

Nouvelle détermination de la structure cristalline de la becquerelite

par JACQUELINE PIRET-MEUNIER et PAUL PIRET

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

Résumé. — La structure cristalline de la becquerelite provenant de Shinkolobwe (Zaïre) a été déterminée par diffraction des rayons X. Formule : $\text{Ca}[(\text{UO}_2)_6\text{O}_4(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Système orthorhombique ; groupe spatial $Pn2_1a$; $a = 13,86(2)$, $b = 12,30(1)$ et $c = 14,92(3)$ Å ; $Z = 4$. La structure est composée de feuillets $[(\text{UO}_2)_6\text{O}_4(\text{OH})_6]^{2n-}$ reliés par des groupes $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_4$ et par des molécules d'eau. Dans les feuillets, chaque groupe UO_2^{++} est entouré par 5 atomes d'oxygène (3OH^{--} et 2O^{--}) liés chacun à 3U. La coordination de Ca^{++} est 8 (~ antiprisme carré). Les mêmes feuillets se retrouvent dans la billietite et la compreignacite.

Mots-clés : becquerelite, calcium, uranyle, structure cristalline.

New determination of the crystal structure of becquerelite.

Abstract. — The crystal structure of becquerelite from Shinkolobwe (Zaire) has been determined by X-ray diffraction. Formula : $\text{Ca}[(\text{UO}_2)_6\text{O}_4(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Orthorhombic system ; space group $Pn2_1a$; $a = 13.86(2)$, $b = 12.30(1)$ and $c = 14.92(3)$ Å ; $Z = 4$. The structure consists of $[(\text{UO}_2)_6\text{O}_4(\text{OH})_6]^{2n-}$ layers connected by $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_4^{++}$ groups and by water molecules. In the layers each UO_2^{++} is surrounded by 5 oxygen atoms (3 OH^{--} and 2 O^{--}) each one shared between 3 U. Ca^{++} is eightfold coordinated (~ square antiprism). The same layers are present in billietite and compreignacite.

Key words : becquerelite, calcium, uranyl, crystal structure.

INTRODUCTION

Alors que le texte qui suit était déjà rédigé et envoyé pour publication, l'un des rapporteurs nous a appris l'existence d'une thèse de doctorat sur la structure de la curite et de la becquerelite (Courtois, 1968). La structure décrite ci-dessous est identique à celle déterminée par Courtois (même groupe spatial, coordonnées atomiques boisines, interprétation concordante pour O^{2--} , OH^{--} et H_2O). Seule la précision est améliorée grâce à l'utilisation d'un diffractomètre à 4 cercles. La thèse de A. Courtois n'ayant malheureusement pas fait l'objet d'une publication dans une revue scientifique, nous croyons pouvoir maintenir notre texte initial, après avoir changé l'introduction et complété le titre en indiquant qu'il s'agit d'une "nouvelle détermination". Grâce à ces deux travaux indépendants et concordants, on peut estimer que la structure de la becquerelite est maintenant connue avec certitude.

DETERMINATION DE LA STRUCTURE

L'échantillon examiné provient de Shinkolobwe (Shaba, Zaïre). On a utilisé un cristal pris-

matique dont les dimensions sont 0,1, 0,3 et 0,02 mm selon a , b et c . Les paramètres de la maille ont été mesurés grâce à un diffractomètre à quatre cercles Syntex P2₁. Le groupe spatial a été déterminé à partir de spectres de Weissenberg et de précession : le système est orthorhombique et les absences systématiques correspondent aux groupes spatiaux $Pnma$ ou $Pn2_1a$. L'étude de la structure a montré que bien que les atomes d'uranium soient disposés à peu près selon la symétrie $Pnma$ (groupe spatial adopté par Protas et Rérat, 1962), l'ensemble de la structure ne possède que la symétrie $Pn2_1a$ (voir ci-dessous). Les résultats suivants que nous avons obtenus confirment les études antérieures :

Système orthorhombique. Groupe spatial $Pn2_1a$.
 $a = 13,86(2)$; $b = 12,30(1)$; $c = 14,92(3)$ Å.
 $V = 2544$ Å³. $Z = 4[\text{CaO} \cdot 6\text{UO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}]$
Densité calculée : 5,144
Densité mesurée : 5,12 (Protas, 1959).

Les intensités des réflexions ont été mesurées au diffractomètre, avec la radiation $\text{MoK}\alpha$ (monochromateur au graphite, un angle 2θ maximum de 55° et un balayage en ω de $1,2^\circ$. On a

recueilli ainsi 3031 réflexions, dont 1983 "observées" ($I > 2,5 \sigma(I)$). Les intensités ont été corrigées pour l'absorption par une méthode expérimentale (Syntex, 1976) ; le coefficient d'absorption linéaire μ vaut $36,7 \text{ mm}^{-1}$ et les facteurs de transmission A varient de 0,032 à 0,980. Les facteurs atomiques (pour des atomes neutres) et les corrections pour la diffusion anormale sont ceux adoptés dans le programme de Sheldrick (1976), programme que nous avons utilisé pour tous les calculs.

La position des atomes d'uranium a été déterminée grâce à la méthode de Patterson. La position des autres atomes a été obtenue par la méthode de l'atome lourd et affinée par séries de Fourier et moindres carrés (matrice complète). L'affinement dans la symétrie $Pnma$ répartit les quatre atomes de calcium de la maille sur 8 sites, ce qui oblige à supposer un désordre statistique de ces atomes ; de plus les séries de Fourier ne permettent pas de trouver une structure cohérente dans l'espace situé entre les feuillets. L'affinement a donc été poursuivi dans la symétrie $Pn2_1a$ en n'introduisant que les atomes du feuillet. On obtient ainsi un facteur R entre facteurs de structure observés et calculés légèrement meilleur ; les séries de Fourier font alors apparaître clairement les 4 atomes de Ca et les 8 molécules d'eau. Pour les atomes du feuillet les écarts à la symétrie $Pnma$ sont faibles, mais significatifs. Afin de leur garder une certaine signification, les constantes de température des atomes d'oxygène ayant un entourage semblable ont été affinées en leur fixant une valeur commune (Tableau I). Le facteur R final vaut 10,0% pour toutes les réflexions et 7,0% pour les réflexions "observées". La liste des facteurs de structure peut être obtenue en s'adressant aux auteurs.

Les coordonnées finales et les constantes de température sont données au tableau I. On y trouve successivement les atomes d'uranium U(1) à U(6), le calcium, les 12 oxygènes O(11) à O(62) des groupes UO_2 , les 10 oxygènes du feuillet, les 4 molécules d'eau "libres" W(1) à W(4), et les 4 molécules d'eau liées au calcium W(71) à W(74).

DESCRIPTION ET DISCUSSION DE LA STRUCTURE

La figure 1 montre que la structure est composée de feuillets entre lesquels sont situés les ions Ca^{++} . La dernière colonne du tableau I donne la somme des valences de liaison cation-oxygène, calculée à partir des paramètres de Brown et Kang Kun Wu (1976), sans tenir compte des liaisons hydrogène. Bien que les résultats ne soient pas très précis, on peut se rendre compte que O(1), O(4), O(5) et O(6) sont des ions O^{--} , que les autres oxygènes du feuillet (n'appartenant pas aux groupes UO_2) font partie de groupes OH^- , et que les atomes d'oxygène W(1) à W(4) et W(71) à W(74) appartiennent à des molécules d'eau. La formule de structure peut donc s'écrire :

$\text{Ca}[(\text{UO}_2)_6\text{O}_4(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
formule déjà proposée par Evans (1963).

	x	y	z	B	VL
1 U(1)	151,6(2)	65,9(4)	211,4(2)	0,47(4)	
2 U(2)	371,6(1)	247,5(4)	252,4(1)	0,59(3)	
3 U(3)	657,8(2)	437,8(4)	291,7(2)	0,70(5)	
4 U(4)	910,3(2)	558,6(4)	258,3(2)	0,61(4)	
5 U(5)	126,9(1)	750,0(0)	222,2(1)	0,55(3)	
6 U(6)	406,2(2)	939,7(4)	249,2(2)	0,49(4)	
7 Ca	43,2(10)	76,7(13)	466,0(10)	1,6(2)	
8 O(11)	174(4)	48(5)	89(4)	1,6(2)	1,51
9 O(12)	126(4)	86(5)	337(4)	1,6(2)	1,76
10 O(21)	429(4)	221(4)	136(4)	1,6(2)	1,37
11 O(22)	321(3)	254(7)	368(3)	1,6(2)	1,44
12 O(31)	664(4)	462(5)	408(4)	1,6(2)	1,51
13 O(32)	650(4)	406(5)	171(4)	1,6(2)	1,62
14 O(41)	941(4)	540(5)	376(4)	1,6(2)	1,98
15 O(42)	870(4)	576(5)	139(3)	1,6(2)	1,55
16 O(51)	155(4)	731(4)	341(3)	1,6(2)	1,66
17 O(52)	102(3)	741(4)	100(3)	1,6(2)	1,45
18 O(61)	363(4)	893(4)	363(4)	1,6(2)	1,75
19 O(62)	447(4)	976(5)	132(4)	1,6(2)	1,75
20 O(1)	64(4)	-84(5)	225(4)	1,1(3)	2,12
21 O(2)H	-13(4)	120(4)	194(4)	1,2(3)	1,42
22 O(3)H	195(3)	262(5)	177(3)	1,2(3)	2,15
23 O(4)	309(4)	84(4)	243(3)	1,1(3)	2,11
24 O(5)	315(3)	418(4)	217(3)	1,1(3)	2,17
25 O(6)	63(4)	584(5)	232(3)	1,2(3)	1,24
26 O(7)H	991(4)	374(4)	189(4)	1,2(3)	1,31
27 O(8)H	450(3)	764(5)	226(3)	1,2(3)	1,38
28 O(9)H	253(4)	872(5)	198(4)	1,2(3)	1,27
29 O(10)H	258(4)	628(5)	184(4)	1,2(3)	
30 W(1)	220(4)	359(5)	510(4)	2,2(5)	0
31 W(2)	203(4)	270(5)	-6(3)	2,2(5)	0
32 W(3)	49(4)	-394(5)	-18(4)	2,2(5)	0
33 W(4)	12(4)	-128(5)	-17(4)	2,2(5)	0
34 W(71)	224(4)	113(5)	496(4)	1,8(4)	0,20
35 W(72)	108(4)	-125(5)	479(4)	1,8(4)	0,17
36 W(73)	53(3)	277(4)	522(3)	1,8(4)	0,18
37 W(74)	-126(4)	89(5)	514(3)	1,8(4)	0,25

TABLEAU I. — Coordonnées atomiques $x y z$ en millimètres des paramètres $a b c$. Constantes de température B en $\text{\AA}^2$. Ecart-types entre parenthèses. Sommes des valences de liaison (VL) cation-oxygène (sauf H...O).

Atomic coordinates $x y z$ ($x 10^3$). Thermal parameters B in $\text{\AA}^2$. E.s.d.'s in parentheses. Sum of bond valences (VL) cation-oxygen (except H...O).

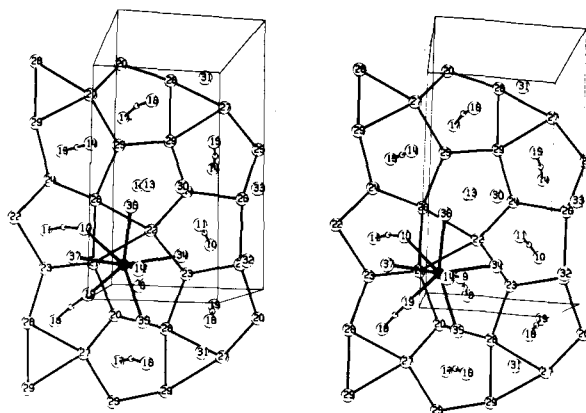


FIG. 1. — Dessin stéréoscopique (Johnson, 1965) d'une partie de la maille de la becquerelite vue approximativement suivant c ; origine en bas à gauche, $a/2$ vers la droite, b vers le haut, $c/2$ vers le stéréoscope. Les numéros sont ceux de la première colonne du tableau I. U : petits cercles ; Ca : cercle noir, O : grands cercles.

Stereoscopic drawing (Johnson, 1965) of part of the unit-cell of becquerelite viewed approximately along c ; origin in the lower lefthand corner, $a/2$ horizontal, b vertical, $c/2$ toward the stereoscope. Numbers are those of the first column of table I. U : little circles, Ca : black circle, O : large circles.

La projection d'un feuillet situé aux alentours de $z = 1/4$ est représentée schématiquement à la figure 2. Les groupes uranyles UO_2 , plus ou moins parallèles à c , sont entourés chacun par 5 oxygènes (3 OH^- et 2 O^{--}). Chacun de ceux-ci est lié à 3 uraniums. La figure 3 montre que la symétrie pseudo-hexagonale du plan $hk0$ résulte d'un assemblage de pentagones et de triangles équilatéraux comme l'avait prévu Evans (1963). La projection d'un feuillet idéalisé répond à la symétrie $p31m$.

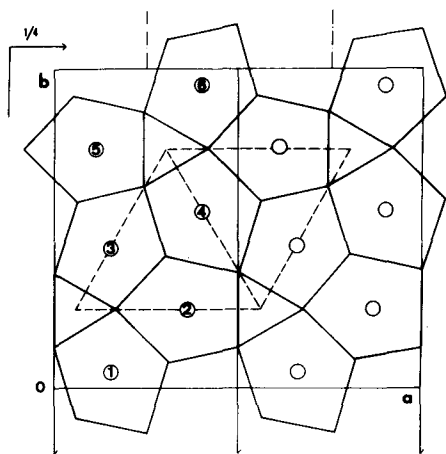


FIG. 2. — Schéma de la structure d'un feuillet $[(\text{UO}_2)_6\text{O}_4(\text{OH})_6]^{2n-}$. Les cercles représentent les groupes UO_2 . La pseudo-maille hexagonale est représentée en traits discontinus.

Idealized $[(\text{UO}_2)_6\text{O}_4(\text{OH})_6]^{2n-}$ layer. Circles are UO_2 . Dashed lines outline the hexagonal pseudo-unit cell.

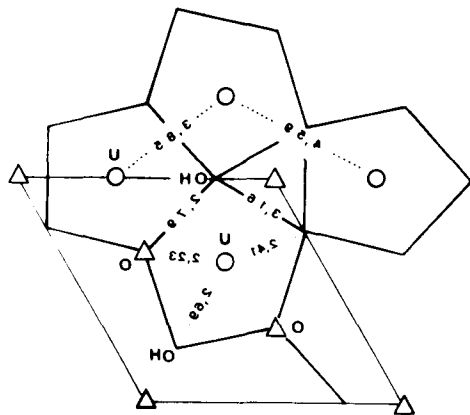


FIG. 3. — Représentation de la pseudo-maille hexagonale de symétrie $p31m$. Distances moyennes en Å.

The hexagonal pseudo-unit cell. Mean distances in Å.

La maille comprend 3 atomes d'uranium et 5 atomes d'oxygène (3 OH^- et 2 O^{--}). Les atomes d'uranium sont situés dans le plan de symétrie avec les coordonnées $x, 0/0, x/\bar{x}, \bar{x}$ avec $\bar{x}$ proche de 0,62. Trois atomes d'oxygène (OH^-) sont éga-

lement dans ce plan avec x proche de 0,26 ; les ions O^{--} se trouvent sur des axes ternaires (coordonnées $1/3, 2/3$, et $2/3, 1/3$). On remarquera (Figure 1 et tableau I) qu'à trois dimensions les cinq oxygènes et l'uranium sont loin d'être coplanaires. Les feuillets dans la becquerelite sont différents de ceux de la curite (Mereiter, 1979) qui résultent d'une déformation importante de feuillets dont la projection obéit à la symétrie $p3m1$ au lieu de $p31m$.

L'ion Ca^{++} est entouré par 4 H_2O (W(71) à W(74)) situés à peu près dans un plan perpendiculaire à c . Il est lié aussi à 3 atomes d'oxygène (O(12), O(21), O(62)) d'un feuillet et à un seul (O(41)) de l'autre feuillet. L'ensemble des oxygènes forme un polyèdre de 8 sommets, proche de l'antiprisme carré, dont les bases sont formées par O(12), O(21), W(73) et W(71) d'une part, O(41), W(72), O(62) et W(74) d'autre part (n° 9, 10, 36, 34 et 14, 35, 19, 37 ; figures 1 et 4).

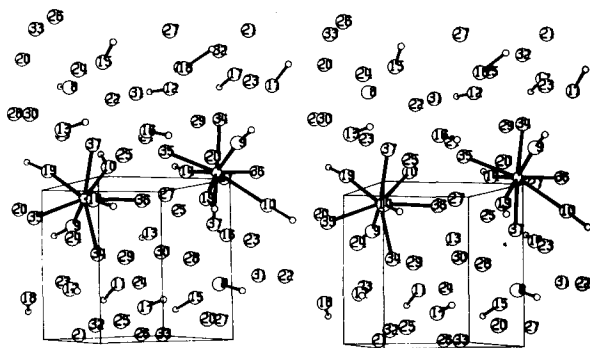


FIG. 4. — Représentation stéréoscopique (Johnson, 1965) de la structure entre les feuillets. pour les atomes : x varie de $-1/2$ à $1/2$, y de $-0,2$ à $0,8$, z de $0,2$ à $0,8$. Pour le parallélépipède : $0,0, 1/4$ est en haut, à l'arrière et à gauche avec $b/2$ vers la droite, $a/2$ vers le bas et $c/2$ vers le stéréoscope.

Stereoscopic representation (Johnson, 1965) of the interlayer structure. For atoms : x varies from $-1/2$ to $1/2$, y from -0.2 to 0.8 and z from 0.2 to 0.8 . For box : $0,0, 1/4$ above, behind and left-hand, with $b/2$ to the right, $a/2$ down and $c/2$ toward the stereoscope.

Quatre molécules d'eau supplémentaires participent à la liaison entre les feuillets (principalement W(3) et W(4)) et entre les groupes $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_4$ (principalement W(1) et W(2)).

Les principales distances interatomiques sont rassemblées au tableau II. Les distances entre uranium se répartissent en deux groupes selon que les pentagones formés par les atomes d'oxygène s'accrochent par une arête ou par un sommet (Figure 3) ; les moyennes de ces distances valent respectivement 3,85 et 4,59 Å. La moyenne des distances U-O dans les groupes uranyles vaut 1,86 Å contre 1,84 Å dans la curite (Mereiter, 1979). Les liaisons entre l'uranium et les oxygènes du pentagone se répartissent en 3 groupes ; les

distances moyennes valent 2,41 et 2,69 Å pour U-OH⁻ et 2,23 Å pour U-O²⁻ (Figure 3). Les distances O-O se répartissent en 2 groupes autour des moyennes de 2,76 Å (O-OH) et 3,16 Å (OH-OH). Les distances Ca-O sont fort variables, comme on l'avait déjà remarqué dans bien d'autres composés, par exemple la phurcalite (Piret et Declercq, 1978) ; la moyenne, 2,51 Å, est cependant une valeur classique (valeur dans la phurcalite : 2,505 Å).

U(1)-U(2)	3,83	U(1)-O(2)H	2,39	W(2)-O(3)H	2,73
U(1)-U(5)	3,91	U(1)-O(3)H	2,54	W(2)-O(11)	3,09
U(1)-U(6)	3,90	U(2)-O(2)H	2,38	W(2)-O(31)	2,84
U(1)-U(6)	3,79	U(2)-O(7)H	2,44	W(2)-O(42)	3,26
U(2)-U(3)	3,84	U(3)-O(3)H	2,28	W(2)-O(51)	3,06
U(2)-U(4)	3,87	U(3)-O(7)H	2,46	W(2)-O(61)	2,64
U(2)-U(6)	3,82	U(4)-O(8)H	2,59	W(2)-W(72)	2,94
U(3)-U(4)	3,81	U(4)-O(10)H	2,43	W(2)-W(74)	3,26
U(3)-U(4)	3,84	U(5)-O(9)H	2,33	W(2)-W(4)	3,25
U(3)-U(5)	3,87	U(5)-O(10)H	2,43	W(3)-O(2)H	2,68
U(4)-U(5)	3,85	U(6)-O(8)H	2,28	W(3)-O(22)	3,08
U(5)-U(6)	3,87	U(6)-O(9)H	2,41	W(3)-O(31)	2,90
M	3,85	M	2,41	W(3)-O(52)	2,53
				W(3)-W(71)	3,16
U(1)-U(2)	4,51	Ca-O(12)	2,25	W(3)-W(4)	3,05
U(1)-U(3)	4,58	Ca-O(21)	2,83	W(3)-W(4)	3,31
U(2)-U(3)	4,64	Ca-O(41)	2,41		
U(4)-U(5)	4,59	Ca-O(62)	2,33	W(4)-O(7)H	2,56
U(4)-U(6)	4,69	Ca-W(71)	2,58	W(4)-O(22)	3,23
U(5)-U(6)	4,54	Ca-W(72)	2,64	W(4)-O(31)	2,91
M	4,59	Ca-W(73)	2,61	W(4)-O(52)	2,69
		Ca-W(74)	2,46	W(4)-O(61)	3,11
				W(4)-W(2)	3,25
U(1)-O(11)	1,87	M	2,51	W(4)-W(3)	3,05
U(1)-O(12)	1,92			W(4)-W(3)	3,31
U(2)-O(21)	1,93	O(1)-O(2)H	2,77	W(71)-O(10)H	2,82
U(2)-O(22)	1,87	O(1)-O(8)H	2,56	W(71)-O(12)	2,76
U(3)-O(31)	1,76	O(1)-O(9)H	2,70	W(71)-O(22)	2,91
U(3)-O(32)	1,84	O(4)-O(2)H	2,67	W(71)-O(31)	2,82
U(4)-O(41)	1,82	O(4)-O(3)H	2,88	W(71)-O(41)	3,11
U(4)-O(42)	1,87	O(4)-O(9)H	2,80	W(71)-O(52)	3,27
U(5)-O(51)	1,83	O(5)-O(3)H	2,61	W(71)-W(73)	3,14
U(5)-O(52)	1,86	O(5)-O(7)H	2,87		
U(6)-O(61)	1,89	O(5)-O(10)H	2,75	W(72)-O(21)	3,06
U(6)-O(62)	1,90	O(6)-O(7)H	2,84	W(72)-O(41)	3,04
M	1,86	O(6)-O(8)H	2,78	W(72)-O(51)	2,80
		O(6)-O(10)H	2,85	W(72)-O(62)	3,04
U(1)-O(9)H	2,77	M	2,76	W(72)-W(73)	2,54
U(2)-O(3)H	2,70				
U(2)-O(10)H	2,74	O(2)H-O(3)H	3,38	W(73)-O(8)H	3,05
U(4)-O(7)H	2,74	O(2)H-O(7)H	3,12	W(73)-O(21)	3,00
U(5)-O(8)H	2,58	O(3)H-O(7)H	3,15	W(73)-O(41)	3,30
U(6)-O(2)H	2,63	O(8)H-O(9)H	3,07	W(73)-O(62)	2,94
M	2,69	O(8)H-O(10)H	3,21		
		O(9)H-O(10)H	3,01	W(74)-O(11)	3,21
U(1)-O(1)	2,22	M	3,16	W(74)-O(21)	2,87
U(1)-O(4)	2,25			W(74)-O(32)	3,27
U(2)-O(4)	2,20	W(1)-O(9)H	2,83	W(74)-O(41)	3,11
U(2)-O(5)	2,30	W(1)-O(11)	2,99	W(74)-O(51)	2,80
U(3)-O(5)	2,20	W(1)-O(22)	2,85	W(74)-O(62)	2,77
U(3)-O(6)	2,25	W(1)-O(32)	2,93		
U(4)-O(5)	2,21	W(1)-O(52)	3,16		
U(4)-O(6)	2,18	W(1)-O(62)	3,27		
U(5)-O(1)	2,22	W(1)-W(71)	3,03		
U(5)-O(6)	2,23	W(1)-W(73)	2,53		
U(6)-O(1)	2,25	W(1)-W(74)	3,14		
U(6)-O(4)	2,22				
M	2,23				

TABLEAU II. — Principales distances interatomiques en Å. Les écarts-types sont d'environ 0,005 pour U-U, 0,05 pour U-O, 0,06 pour CaO et 0,07 pour O-O. Distances W-O inférieures à 3,33 Å.

Principal distances (Å).

La figure 4 et le tableau II permettent d'obtenir quelques renseignements à propos des liens hydrogène. On remarque les liaisons O-H...O entre les groupes hydroxyles des feuillets et les molécules d'eau (liaisons 21-32, 22-31, 26-33, 27-36, 28-30, 29-34 ; figure 4). Ces liaisons sont à peu près perpendiculaires aux plans des feuillets (donc parallèles à c et aux groupes UO₂). Les longueurs varient de 2,56 à 3,05 Å (moyenne 2,78 Å). Pour les molécules d'eau, la situation est moins claire. Elles ont chacune plus de trois voisins situés en position convenable pour former des liens hydrogène (présence probable de liaisons bifurquées). Seul W(73) a un entourage tétraédrique assez régulier : liens O(8) —

H...W(73) et W(1)...H — W(73) — H...W(72) (liaisons entre 36 et 27, 30, 35 ; figure 4).

LE GROUPE STRUCTURAL DE LA BECQUERELITE

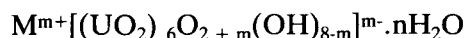
Le tableau III rassemble des données relatives aux minéraux du groupe structural de la becquerelite. La composition des feuillets a été attribuée par analogie avec la becquerelite en admettant, à titre d'hypothèse, que la charge totale des cations est neutralisée entièrement par celle des feuillets.

Feuillets	[(UO ₂) ₆ O ₆ (OH) ₈] ⁴⁻⁻			[(UO ₂) ₆ O ₆ (OH) ₈] ⁴⁻⁻	[(UO ₂) ₆ O ₆ (OH) ₈] ⁴⁻⁻	
	Becquerelite	Billiéteite	Compreignacite	Agrinierite	Rameauite	Wölsendorfite
Cations M	Ca ⁺⁺	Ba ⁺⁺	[K ₂] ⁺⁺	[2(K ₂ ,Ca,Sr)] ⁺⁺	[K ₂ Ca] ⁺⁺	[3(Pb,Ca)] ⁺⁺
n H ₂ O	8H ₂ O	8H ₂ O	8H ₂ O	6H ₂ O	7H ₂ O	5H ₂ O
G.S.	Pn2 ₁ a	Pn2 ₁ a	Pn2 ₁ a	Cmmm	Cc, C2/c	-
A (Å)	6,93 (a/2)	7,13 (a)	7,16 (a)	7,02 (a/2)	7,11 (c/2)	6,99 (b/2)
B (Å)	12,30 (b)	12,06 (b)	12,14 (b)	12,04 (b/2)	11,95 (astm)	11,90 (a)
C (Å)	14,92 (c)	15,06 (c)	14,88 (c)	14,13 (c)	14,26 (b)	13,70 (c/2)
AB (Å ²)	85,2	86,0	86,9	84,5	85,0	83,2
V (Å ³)	2 × 1272	1295	1293	4 × 1194	2 × 1212	4 × 1140
Z	4	2	2	8	4	8
a _H (Å)	6,93	7,13	7,16	7,02	7,11	6,99
b _H (Å)	7,06	7,01	7,05	6,97	6,95	6,90
γ _H °	119,4	120,6	120,5	120,2	120,8	120,4
Référ.	ce travail	Protas et Rérat (1962)	Granger et Protas (1965)	Cesbron et al. (1972)	Cesbron et al. (1972)	Toussaint (1961)

TABLEAU III. — Données comparatives pour les minéraux du groupe structural de la becquerelite. G.S. = groupe spatial. * = plan m ou axe binaire. V et Z sont relatifs à la maille réelle.

Comparative data for minerals of becquerelite group. G.S. = space group. * = mirror of 2-fold axis. V and Z are for the real unit cell.

Si on appelle m cette charge et M l'ensemble des cations (voir tableau III), la formule générale peut s'écrire :



Les minéraux du groupe possèdent une maille orthorhombique (monoclinique dans le cas de la rameauite) dont les paramètres présentent de nettes analogies (voir A, B, et C au tableau III). De plus, chacun d'eux possède une pseudomaille dont la forme est approximativement celle d'une maille hexagonale avec $a_H \sim b_H \sim 7,0$ Å, $\gamma_H \sim 120^\circ$ et c_H variant entre 13,7 et 15,1 Å. Ces valeurs obtenues grâce aux relations :

$a_H = A$, $b_H = (A^2 + B^2)^{1/2}/2$, $\gamma_H = \arccos(-A/2b_H)$ et $c_H = C$. On peut donc croire qu'il existe une sous-structure commune à tous les minéraux du groupe.

Dans la billiéteite et la compreignacite, les coordonnées des atomes d'uranium sont connues

(Protas et Rérat, 1962 ; Granger et Protas, 1965). On peut vérifier qu'elles sont pratiquement identiques à celles de la becquerelite à condition de changer l'origine de la maille. Les feuillets dans les 3 minéraux sont donc les mêmes. Les coordonnées des atomes d'uranium et d'oxygène s'obtiennent à partir de celles de la becquerelite par les transformations suivantes : $x' = 2x - 0,307$, $y' = y - 0,250$ et $z' = 0,500 - z$. Bien entendu, il ne s'agit là que de positions approximatives qui devraient être affinées (surtout z'). En effet, les feuillets ne sont pas plissés de la même manière dans la becquerelite, d'une part, et dans la billiétite et la compreignacite, d'autre part. La symétrie est différente : dans la becquerelite le paramètre a est deux fois plus grand et le plan glissant situé dans le feuillet est a au lieu de n . D'autre part on peut croire que par analogie avec la becquerelite, le groupe spatial de la billiétite et de la compreignacite est plutôt $Pn2n$ que $Pnmm$. Ce choix permettrait d'éviter autant que possible de devoir faire appel à un désordre de position des cations Ba^{++} et K^+ .

En ce qui concerne l'agrinierite, la rameauite et la wölsendorfite, les données expérimentales ne permettent ni de prouver rigoureusement la composition des feuillets indiquée au tableau III, ni

de les décrire en détail. On remarquera cependant que la variation des paramètres de la maille va dans le sens des changements de formule proposés. En effet le produit AB ("surface du feuillet") diminue quand on remplace OH^- par O^{--} , tandis que le paramètre c diminue en même temps que le nombre de molécules d'eau.

La masuyite et la richétite, pour lesquelles les données sont encore très fragmentaires, pourraient également faire partie du groupe structural de la becquerelite. D'autres oxydes hydratés d'uranyle ont une structure probablement proche de celle décrite ici, comme l'indiquent certaines similitudes entre les paramètres des mailles. On en trouvera un relevé dans Christ et Clark (1960) et Deliens (1977).

REMERCIEMENTS

Nous remercions le Dr. M. Deliens (Musée Royal de l'Afrique Centrale), qui nous a fourni les cristaux de becquerelite, ainsi que les Dr. G. Germain et J.P. Declercq, qui ont enregistré le spectre de diffraction.

Reçu le 19 octobre 1981

Accepté le 17 juin 1982

RÉFÉRENCES

- BROWN, I.D. and KANG KUN WU (1976). — Empirical Parameters for Calculating Cation — Oxygen Bond Valences. *Acta Cryst.*, B32, 1957-1959.
- CESBRON, F., BROWN, W.L., BARIAND, P. and GEFROY, J. (1972). — Rameauite and Agrinierite, two new hydrated complex uranyl oxides from Margnac, France. *Mineral. Mag.*, 38, 781-789.
- CHRIST, C.L. and CLARK, J.R. (1960). — Crystal chemical studies of some uranyl oxide hydrates. *Am. Mineralogist.*, 45, 1026-1061.
- COURTOIS, A. (1968). — Contribution à la connaissance de la cristallographie de l'ion uranyle dans les oxydes d'uranium hydratés. Etude structurale de la curite ($3PbO \cdot 8UO_3 \cdot 5H_2O$) et de la becquerelite ($CaO \cdot 6UO_3 \cdot 11H_2O$). Thèse de doctorat (3^e cycle). Université de Nancy. Faculté de Sciences.
- DELIENS, M. (1977). — Review of the hydrated oxides of U and Pb, with new X-ray powder data. *Mineral. Mag.*, 41, 51-57.
- EVANS, H.T. Jr (1963). — Uranyl ion coordination. *Science*, 141, 154-158.
- GRANGER, M.M. et PROTAS, J. (1965). — Etude de la structure cristalline de la compreignacite. *Bull. Sc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 88, 211-213.
- JOHNSON, C.K. (1965). — ORTEP. Report ORNL — 3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
- MEREITER, K. (1979). — The Crystal Structure of Curite. *Tschermaks Min. Petr. Mitt.*, 26, 279-292.
- PIRET, P. et DECLERCQ, J.P. (1978). — Phurcalite. *Acta Cryst.*, B34, 1677-1679.
- PROTAS, J. (1959). — Contribution à l'étude des oxydes d'uranium hydratés. *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 82, 239-272.
- PROTAS, J. et RÉRAT, C. (1962). — Etude sur les structures de la billiétite et de la becquerelite. *C.R. Acad. Sci. Paris*, 255, 1959-1961.
- SHELDRIK, G.M. (1976). — Program for Crystal Structure Determination. Univ. of Cambridge, England.
- SYNTEX (1976). — XTL/E - XTL. Structure Determination System Operation Manual. Syntex Analytical Instruments Inc., 10040 Bubb Road, Cupertino, California 95014, USA.
- TOUSSAINT, J. (1961). — Sur la structure de la wölsendorfite de Shinkolobwe. *Ann. Soc. Géol. Belg.*, 84, 365-373.

(Protas et Rérat, 1962 ; Granger et Protas, 1965). On peut vérifier qu'elles sont pratiquement identiques à celles de la becquerelite à condition de changer l'origine de la maille. Les feuillets dans les 3 minéraux sont donc les mêmes. Les coordonnées des atomes d'uranium et d'oxygène s'obtiennent à partir de celles de la becquerelite par les transformations suivantes : $x' = 2x - 0,307$, $y' = y - 0,250$ et $z' = 0,500 - z$. Bien entendu, il ne s'agit là que de positions approximatives qui devraient être affinées (surtout z'). En effet, les feuillets ne sont pas plissés de la même manière dans la becquerelite, d'une part, et dans la billiétite et la compreignacite, d'autre part. La symétrie est différente : dans la becquerelite le paramètre a est deux fois plus grand et le plan glissant situé dans le feuillet est a au lieu de n . D'autre part on peut croire que par analogie avec la becquerelite, le groupe spatial de la billiétite et de la compreignacite est plutôt $Pn2n$ que $Pnmm$. Ce choix permettrait d'éviter autant que possible de devoir faire appel à un désordre de position des cations Ba^{++} et K^+ .

En ce qui concerne l'agrinierite, la rameauite et la wölsendorffite, les données expérimentales ne permettent ni de prouver rigoureusement la composition des feuillets indiquée au tableau III, ni

de les décrire en détail. On remarquera cependant que la variation des paramètres de la maille va dans le sens des changements de formule proposés. En effet le produit AB ("surface du feuillet") diminue quand on remplace OH^- par O^{--} , tandis que le paramètre c diminue en même temps que le nombre de molécules d'eau.

La masuyite et la richétite, pour lesquelles les données sont encore très fragmentaires, pourraient également faire partie du groupe structural de la becquerelite. D'autres oxydes hydratés d'uranyle ont une structure probablement proche de celle décrite ici, comme l'indiquent certaines similitudes entre les paramètres des mailles. On en trouvera un relevé dans Christ et Clark (1960) et Deliens (1977).

REMERCIEMENTS

Nous remercions le Dr. M. Deliens (Musée Royal de l'Afrique Centrale), qui nous a fourni les cristaux de becquerelite, ainsi que les Dr. G. Germain et J.P. Declercq, qui ont enregistré le spectre de diffraction.

Reçu le 19 octobre 1981

Accepté le 17 juin 1982

RÉFÉRENCES

- BROWN, I.D. and KANG KUN WU (1976). — Empirical Parameters for Calculating Cation — Oxygen Bond Valences. *Acta Cryst.*, B32, 1957-1959.
- CESBRON, F., BROWN, W.L., BARIAND, P. and GEFROY, J. (1972). — Rameauite and Agrinierite, two new hydrated complex uranyl oxides from Margnac, France. *Mineral. Mag.*, 38, 781-789.
- CHRIST, C.L. and CLARK, J.R. (1960). — Crystal chemical studies of some uranyl oxide hydrates. *Am. Mineralogist.*, 45, 1026-1061.
- COURTOIS, A. (1968). — Contribution à la connaissance de la cristallographie de l'ion uranyle dans les oxydes d'uranium hydratés. Etude structurale de la curite ($3PbO \cdot 8UO_3 \cdot 5H_2O$) et de la becquerelite ($CaO \cdot 6UO_3 \cdot 11H_2O$). Thèse de doctorat (3^e cycle). Université de Nancy. Faculté de Sciences.
- DELIENS, M. (1977). — Review of the hydrated oxides of U and Pb, with new X-ray powder data. *Mineral. Mag.*, 41, 51-57.
- EVANS, H.T. Jr (1963). — Uranyl ion coordination. *Science*, 141, 154-158.
- GRANGER, M.M. et PROTAS, J. (1965). — Etude de la structure cristalline de la compreignacite. *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 88, 211-213.
- JOHNSON, C.K. (1965). — ORTEP. Report ORNL — 3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
- MEREITER, K. (1979). — The Crystal Structure of Curite. *Tschermaks Min. Petr. Mitt.*, 26, 279-292.
- PIRET, P. et DECLERCQ, J.P. (1978). — Phurcalite. *Acta Cryst.*, B34, 1677-1679.
- PROTAS, J. (1959). — Contribution à l'étude des oxydes d'uranium hydratés. *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 82, 239-272.
- PROTAS, J. et RÉRAT, C. (1962). — Etude sur les structures de la billiétite et de la becquerelite. *C.R. Acad. Sci. Paris*, 255, 1959-1961.
- SHELDRICK, G.M. (1976). — Program for Crystal Structure Determination. Univ. of Cambridge, England.
- SYNTEX (1976). — XTL/E - XTL. Structure Determination System Operation Manual. Syntex Analytical Instruments Inc., 10040 Bubb Road, Cupertino, California 95014, USA.
- TOUSSAINT, J. (1961). — Sur la structure de la wölsendorffite de Shinkolobwe. *Ann. Soc. Géol. Belg.*, 84, 365-373.