

## Structures cristallines de la métavariscite et de la métastrengite <sup>(1)</sup>

PAR J. BORENSZTAJN,

Laboratoire de Minéralogie Cristallographie, Laboratoire associé au C. N. R. S., Paris.

**Résumé.** — Les structures cristallines de la métavariscite,  $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et de la métastrengite,  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , ont été déterminées par diffraction des rayons X. Les relations de dimorphisme de ces minéraux avec ceux de la famille de la variscite ont été mises en évidence en comparant ces structures avec celles de la scorodite,  $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et du phosphate d'indium bi-hydraté  $\text{InPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

### I. — INTRODUCTION.

#### ET RAPPEL DE TRAVAUX ANTÉRIEURS.

##### a) Minéralogie et cristallographie.

Les orthophosphates neutres, bihydratés, d'aluminium et de fer trivalent, de formule globale  $\text{MePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , forment deux familles de minéraux naturels isomorphes. Les arséniate correspondants ne sont connus que dans l'une de ces séries. Les cristaux de celle-ci, de symétrie orthorhombique, se présentent généralement sous forme d'octaèdre où les faces (111) dominant. Ce sont la variscite  $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , la strengite  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , la scorodite  $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Schaller, W. T. 1916; Strunz, H. et Sztrokay, K. von, 1939; Strunz, H. et Wilk, H., 1960) et la mansfieldite  $\text{AlAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Allen, V. T., Fahey, J. J., Axelrod, J. M., 1948).

On connaît aussi trois composés minéraux synthétiques, isomorphes de ces minéraux naturels : il s'agit des phosphates bihydratés de thallium et d'indium,  $\text{TlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{InPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , ainsi que l'arséniate de thallium  $\text{TlAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Mooney-Slater, R. C. L., 1961).

Les phosphates de la seconde série, de symétrie monoclinique, sont la métavariscite  $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et la métastrengite (ou encore phosphosidérite)  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Ils se présentent généralement

sous forme de prismes aplatis suivant la direction (010). En fait, le remplacement isomorphe est possible. Il est peu étendu pour les anions de la première série, mais continu pour le fer et l'aluminium. En particulier, les phosphates naturels mixtes de fer et d'aluminium ont été appelés barrandite et clinobarrandite, selon qu'ils ont la symétrie orthorhombique ou monoclinique (Mc Connell, D., 1939, 1940).

Le groupe d'espace de la famille des minéraux orthorhombiques est  $Pcab$  (Kokkoros, P., 1938). La structure de la scorodite a été déterminée approximativement au moyen de diagrammes de cristal tournant et du diagramme de Weissenberg d'une strate équatoriale, par la méthode d'essais et erreurs (Kiryama, R. et Sakurai, K., 1949). Celle du phosphate d'indium a été établie par étude de diagrammes de Weissenberg et affinement par la méthode des moindres carrés (Mooney-Slater, R. C. L., 1961). Cette dernière détermination de structure, beaucoup plus précise, confirme celle trouvée pour la scorodite.

Les paramètres cristallins et le groupe d'espace des minéraux monocliniques ont été déterminés par D. Mc Connell (1939, 1940).

Le tableau I donne les paramètres cristallins, le groupe de symétrie des phosphates et arséniate de fer et d'aluminium bihydratés (1) d'après W. Kleber et K. Weiner (1958) pour les minéraux naturels orthorhombiques, (2) d'après D. Mc Connell pour les minéraux naturels monocliniques et (3) d'après R. C. L. Mooney-Slater (1961) pour les minéraux synthétiques orthorhombiques.

(1) Ce travail fait partie d'une thèse de doctorat d'État ès Sciences Physiques qui sera soutenue devant la Faculté des Sciences de Paris avant le 28 février 1967.

Un exemplaire dactylographié de cette thèse sera enregistré au Centre de documentation du C. N. R. S. sous le numéro A. O. 1121.

TABLEAU I.

Nom	Variscite (1)	Strengite (1)	Scorodite (1)	Mansfieldite (1)	(3)	(3)	(3)	Métavariscite (2)	Méta- strengite (2)
Formule	$\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{AlAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{InPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{TlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{TlAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Densité	2,57	2,87	3,28	3,03	3,45	4,63	4,93	2,54	2,76
Groupe d'espace	Pbca	Pbca	Pbca	Pbca	Pbca	Pbca	Pbca	$\text{P}2_1/n$	$\text{P}2_1/n$
Z	8	8	8	8	8	8	8	4	4
a	9,85 $\pm 0,03$	10,05 $\pm 0,03$	10,30 $\pm 0,03$	10,10	10,36	10,39	10,48	5,14	5,32
b	8,50 $\pm 0,03$	8,65 $\pm 0,03$	8,90 $\pm 0,03$	8,72	8,84	8,87	9,16	9,45	9,75
c	9,55 $\pm 0,03$	9,80 $\pm 0,03$	10,00 $\pm 0,03$	9,66	10,19	10,31	10,49	8,45	8,65
$\beta$								90°	90° 36'

b) **Synthèses,  
propriétés physico-chimiques.**

La préparation des poudres de phosphates d'aluminium et de fer est aisée, soit par action de solutions phosphoriques plus ou moins concentrées sur l'aluminium (Forest, J., 1963) et sur l'alumine (Bouvier d'Yvoire, F., 1961), soit par hydrolyse du phosphate monoferrique  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$  (Rémy, P. et Boullé, A., 1961).

On obtient toujours avec les solutions les plus concentrées, la forme monoclinique, et avec les solutions diluées, la forme orthorhombique, les concentrations intermédiaires donnant des mélanges des deux types de cristaux.

Ces préparations peuvent aussi se faire par hydrolyse d'un mélange de dihydrogéno-phosphate de sodium et de trichlorure d'aluminium, à pH fixe (Cole W. et Jackson, M. L., 1950; Haseman, J. F.; Lehr, J. R.; Smith, J. P., 1951).

La mansfieldite a été préparée en mélangeant des solutions concentrées d'anhydride arsénique et d'alumine (Martin, R., Masson, J., Duc Mauge, C., Guérin, H., 1959).

Les études des courbes d'analyse thermogravimétrique (Bouvier d'Yvoire, F., 1961; Rémy, P. et Boullé, A., 1961; Wilk, H., 1959) et d'analyse thermique différentielle (Wilk, H., 1959; Arlidge, E. Z. et coauteurs, 1963) ont montré, pour les deux séries de minéraux naturels, un seul départ d'eau vers 140° C.

Les différences entre les liaisons chimiques de ces phosphates ont été étudiées au moyen des spectres d'absorption infrarouge. Ces spectres n'ont pas permis de mettre en évidence des liaisons P-OH qui confirmeraient les formules chimiques développées  $\text{Me}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{PO}_4^-$  (Cole, C. V. et Jackson, M. L., 1950; Lindsay, W. L., Peech, M. et Clark, J. S., 1959) ou  $\text{Me}(\text{OH})^{2+} + \text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  (Mooney-Slater, R. C. L., 1961) qui ont été attribuées à ces minéraux. Ils ont montré que les seules différences, détectables au moyen des rayons infrarouges, entre la variscite et la métavariscite étaient dues à des différences entre des liaisons hydrogènes de chacune de ces deux structures.

II. — DÉTERMINATION  
DE LA STRUCTURE ATOMIQUE  
DE LA MÉTAVARISCITE  
ET DE LA MÉTASTRENGITE.

Dans le présent travail, les structures cristallines de la métavariscite et de la méta-

strengite ont été déterminées au moyen de la diffraction des rayons X et comparées à celles des minéraux orthorhombiques.

a) **Recueil et traitement des données  
de l'espace réciproque.**

On trouve de très beaux cristaux de ces deux espèces et leur réglage pour les clichés de rayons X à l'aide d'un goniomètre optique à trois cercles est aisé.

Les intensités des réflexions de Bragg ont été recueillies sur une chambre de Weissenberg utilisant le rayonnement  $K\alpha$  du cuivre pour la métavariscite, et sur un rétigraphe Rimsky utilisant le rayonnement  $K\alpha$  du molybdène pour la métastrengite, pour diminuer la dispersion anormale et l'absorption dues au fer. Les intensités des taches sur les diagrammes ont été estimées visuellement par comparaison avec des échelles; les corrections de Lorentz et de polarisation ont été effectuées sur respectivement 650 et 720 réflexions indépendantes.

Les extinctions systématiques

$$\begin{array}{ll} hol & h + l = 2n \\ oko & k = 2n \end{array}$$

et la symétrie du réseau réciproque ont permis de confirmer le groupe de symétrie  $P2_1/n$  donné par D. Mc Connell (1940).

La correction de Wilson a donné un facteur de température sensiblement nul. La mise à l'échelle absolue des intensités a été faite en corrigeant les erreurs systématiques (Rimsky, A., 1959).

Le principe de cette correction est basé sur la conservation du pouvoir réflecteur du cristal dans une zone de l'espace réciproque suffisamment grande. Cette conservation est exprimée par la relation de Wilson :

$$\sum_{\kappa} F_{hkl}^2 = \sum_{\kappa} \sum_j (f_{hkl}^2)_j$$

où  $F_{hkl}$  sont les facteurs de structure des nœuds  $hkl$  de l'espace réciproque compris dans la zone Z et  $f$  les facteurs de diffusion des atomes  $j$  dans la même zone Z.

A chaque nœud de l'espace réciproque  $\vec{\mathcal{H}}$ , on peut associer un coefficient  $K_{\vec{\mathcal{H}}}$  égal au rapport de la somme des intensités corrigées de Lorentz et de polarisation à celle des carrés de facteurs de diffusion atomique; ces sommes sont effectuées dans une zone de l'espace réci-

proque assez grande, admettant le nœud  $\vec{H}$  comme centre de symétrie :

$$K_{\vec{H}} = \frac{\sum_{\vec{r}} I}{\sum_{\vec{r}} \sum_j f_j^2}$$

La somme sur les atomes  $j$  est effectuée sur l'ensemble des atomes contenus dans la maille cristalline. Celles sur les zones sont faites successivement autour de chaque nœud. Une extrapolation est nécessaire pour ceux situés au bord de la sphère d'Ewald. En l'absence d'erreurs systématiques, on obtient, pour chaque strate, une carte sensiblement uniforme des coefficients  $K_{\vec{H}}$  qui représentent alors le facteur d'échelle entre l'observation et le calcul. Et on peut calculer le facteur de température globale en faisant la correction de Wilson sur les facteurs  $K_{\vec{H}}$ . Ceux-ci peuvent aussi comprendre des termes correspondant à des erreurs systématiques dues, par exemple, à l'absorption ou à la fluorescence qui peuvent être ainsi partiellement corrigées.

#### b) Interprétation des diagrammes de Patterson.

L'hypothèse de base pour la structure a été obtenue en étudiant les sections de Patterson de la métastrengite, perpendiculaires à la direction  $[010]$ .

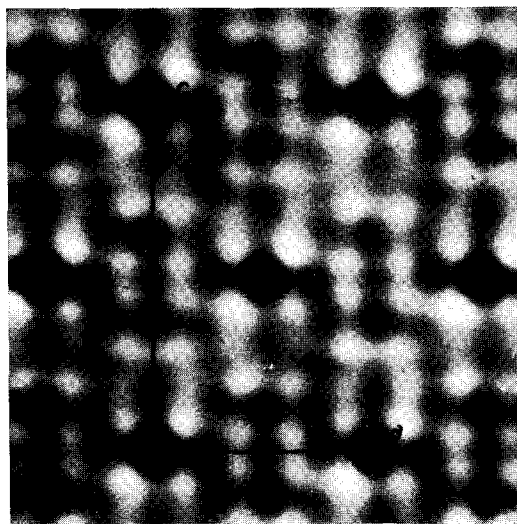


Fig. 1. — Métastrengite, projection de Patterson,  $xOz$ .

La section de Patterson au niveau  $Y = 0$  (fig. 2) contient un vecteur parallèle à l'axe  $c$ , correspondant à une distance interatomique de l'ordre de 3,2 Å. Il a été interprété comme un vecteur Fe-P fortuitement parallèle à l'axe  $c$ ; un second pic, plus faible, correspondant à un vecteur parallèle au premier et plus court, semble correspondre à un vecteur Fe-O.

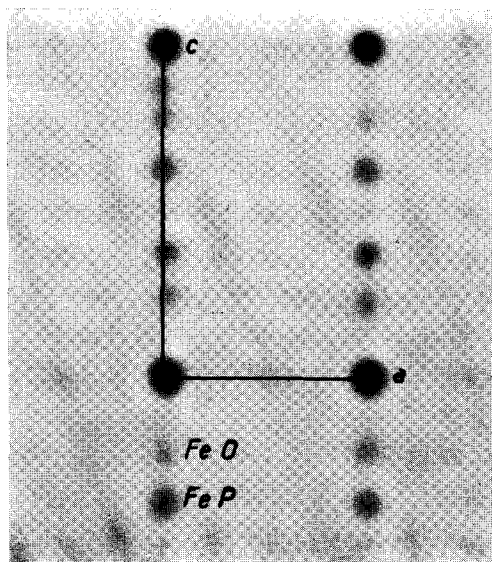


Fig. 2. — Métastrengite, section de Patterson,  $Y = 0$ .

La section de Patterson au niveau  $Y = 1/2$  (fig. 3) contient des pics correspondant à des vecteurs joignant un atome à son homologue

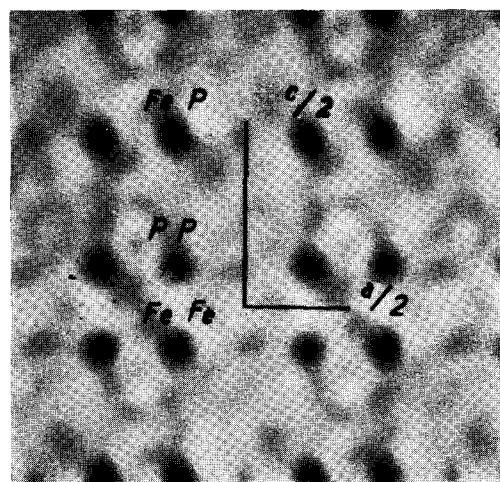


Fig. 3. — Métastrengite, section de Patterson  $Y = 1/2$ .

par rapport à l'axe de symétrie binaire hélicoïdal. On y trouve trois principaux systèmes de vecteurs dont l'un, correspondant au pic d'intensité maximum, a été attribué à un vecteur Fe-Fe; un autre, d'intensité moyenne, est dû à un vecteur Fe-P dont la présence dans cette section est fortuite, comme dans la section  $Y = 0$ . Le troisième pic est dû à un vecteur P-P. On a pu ainsi déterminer les positions approximatives des atomes de Fe et de P par rapport aux axes binaires hélicoïdaux et donc par rapport aux deux axes  $a$  et  $c$ .

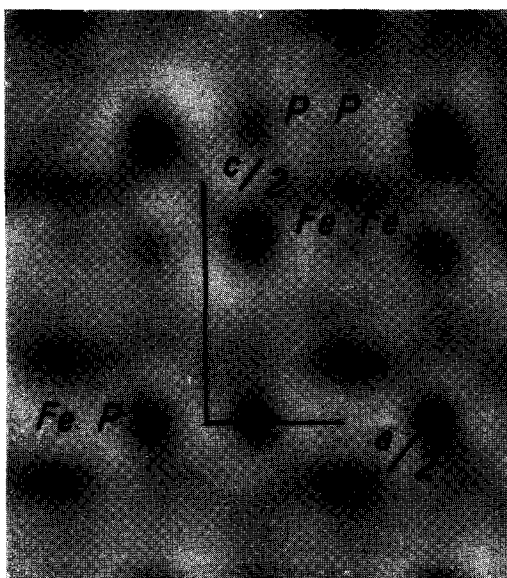


FIG. 4. — Métastréngite, section de Patterson,  $Y = 1/3$ .

La section de Patterson au niveau  $Y = 1/3$  (fig. 4) a permis de trouver approximativement l'ordonnée  $y$  des atomes les plus lourds de la maille. En effet les sections aux niveaux  $Y = 1/2$  et  $Y = 1/3$  sont semblables, et le système de vecteurs de l'une est décalé de  $1/2 (\vec{a} + \vec{c})$  par rapport à l'autre. Si  $x, y$  et  $z$  sont les coordonnées d'un atome, son homologue par rapport à l'axe binaire hélicoïdal placé en  $(1/4 \vec{a}; 1/4 \vec{c})$  aura pour coordonnées correspondantes :  $1/2 - x; 1/2 + y; 1/2 - z$ ; et les deux pics de Patterson auront pour composantes :

$$1/2 - 2x; 1/2; 1/2 - 2z \text{ et } : 1/2 + 2x; 1/2; 1/2 + 2z.$$

Dans la section  $Y = 1/3$ , on retrouve les

mêmes pics décalés de  $1/2 (\vec{a} + \vec{c})$ , soit avec les coordonnées :

$$\begin{array}{l} -2x; Y; -2z \\ 2x; Y; 2z \end{array}$$

Cela correspond à la symétrie par rapport à un centre placé à l'origine si  $Y = 2y$ . Donc  $y = 1/6$ .

Les sections de Patterson de la métavariscite, perpendiculaires à la direction  $[100]$ , ainsi que les projections généralisées, ont confirmé cette interprétation tout en permettant de préciser les valeurs des ordonnées des atomes de phosphore et du métal.

Ces remarques ont été utilisées pour déconvoluer les projections de Patterson de la métavariscite et de la métastréngite. Mais la quasi-totalité des pics observés sur les photographies obtenues à l'aide du photo-sommateur de Von Eller sont interprétés par des vecteurs Me-Me, Me-P, et P-P. Un seul atome d'oxygène, détectable sur la section de Patterson au niveau  $Y = 0$ , a pu être placé.

Cette hypothèse de départ donne, sans aucun affinement, un facteur de reliabilité

$$R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|} = 0,40$$

pour les strates *hol* et *okl* de la métastréngite.

### c) Affinement.

Trois atomes d'oxygène par groupement formulaire ont alors été placés de façon à assurer les liaisons entre les atomes de fer et de phosphore, les molécules d'eau étant provisoirement négligées. Un affinement sur un programme de calcul procédant par essais et retouches, écrit par l'auteur en collaboration avec A. Rimsky, après avoir permis l'introduction de molécules d'eau par une étude de projection de Fourier, a finalement abaissé le facteur  $R$  pour les strates *hol* et *okl* de la métastréngite à 0,24. Ces résultats ont été utilisés comme point de départ pour deux affinements tridimensionnels par la méthode des moindres carrés à l'aide du programme de W. R. Busing et H. A. Lévy (1959).

Ces affinements ont conduit, après introduction du calcul des facteurs d'agitation thermique, supposés isotropes, de chacun des atomes, à des facteurs de reliabilité de 0,16 pour la métavariscite et 0,12 pour la métastréngite (fig. 5) (Borensztajn, J., 1965).

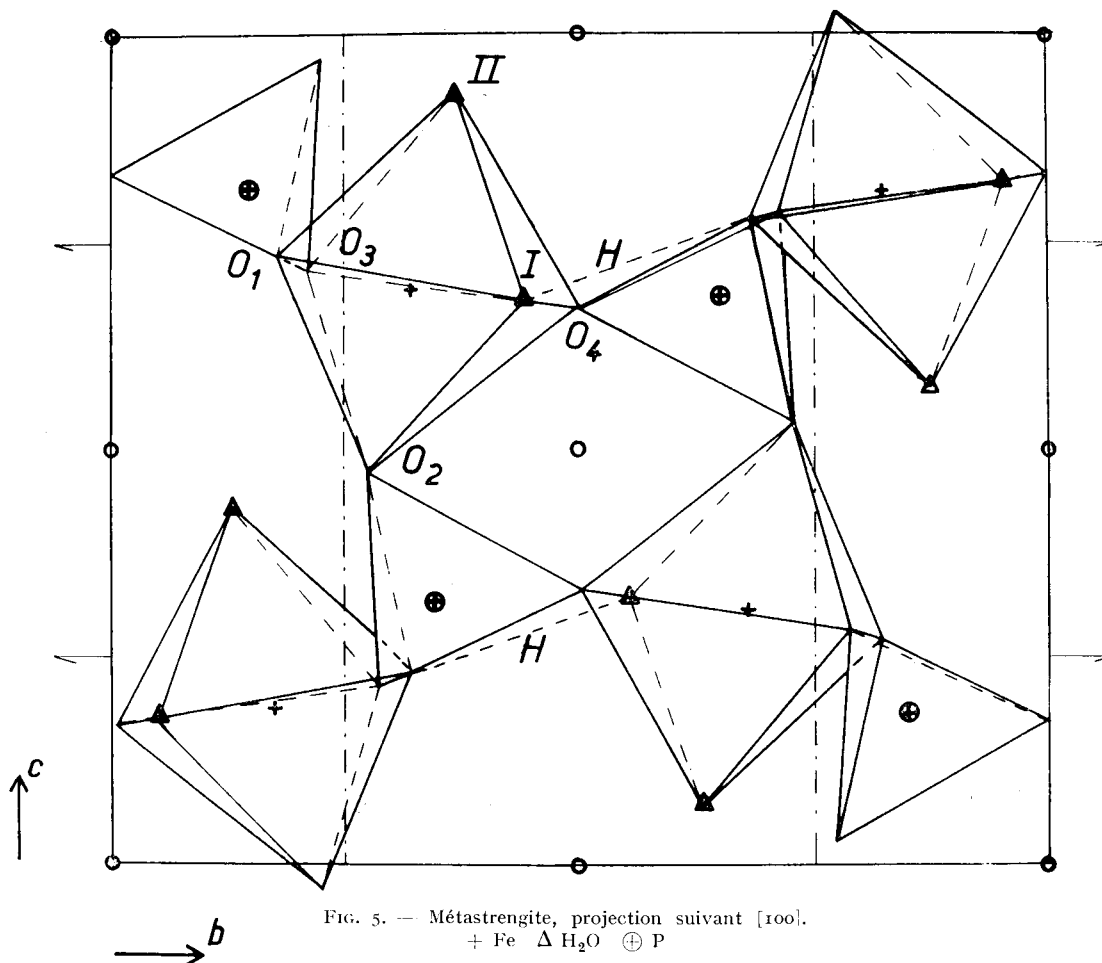


FIG. 5. — Métastrengite, projection suivant [100].  
+ Fe Δ H<sub>2</sub>O ⊕ P

TABLEAU II.

## Coordonnées atomiques et facteurs de température.

ATOME	$x$	$\sigma(x)$	$y$	$\sigma(y)$	$z$	$\sigma(z)$	B	$\sigma(B)$
MÉTAVARISCITE								
Al.....	0,406	0,001	0,3252	0,0004	0,3073	0,0005	0,58	0,09
P.....	0,408	0,0009	0,3532	0,0004	0,3164	0,0004	0,29	0,08
O <sub>1</sub> .....	0,343	0,002	0,318	0,001	0,232	0,001	0,3	0,2
O <sub>2</sub> .....	0,400	0,002	0,284	0,001	0,476	0,001	0,5	0,2
O <sub>3</sub> .....	0,325	0,003	0,204	0,001	0,280	0,001	0,8	0,2
O <sub>4</sub> .....	0,390	0,003	0,486	0,001	0,332	0,001	0,4	0,2
H <sub>2</sub> O (1).....	0,390	0,003	0,054	0,001	0,179	0,001	1,1	0,2
H <sub>2</sub> O (2).....	0,093	0,003	0,136	0,001	0,418	0,001	1,6	0,2
MÉTASTRENGITE								
Fe.....	0,4075	0,0004	0,3254	0,0004	0,3086	0,0003	0,68	0,05
P.....	0,412	0,0007	0,3514	0,0008	0,3158	0,0004	0,43	0,07
O <sub>1</sub> .....	0,338	0,002	0,324	0,002	0,232	0,001	1,05	0,2
O <sub>2</sub> .....	0,409	0,002	0,274	0,002	0,470	0,001	1,05	0,2
O <sub>3</sub> .....	0,297	0,002	0,210	0,002	0,283	0,001	0,72	0,2
O <sub>4</sub> .....	0,384	0,002	0,497	0,002	0,333	0,001	1,04	0,2
H <sub>2</sub> O (1).....	0,394	0,002	0,049	0,002	0,179	0,002	2,1	0,3
H <sub>2</sub> O (2).....	0,087	0,002	0,132	0,002	0,431	0,001	1,7	0,2

Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique correspondants sont donnés dans le tableau II; ces résultats ont été obtenus en utilisant les facteurs de diffusion des ions  $P^{5+}$ ,  $Me^{3+}$  pour les cations,  $O^{2-}$  pour les oxygènes liés au phosphore et celui de l'atome d'oxygène pour les molécules d'eau.

#### d) Discussion.

Le tableau III donne les distances interatomiques. Les distances P-O sont de l'ordre de 1,52 Å. Les écarts à cette distance, compte tenu de la précision des coordonnées atomiques,

TABLEAU III.

## Distances interatomiques.

MÉTAVARISCITE		MÉTASTRENGITE
P-O <sub>1</sub> .....	1,51 ± 0,02 Å	1,53 ± 0,03 Å
P-O <sub>2</sub> .....	1,50	1,53
P-O <sub>3</sub> .....	1,55	1,53
P-O <sub>4</sub> .....	1,53	1,49
Me-O <sub>1</sub> .....	1,90 ± 0,025 Å	1,98 ± 0,025 Å
Me-O <sub>2</sub> .....	1,87	1,98
Me-O <sub>3</sub> .....	1,91	1,94
Me-O <sub>4</sub> .....	1,85	2,02
Me-H <sub>2</sub> O (1).....	1,91	2,02
Me-H <sub>2</sub> O (2).....	1,94	2,12
O-O dans les tétraèdres PO <sub>4</sub>		
O <sub>1</sub> -O <sub>2</sub> .....	2,48 ± 0,03 Å	2,49 ± 0,035 Å
O <sub>1</sub> -O <sub>3</sub> .....	2,50	2,46
O <sub>1</sub> -O <sub>4</sub> .....	2,46	2,44
O <sub>2</sub> -O <sub>3</sub> .....	2,46	2,46
O <sub>2</sub> -O <sub>4</sub> .....	2,50	2,53
O <sub>3</sub> -O <sub>4</sub> .....	2,53	2,50
O-O dans les octaèdres MeO <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>		
O <sub>1</sub> -O <sub>2</sub> .....	2,68 ± 0,03 Å	2,78 ± 0,035 Å
O <sub>1</sub> -P <sub>3</sub> .....	2,68	2,88
O <sub>1</sub> -O <sub>4</sub> .....	3,74	3,99
O <sub>1</sub> -H <sub>2</sub> O (1).....	2,55	2,74
O <sub>1</sub> -H <sub>2</sub> O (2).....	2,67	2,88
O <sub>2</sub> -O <sub>3</sub> .....	2,61	2,74
O <sub>2</sub> -O <sub>4</sub> .....	2,72	2,98
O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O (1).....	2,73	2,96
O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O (2).....	3,81	4,10
O <sub>3</sub> -O <sub>4</sub> .....	2,71	2,88
O <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O (1).....	3,72	3,96
O <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O (2).....	2,66	2,85
O <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O (1).....	2,61	2,74
O <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O (2).....	2,62	2,81
H <sub>2</sub> O (1)-H <sub>2</sub> O (2).....	2,65	2,86
O-H <sub>2</sub> O entre polyèdres voisins		
H <sub>2</sub> O (1)-O <sub>1</sub> .....	2,64 ± 0,03 Å	2,64 ± 0,035 Å
H <sub>2</sub> O (1)-O <sub>4</sub> .....	2,61	2,64
H <sub>2</sub> O (2)-O <sub>3</sub> .....	2,89	2,80
H <sub>2</sub> O (2)-O <sub>1</sub> .....	2,98	2,96
H <sub>2</sub> O (2)-O <sub>2</sub> .....	3,01	3,02
H <sub>2</sub> O (2)-O <sub>2</sub> .....	2,94	3,00
H <sub>2</sub> O (2)-H <sub>2</sub> O (2).....	3,07	2,99

ne sont pas significatifs et les quatre atomes sont chimiquement équivalents. Les distances Me-O sont comprises entre 1,81 et 1,90 Å autour de l'aluminium et entre 1,94 et 2,02 Å autour du fer. Elles ne sont pas différenciables. L'une des distances Me-H<sub>2</sub>O est à peine plus longue que les distances Me-O, tandis que l'autre l'est notablement, surtout dans la métastrengite. La molécule la plus proche du métal est liée par deux liaisons H intenses à deux tétraèdres PO<sub>4</sub> correspondant à des distances de 2,64 Å. La molécule la plus éloignée du métal a, en dehors de l'octaèdre dont elle fait partie, quatre atomes d'oxygène et une molécule d'eau situées à environ 3 Å. On peut interpréter les différences de longueur des liaisons Me-H<sub>2</sub>O en admettant un résidu de charge négative à l'oxygène de l'eau, d'autant plus grand que les atomes d'hydrogène sont plus fortement liés en dehors de la molécule par des liaisons H.

L'ensemble est formé par un assemblage tridimensionnel de tétraèdres PO<sub>4</sub> partageant leurs quatre sommets avec quatre octaèdres MeO<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, dans lesquels les molécules d'eau sont situées sur une même arête. Les octaèdres d'une part, et les tétraèdres d'autre part, sont

isolés les uns des autres. Cet édifice cristallin est peu compact. Il est traversé par des canaux parallèles aux axes cristallographiques, dans lesquels on ne trouve que des molécules d'eau. Deux de ces trois canaux ont pour diamètre 4,2 Å environ, tandis que le troisième, parallèle à l'axe [100] fait 5,3 Å. Ce diamètre est assez grand pour que les molécules d'eau puissent circuler, dans la mesure où l'édifice cristallin n'est pas trop perturbé. Cela est d'autant plus facile qu'une des molécules d'eau se trouve au milieu de ce canal, tandis que l'autre est placée au bord. Ceci explique le succès des expériences de déshydratation partielle et de réhydratation de la métavariscite faites par F. Bouvier d'Yvoire.

### III. — COMPARAISON AVEC LES MINÉRAUX DE LA SÉRIE ORTHORHOMBIQUE.

#### a) Mailles cristallines.

La superposition des projections *xoz* de la métastrengite et *xyo* de la scorodite a donné les relations existant entre les paramètres cris-

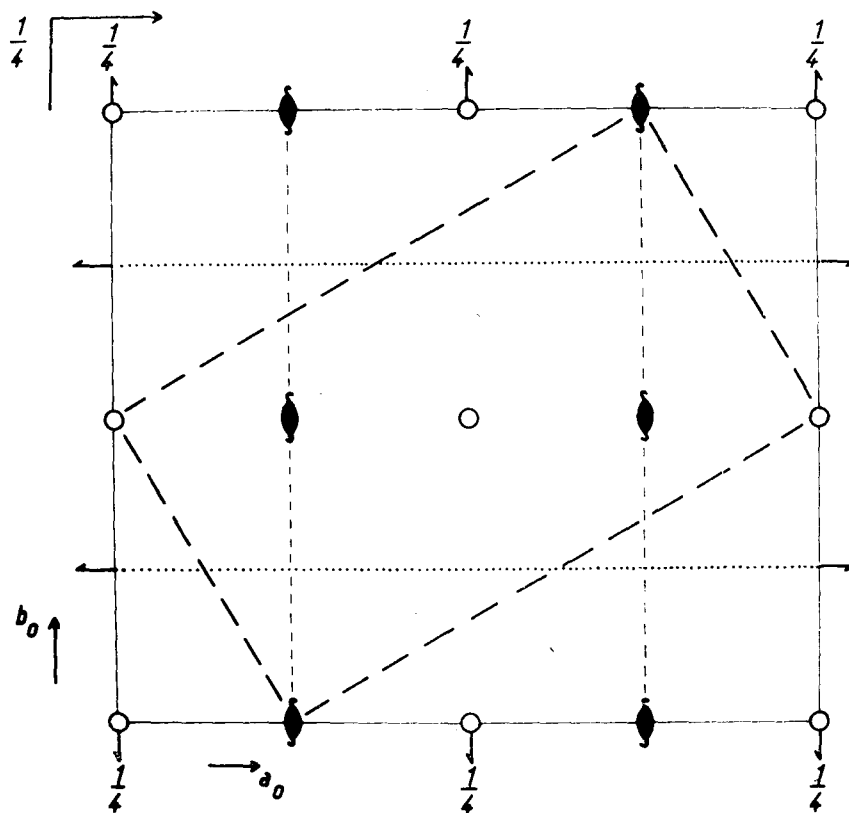


FIG. 6. — La maille orthorhombique  $Pbca$  et ses éléments de symétrie.

En tirets : La maille monoclinique  $P2_1/n$ .



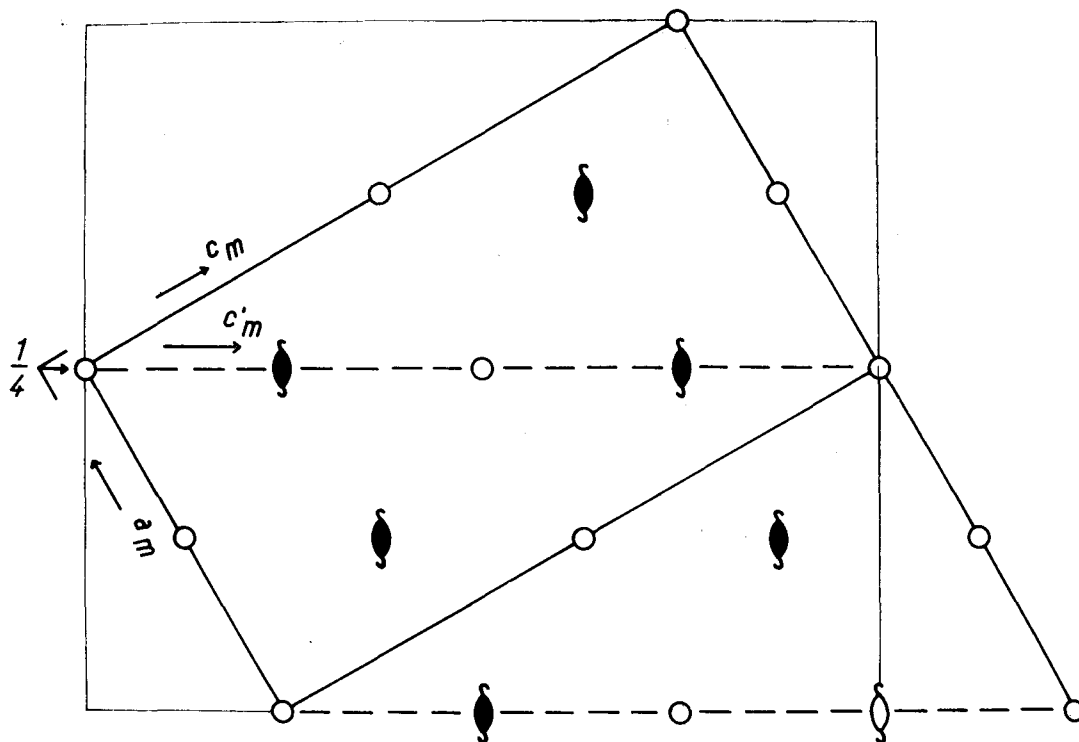


FIG. 7. — Les mailles monocliniques : en traits pleins : la maille  $P2_1/n$ ; en tirets et traits pleins : la maille  $P2_1/c$ ; en traits fins : la maille orthorhombique.

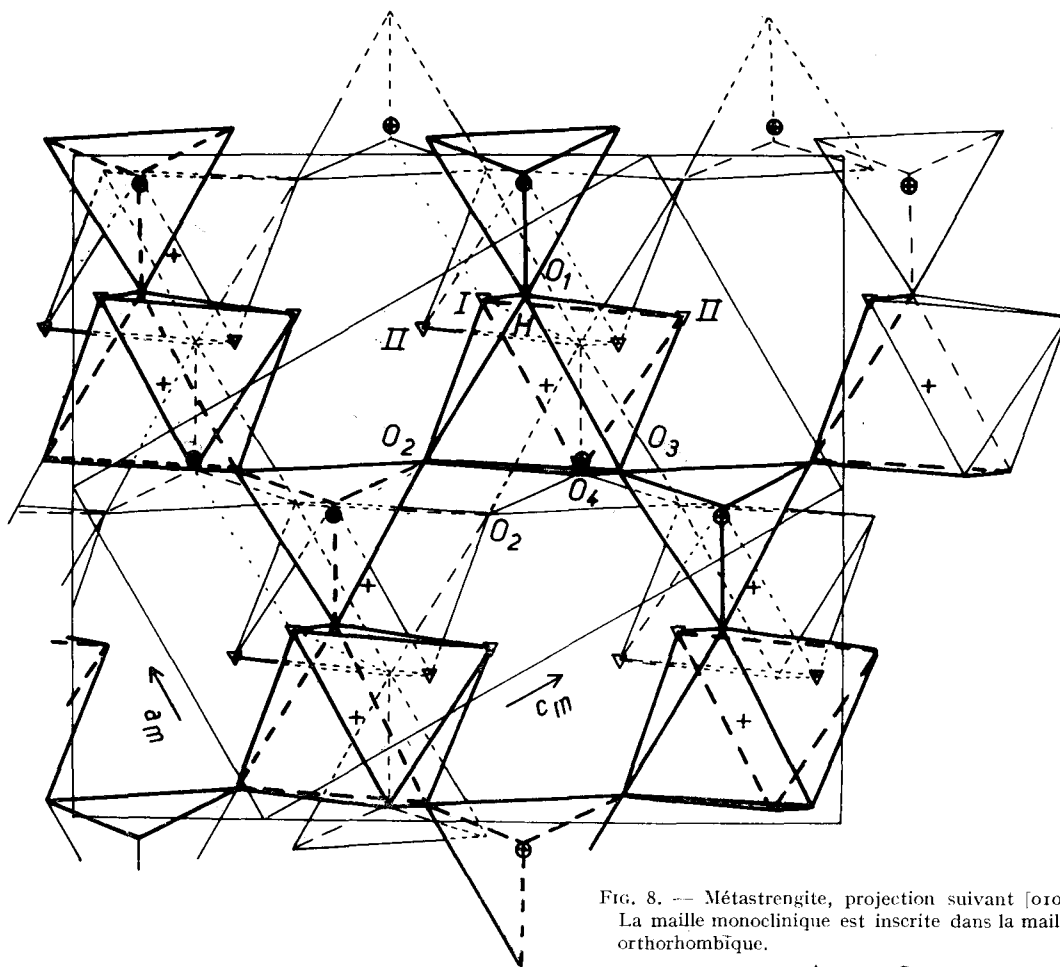


FIG. 8. — Métastréngite, projection suivant  $[010]$ .  
La maille monoclinique est inscrite dans la maille orthorhombique.



tallographiques des phases monoclinique et orthorhombique (indiqués respectivement *m* et *o*). Le repère orthorhombique choisi est celui de symétrie *Pbca* donné par R. C. L. Mooney-Slater (1961) (fig. 6, 7, 8 et 9) :

$$\begin{aligned}\vec{b}_m &= \vec{c}_o \\ \vec{a}_m &= 1/4 \vec{a}_o - 1/2 \vec{b}_o \\ \vec{c}_m &= 3/4 \vec{a}_o + 1/2 \vec{b}_o\end{aligned}$$

En changeant de repère monoclinique, et en prenant pour nouvel axe  $\vec{c}'_m$ , la diagonale de la face (010), telle que :

$$\vec{c}'_m = \vec{a}_m + \vec{c}_m = \vec{a}_o$$

le groupe d'espace des minéraux monocliniques, de  $P2_1/n$  devient  $P2_1/c$  qui est un sous-groupe, de *Pbca*.

#### b) Structure.

On trouve au centre de la figure 8 un élément de structure de la maille orthorhombique, comprenant un octaèdre et un tétraèdre. Cet élément se retrouve dans la structure monoclinique avec de légères distorsions du réseau des oxygènes. Dans les deux structures, il se répète de la même façon dans les directions  $\vec{a}_o$  et  $\vec{c}_o$  du repère orthorhombique, ou  $\vec{b}_m$  et  $\vec{c}'_m$  du second repère monoclinique. Dans la troisième direction, il y a deux possibilités de répétition de cet élément de base : la première

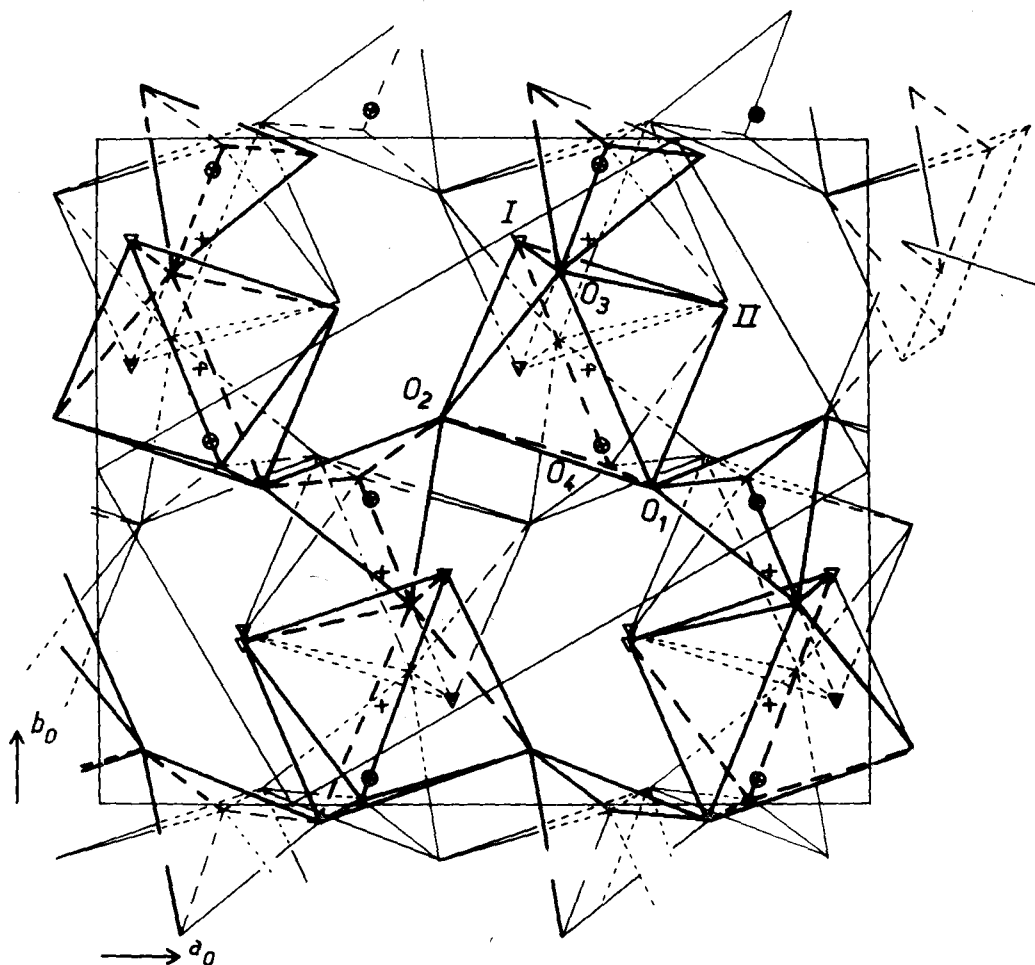


FIG. 9. —  $\text{InPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , projection suivant  $c_0$   
+ In  $\Delta$   $\text{H}_2\text{O}$   $\oplus$  P.

est une simple translation qui donne, en se répétant, une structure monoclinique ; la seconde est une symétrie par rapport à un plan normal à l'axe  $\vec{a}_0$ , suivie d'une translation  $1/2 \vec{c}_0$ . Et la répétition de ce double élément de base donne le cristal orthorhombique.

Les indices de ce plan de symétrie supplémentaire, dans le premier repère monoclinique, sont (101). Or la métastrengite et la métavariscite peuvent être maclées et elles admettent alors ce plan (101) comme plan de macle (W. Bruhns et K. Busz, 1890 ; H. Laubmann et H. Steinmetz, 1920). W. T. Schaller (1916) donne le plan de macle (102) pour la métavariscite en utilisant comme système d'axes  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , respectivement les axes  $c_m$ ,  $b_m$ ,  $2a_m$ . La transformation redonne bien le plan (101).

On peut donc s'attendre à trouver, comme structure de la couche de transition entre les deux individus maclés, la structure du phosphate orthorhombique correspondant. Par analogie avec les structures hexagonales compactes et cubiques faces centrées, on peut se représenter schématiquement les structures monocliniques par un empilement de plans A, soit la séquence ...AAA... et orthorhombique par un empilement de couples de plans AB où B se

déduit de A par un plan de symétrie avec translation ; la macle pourrait alors être représentée par la séquence AAABBB avec une couche de transition orthorhombique AB, et on peut imaginer l'existence de divers polytypes du type BAABBAAB ou ABBBABBB ou AABAAB, etc.

Dans les deux types de structure des phases orthorhombique et monoclinique les éléments de base sont sensiblement identiques et l'on ne trouve pas de différence notable dans les liaisons P-O, Me-O, O-O. Par contre, l'entourage des molécules d'eau est modifié, particulièrement en ce qui concerne les liaisons en dehors des octaèdres, qui se font avec des atomes d'oxygène appartenant à des plans structuraux voisins.

Les liaisons hydrogène trouvées dans  $\text{InPO}_4$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$  et dans la scorodite sont très voisines : on trouve trois proches voisins à une molécule d'eau et un seul à l'autre. Dans la métavariscite et dans la métastrengite, il n'a été trouvé que deux proches voisins (2,64 Å) à une seule molécule d'eau, la seconde molécule en ayant de nombreux, mais trop éloignés pour être liés par liaisons H. Cela explique les différences observées dans les spectres d'absorption infrarouge dans les zones 3  $\mu$  et 6  $\mu$ .

## BIBLIOGRAPHIE

- ALLEN, V. T., FAHEY, J. J., ANELROD, J. M. (1948). — *Amer. Mineral*, 33, 122.
- ARLIDGE, E. Z., FERMER, V. C., MITCHELL, B. D., et W. A. (1963). — *J. Appl. Chem.*, 13, 17.
- BORENSZTAJN, J. (1955). — *C. R. Acad. Sci. Fr.*, 261, 376.
- BOUVIER D'YVOIRE, F., (1961). — a) *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1762. — b) *Thèse Univers. Paris*.
- BRUHNS, W., BUSZ, K. (1890). — a) *SB Niederrhein Ges. Bonn*, 29 ; — b) *Z. Krist.*, 17, 555.
- BUSING, W. R. et LEVY, H. A. (1959). — *ORNL Central Files Memorandum*, 59-4-37, April.
- COLE, C. V., JACKSON, M. I. (1950). — *J. Phys. Chem.*, 54, 128.
- DE ANGELIS, M. (1926). — *Ann. Mus. Civ. Stor. Nat. Genova*, 52, 138.
- ERLENMEYER, E. (1878). — *Liebig Ann. Chem.*, 194, 176.
- FOREST, J. (1963). — *Thèse Univers.*, Paris.
- GOLDSCHMIDT (1920). — 6, 152.
- HASEMAN, J. F., LEHR, J. R., SMITH, J. P. (1951). — *Proc. Soil Sci. Amer.*, 15, 76.
- KIRIYAMA, R., et SAKURAI, K. (1949). — *X-Rays (Japon)*, 5, 85.
- KLEBER, W. et WEINER, K. L. (1958). — *Neues Jb. Mineral*, 10, 23.
- KOKKOROS, P. (1938). — *Prakt. Acad. Athènes*, 13, 337.
- LARSEN, E. S. et SCHALLER, W. T. (1925). — *Am. Mineral*, 10, 23.
- LAUBMANN, H. et STEINMETZ, H. (1920). — *Z. Mineral*, 55, 523.
- LINDSAY, W. L., PEECH, M., CLARK, J. S. (1959). — *Proc. Soil. Sci. Soc. Amer.*, 23, 257.
- MARTIN, R., MASSON, J., DUC MANGÉ, C., GUÉRIN, H. (1959). — *Bull. Soc. Chim. Fr.* ; 412.
- MC CONNELL, D. (1939). — *Am. Mineral*, 24, 636.
- MC CONNELL, D. (1940). — *Am. Mineral*, 25, 719.
- MOONEY-SLATER, R. C. L. (1961). — *Acta Cryst.*, 14, 1140.
- REMY, P., et BOULLÉ, A. (1961). — *C. R. Acad. Sci. Fr.*, 253, 2699.
- RIMSKY, A. (1959). — *Bull. Soc. Franç. Mineral. Crist.*, 82, 374.
- SCHALLER, W. T. (1916). — *U. S. Geol. Sur. Bull.* 610, 69.
- STRUNTZ, H. et SZTOKAY, K. (1939). — *Zentr. Mineral Abt A*, 272.
- WILK, H. (1959). — *Acta Albertina Ratisbonensia*, 23, 107.