

## Structure cristalline de la curiénite $Pb(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 5H_2O$

par JACQUES BORÈNE et FABIEN CESBRON,

Laboratoire de minéralogie et de cristallographie, associé au C. N. R. S., Paris.

**Résumé.** — La structure cristalline de la curiénite, uranyl-vanadate de plomb naturel, a été déterminée à l'aide des données de diffraction des rayons X à trois dimensions, mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique. Le groupe spatial est *Pcan* et le facteur *R* obtenu est égal à 0,118 avec les facteurs d'agitation thermique anisotrope pour les cations et isotrope pour les atomes d'oxygène.

Le cristal est constitué de feuillets  $[(UO_2)_2 V_2O_8]^{2n-}$  parallèles au plan (001) et contenant les centres de symétrie. Les atomes de plomb, placés entre ces feuillets sur les axes binaires non translatatoires, sont entourés par deux molécules d'eau, un oxygène d'un groupement uranyle, un oxygène sommet de la pyramide  $VO_5$  et leur symétrique par rapport à l'axe binaire non translatatoire. La cinquième molécule d'eau, qui n'a pu être mise en évidence, semble être interstitielle.

Une comparaison est faite entre les modes d'empilement des feuillets dans les différentes structures des uranyl-vanadates naturels et artificiels.

*The crystal structure of curienite,  $Pb(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 5H_2O$ .*

**Abstract.** — The crystal structure of curienite, natural lead uranyl-vanadate, has been solved using three-dimensional X-ray diffraction data obtained with an automatic diffractometer. The space group is *Pcan* and the final *R* factor is 0.118 with anisotropic thermal parameters for the cations and isotropic factors for the oxygen atoms.

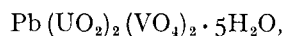
The crystal is built up by  $[(UO_2)_2 V_2O_8]^{2n-}$  slabs parallel to (001) which contain symmetry centers. Lead atoms, lying between these slabs, are surrounded by four water molecules, two oxygen atoms belonging to two  $VO_5$  pyramids and two oxygen atoms belonging to two uranyl groups. The fifth water molecule seems to be interstitial.

A comparison is made between the stacking modes of the uranyl-vanadate slabs in the various known structures.

### INTRODUCTION.

Dans le cadre de l'étude structurale comparative des uranyl-vanadates naturels et synthétiques, nous avons déterminé la structure cristalline de l'uranyl-vanadate de nickel tétrahydraté (Borène *et al.*, 1970); nous présentons ici la structure cristalline de la curiénite et nous comparons les différentes structures des uranyl-vanadates naturels et artificiels.

La curiénite, minéral de formule :



a été découverte dans le gisement de Mounana,

Gabon (Cesbron *et al.*, 1968); elle est isomorphe de la francevillite (Ba, Pb)  $(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 5H_2O$  terme dans lequel le brayum prédomine sur le plomb. Ses paramètres cristallins sont :

$$a = 10,40 \text{ \AA}, \quad b = 8,45 \text{ \AA}, \quad c = 16,34 \text{ \AA} \\ Z = 4, \text{ groupe } Pcan.$$

Les cristaux synthétiques, sur lesquels les mesures de diffraction X ont été effectuées, ont été préparés par action d'une solution aqueuse de nitrate d'uranyle et de nitrate de plomb sur du métavanadate de sodium (Cesbron, 1970 a). Les cristaux obtenus ont une forme losangique aplatie suivant le clivage parfait (001) et pré-

sentent de nombreuses facettes latérales. L'uranyle-vanadate de strontium a été obtenu de la même façon.

#### DÉTERMINATION DE LA STRUCTURE.

Les clichés de Weissenberg intégrés des uranyle-vanadates de plomb et de strontium ont été mesurés avec un densitomètre. Les différences des projections de Patterson de ces deux composés sur les plans (001) et (100), ainsi que les projections généralisées obtenues avec les strates  $hkl$  et  $1kl$ , ont permis de localiser les atomes d'uranium d'une part, de plomb ou de strontium d'autre part. Par série différence l'atome de vanadium a été placé, puis les atomes d'oxygène des groupements uranyle et  $V_2O_8$  en s'aidant des positions obtenues par D. E. Appleman et H. T. Evans (1965) pour la structure de la carnotite-Cs. Tous ces atomes sont en position générale, mis à part le plomb qui est en position 4(c).

Pour utiliser l'ensemble des données à trois dimensions et afin de trouver les molécules d'eau, l'ensemble des réflexions X de la curiënite a été remesuré avec un diffractomètre automatique et en utilisant le rayonnement  $K\alpha$  du cuivre. 554 réflexions indépendantes non nulles ont été mesurées et corrigées de l'absorption ( $\mu = 1400 \text{ cm}^{-1}$ ).

Un affinement par moindres carrés avec le programme de Busing et Levy suivi par l'établissement d'une densité électronique différence nous a permis de placer deux molécules d'eau en position générale; après affinement, le facteur R était égal à 0,16 et une nouvelle série différence ne mettait pas en évidence la dernière demi-molécule d'eau. L'importance du coefficient d'absorption rendant la correction approximative du fait des erreurs possibles dans la mesure du cristal, nous avons alors procédé à la correction des erreurs systématiques (Rimsky, 1959) à l'aide d'un programme mis au point par J. Borène et J. P. Soléry. Le facteur R final obtenu après affinement par les moindres carrés

TABLEAU I.

#### Paramètres atomiques et erreurs standard pour la curiënite.

(Paramètres obtenus à l'aide du diffractomètre automatique :  $a = 10,419 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,494 \text{ \AA}$ ,  $c = 16,405 \text{ \AA}$ .)

Atome	$x$	$10^3 \sigma(x)$	$y$	$10^3 \sigma(y)$	$z$	$10^3 \sigma(z)$
U.....	0,1857	0,3	0,0227	0,4	0,0028	0,3
V.....	— 0,0308	1,7	0,6542	2,3	0,0436	1,1
Pb.....	0,3526	0,7	0,0	0,0	— 0,25	0,0
O <sub>1</sub> .....	0,1018	5,8	0,5655	6,9	— 0,0231	3,3
O <sub>2</sub> .....	0,0055	8,4	0,6389	10,8	0,1394	5,1
O <sub>3</sub> .....	0,0168	7,7	0,8497	9,7	0,0164	4,8
O <sub>4</sub> .....	— 0,1963	9,8	0,7022	11,5	0,0196	5,8
O <sub>5</sub> .....	0,1801	5,5	0,0778	6,5	0,1006	3,3
O <sub>6</sub> .....	0,1937	6,8	— 0,0328	8,1	— 0,0940	4,1
H <sub>2</sub> O <sub>(1)</sub> .....	0,2357	8,3	0,2851	9,7	— 0,2245	4,6
H <sub>2</sub> O <sub>(2)</sub> .....	0,5323	8,6	— 0,1880	10,2	— 0,1878	5,3

TABLEAU II.

#### Facteurs d'agitation thermique.

— Anisotropes :						
Atome	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$b_{23}$
U.....	— 0,0006	0,0021	0,0001	0,0001	0,0000	0,0002
V.....	— 0,0013	0,0008	0,0000	0,0006	0,0000	0,0006
Pb.....	0,0044	0,0051	0,0006	0	0	— 0,0003
— Isotropes :						
Atome	B	Atome	B	Atome	B	
O <sub>1</sub> .....	— 0,8	O <sub>2</sub> .....	1,7	O <sub>3</sub> .....	1,3	
O <sub>4</sub> .....	3,4	O <sub>5</sub> .....	— 1,1	O <sub>6</sub> .....	0,4	
H <sub>2</sub> O <sub>(1)</sub> .....	1,6	H <sub>2</sub> O <sub>(2)</sub> .....	2,0			

(Les facteurs négatifs sont, en valeur absolue, inférieurs ou égaux à leur écart-type.)

est égal à 0,118 en tenant compte de la dispersion anormale, de l'agitation thermique anisotrope pour les cations et de l'agitation thermique isotrope pour les atomes d'oxygène et les deux molécules d'eau. Une nouvelle série de différences n'a pas permis de mettre en évidence la dernière molécule d'eau.

Les coordonnées atomiques trouvées sont données dans le tableau I et les facteurs d'agitation thermique dans le tableau II.

#### DESCRIPTION DE LA STRUCTURE.

Nous retrouvons ici les feuillets  $[(UO_2)_2V_2O_8]_n^-$  déjà trouvés dans les structures de la carnotite et de l'uranyl-vanadate de nickel, feuillets composés de groupements  $V_2O_8$  formés par deux pyramides  $VO_5$  mettant en commun une des arêtes de leur base, le centre de symétrie se trouvant au milieu de celle-ci. Dans cette structure, les groupements  $V_2O_8$  sont plus déformés; en particulier la base des pyramides  $VO_5$  n'est plus plane (fig. 1 et 2).

Les distances vanadium-oxygène et uranium-oxygène sont données dans le tableau III. La valeur moyenne de la distance V-O est bien du même ordre de grandeur que dans le cas de la carnotite-Cs (1,86 Å) et de l'uranyl-vanadate de nickel (1,82 Å) et les valeurs trouvées restent dans la limite des valeurs admises; en effet la distance V-O est comprise entre 1,58 et 2,02 Å dans la structure de  $V_2O_5$  (Bachmann *et al.*, 1961), la distance la plus courte correspondant à une liaison covalente double (Bachmann et Barnes, 1961). Les distances uranium-oxygène sont du même ordre de grandeur que dans la structure de l'uranyl-vanadate de nickel, exception faite pour les liaisons uranyles qui sont ici nettement plus courtes mais cependant acceptables compte tenu de l'erreur sur leur valeur (1,69 Å). La moyenne des liaisons dans le plan du pentagone  $UO_5$  est de 2,32 Å, valeur identique à celle trouvée pour la carnotite-Cs.

Les distances O-O dans la pyramide  $VO_5$  sont données dans le tableau IV; leur valeur moyenne, égale à 2,69 Å, est comprise entre les valeurs moyennes obtenues pour l'uranyl-vanadate de nickel (2,67 Å) et la carnotite-Cs (2,72 Å; Appleman et Evans, 1965).

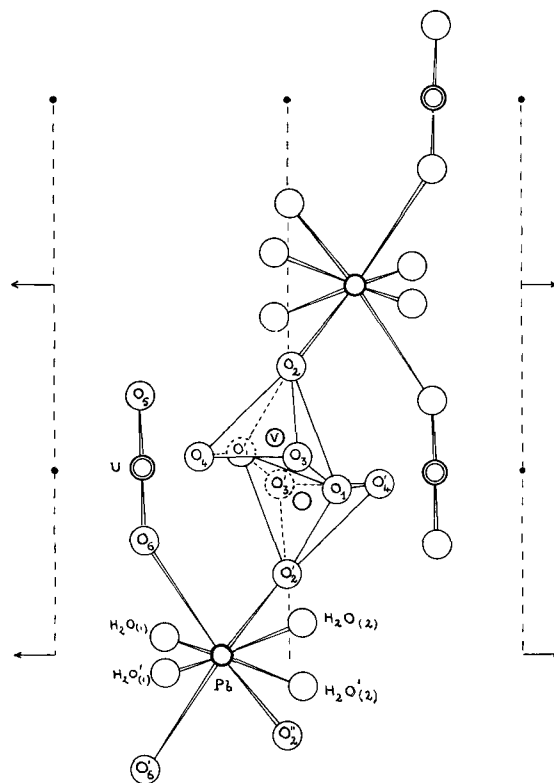


FIG. 1. — Projection de la structure de la curiinite sur le plan (010).

La liaison entre feuillets s'effectue par l'intermédiaire de l'atome de plomb lié à deux atomes d'oxygène  $O_2$  (sommet de la pyramide  $VO_5$ ) appartenant à deux groupements  $V_2O_8$  différents, à deux atomes  $O_6$  appartenant à deux ions uranyles différents symétriques par rap-

TABLEAU III.

#### Distances vanadium-oxygène et uranium-oxygène dans la structure de la curiinite.

$V-O_1$	$= 1,92 \pm 0,06 \text{ \AA}$	$U-O_5$	$= 1,67 \pm 0,06 \text{ \AA}$
$V-O'_1$	$= 2,04 \pm 0,06 \text{ \AA}$	$U-O_6$	$= 1,66 \pm 0,07 \text{ \AA}$
$V-O_2$	$= 1,62 \pm 0,06 \text{ \AA}$	$U-O_3$	$= 2,39 \pm 0,08 \text{ \AA}$
$V-O_3$	$= 1,79 \pm 0,08 \text{ \AA}$	$U-O_4$	$= 2,37 \pm 0,10 \text{ \AA}$
$V-O_4$	$= 1,82 \pm 0,10 \text{ \AA}$	$U-O'_3$	$= 2,30 \pm 0,08 \text{ \AA}$
moyenne : 1,84		$U-O'_4$	$= 2,29 \pm 0,10 \text{ \AA}$
		$U-O_1$	$= 2,27 \pm 0,06 \text{ \AA}$

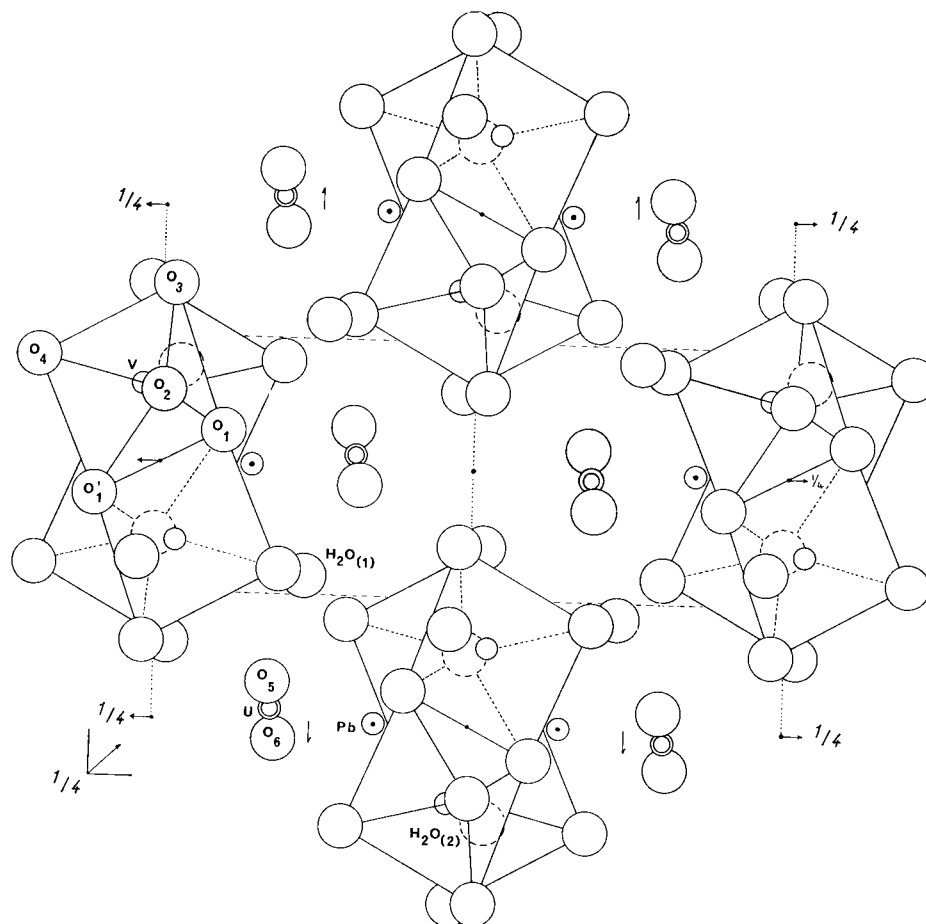


Fig. 2. — Projection de la structure de la curiënite sur le plan (001).

TABLEAU IV.

**Distance oxygène-oxygène dans la pyramide VO<sub>5</sub> de la curiënite.**

$O_1-O'_1 = 2,51 \pm 0,08 \text{ \AA}$	$O_2-O_3 = 2,93 \pm 0,13 \text{ \AA}$
$O_1-O_2 = 2,92 \pm 0,10 \text{ \AA}$	$O'_1-O_4 = 2,48 \pm 0,11 \text{ \AA}$
$O'_1-O_2 = 2,81 \pm 0,10 \text{ \AA}$	$O_3-O_4 = 2,55 \pm 0,13 \text{ \AA}$
$O_2-O_3 = 2,70 \pm 0,12 \text{ \AA}$	$O_3-O_1 = 2,65 \pm 0,10 \text{ \AA}$

port à l'axe binaire vrai passant par l'atome de plomb et enfin aux molécules d'eau qui sont en position générale. L'atome de plomb est donc entouré par huit atomes d'oxygène ou molécules d'eau, le polyèdre de coordination ne possédant qu'un axe binaire vrai comme élément de symétrie (fig. 1).

Les valeurs des distances plomb-oxygène et plomb-H<sub>2</sub>O sont données dans le tableau V et semblent acceptables, les limites admises

étant égales à 2,30 Å d'une part et à 3,20 Å d'autre part.

Il ne nous a pas été possible de situer avec certitude la dernière molécule d'eau; cependant il convient de remarquer que l'eau s'élimine, de façon réversible d'ailleurs, beaucoup plus facilement dans la curiënite que dans l'uranylvanadate de nickel ainsi que le montrent les courbes de déshydratation isotherme (F. Cesbron, 1970 a).

TABLEAU V.

**Distances interatomiques plomb-oxygène et plomb-H<sub>2</sub>O  
dans la structure de la curiënite.**

Pb-O <sub>3</sub>	= 2,62 ± 0,09 Å	Pb-O <sub>6</sub>	= 3,06 ± 0,07 Å
Pb-O' <sub>2</sub>	= 2,62 ± 0,09 Å	Pb-O' <sub>6</sub>	= 3,06 ± 0,07 Å
Pb-H <sub>2</sub> O <sub>(1)</sub>	= 2,74 ± 0,08 Å	Pb-H <sub>2</sub> O <sub>(1)</sub>	= 2,66 ± 0,09 Å
Pb-H <sub>2</sub> O' <sub>(2)</sub>	= 2,74 ± 0,08 Å	Pb-H <sub>2</sub> O' <sub>(2)</sub>	= 2,66 ± 0,09 Å

Enfin, il convient de remarquer que dans cette structure comme dans celle de la carnotite, les groupements V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> mettent en commun un atome d'oxygène avec le polyèdre de coordination du plomb (ou du potassium), ce qui n'était pas le cas dans la structure de l'uranylvanadate de nickel tétrahydraté.

COMPARAISONS ENTRE LES STRUCTURES  
DES DIFFÉRENTS URANYL-VANADATES.

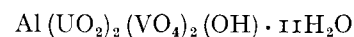
Même si le facteur R de la détermination de la structure de la curiënite n'est pas aussi bon que celui obtenu pour l'uranylvanadate de nickel tétrahydraté (coefficient  $\mu$  plus important, cristal de forme plus irrégulière, nombre de réflexions indépendantes plus faible), nous avons cependant retrouvé le feuillet [(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>]<sub>2</sub><sup>n-</sup> décrit par D. E. Appleman et H. T. Evans (1965) à propos de la carnotite. Signalons qu'une première détermination de cette structure avait d'ailleurs été faite par I. Sundberg et L. G. Sillén (1949) mais ces auteurs n'avaient pu placer avec certitude que les atomes d'uranium et proposaient des feuillets (UO<sub>2</sub>VO<sub>4</sub>)<sup>n-</sup> où l'ion uranyle était entouré par quatre atomes d'oxygène appartenant à trois tétraèdres VO<sub>4</sub> différents.

Les uranylvanadates montrant des caractéristiques communes — valeurs des paramètres  $a$  et  $b$  identiques, présence presque constante d'un plan de symétrie avec glissement égal à  $1/2 a$  — il est donc possible, connaissant le groupe de symétrie, de prévoir l'arrangement des feuillets. Les figures suivantes représentent les projections orthogonales sur le plan (001) des différentes structures pouvant être interprétées par différents empilements de ces feuillets. Afin d'uniformiser ces figures, le schéma du feuillet de la structure de Cs<sub>2</sub>(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> décrite par Appleman et Evans a été utilisé.

*Figure 3* : il s'agit ici de la structure de la carnotite K<sub>2</sub>(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O et de celle des composés artificiels M<sub>2</sub>(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> avec

M=K, Na, Rb, Tl, Cs, NH<sub>4</sub>; la succession des feuillets se faisant avec une translation égale à  $c$  (sur la projection, déplacement parallèle à  $a$  figuré par un vecteur). Cette succession est aussi celle de la sengiërite : Cu<sub>2</sub>(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O qui possède également le groupe spatial  $P2_1/a$  (Donnay et Donnay, 1954); l'angle  $\alpha$  est le même que pour la carnotite (103°40') mais la sengiërite présente un paramètre  $c$  évidemment plus grand (10,11 Å) que celui de la carnotite (6,91 Å), étant beaucoup plus hydratée que cette dernière.

*Figure 4* : la vanuralite :



possède un paramètre  $c$  très grand (24,52 Å) mais le groupe spatial étant  $A2/a$ , on retrouve un feuillet à la cote  $1/2$  suivant  $c$ . L'angle  $\beta$  est ici aussi égal à 103°. Jusqu'ici nous n'avons pas rencontré d'autre vanadate présentant cette structure; la synthèse de la vanuralite n'a pas pu être réalisée mais nous avons l'intention d'essayer de nouvelles synthèses avec d'autres métaux trivalents.

*Figure 5* : il est possible de passer de la structure de la vanuralite monoclinique à celle de la méta-vanuralite Al(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH) · 8H<sub>2</sub>O, triclinique, par un glissement des feuillets parallèlement à  $b$  accompagné d'une diminution de la distance  $d_{001}$  due à la déshydratation (Cesbron, 1970 *b*). L'angle  $\beta$  est toujours égal à 103° mais il n'existe plus de plan avec glissement parallèle à  $a$ , les deux groupements V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> ne sont donc plus équivalents du point de vue de la symétrie.

*Figure 6* : cet empilement est non seulement celui de la curiënite mais aussi celui des uranylvanadates de baryum (francevillite) et de strontium pentahydratés. Ces composés sont orthorhombiques et l'on passe d'un feuillet à l'autre par l'intermédiaire d'un miroir avec glissement diagonal  $n$ .

*Figure 7* : il s'agit ici de la structure la plus simple. La symétrie est également orthorhombique mais les feuillets sont symétriques par

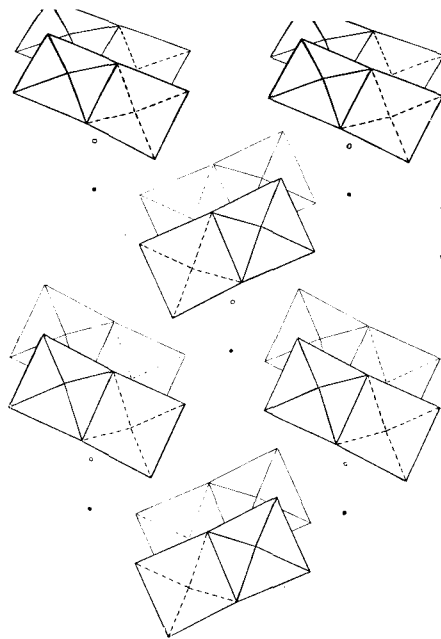


FIG. 3.

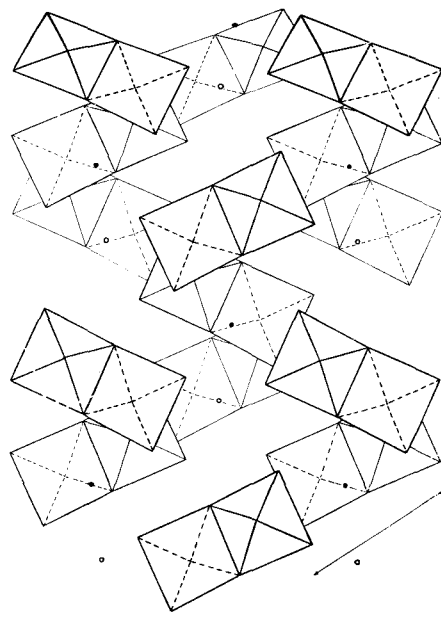


FIG. 4.

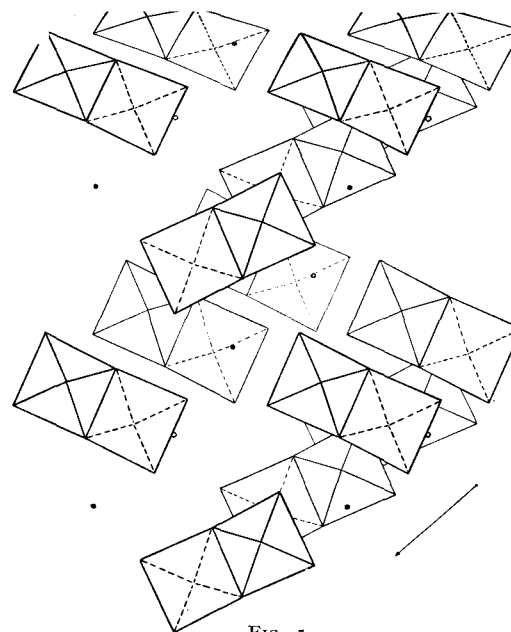


FIG. 5.

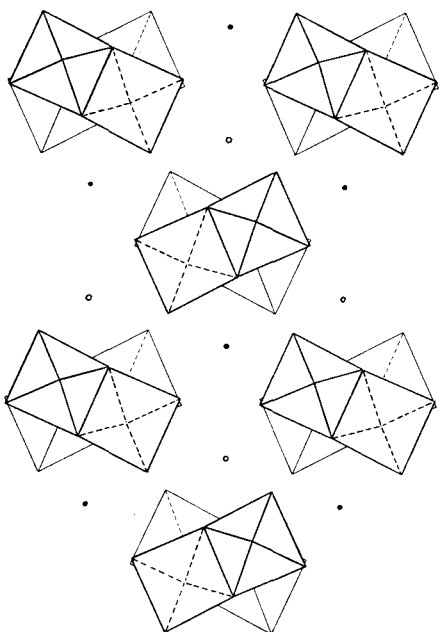


FIG. 6.

FIG. 3. — Empilement des feuillets  $[(UO_2)_2V_2O_8]_n^{2n-}$  dans la structure de la carnotite. Groupe spatial :  $P2_1/a$ .

FIG. 4. — Empilement des feuillets  $[(UO_2)_2V_2O_8]_n^{2n-}$  dans la structure de la vanuralite. Groupe spatial :  $A2/a$ .

FIG. 5. — Empilement des feuillets  $[(UO_2)_2V_2O_8]_n^{2n-}$  dans la structure de la méta-vanuralite. Groupe spatial :  $P\bar{1}$ .

FIG. 6. — Empilement des feuillets  $[(UO_2)_2V_2O_8]_n^{2n-}$  dans la structure de la curiinite. Groupe spatial :  $Pcan$ .

FIG. 7. — Empilement des feuillets  $[(UO_2)_2V_2O_8]_n^{2n-}$  dans la structure de l'uranyle-vanadate de nickel. Groupe spatial :  $Pnam$ .

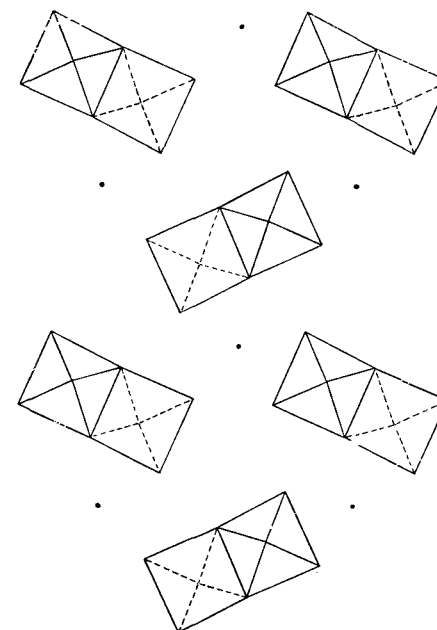


FIG. 7.

rapport à un miroir non translatore, le plan perpendiculaire à la direction [010] étant toujours avec glissement égal à  $1/2$  a. Cette structure est celle des uranyl-vanadates de manganèse, de fer, de cobalt et de nickel. Ce serait aussi celle de la méta-tyuyamunite  $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 3\text{-}5\text{H}_2\text{O}$

pour laquelle G. Donnay et J. D. M. Donnay (1955) proposent les groupes de symétrie  $Pnam$  ou  $Pna2_1$  : le dernier de ces groupes implique, étant donné l'absence de centre de symétrie, que le groupement  $\text{V}_2\text{O}_8$  n'est plus symétrique par rapport à celui-ci.

## BIBLIOGRAPHIE

- APPLEMAN, D. E. et EVANS, H. T. (1965). — *Amer. Mineralogist*, 50, 825-842.
- BACHMANN, H. G., AHMED, F. R., BARNES, W. H. (1961). — *Z. Kristallogr., Dtsch.*, 115, 110-131.
- BACHMANN, H. G. et BARNES, W. H. (1961). — *Z. Kristallogr., Dtsch.*, 115, 215.
- BORENE, J. et CESBRON F. (1970). — *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 93, 426-432.
- CESBRON, F. et MORIN, N. (1968). — *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 91, 453-459.
- CESBRON, F. (1970 a). — *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 93, 320-327.
- CESBRON, F. (1970 b). — *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 93, 242-248.
- DONNAY, G. et DONNAY, J. D. M. (1954). — *Amer. Mineralogist*, 39, 323.
- DONNAY, G. et DONNAY, J. D. M. (1955). — *U. S. Geol. Surv.*, TEI-507.
- SUNDBERG, I. et SILLEN, L. G. (1949). — *Arkiv. Kemi, Sverige*, 1, 337-351.
- RIMSKY, A. (1959). — *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 72, 374-379.