

Tous les cristaux examinés sont des macles par réflexion dans (100). La face terminale (001) forme une pointe obtuse ($134,4^\circ$) avec son image dans le plan de macule. La face (001) du second fragment coïncide presque avec la face (102) du premier et inversement. Cette dernière face et sa symétrie peuvent apparaître sous forme d'encoche dans la pointe de la macule.

COMPOSITION CHIMIQUE

L'analyse chimique a été effectuée au Centre d'analyse par microsonde pour les sciences de la terre (CAMST) de l'Université de Louvain (appa-

reil Camebax, analyste J. Wautier). On a utilisé comme étalon UO_2 synthétique, l'apatite pour P et des verres synthétiques (provenant du Center for Volcanology, University of Oregon) pour les terres rares. La teneur en eau a été mesurée par chromatographie en phase gazeuse. Les résultats de l'analyse figurent au tableau I. La formule empirique est $3,15 \text{UO}_3 \cdot 0,47(\text{TR})_2\text{O}_3 \cdot 0,96\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 6,3\text{H}_2\text{O}$ à comparer à la formule déduite de la détermination de la structure cristalline $3\text{UO}_3 \cdot 0,5(\text{TR})_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$. Le total trop faible de l'analyse (colonne 1) provient d'erreurs d'environ 1 % sur les quantités de P_2O_5 , H_2O et $(\text{TR})_2\text{O}_3$.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

Les cristaux sont translucides à opaques avec un éclat vitreux. Ils ne sont pas fluorescents aux UV de courte ou de grande longueur d'onde. Le clivage (010) est assez net. La dureté peut être estimée à environ 3 comme la plupart des phosphates d'uranyle. Le trait est blanc et les fractures sont inégales. La densité n'a pu être mesurée étant donné la rareté et la petitesse des cristaux ; on a cependant vérifié qu'elle était supérieure à 4,06 en utilisant la solution de Clerici ; la densité calculée vaut 4,63.

Optiquement, la françoisite-(Nd) est biaxe(-) avec $2V$ mesuré d'environ 35° . Les indices de réfraction (raies D du sodium) valent $n_g = 1,75(1)$, $n_m = 1,74(1)$, n_p (calculé) $\approx 1,65$. Orientation optique $X = b$, Y à $14,5^\circ$ de c et Z à $8,3^\circ$ de a (Figure 2). Par suite du maillage, les cristaux présentent une double extinction très caractéristique avec un angle de 29° .

PROPRIÉTÉS CRISTALLOGRAPHIQUES

Les clichés de Weissenberg ($hk0$ à $hk4$) et de précession ($h0l$) ont montré que le système cristallin est monoclinique et que le groupe spatial est $P2_1/c$. Les paramètres de la maille, mesurés grâce à un diffractomètre à 4 cercles, à partir de 15 réflexions (2θ variant entre 5 et 32° , radiation $\text{MoK}\alpha$) ont les valeurs suivantes : $a = 9,298(2)$, $b = 15,605(4)$, $c = 13,668(2)\text{\AA}$, $\beta = 112,77(1)^\circ$. Le volume vaut $1828,6(7)\text{\AA}^3$ et le nombre Z est égal à 4.

	1	2	3	4
UO ₂	67,30 (66,70-68,02)	69,29	3,152	67,27
Y ₂ O ₃	1,53 (0,78-2,05)	1,57	0,091	1,72
La ₂ O ₃	0,71 (0,23-1,03)	0,73	0,029	0,79
Ce ₂ O ₃	1,00 (0,49-1,99)	1,03	0,040	1,08
Pr ₂ O ₃	0,92 (0,63-1,29)	0,95	0,038	1,03
Nd ₂ O ₃	4,60 (3,71-6,42)	4,74	0,183	5,12
Sm ₂ O ₃	1,60 (1,40-1,91)	1,65	0,061	1,78
Dy ₂ O ₃	0,79 (0,59-1,18)	0,81	0,029	0,91
E (TR) ₂ O ₃	(11,15) (10,10-12,37)	(11,48)	(0,471)	(12,43)
P ₂ O ₅	10,15 (9,91-10,39)	10,45	0,958	11,13
H ₂ O	8,53 -	8,78	6,34	9,18
	97,13 (96,38-98,07)	100		100

TABLEAU I. — *Composition chimique de la françoisite-(Nd)*. 1. Moyenne de 10 analyses avec les extrêmes. 2. Analyse ramenée à 100 %. 3. Proportions moléculaires calculées sur la base de 22 oxygènes. 4. Pourcentages calculés à partir de la formule $1/2(\text{TR})_2\text{O}_3 \cdot 3\text{UO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$ avec la répartition expérimentale des terres rares.

Chemical composition of françoisite-(Nd).

Le diagramme de poudre est donné au tableau II. Les indices hkl ont été attribués en tenant compte des intensités mesurées au diffractomètre à 4 cercles. Il est très semblable à celui de la mundite $\text{Al}(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \sim 5,5\text{H}_2\text{O}$ (De-liens et Piret, 1981) dont la formule pourrait donc être par analogie : $\text{Al}[(\text{UO}_2)_3\text{O}(\text{OH})(\text{PO}_4)_2] \cdot \sim 6\text{H}_2\text{O}$.

DÉTERMINATION DE LA STRUCTURE

Un fragment monocristallin de $0,05 \times 0,03 \times 0,005$ mm a été découpé dans une macule binaire. Les intensités des réflexions ont été mesurées grâce à un diffractomètre à 4 cercles Syntex P2₁. On a effectué avec la radiation $\text{MoK}\alpha$ un balayage en ω de $1,1^\circ$ à une vitesse minimale de $0,5^\circ$ par minute, jusqu'à un 2θ maximum de 47° . La réflexion étalon (104) mesurée après chaque groupe de 50 réflexions n'a pas montré de variation significative. On a enregistré 2706 réflexions indépendantes dont 1430 "observées" [$I > 2,5\sigma(I)$]. L'absorption a été corrigée par la méthode empirique du système SYNTAX (1976) ; le coefficient d'absorption linéaire vaut $27,76 \text{ mm}^{-1}$ et le facteur relatif de transmission varie de 0,41 à 1,00.

La position des 4 atomes lourds a été obtenue par la méthode de Patterson grâce au programme

SHELXS-86 (Sheldrick, 1985). L'affinement par moindres carrés et séries de Fourier a donné la position des autres atomes à l'exception des hydrogènes et a conduit à un R final de 6,1 % [$R_w = 5,6\%$ avec $w = (\sigma^2 + 0,00055F^2)^{-1}$], avec des paramètres thermiques anisotropes pour les 4 atomes lourds uniquement. La dernière série de Fourier des différences montre en premier lieu un pic de $3,3 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$ en $1/2, 0, 1/2$ (centre de symétrie) ; il pourrait correspondre à une occupation partielle de ce site par H_2O . Elle montre ensuite, comme c'est généralement le cas dans les composés uranifères, de nombreux pics (hauteur maximale $2,8 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$) à proximité (environ $1,3 \text{ \AA}$) des atomes lourds. Elle montre enfin une série de pics (maximum $2,3 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$) à environ $2,5 \text{ \AA}$ de Nd ; ils correspondent probablement à des atomes d'oxygène présents dans certaines mailles dans lesquelles le Nd est remplacé par d'autres terres rares qui peuvent avoir un entourage différent.

Les calculs ont été effectués à l'aide du programme SHELX 76 (Sheldrick, 1976). Les facteurs atomiques (pour des atomes neutres) proviennent des "International Tables for X-ray Crystallography" (1974). Pour l'atome nommé

hkl	d _{calc}	d _{obs}	I _{vis}	hkl	d _{calc}	d _{obs}	I _{vis}
011	9,85	9,81	8	162	2,409	2,416	5
100	8,57	8,59	8	242	2,397	2,394	1
020	7,80	7,79	100	260	2,224	2,220	1
002	6,30	6,30	5	144	2,189	2,180	1
120	5,77	5,76	50	164	2,069		
122	4,95	4,93	7	420	2,067	2,059	1
031	4,80	4,81	7	326	2,056		
211	4,45	4,44	40	026	2,028	2,029	1
202	4,43			262	1,976	1,975	2
102	4,34	4,33	40	406	1,916	1,918	2
040	3,90	3,88	50B	082	1,863	1,862	8B
222	3,85			426	1,861		
104	3,42	3,43	20	126	1,827	1,828	1
042	3,32	3,31	5	280	1,775	1,778	1
124	3,13	3,13	50	446	1,720		
202	3,039	3,038	5	500	1,715	1,710	1B
322	2,874	2,874	40	208	1,708		
222	2,832	2,840	40	228	1,669	1,665	1
331	2,633	2,635	1	184	1,570	1,566	1
144	2,570	2,565	5	0,10,2	1,515	1,515	1

TABLEAU II. — *Diagramme de poudre de la françoisite-(Nd)*. Chambre Debye-Scherrer de $114,6$ mm de diamètre ; radiation $\text{CuK}\alpha$, filtre Ni ; $d(hkl)$ en $\text{\AA}$; intensités estimées visuellement. B = raie large.

X-ray powder pattern for françoisite-(Nd). $114,6$ mm diameter Debye-Scherrer camera ; Ni-filtered Cu radiation ; visually estimated intensities. B = broad line.

“Nd”, on a utilisé le facteur atomique du lanthane, qui possède un nombre d’électrons égal à celui de la moyenne pondérée des 7 terres rares. Les figures ont été réalisées grâce au programme ORTEP (Johnson, 1965). La liste des facteurs de structure, déposée au Laboratoire de Chimie physique et de Cristallographie de l’Université de Louvain, peut être obtenue sur demande.

DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

Les paramètres atomiques sont donnés au tableau III. La somme des valences de liaison (ΣVL) a été calculée à partir des constantes de Brown et Wu (1976). On a tenu compte autant que possible des liaisons hydrogène en suivant la méthode de Donnay et Allmann (1970) ; les liaisons hydrogène introduites dans le calcul

	$x \times 10^3$	$y \times 10^3$	$z \times 10^3$	$U \times 10^3$	EV	G.Ch.
U(1)	111 (2)	2085 (1)	-2 (2)	104 (8)		
U(2)	-2094 (2)	2423 (1)	2002 (1)	95 (10)		
U(3)	2361 (2)	2450 (1)	3174 (1)	116 (10)		
Nd(4)	6245 (3)	-52 (3)	2348 (2)	204 (15)		

	$x \times 10^3$	$y \times 10^3$	$z \times 10^3$	$U \times 10^3$		
P(5)	389 (1)	186 (1)	103 (1)	11 (3)		
P(6)	-368 (1)	186 (1)	-94 (1)	15 (3)		
O(7)	3 (6)	322 (2)	16 (4)	46 (11)	1,83	UO ₂ ⁺⁺
O(8)	11 (4)	93 (2)	-11 (3)	23 (8)	1,88	
O(9)	-202 (4)	350 (2)	155 (3)	21 (8)	1,78	
O(10)	-220 (3)	134 (2)	247 (2)	7 (7)	1,95	
O(11)	232 (4)	353 (3)	273 (3)	36 (10)	2,10	
O(12)	253 (4)	137 (3)	373 (3)	41 (10)	1,70	
O(13)	283 (3)	194 (2)	-14 (2)	8 (7)	2,18	PO ₄ ³⁻
O(14)	274 (3)	202 (2)	158 (3)	18 (8)	2,10	
O(15)	521 (3)	250 (2)	136 (2)	13 (7)	2,13	
O(16)	457 (4)	98 (3)	122 (3)	28 (9)	2,01	
O(17)	-254 (3)	205 (2)	-146 (3)	17 (8)	2,24	
O(18)	-260 (4)	193 (3)	24 (3)	26 (9)	2,10	
O(19)	-494 (3)	256 (2)	-121 (2)	12 (7)	2,09	
O(20)	-437 (4)	97 (3)	-120 (3)	28 (9)	1,91	
O(21)	12 (3)	190 (2)	171 (2)	3 (6)	1,38	OH ⁻
O(22)	17 (3)	233 (2)	-159 (2)	20 (7)	2,12	O ²⁻
O(23)	700 (3)	-2 (3)	78 (2)	29 (8)	0,35	H ₂ O
O(24)	632 (6)	-94 (4)	382 (5)	67 (16)	0,28	
O(25)	648 (5)	92 (4)	389 (4)	48 (12)	0,12	
O(26)	911 (4)	-6 (4)	362 (3)	45 (10)	0,19	
O(27)	367 (6)	-2 (7)	274 (4)	102 (18)	0,40	
O(28)	39 (4)	21 (3)	199 (3)	41 (10)	0,09	

Paramètres U_{ij} ($\times 10^3$) dans :

$$F.T. = \exp[-2\pi^2(h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2hka^* b^* U_{12})]$$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
U(1)	89 (8)	151 (9)	47 (7)	1 (9)	27 (6)	-19 (9)
U(2)	75 (8)	111 (13)	73 (8)	-22 (9)	23 (6)	-3 (8)
U(3)	74 (8)	154 (15)	90 (8)	-13 (9)	42 (7)	1 (9)
Nd(4)	222 (14)	111 (17)	205 (13)	20 (16)	47 (11)	-8 (15)

TABLEAU III. — Coordonnées atomiques x, y, z , paramètres thermiques $U(\text{\AA}^2)$, somme des valences de liaison ΣVL et groupe chimique (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 ΣVL of bond valences and chemical group (G.Ch) of the oxygen atoms. E.s.d’s in parentheses.

sont rassemblées en bas du tableau IV. Ce calcul permet de voir à quel groupe chimique appartient chaque oxygène. On remarquera en particulier la différence entre $O(21)H^-$ et $O(22)^{--}$ différence qui se remarque évidemment aussi dans les distances $U-O(21)H^-$ (2,35, 2,39 et 2,42 Å) et $U-O(22)^{--}$ (2,22, 2,27 et 2,21 Å).

M-O	O-O	O-O	O-O
U(1) - 7	1,79	7-13	3,43
8	1,80	14	3,13
13	2,62	17	3,13
14	2,57	18	3,19
17	2,50	21	2,92
18	2,67	22	2,80
21	2,35		
22	2,22		
U(2) - 9	1,80	9-15	2,93
10	1,83	17	3,06
15	2,32	18	2,96
17	2,43	21	3,15
18	2,40	22	2,88
21	2,39		
22	2,27		
U(3) - 11	1,79	11-13	2,85
12	1,82	14	2,94
13	2,37	19	2,94
14	2,43	21	3,22
19	2,32	22	2,85
21	2,42		
22	2,21		
Nd(4) - 10	2,58	10-16	2,88
11	2,61	23	3,01
16	2,36	25	2,74
20	2,34	26	2,69
23	2,51	11-20	2,96
24	2,42	23	2,95
25	2,53	24	2,98
26	2,56	24-25	2,90
27	2,65	26	3,05
P(5) - 13	1,53	13-14	2,39
14	1,55	15	2,53
15	1,51	16	2,44
16	1,49		
P(6) - 17	1,52	17-18	2,35
18	1,54	19	2,51
19	1,53	20	2,52
20	1,51		

O-H ... O	distances O(H)-O	angles O-O-O					
21-28	2,67	26-28	2,93	8-28-21	119°	21-28-26	102°
24-15	2,78	28-27	2,84	8-28-26	126°	21-28-27	102°
25-19	2,70	28-8	3,01	8-28-27	91°	26-28-27	114°

TABLEAU IV. — Distances interatomiques (Å) M-O et O-O dans les polyèdres autour de chaque cation. Distances O(H)-O et angles O-O-O dans les liaisons hydrogène. Les écarts-types sont d’environ 0,03 Å pour M-O et 0,05 Å pour O-O.

Interatomic distances (Å) M-O and O-O in polyhedra around each cation. O(H)-O distances and O-O-O angles for hydrogen bonds. E.s.d’s are about 0.03 Å for M-O and 0.05 Å for O-O.

La structure est formée de feuillets $[(UO_2)_3O(OH)(PO_4)_2]_n^{3n-}$ parallèles à (010) reliés par les ions Nd^{3+} et par des molécules d’eau.

Les feuillets (Figure 3) sont du même type que ceux déjà décrits dans la dumontite, la phosphuranylite, la phurcalite, l'upalite, la phuralumite, la vanmeersscheite et l'althupite. Nous ne noterons ici que les trois caractéristiques particulières du feuillet de la françoisite-(Nd) : le groupe de feuillets (Holser, 1958) est pg ; les sommets "libres" des tétraédres [O(16) et O(20), figure 3] sont disposés comme dans l'upalite (Piret et Declercq, 1983) ; le feuillet comporte un groupe OH^- et un ion O^{2-} et non 2 OH^- ou 2 O^{2-} .

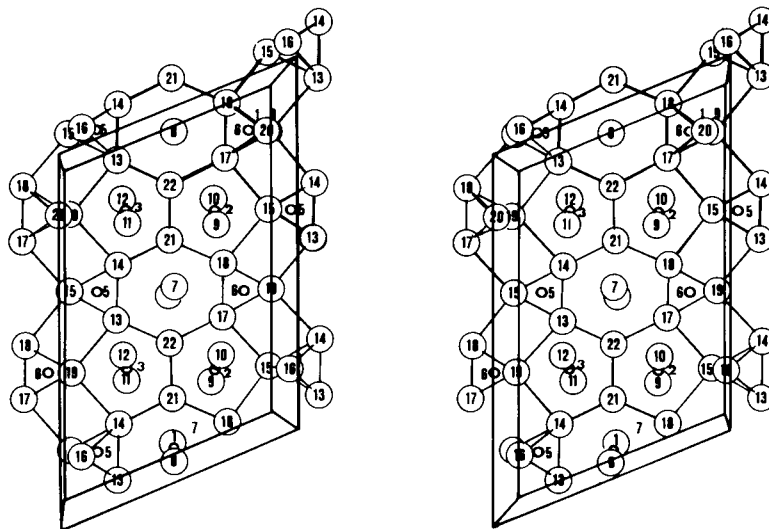


FIG. 3. — Dessin stéréoscopique d'une partie du feuillet vu suivant y (qui varie de 0 à $1/2$) avec z vers le bas et x obliquement vers la droite.

Stereoscopic drawing of a layer's part viewed along y (which varies from 0 to $1/2$) with x obliquely across and z down.

L'entourage de Nd^{3+} (Figure 4) est formé par 9 oxygènes formant un prisme trigonal irrégulier [bases du prisme, O(10), O(16), O(25) et O(11), O(20), O(24)] dont les faces latérales sont pyramidées [par O(23), O(26) et O(27)]. L'ion Nd^{3+} relie donc les feuillets entre eux par l'intermédiaire de O(10) et O(16), d'un premier feuillet, et de O(11) et O(20), d'un second. Chaque feuillet partage donc avec Nd un oxygène d'un groupe uranyle et un d'un groupe phosphate. Les groupes $\text{Nd}(\text{O})_4(\text{H}_2\text{O})_5$ sont reliés entre eux par la molécule d'eau O(28) qui forme des liaisons hydrogène avec O(27) d'une part et O(26) d'autre part (Figure 4). Remarquons le rôle important de O(28) qui forme en plus une liaison hydrogène

très courte (2,67 Å) avec l'atome O(21) du feuillet. Les donneurs et accepteurs d'hydrogène sont précisés au tableau IV. Il n'a pas été possible de définir d'autres liens hydrogène, aucune des autres distances O(H)-O (toutes supérieures à 2,90 Å) ne correspondant à des liens suffisamment rectilignes, ce qui est d'ailleurs souvent le cas (Brown, 1976).

Les distances interatomiques sont données au tableau IV. Les distances dans le feuillet sont très comparables à celles que l'on trouve dans les 3 minéraux dont le feuillet a une composition

identique : upalite (Piret et Declercq, 1983), phuralumite (Piret *et al.*, 1979) et althupite (Piret et Deliens, 1987). Les distances Nd-O varient de 2,34 à 2,65 Å ; la moyenne vaut 2,51 Å

STRUCTURE, MORPHOLOGIE ET SYMÉTRIE

L'aplatissement et le clivage (010) des cristaux sont évidemment la conséquence de la position des feuillets structuraux, perpendiculaires à l'axe b . Le maillage par réflexion dans (100) peut aussi être expliqué par la structure. Il

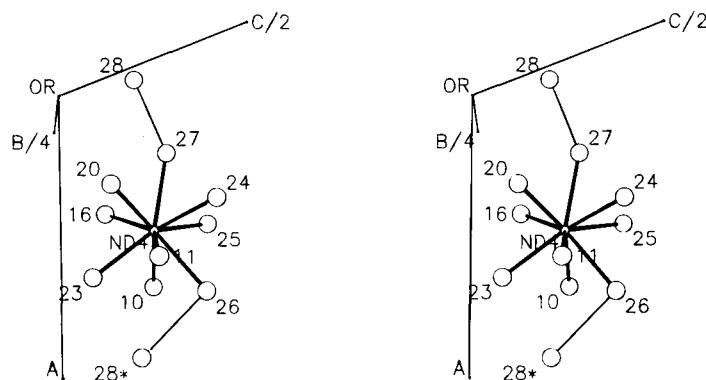


FIG. 4. — Dessin stéréoscopique de l'entourage de Nd. Les oxygènes forment un prisme trigonal irrégulier avec les faces latérales pyramidées.

Stereoscopic drawing of Nd's neighbouring. Oxygens form an irregular trigonal prism with capped lateral faces.

amène presque en coïncidence l'axe $[201]$ d'un fragment de la macle avec l'axe $[\bar{1}00]$ de l'autre. La valeur absolue de $2\bar{a} + \bar{c}$ étant à peu près égale à $2a$, il existe donc un pseudo-réseau commun aux deux parties de la macle.

En examinant le diagramme de poudre (Tableau II), qui ne contient aucune réflexion pour laquelle $k + l = 2n + 1$, et les coordonnées atomiques (Tableau III), on se rend compte que la symétrie est proche de $A2/m$. Les intensités des réflexions hkl mesurées sur diffractomètre sont nettement plus faibles en moyenne pour $k + l = 2n + 1$ que pour $k + l = 2n$ (ce qui contribue à expliquer le nombre élevé de réflexions "inobservées"). L'axe binaire approximatif peut se voir dans la structure du feuillet (Figure 3) et le plan de symétrie dans l'entourage de Nd (Figure 4). Les atomes U(1), O(7) et O(8) sont proches de l'axe binaire (coordonnées $0y0$); Nd(4), O(23), O(26), O(27), et O(28) sont presque dans le plan de symétrie (coordonnées $x0z$); les paires d'atomes suivantes sont reliées par le centrage A (coordonnées xyz et $x, 1/2 + y, 1/2 + z$): U(2) et U(3), P(5) et P(6), et, pour les oxygènes, 9 et 12, 10 et 11, 13 et 18, 14 et 17, 15 et 19, 16 et 20, 21 et 22, 24 et 25.

L'écart à la symétrie $A2/m$ provient essentiellement de la différence entre le groupe hydroxyle O(21)H et l'oxygène O(22)⁻. Un seul atome d'hydrogène entraîne donc un aménagement de toute la structure; cet atome est néces-

saire pour donner au feuillet la même charge que celle du cation Nd³⁺. Il est attaché directement à O(21) à charge partielle négative plutôt qu'à H₂O(28), molécule neutre.

NOMENCLATURE ET CONSERVATION

Le nom du minéral est en l'honneur du Dr Armand François géologue et ancien directeur du Département géologique de la Gécamine, compagnie minière zairoise. Sa partie principale doit se prononcer "frāswazit". Le suffixe -Nd est conforme au système de Levinson pour les minéraux des terres rares. La description et le nom ont été approuvés par l'I.M.A. en novembre 1987.

L'échantillon holotype est conservé dans la collection minéralogique de l'Institut royal des Sciences naturelles de Belgique sous le numéro RC3538.

REMERCIEMENTS

Nous remercions M. J. Wautier (UCL) pour l'analyse par microsonde et le Dr K. Wouters (IRSNB) pour les photos au microscope électronique.

Reçu le 20 janvier 1988

Accepté le 2 mai 1988

RÉFÉRENCES

- BROWN, I.D. (1976). — On the geometry of O-H...O hydrogen bonds. *Acta Cryst.*, A32, 24-31.
- BROWN, I.D., and WU, K.K. (1976). — Empirical parameters for calculating cation-oxygen bond valences. *Acta Cryst.*, B32, 1957-1959.
- DELIENS, M. et PIRET, P. (1981). — Les phosphates d'uranyle et d'aluminium de Kobokobo. V. La mundite, nouveau minéral. *Bull. Minéral.*, 104, 669-671.
- DELIENS, M. et PIRET, P. (1986). — La kamotoïte-(Y), un nouveau carbonate d'uranyle et de terres rares de Kamoto, Shaba, Zaïre. *Bull. Minéral.*, 109, 643-647.
- DONNAY, G. and ALLMANN, R. (1970). — How to recognize O^{2-} , OH^- and H_2O in crystal structures determination by X-ray. *Amer. Mineralogist*, 55, 1003-1015.
- 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-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, U.S.A.
- PIRET, P. et DECLERCQ, J.P. (1983). — Structure cristalline de l'upalite $Al[(UO_2)_3O(OH)(PO_4)_2] \cdot 7H_2O$. Un exemple de macle mimétique. *Bull. Minéral.*, 106, 383-389.
- PIRET, P. et DELIENS, M. (1982). — Nouvelles données sur la schuilingite, carbonate hydraté de terres rares, de plomb et de cuivre. *Bull. Minéral.*, 105, 225-228.
- PIRET, P. et DELIENS, M. (1987). — Les phosphates d'uranyle et d'aluminium de Kobokobo. IX. L'al-thupite $AlTh(UO_2)[(UO_2)_3O(OH)(PO_4)_2]_2(OH)_3 \cdot 15H_2O$, nouveau minéral, propriétés et structure cristalline. *Bull. Minéral.*, 110, 65-72.
- PIRET, P., PIRET-MEUNIER, J. and DECLERCQ, J.P. (1979). — Structure of phuralumite. *Acta Cryst.*, B35, 1880-1882.
- SHELDRICK, G.M. (1976). — SHELX-76. Program for crystal structure determination. University of Cambridge, England.
- SHELDRICK, G.M. (1985). — SHELXS-86 dans "Crystallographic Computing 3", Eds. G.M. Sheldrick, C. Krüger et R. Goddard, Oxford University Press, 175-189.
- SYNTEX (1976). — XTL/E - XTL. Structure Determination System Operating Manual. Syntex Analytical Instruments Inc., 10040 Bubb Road, Cupertino, California 95014, U.S.A.