

LA NICKELAUSTINITE $\text{Ca}(\text{Ni,Zn})(\text{AsO}_4)(\text{OH})$: NOUVELLE ESPÈCE MINÉRALE DU DISTRICT COBALTO-NICKELIFÈRE DE BOU-AZZER, MAROC

FABIEN P. CESBRON ET DARIA GINDEROW

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie associé au C.N.R.S.*, Université P. et M. Curie, Tour 16, 4, place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05, France

ROGER GIRAUD, PIERRE PELISSON ET FRANÇOIS PILLARD

B.R.G.M.**, Direction de la Technologie, Département MGA, B.P. 6009, 45060 Orléans Cedex, France

SOMMAIRE

La nickelaustinite $\text{Ca}(\text{Ni,Zn})(\text{AsO}_4)(\text{OH})$ a été rencontrée, associée à rosélite et calcite, sur des échantillons de dolomite du district cobalto-nickelifère de Bou-Azzer, Maroc. Les cristaux sont orthorhombiques $P2_12_12_1$ avec a 7.455(3), b 8.955(3), c 5.916(2) Å, V 395 Å³ et $Z = 4$. Les huit raies principales du diagramme de poudre [d en Å(hkl)] sont: 3.151(9)(201), 2.769(9)(130), 2.626(10)(112), 2.577(8)(221), 2.508(8)(131), 2.058(7)(222), 1.605(9)(332), 1.480(7)(004). Les cristaux, fibro-lamellaires, sont aplatis sur (110) (bon clivage) et allongés suivant [001]; dureté 4, densité calculée 4.27. La couleur est vert jaunâtre à vert d'herbe, et l'éclat, soyeux à sub-adamantin. La nickelaustinite est biaxe positive avec, dans (110), $n_p = 1.770(2)$ et $n'_p = 1.778(3)$. L'analyse à la microsonde électronique des cristaux les plus riches en nickel a donné: CaO 23.32, NiO 20.40, CoO 1.22, ZnO 6.88, MgO 1.00, CuO 0.06, FeO 0.10, As₂O₅ 43.70, (H₂O 3.32), total 100.00%. La structure cristalline consiste en un assemblage de tétraèdres [AsO_4], d'octaèdres [$\text{Ni}(\text{O}_4(\text{OH})_2$)] et d'antiprismes à base carrée [$\text{Ca}(\text{O}_7\text{OH})$] partageant des sommets et des arêtes. Le R résiduel est égal à 0.068 pour 761 réflexions indépendantes. $\mu(\text{MoK}\alpha) = 14.40 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 488$, $T = 295 \text{ K}$. Le nom rappelle la composition et la parenté structurale avec l'austinite; les échantillons types sont conservés à l'École Nationale Supérieure des Mines de Paris.

Mots-clés: nickelaustinite, nouvelle espèce minérale, arséniate de calcium nickel, structure cristalline, Bou-Azzer, Maroc.

ABSTRACT

Nickelaustinite $\text{Ca}(\text{Ni,Zn})(\text{AsO}_4)(\text{OH})$ has been found on dolomite samples from the Co-Ni district of Bou-Azzer, Morocco, in association with roselite and calcite. Crystals are orthorhombic $P2_12_12_1$, a 7.455(3), b 8.955(3), c 5.916(2) Å, V 395 Å³ and $Z = 4$. The strongest eight lines in the X-ray powder pattern [d in Å(hkl)] are: 3.151(9)(201), 2.769(9)(130), 2.626(10)(112), 2.577(8)(221), 2.508(8)(131), 2.058(7)(222), 1.605(9)(332), 1.480(7)(004). Fibro-lamellar crystals are flattened on (110) (good cleavage) and elongated along [001]; hardness 4, calculated density 4.27 g/cm³. They are yellowish green to grass green; their lustre is silky to subadamantine. Nickelaustinite is

biaxial positive with $\alpha = 1.770(2)$ and $\gamma' = 1.778(3)$, measured in (110). Electron-microprobe analysis of Ni-rich crystals gave: CaO 23.32, NiO 20.40, CoO 1.22, ZnO 6.88, MgO 1.00, CuO 0.06, FeO 0.10, As₂O₅ 43.70, (H₂O 3.32), total 100.00%. The crystal structure consists of an assemblage of [AsO_4] tetrahedra, [$\text{Ni}(\text{O}_4(\text{OH})_2$)] octahedra and [$\text{Ca}(\text{O}_7\text{OH})$] square-based antiprisms, sharing corners and edges. The residual R is 0.068 for 761 independent reflections; $\mu(\text{MoK}\alpha) = 14.40 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 488$, $T = 295 \text{ K}$. The name reflects the composition and the structural relationship with austinite; type specimens are preserved at the École Nationale Supérieure des Mines in Paris.

Keywords: nickelaustinite, new mineral species, calcium-nickel arsenate, crystal structure, Bou-Azzer, Morocco.

INTRODUCTION

La nickelaustinite, nouvelle espèce minérale, a été observée sur trois échantillons de dolomite massive grise saccharoïde, contenant quelques rares inclusions de chalcopryrite et de skutterudite, provenant du district cobalto-nickelifère de Bou-Azzer, Anti-Atlas, Maroc. Elle est associée, dans les fissures où elle recouvre des croûtes cristallines de dolomite, à de la rosélite et à des petits cristaux transparents de calcite.

Déjà, en 1977, une austinite cobaltifère a été trouvée dans ce gisement et étudiée par Fontan *et al.* (1977); la teneur en CoO y atteint 5.10%, et celle en NiO, 1.12%. Elle était accompagnée de conichalcite, de talmessite cobaltifère et de calcite.

Les diagrammes de rayons X montrant sans ambiguïté que ce nouveau minéral est isostructural de l'austinite, le nom de *nickelaustinite* a été retenu; la description a été approuvée, avant publication, par la Commission des Nouveaux Minéraux et des Noms de Minéraux de l'Association Internationale de Minéralogie.

Les échantillons types sont conservés dans la collection de Minéralogie de l'École Nationale Supérieure des Mines de Paris.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET OPTIQUES

La nickelaustinite forme des groupements fibro-

*Centre National de la Recherche Scientifique.

**Bureau de Recherches Géologiques et Minières.

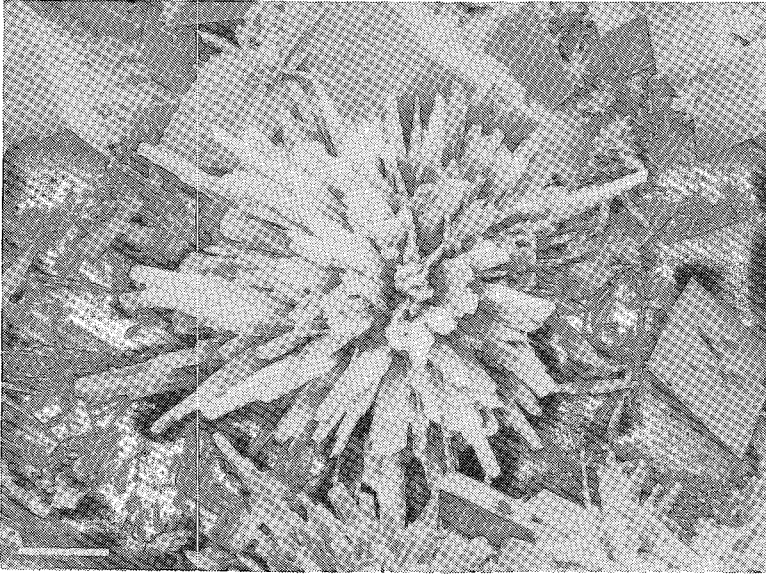


FIG. 1. Agrégats fibro-radiés de cristaux de nickelaustinite, associés à des rhomboèdres de dolomite. Photo prise au microscope électronique à balayage. Échelle: 100 μm .

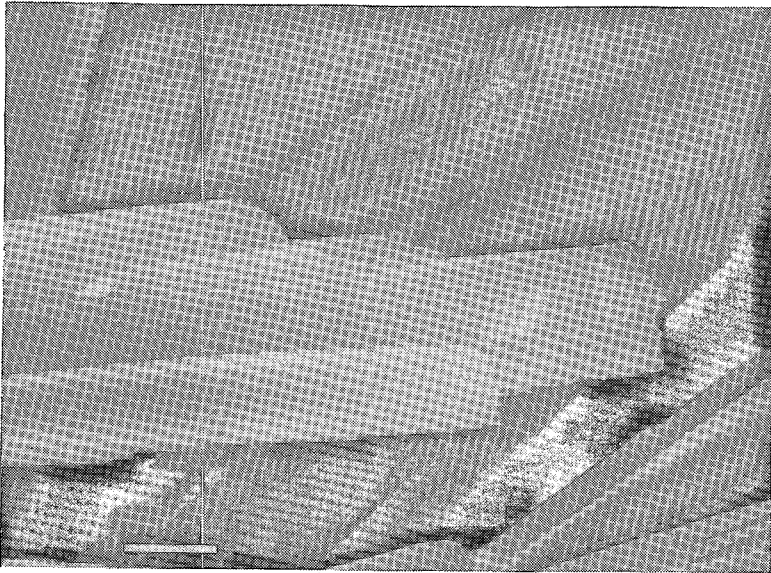


FIG. 2. Cristaux de nickelaustinite allongés suivant [001] et aplatis suivant (110). Photo prise au microscope électronique à balayage. Échelle: 4 μm .

radiés de cristaux fibro-lamellaires implantés sur des rhomboèdres gris à gris ocre de dolomite (Fig. 1). Les cristaux, comme ceux d'austinite, sont aplatis sur (110) et se présentent sous forme de coins allongés selon [001] (Fig. 2) pouvant atteindre 0.2 mm; leur couleur est vert jaunâtre pâle à vert d'herbe avec

un éclat soyeux, pour les fibres très fines, à subadamantin. Il existe un bon clivage (110), et la densité calculée est égale à 4.27. Les cristaux, transparents, sont fragiles, avec un trait blanc et une dureté de 4.

Le minéral est biaxe positif mais, du fait de l'apla-

tissement des cristaux sur (110), l'angle $2V$ n'a pu être mesuré. Dans ce plan, les indices correspondants, pour la raie D du sodium (589 nm), sont: n_p 1.770(2), et n'_g 1.778(3). L'indice n_p est parallèle à l'allongement [001], et il n'a pas été observé de pléochroïsme dans ce plan.

PROPRIÉTÉS CRISTALLOGRAPHIQUES

Un monocristal a été étudié à l'aide d'un goniomètre de précession, ce qui a permis de confirmer la symétrie orthorhombique; le groupe spatial est $P2_12_12_1$. Les paramètres de la maille obtenus par cette méthode ont été affinés par moindres carrés en utilisant les valeurs de $d(hkl)$ d'un diagramme de poudre réalisé dans une chambre Guinier-de Wolff de 360 mm de circonférence ($\lambda\text{CuK}\alpha_1 = 1.5406 \text{ \AA}$; étalon interne de quartz). Les valeurs numériques des paramètres (Tableau 1) permettent de comparer la nickelaustinite à différents arsénates isostructuraux. On notera que la variation des paramètres ne suit pas l'augmentation du rayon ionique du cation en coordination octaédrique et que, lorsque a augmente, b diminue et réciproquement; il en résulte une variation faible du volume V de la maille.

Les distances interréticulaires (Tableau 2) sont déduites du diagramme de poudre, dont l'indexation a été faite en tenant compte des valeurs des facteurs de structure obtenus lors de la détermination de la structure cristalline.

COMPOSITION CHIMIQUE

La composition de la nickelaustinite a été déterminée à l'aide d'une microsonde électronique CAMEBAX en utilisant les étalons suivants: ZnS pour le zinc, wollastonite pour le calcium, MgO pour le magnésium, Fe_3O_4 pour le fer, NiO pour le nickel, Cu, Co et As purs pour les éléments correspondants. Dans les analyses, H_2O n'a pas été dosé directement et est donné par différence (Tableau 3). L'appartenance évidente de la nickelaustinite au groupe structural de l'austinite, ainsi que la détermination de sa structure cristalline qui a permis de localiser l'atome d'hydrogène, confirment cette teneur en eau.

Une quarantaine d'analyses a été effectuée, donnant une teneur moyenne en NiO égale à 18.2%; à part quelques exceptions (compositions 2 et 3 du Tableau 3), cette teneur est toujours comprise entre 17 et 20.4%, et il lui correspond un nombre d'atomes de nickel supérieur à 0.5 dans le site (Ni + Co + Zn + Cu + Mg + Fe). Si la teneur en MgO est toujours voisine de 1% (0.94 - 1.37) et celle en CoO comprise entre 0.81 et 2.33% (composition 3), la teneur en CuO est nettement plus variable, allant depuis l'absence totale jusqu'à 5.73%. Quant à la teneur en arsenic, elle semble avoir été légèrement

TABLEAU 1. PARAMÈTRES (Å) ET VOLUME (Å³) DE LA MAILLE DES MINÉRAUX ISOSTRUCTURAUX DE LA NICKELAUSTINITE

	Formule	r	a	b	c	V
Nickelaustinite	$\text{Ca}(\text{Ni}, \text{Zn})(\text{AsO}_4)(\text{OH})$	0.77	7.455	8.955	5.916	395
Adelite (1)	$\text{CaMg}(\text{AsO}_4)(\text{OH})$	0.80	7.525	8.895	5.850	392
Conchalcite (2)	$\text{CaCu}(\text{AsO}_4)(\text{OH})$	0.81	7.382	9.235	5.815	396
Austinite (3)	$\text{CaZn}(\text{AsO}_4)(\text{OH})$	0.83	7.506	9.046	5.932	403

r: rayon ionique (Å) du cation en coordination octaédrique.
(1): fiche JCPDS 24-208 (2): fiche JCPDS 11-306
(3): fiche JCPDS 25-185

TABLEAU 2. DEPOUILLEMENT DU DIAGRAMME DE POUDRE DE LA NICKELAUSTINITE DE BOU-AZZER

d(obs)	I/I ₀	hkl	d(calc)	d(obs)	I/I ₀	hkl	d(calc)
5.72	1	110	5.73	2.243	0.5	212	2.243
4.93	2	011	4.94			040	2.239
4.11	4	111	4.12	2.218	0.5	311	2.220
3.833	1	120	3.838	2.058	7	222	2.058
3.723	1	200	3.728	2.021	2	132	2.022
3.437	2	210	3.441	1.920	2	240	1.919
3.218	1	121	3.220	1.864	5	113	1.865
3.151	9	201	3.154			400	1.864
2.955	2	002	2.958	1.817	4	331	1.818
2.862	2	220	2.864	1.804	0.5d	023	1.805
2.806	0.5	012	2.809	1.785	4	042	1.785
2.769	9	130	2.771	1.743	4	203	1.743
2.626	10	112	2.628	1.721	4	420	1.721
2.577	8	221	2.578	1.672	2	151	1.670
2.508	8	131	2.510	1.625	1	223	1.624
2.468	5	022	2.468	1.605	9	332	1.604
2.393	1	310	2.395	1.577	5	402	1.577
2.342	5	122	2.343	1.501	5	152	1.501
2.329	5	230	2.330	1.480	7	004	1.479
2.316	5	202	2.317	1.433	1	114	1.432
				1.372	2	333	1.372

Chambre Guinier-de Wolff de 360 mm de circonférence, radiation $\text{CuK}\alpha$, ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), étalon interne de quartz; d(hkl) en Å.

TABLEAU 3. COMPOSITION CHIMIQUE DE LA NICKELAUSTINITE DE BOU-AZZER

Oxydes	1	2	3	4	5
CaO	23.32 %	23.00	22.71	21.81	22.02
NiO	20.40	11.51	12.00	1.15	29.32
CoO	1.22	2.33	0.87	5.19	
ZnO	6.88	11.80	10.13	24.13	
MgO	1.00	1.10	1.05	-	
CuO	0.06	3.23	5.73	-	
FeO	0.10	0.05	0.41	-	
As_2O_5	43.70	43.32	43.92	44.25	45.12
H_2O	(3.32)	(3.66)	(3.08)	(3.47)	3.54
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Nombre d'ions sur la base de $2(\text{Ca}+\text{Ni}+\text{Co}+\text{Zn}+\text{Mg}+\text{Cu}+\text{Fe})$

Ca	1.01	1.01	1.01	1.01	
Ni	0.67	0.38	0.40	0.04	
Co	0.04	0.08	0.03	0.18	
Zn	0.21	0.36	0.31	0.77	
Mg	0.06	0.07	0.06		
Cu	0.01	0.10	0.18		
Fe			0.01		
As	0.93	0.93	0.95	1.00	

1 - Nickelaustinite la plus riche en NiO.

2 - Nickelaustinite la plus pauvre en NiO.

3 - Nickelaustinite cuprifère.

4 - Austinite cobaltifère de Bou-Azzer (Fontan et al. 1977); analyse recalculée en tenant compte des inclusions de dolomite et de conchalcite.

5 - Composition théorique pour $\text{CaNi}(\text{AsO}_4)(\text{OH})$.

TABLEAU 4. COORDONNÉES ATOMIQUES ET FACTEURS DE TEMPERATURE ISOTROPE EQUIVALENTS (Å) AVEC LEUR ECART TYPE

	x	y	z	B(ég)
Ca	.3687(5)	.1704(3)	.4761(6)	0.8(0.1)
Ni	.2405(4)	.5049(3)	.2558(6)	0.8(0.1)
As	.1182(3)	.1812(2)	.0165(3)	0.6(0.1)
O(1)	-.0549(18)	-.0627(14)	-.0106(26)	1.1(0.4)
O(2)	.2839(21)	-.0668(15)	.0842(22)	1.1(0.5)
O(3)	.1463(19)	.2749(15)	-.2322(23)	0.8(0.4)
O(4)	.1024(21)	.2960(14)	.2430(22)	0.9(0.4)
O(5)	.3978(17)	.4255(11)	.4967(24)	0.7(0.3)
H(5)	.475(28)	.971(22)	.010(44)	0.7

sous-estimée, ce qui fait que le nombre d'ions de la formule structurale a été calculé sur la base de 2 cations (Ca + Ni + ...) (Tableau 3).

Il est probable que des variations plus considérables existent à l'échelle du gisement, et peut-être trouvera-t-on de nombreux termes intermédiaires, avec l'austinite d'une part et avec un terme purement cobaltifère d'autre part.

DÉTERMINATION DE LA STRUCTURE CRISTALLINE

La structure cristalline des minéraux de cette famille a été déterminée par Qurashi & Barnes (1963); cependant nous avons entrepris cette nouvelle détermination en vue d'une comparaison avec la structure de la conicalcite et afin d'étudier la liaison hydrogène.

Les paramètres du cristal, de dimensions $0.04 \times 0.04 \times 0.17$ mm, ont été affinés à l'aide d'un diffractomètre Philips PW 1100 (anticathode au molybdène; $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$) à partir de 25 réflexions; les valeurs, très proches des précédentes (Tableau 1), sont: a 7.460(3), b 8.950(4), c 5.914(2) Å, V 394.9 Å³. Le cristal a été étudié pour des angles inférieurs ou égaux à 35° ($0 \leq h \leq 12$, $0 \leq k \leq 14$, $0 \leq l \leq 9$) avec trois raies de référence ($\bar{1}30$, $\bar{1}\bar{1}\bar{2}$, $20\bar{1}$) mesurées toutes les heures (sans variations); sur 1031 réflexions indépendantes, 761 ont été retenues après corrections de Lorentz et de polarisation ($F_0 \geq 12.05$ et $\theta \geq 4.9^\circ$). Un tableau qui contient les facteurs de structure a été déposé à l'Institut canadien de l'information scientifique et technique, Conseil national de recherches, Ottawa, Ontario, Canada, K1A 0S2.

La fonction de Patterson tridimensionnelle a permis de placer les atomes As et Ni; les autres atomes ont été localisés par des synthèses de Fourier successives. L'affinement des coordonnées atomiques et des facteurs de température (Tableau 4) a été effectué par moindres carrés (matrice complète) en minimisant la fonction $\Sigma w(\Delta F)^2$. Les facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents sont donnés par: $B(\text{ég}) = 4/3 \Sigma_i \Sigma_j B_{ij} a_i a_j$.

Les facteurs de diffusion atomique sont ceux des *International Tables for X-Ray Crystallography* (1974) pour O⁻ et les cations, compte tenu de la

contribution de la dispersion anormale; pour O²⁻, les valeurs sont celles de Tokonami (1965), et pour l'hydrogène, celles de Stewart *et al.* (1965). La correction d'absorption utilisée est celle de Robert *et al.* (1980).

Avec des facteurs d'agitation thermique isotrope, le facteur résiduel R est égal à 0.101; après affinement avec des facteurs d'agitation thermique anisotrope, une série de Fourier différence a permis de placer l'atome d'hydrogène et d'affiner ses coordonnées (Tableau 4). Nous avons obtenu un R résiduel final de 0.068 pour les 761 réflexions retenues et un R pondéré $R_w = 0.082$ ($w = 1$), avec $R = \Sigma |\Delta F| / \Sigma |\Delta F_0|$ et $R_w = (\Sigma w |\Delta F|^2 / \Delta w F_0^2)^{1/2}$. La structure énantiomorphe a également été testée.

DISCUSSION DE LA STRUCTURE

La structure de la nickelaustinite est isomorphe avec celle de la conicalcite $\text{CaCu}(\text{AsO}_4)(\text{OH})$ (Qurashi & Barnes 1963) et consiste en un assemblage de tétraèdres $[\text{AsO}_4]$, d'octaèdres $[\text{Cu}(\text{O}_4(\text{OH})_2)]$ et d'antiprismes à base carrée $[\text{Ca}(\text{O}_7\text{OH})]$. Les octaèdres mettent deux arêtes opposées en commun pour former des chaînes parallèles à l'axe c et reliées entre elles par l'intermédiaire de tétraèdres $[\text{AsO}_4]$ isolés, formant ainsi une armature dans laquelle se logent les ions Ca^{2+} (Figs. 3, 4). Les affinements réalisés, d'une part avec les sites octaédriques occupés par 75% de nickel et 25% de zinc, et d'autre part avec ces mêmes sites complètement occupés par le nickel, n'ont pas montré de différences significatives dans les coordonnées atomiques (et donc dans les distances interatomiques). Pour simplifier nous considérerons donc par la suite que ce site est entièrement occupé par le nickel.

Environnement des ions As^{5+}

Les tétraèdres $[\text{AsO}_4]$ sont difformes, avec des distances As-O comprises entre 1.65 et 1.71 Å (Tableau 5), et des angles O-As-O variant de 101.9 à 114.9°. Cette déformation est moins marquée que dans la conicalcite, où les distances As-O vont de 1.60 à 1.74 Å, tandis que les angles O-As-O varient de 102 à 117°.

Environnement des ions Ni^{2+}

Comme on pouvait s'y attendre, l'octaèdre $[\text{Ni}(\text{O}_4\text{OH})_2]$ est nettement plus régulier que l'octaèdre $[\text{Cu}(\text{O}_4\text{OH})_2]$ de la conicalcite. Les distances Ni-O sont comprises entre 2.19 et 1.95 Å (Tableau 5), alors que les distances Cu-O varient de 2.38 à 1.95 Å (Qurashi & Barnes 1963). Cette différence se retrouve aussi dans les distances O-O de l'octaèdre, comprises entre 2.81 et 3.17 Å pour la nickelaustinite et entre 2.74 et 3.22 Å pour la conicalcite.

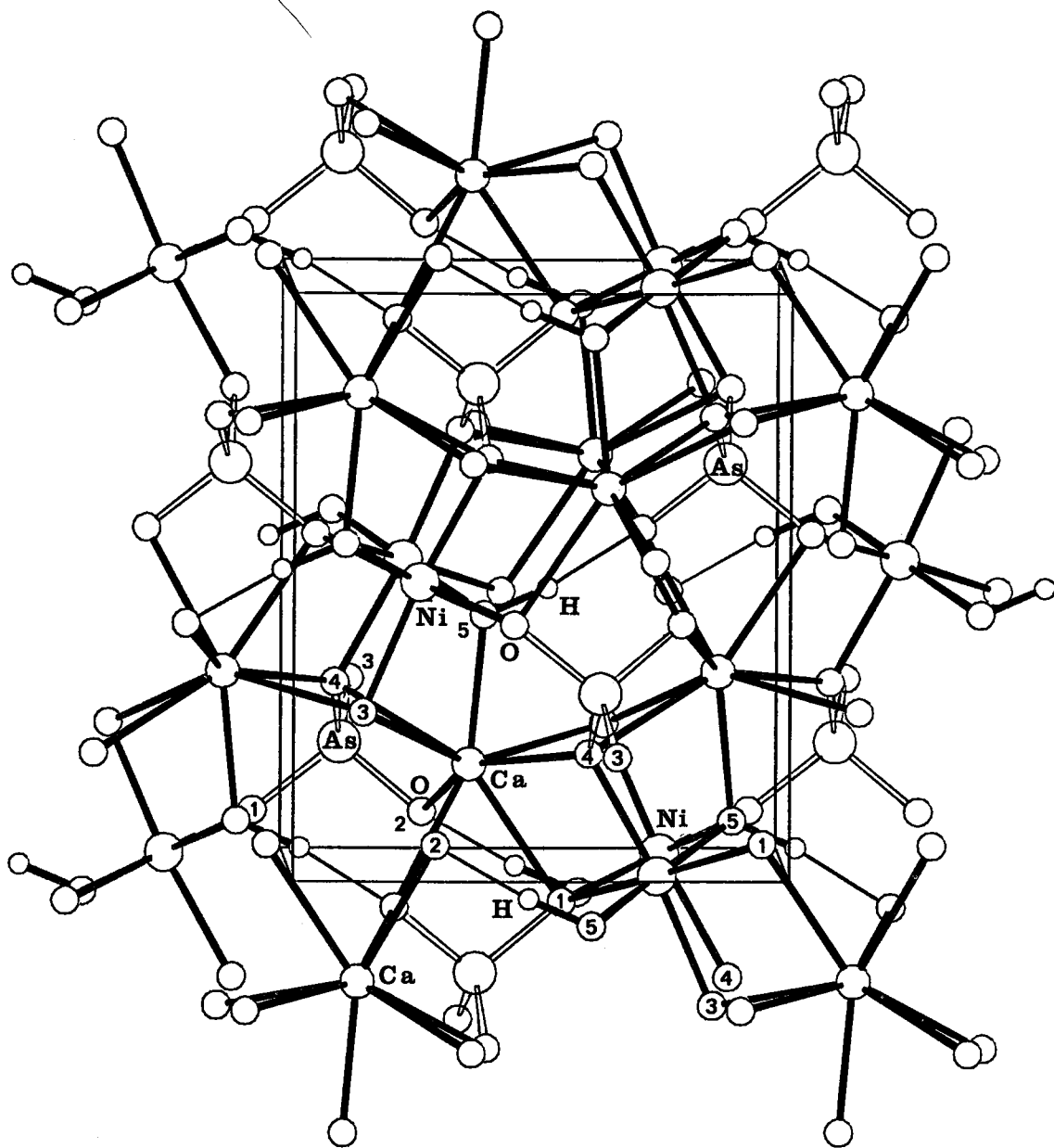


FIG. 3. Vue de la structure de la nickelaustinite suivant une direction proche de c . L'origine est située sur le sommet inférieur arrière gauche, a étant horizontal et b vertical. Les liaisons hydrogène sont représentées en traits fins.

Environnement de l'ion Ca^{2+}

Les distances Ca-O de l'antiprisme à base carrée sont comprises entre 2.30 et 2.67 Å, avec une moyenne de 2.52 Å. Ces valeurs sont proches de celles de la conicalcite: respectivement, 2.36 et 2.68 Å, avec une moyenne de 2.51 Å.

Liaison hydrogène

Le groupement hydroxyle, avec une distance O(5)-H(5) de 1.0(2) Å, forme une liaison hydrogène donneur H(5)...O(2) de 1.7(2) Å; l'angle O(5)-H(5)...O(2) est égal à 165° pour une distance O(5)...O(2) égale à 2.73(2) Å.

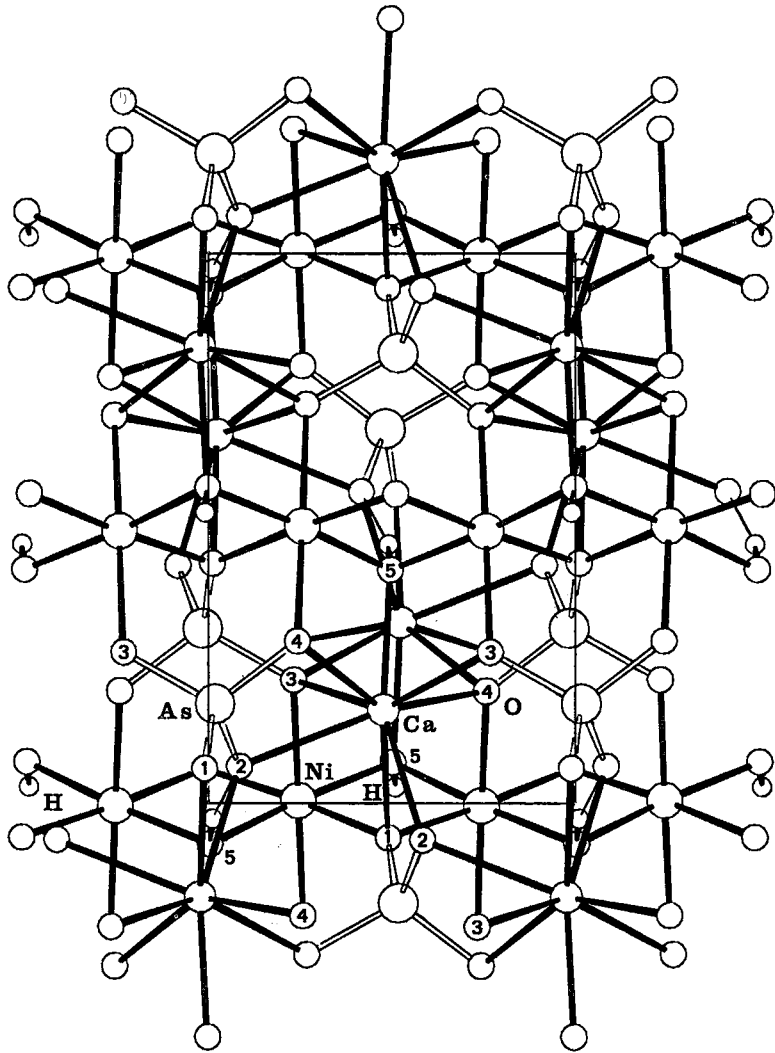


FIG. 4. Projection orthogonale de la structure suivant *a*. L'origine est située sur le coin inférieur gauche, *c* étant horizontal et *b* vertical. Les liaisons hydrogène sont représentées en traits fins.

TABLEAU 5. VALEUR DES DISTANCES INTERATOMIQUES (Å) AVEC LEUR ECART TYPE

ions As ⁵⁺		ions Ni ²⁺		ions Ca ²⁺	
As - O(1)	1.68(1)	Ni - O(iiii)	2.11(2)	Ca - O(1)	2.51(1)
As - O(2)	1.65(1)	Ni - O(iiv)	2.19(1)	Ca - O(2)	2.58(1)
As - O(3)	1.71(1)	Ni - O(3)	2.15(1)	Ca - O(2ii)	2.49(1)
As - O(4)	1.69(1)	Ni - O(4)	2.14(1)	Ca - O(3)	2.57(1)
moyenne	1.68	Ni - O(5)	1.98(1)	Ca - O(3iv)	2.57(1)
		Ni - O(5ii)	1.95(1)	Ca - O(4)	2.67(1)
		moyenne	2.09	Ca - O(4iv)	2.43(1)
				Ca - O(5)	2.30(1)
				moyenne	2.52

TABLEAU 6. SOMMATION DES VALENCES ELECTROSTATIQUES POUR CHAQUE ANION

anions	Ca ²⁺	Ni ²⁺	As ⁵⁺	H ⁺	Σ
O(1)	0.23	0.29-0.24	1.26		2.02
O(2)	0.20-0.24		1.41	0.19	2.04
O(3)	0.20-0.20	0.26	1.13		1.79
O(4)	0.16-0.27	0.27	1.22		1.92
O(5)	0.37	0.41-0.45		0.81	2.04
				moyenne	1.96

Code des opérations de symétrie: (i) *x, y, z*; (ii) $1/2-x, -y, 1/2+z$; (iii) $-x, 1/2+y, 1/2-z$; (iv) $1/2+x, 1/2-y, -z$.

Dans le Tableau 6 sont groupées les valeurs des liaisons électrostatiques arrivant aux différents ato-

mes d'oxygène, calculées selon la formule de Brown et Wu (1976) pour les atomes lourds et selon Brown (1976) pour la liaison hydrogène. La somme des valences électrostatiques afférentes à chaque atome d'oxygène reste voisine de 2 à l'intérieur des limites généralement acceptées, la valeur moyenne étant égale à 1.96.

PROGRAMMES UTILISÉS

Pour l'affinement, une modification du programme de Busing *et al.* (1962) a été utilisée, et pour les dessins, le programme ORTEP II de Johnson (1976).

REMERCIEMENTS

Les auteurs tiennent à remercier les rapporteurs du Canadian Mineralogist pour leurs critiques constructives.

RÉFÉRENCES

- BROWN, I.D. (1976): On the symmetry of O-H...O hydrogen bonds. *Acta Cryst.* **A32**, 24-31.
- _____ & WU, K.K. (1976): Empirical parameters for calculating cation-oxygen bond valences. *Acta Cryst.* **B32**, 1957-1959.
- BUSING, W.R., MARTIN, K.O. & LEVY, H.A. (1962): ORFLS, a Fortran crystallographic least-square program. *Oak Ridge Nat. Lab., Rep.* **ORNL-TM-305**.
- FONTAN, F., ORLIAC, M., PERMINGEAT, F. & PILLARD, F. (1977): Une nouvelle variété d'austinite: l'austinite cobaltifère du district cobalto-nickelifère de Bou-Azzer (Maroc). *Notes Serv. géol. Maroc* **37**, 123-128.
- INTERNATIONAL TABLES FOR X-RAY CRYSTALLOGRAPHY. **IV. REVISED AND SUPPLEMENTARY TABLES.** Kynoch Press, Birmingham, England.
- JOHNSON, C.K. (1976): ORTEP II. *Oak Ridge Nat. Lab., Rep.* **ORNL-5138**.
- QURASHI, M.M. & BARNES, W.H. (1963): The structures of the minerals of the descloizite and adelite groups. IV. Descloizite and conicalcite. Part 2. The structure of conicalcite. *Can. Mineral.* **7**, 561-577.
- ROBERT, F., TEZE, A., HERVE, G. & JEANNIN, Y. (1980): The crystal structure of $K_4(\beta_1\text{-SiMoW}_{11}\text{O}_{40})$. *Acta Cryst.* **B36**, 11-15.
- STEWART, R.F., DAVIDSON, E.R. & SIMPSON, W.T. (1965): Coherent X-ray scattering for the hydrogen atom in the hydrogen molecule. *J. Chem. Phys.* **42**, 3175-3187.
- TOKONAMI, M. (1965): Atomic scattering factor for O^{2-} . *Acta Cryst.* **19**, 486.
- Reçu le 25 février, 1986, manuscrit révisé accepté le 7 janvier, 1987.